



# ВОПРОСЫ ОДНОРОДНОСТИ И НЕОДНОРОДНОСТИ МИНЕРАЛОВ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ,  
ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

ACADEMY OF SCIENCES OF THE U.S.S.R

INSTITUTE OF GEOLOGY OF ORE DEPOSITS,  
PETROLOGY, MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY

PROBLEMS  
OF MINERAL  
HOMOGENEITY  
AND INHOMOGENEITY



---

PUBLISHING HOUSE «NAUKA»

MOSCOW, 1971

549.903:548.25

ВОПРОСЫ  
ОДНОРОДНОСТИ  
И НЕОДНОРОДНОСТИ  
МИНЕРАЛОВ



---

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА, 1971

В сборнике даются определения понятий и систематика неоднородностей минералов. Рассматриваются возможности электронной микроскопии при изучении таких неоднородностей. Излагаются результаты исследования отдельных минералов: подробно рассматриваются неоднородности самородного золота, характеризуются несовершенства кристаллов молибденита, проявления неоднородностей касситерита, описываются зональность и другие неоднородности пирита.

При исследованиях использован комплекс современных минералогических методов — электронная микроскопия, микрозонд, микрорентгенография и др.

Ответственные редакторы

академик *Ф. В. ЧУХРОВ*

доктор геол.-мин. наук *Н. В. ПЕТРОВСКАЯ*

Editors

*F. V. CHUKHROV*

*N. V. PETROVSKAYA*



# ПРОБЛЕМА ОДНОРОДНОСТИ И НЕОДНОРОДНОСТИ МИНЕРАЛОВ

Ф. В. Чухров

Развитие представлений о конституции минералов и условиях их образования, а также усовершенствование методов обогащения во многом зависят от успехов в познании однородности минеральных индивидов и их агрегатов. Возможности ее контроля резко усилились с появлением более тонких методов изучения вещества.

Различаются однородность минеральных индивидов и однородность минеральных агрегатов. В минеральных индивидах проявляются структурная и неструктурная однородности.

Под структурой или кристаллохимической однородностью понимается полное тождество деталей структуры минерала во всех частях нацело сложенного им индивида; она свойственна идеальным кристаллам. В реальных кристаллах проявляется структурная неоднородность, примеры которой рассмотрены в статье Б. Б. Звягина и Ф. В. Чухрова, помещенной в настоящем сборнике.

Для выяснения характера нарушений структурной однородности в минералах служат дифракционные методы, прежде всего рентгеновский и электронографический, а также методы радиоспектроскопии. Особенно сложно определение характера структурной неоднородности в плохо окристаллизованных и весьма тонкокристаллических веществах, не дающих достаточно четких дифракционных картин.

Под неструктурной однородностью минерала понимается отсутствие различия в строении и составе разных частей минерального индивида. Так как минимальный размер частей минерального индивида, однородность которых может быть проверена, зависит от применяемых методов, то можно говорить об однородности, определяемой невооруженным глазом, в световом микроскопе, в электронном микроскопе, микрозонде.

В минеральном агрегате понятие однородности характеризует тождество строения всех его участков и мономинеральность. Ниже преимущественно приводятся примеры неструктурных нарушений однородности в минералах — неоднородности строения и неоднородности состава.

## Неоднородность строения

Можно выделить следующие причины неоднородности внутреннего строения минеральных индивидов.

Первичная неоднородность. а) Возникновение блокового строения монокристаллов (статья Н. В. Петровской и др. в настоящем сборнике); б) образование сростаний различно ориентированных индивидов (двойники); в) образование сростаний политипов (статья В. А. Дрица и Ф. В. Чухрова в настоящем сборнике); г) унаследование строения при замещении одного минерала другим, например, сохранение двойникового строения при замещении сфалерита минералами со структурой того же типа — станнином и халькопиритом (Генкин, 1954); д) образование полых каналов, частью выполненных жидкостью, иногда с газом и твердофазовыми выделениями; подобные каналы наблюдаются

под микроскопом в некоторых бериллах и турмалинах (Strunz, 1968); каналы с поперечником сечения около 400—500 Å, параллельные оси *c*, обнаружены в кварце (Pfenniger, Laves, 1964); е) перерывы в росте индивидов, приводящие к появлению резко отграниченных зон или «фантомов» в достаточно прозрачных кристаллах, например, в кварце.

Вторичная неоднородность. а) Образование дислокаций в кристаллах (статья В. А. Дрица и А. Л. Дмитрика в данном сборнике). б) Возникновение трещинок в минералах (например, в кварце) в связи с полиморфными превращениями и около радиоактивных включений. в) Механические деформации, результатом которых является образование двойников, трансляционных пластинок или трещин, иногда по плоскостям сцайности или отдельности. Особый случай нарушения строения монокристаллических индивидов представляет образование тонких пластинок в зернах кварца и других минералов при действии ударной волны в связи с падением метеоритов (Chao, 1967; French, 1968; Engelhardt, Bertsch, 1969).

Накопление данных о неоднородности строения, вызванной действием ударной волны при падении метеоритов на поверхность Земли, сыграло большую роль в изучении материала, доставленного с Луны экипажем Аполлона 11.

В результате изучения деформаций в плагиоклазах и пироксенах было установлено, что действие удара при падении метеоритов на Луну было многократным и происходило на протяжении длительного интервала времени. Для совокупности явлений, связанных с воздействием ударной волны на материал поверхности Луны, американские исследователи употребляют название «шоковый» или ударный метаморфизм (Short, 1970). К наиболее обычным его проявлениям в плагиоклазах и пироксенах Луны относится возникновение пластинчатого строения, подобного строению кварца из земных метеоритных кратеров. В некоторых образцах клинопироксенов обнаружено полисинтетическое строение, которое соответствует таковому в земном диопсиде, подвергнутому действию удара с силой 200 кбар (Sclar, 1970). Во многих зернах лунных плагиоклазов, клинопироксенов и ильменита с помощью рентгеновского исследования установлено мозаичное (блоковое) строение, причиной которого является действие ударной волны. Сделан вывод, что в лунных условиях помимо падения метеоритов ударный метаморфизм был связан также с извержениями расплавленного материала, которые следовали за падением метеоритов и были вызваны им (Engelhardt et al., 1970). г) Появление следов (треков) на пути движения в минерале тяжелых заряженных частиц, образующихся при радиоактивном распаде урана в диэлектрической твердой среде; такие треки известны в апатите, слюдах и других минералах, для них характерны прямолинейность, незначительная длина (не более 10 мк для каждой частицы) (Wagner, 1969). Новые и весьма интересные данные получены при изучении треков в минералах Луны (Grozaz et al., 1970). В некоторых лунных породах в стекле, заключенном в авгите, обнаружены треки, которые могли образоваться, как и треки в земных минералах и стеклах, при радиоактивном распаде урана-238. Однако наиболее обычны в материале с лунной поверхности треки, образованные действием тяжелых ядер группы железа. На небольшой глубине от лунной поверхности количество таких треков уменьшается. Наблюдаются они в анортите и авгите с очень низким содержанием урана. В данном случае речь идет о первичных галактических частицах и частицах солнечных вспышек, которые переносятся космическими лучами. И, наконец, в одном кристалле ближе не определенного минерала обнаружено очень большое количество треков, образование которых связывается с действием протонов солнечного ветра. Измерение плотности

треков, образовавшихся под действием космических лучей на разных частях образцов с поверхности Луны, показало, что эти образцы неоднократно повертывались после того, как они оказались на лунной поверхности ((Fleischer et al., 1970).

Наиболее обычными причинами неоднородности строения мономинеральных агрегатов можно считать изменение физико-химических условий и прерывистость процесса отложения минерала.

### Неоднородность состава

Неоднородность химического состава вещества минеральных индивидов. Неодинаковый состав различных частей одного и того же монокристалльного индивида во многих случаях является результатом изменения химических или физико-химических условий минералообразования. При этом нередко возникает зонарное строение индивидов минерала, которое устанавливается с помощью светового микроскопа. Минеральные индивиды, микроскопические зоны которых отличаются по составу, весьма многочисленны. Например, зонарное строение очень характерно для лепидолитов и циннвальдитов, генетически связанных с биотитами (Гинзбург, Берхин, 1953). Для ряда минералов несомненно различие поглощение микроколичеств примесей по разным кристаллографическим направлениям (в разных пирамидах нарастания); примеры — дымчатый кварц и аметист (Леммлейн, 1948). В кристаллах вольфрамитов состав меняется от основания к вершине и от центральной части к наружной (Чуриков, 1959).

Интересные данные о различии состава зон монокристалльных индивидов многих минералов получены с помощью микрозонда. Так, установлено, что в ферриторите различно окрашенные зоны отличаются по содержанию железа и тория (Ильин и др., 1966); в зонарном пирите из Нукундаму (о-ва Фиджи) содержание меди в отдельных зонах достигает 10%, включения медных минералов не обнаружены (Frenzel, Ottmann, 1967). Различное содержание меди характерно также для зонарного пирита из Серро-де-Паско в Перу (Einaudi, 1968). Весьма характерно тонкозонарное строение для бравоита (Fe, Co, Ni)<sub>2</sub> (Springer et al., 1964). Показано, что содержание никеля и кобальта в отдельных зонах его выделений находится в обратной зависимости от содержания железа. В некоторых бравоитах обогащенные железом зоны являются наиболее ранними (Vaughan, 1969). Зоны, обогащенные кобальтом, установлены в зернах некоторых марказитов (Schachner-Korn, Springer, 1967). В темных зонах кристаллов ванадийсодержащих хромитов из Оутокумпу (Финляндия) содержится повышенное количество цинка (до 9,6%) (Weiser, 1967). В хромитах из Родиани в Греции и из базального рифа Витватерсранда (Южная Африка) краевые части зерен более богаты железом и менее богаты магнием и алюминием в сравнении с внутренними (Panagos, Ottmann, 1966; Mihálik, Saager, 1968). В зонарных кристаллах минералов группы пироморфита — промежуточных членах изоморфного ряда — отдельные зоны сильно различаются по химическому составу; в некоторых зонах свинец замещен кальцием (Kaufz, Gubser, 1969). С помощью микрозонда установлено заметное изменение состава от центральных частей монокристаллов отдельных гранатов к периферическим (Dumbley, 1969).

Центральные части монокристалльных выделений слюды некоторых базальтов сложены флогопитом, а внешние зоны — биотитом. В наружных зонах пластинок флогопита из лампрофиров Канады содержание железа приблизительно в четыре раза выше, чем в их центральных частях; периферические зоны таких флогопитовых выделений не содер-

жат калия, они сопоставимы с опацитовыми каемками, состоящими из магнетита и пироксена.

Показано, что в выделениях плагиоклаза состав меняется в широких и притом различных пределах; иллюстрациями могут служить антипертиты из пород Канады — анортозита ( $Ap_{45-52}$ ) и диабаза ( $Ap_{5-70}$ ) (Rimsaite, Lachance, 1966).

Характерные для земных пород изменения состава плагиоклазов от центральных частей зерен к периферии обнаружены и в лунных образцах. В некоторых из них номер плагиоклаза в ядре составляет 90, а в периферических зонах — 75; отмечается обогащение плагиоклаза периферических зон калием (до 0,5%  $K_2O$ ) (Ware, Lovering, 1970). В некоторых монокристаллах лунных клинопироксенов от центральных частей к краевым возрастает содержание кальция (Ross et al., 1970).

По Н. В. Белову (1966), имеющиеся данные позволяют говорить о замещении отдельных блоков основного минерала блоками другого минерала с той же анионной упаковкой (доменный изоморфизм).

Весьма тонкая неоднородность состава минералов вызывается элементами-примесями, занимающими, в отличие от основных элементов вещества, случайные позиции. Такое положение приписывается, например, трехвалентному титану, который рассматривается как красящий пигмент розового кварца; предполагается, что  $Ti^{3+}$  находится в нарушенных октаэдрических промежутках кристаллической решетки кварца (Lehmann, 1969). Возможно, что незакономерные позиции в отдельных минералах занимают некоторые элементы-примеси, которые обнаруживаются с помощью электронного парамагнитного резонанса и не могут рассматриваться как изоморфные.

Помимо изменения содержания отдельных элементов в минеральных индивидах и их агрегатах, в последние годы появилась возможность устанавливать вариации содержания в минералах некоторых изотопов. В этой области сделано еще очень мало. Однако вариации изотопного состава в выделениях минералов несомненны. Примерами могут служить различия в изотопном составе серы разных частей выделений пирита и барита, формировавшихся при постепенно изменявшихся условиях в осадочных породах. Весьма специфические причины вызвали изменения изотопного состава серы в троилите рыхлого материала, покрывающего поверхность Луны. В отличие от массивных лунных пород, сера которых имеет однообразный состав  $\delta^{34}S$  (+1,2 или +1,3‰), отвечающий изотопному составу серы метеоритного троилита, сера рыхлого материала заметно обогащена тяжелым изотопом, ее  $\delta^{34}S$  составляет от +4,4 до +8,2‰. Углерод лунного рыхлого материала резко обогащен тяжелым изотопом в сравнении с массивными породами. Возможной причиной обогащения рыхлого материала поверхности Луны тяжелым изотопом серы и углерода, по мнению американских авторов, является действие протонов солнечного ветра, которые могли вызвать удаление  $^{12}C$  в виде метана и  $^{32}S$  в виде сероводорода (Kaplan, Smith, 1970).

Неоднородность, вызванная наличием включений. Широко известны макроскопически различимые включения в кварце и ряде других минералов. Во многих случаях включения захватываются при кристаллизации. В монокристаллических зернах некоторых минералов наблюдаются незакономерные включения других, ранее кристаллизовавшихся минералов, различимые невооруженным глазом или под микроскопом (пойкилитовые включения). Примером могут служить антипертитовые плагиоклазы из анортозитов и гнейсов Канады; в выделениях таких плагиоклазов наряду с калиевым полевым шпатом содержатся микроскопические включения пироксена, биотита, мусковита и ильменита-гематита (Rimsaite, Lachance, 1966).

Неоднородность, обусловленная включениями, характерна для ряда лунных минералов. Таковы, например, включения самородной меди в ильмените, ильменита и ульвёшпинели в пироксенах (Ramdohr, El Goresey, 1970), самородного железа в троилите (Ware, Lovering, 1970).

Помимо неориентированных включений в некоторых монокристалльных зернах содержатся микроскопические закономерно ориентированные включения других минералов; такие включения, образовавшиеся в процессе роста монокристаллов, получили название синтактических. Предпосылка для их возникновения — кристаллографическое сходство плоскостей сростания двух индивидов. Например, в микроскопических включениях оливина в природных алмазах плоскости (010) кристалликов оливина располагаются параллельно плоскостям (111) алмаза (Hartman, 1954). В качестве синтактических (повторно-эпитаксических) включений в алмазе наблюдаются также шпинель (Strunz, 1968) и хромпикотит (Франк-Каменецкий, 1964). Описаны синтактические включения халькопирита, гематита и куприта в барите, кварца и олигоклаза в мусковите, пирита в кварце; синтактические включения чешуек гематита вызывают появление иризации в солнечном камне (Франк-Каменецкий, 1964).

Результатом образования синтактических сростаний двух минералов может быть образование своеобразных поликристаллов. Таковы, например, параллельные сростания черневых фторкарбонатов (бастнезит-паризит, бастнезит-рентгенит), которые устанавливаются с помощью рентгеновского метода (Donnay G., Donnay J., 1953). В касситеритах синтактические включения представлены минералами сходной структуры — тапиолитом, рутилом, вольфрамитом и др. (Доломанова и др., 1969).

В литературе нередко синтактические включения описываются под названием эпитаксических. Однако последнее название должно применяться лишь для закономерных нарастаний одного минерала на другой.

Несомненно возникновение включений в монокристалльных выделениях минералов при их превращениях, например, при переходах одной полиморфной модификации в другую (арAGONит — кальцит, марказит — пирит), при неполном замещении одного минерала другим, например, мусковита — лепидолитом (Гинзбург, Берхин, 1953), ломоносовита — мурманитом (статья М. Н. Соколовой с соавторами в настоящем сборнике) и при различных топотактических реакциях. Особенностью последних является структурно контролируемый переход одного минерала в другой при том или ином сохранении особенностей состава (Glaser et al., 1963; Bernal, Maskau, 1965; Kleber, 1967). Для системы  $MnO-O-H_2O$  установлено, что ориентировка продуктов топотактического превращения контролируется кислородным каркасом (Glaser, Smith, 1968). Одним из процессов возникновения неоднородности в минералах является метамиктный распад, который может приводить к появлению в пределах первоначально однородного минерального индивида участков с различной степенью аморфизации исходного вещества и к образованию новых фаз, например,  $ZrO_2$  и  $SiO_2$  в циртолите (Липова и др., 1965). В некоторых кристаллах циркона чередуются метамиктные и неметамиктные зоны (Larsen et al., 1953).

Многие включения в минералах (в том числе закономерно ориентированные), которые образуются при распаде твердых растворов, наблюдаются под световым микроскопом. Примером включений, образующихся при распаде твердых растворов и различимых с помощью электронного микроскопа, могут служить криптопертитовые вроски в полевых шпатах из сиенитов района Осло в Норвегии (Rosenquist, 1965). Электронный микроскоп позволил установить, что заключенные в монокристалльных индивидах авгита из норита (Трансвааль, ЮАР)

и ферросавгита из дупироксенового гранулита (Новый Южный Уэльс, Австралия) пластинки, образовавшиеся при распаде твердого раствора, состоят не из пижонита, как принималось раньше, а из минерала ряда клинээнстатит-клиноферросилит (Binns et al., 1963). С распадом твердого раствора связано образование ориентированных включений авгита в пижоните, которые установлены рентгеновским методом (Mogimoto, Tokonami, 1969). Комплексное исследование с использованием электронного микронзонда позволило установить продукты твердого раствора во франклините; это — гетеролит, ганит и гематит (Frondel, Klein, 1965). В некоторых хромитах из Афганистана продуктами распада твердого раствора являются пластинки, которые, как показал рентгеновский микроанализ, в отличие от хромита основной массы, обогащены трехвалентным железом (Weiser, 1967<sub>2</sub>).

В настоящем сборнике описаны структуры распада твердых растворов в висмутинах (статья Ю. С. Бородаева и Н. Н. Мозговой), в титаномангнетитах (статья О. А. Богатикова с соавторами). С помощью микронзонда показано, что в отдельных участках монокристалльных выделений ильменита из АРЕ тонкие выделения гематита, представляющие продукт распада твердого раствора, отсутствуют. Причиной этого считается не гомогенизация твердого раствора, а диффузионный вынос железа, возможно, с образованием рутила по ильмениту (Krause, 1967).

Весьма тонкие структуры распада твердых растворов обнаружены при изучении образцов с Луны. Например, почти все изученные монокристалльные выделения лунного клинопироксена, по данным рентгеновского изучения, оказались состоящими из авгита и пижонита, из которых второй в большинстве образцов наблюдается в подчиненном или резко подчиненном количестве. Под световым микроскопом выделения лунного пироксена обычно однородны, но с помощью электронного микроскопа в авгите наблюдается система пластинок, параллельных плоскости (001); толщина некоторых из них составляет всего лишь 60 Å. Исходный минерал, распад которого дал авгит и пижонит, рассматривается как субкальциевый авгит или кальциевый пижонит. В некоторых лунных клинопироксенах процесс распада твердого раствора привел лишь к образованию островков или зон, объемом всего лишь в несколько элементарных ячеек. Такие островки или зоны незавершенного распада твердого раствора распознаются рентгеновским методом (Ross et al., 1970). В некоторых выделениях пироксенов лунных пород наблюдаются зоны с очень высоким содержанием железа, не свойственным земным изверженным породам. В результате изучения таких зон методом рентгеновского микроанализа сделан вывод, что эти зоны состоят из фаялита, маложелезистого клинопироксена и кристобалита (?); минералы предположительно рассматриваются как образовавшиеся при распаде твердого раствора (Ware, Lovering, 1970).

В лунном ильмените как продукты распада твердого раствора наблюдались рутил, гематит и новый минерал — магнезиальный ферропсевдобрукит — член изоморфного ряда  $Mg_2Ti_2O_5$  (карутит) и  $Fe_2Ti_2O_5$  (ферропсевдобрукит). В отличие от земного псевдобрукита и имеющего ту же структуру кеннедита, магнезиальный псевдобрукит содержит очень мало окисного железа. В магнезиальном псевдобруките наблюдаются тончайшие включения самородного железа, что говорит о его возникновении в резко восстановительных условиях. В рутиле обнаруживается ильменит второй генерации — продукт распада твердого раствора, каким являлся первоначально сильно железистый рутил.

Обнаружение в лунном хромите рутила и ильменита в качестве продуктов распада твердого раствора, а также существование в лунных образцах хромсодержащей ульвёшпинели дало основание для вывода

о существовании твердых растворов ряда ульвёшпинель — хромит (Haggerthy et al., 1970).

До последнего времени был не вполне ясен вопрос о форме нахождения золота в сульфидах. Исследования с использованием электронной микроскопии и электронного микронзонда позволили сделать вывод, что золото в сульфидах представлено тонкодисперсными частицами и выделениями в трещинках (Петровская, Фролова, 1969; Сахарова, 1968).

С помощью светового микроскопа и микронзонда установлено, что содержание даже небольших количеств стронция в гипсе связано с наличием в нем включений целестина, величина наиболее мелких из них составляет несколько микронов. Представление об изоморфном замещении в гипсе кальция стронцием не подтвердилось (Link, Ottemann, 1968).

Электронный микроскоп и электронный микронзонд позволили установить, что в сфалеритах имеются очень тонкие включения других сульфидов; это существенно меняет представления об изоморфном вхождении железа в сфалериты (Шадлун и др., 1969; Е. И. Долманова и др., — статья в настоящем сборнике).

Во многих минералах (нередко в тонких трещинках) микроскопически различимы выделения продуктов их изменения. Применение различных методов исследования, включая рентгено-спектральный микроанализ, позволило установить, что корочки, покрывающие стенки трещинок спайности в некоторых слюдах, отличаются повышенным содержанием железа; в одном из образцов мусковита из Канады такие корочки оказались сложенными пирротином (Rimsaite, Lachance, 1966).

Во многих гидротермальных минералах содержатся включения реликтовых минералообразующих растворов с выделившимися из них минералами.

Неоднородность мелкокристаллических и тонкодисперсных образований. Весьма значительные успехи в познании неоднородности тонкокристаллических минеральных образований стали возможными с появлением дифракционных методов исследования (рентгеновского, электроннографического), электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии и рентгеновского микроанализа. Еще недостаточно использован для этой цели сканирующий электронный микроскоп, возможности которого возрастают при использовании катодолюминесценции (Borst, Keller, 1969; Williams, Jaffe, 1969).

Одной из минералогических загадок долгое время являлся аноксит (анауксит), который относился к группе каолиновых минералов. По данным химических анализов, аноксит характеризуется отношением  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$ . Макроскопически и микроскопически аноксит однороден. Только недавно на основании детальных рентгеновских исследований было доказано, что аноксит представляет смесь каолинита с аморфным кремнеземом (Langston, Pask, 1969; Bailey, Langston, 1969). Известны также аналогичные по количественному соотношению кремнезема и глинозема смеси галлуазита с опалом; как и тончайшие смеси с опалом других глинистых минералов, они распространены в зоне гипергенеза некоторых регионов (Чухров и др., 1963).

К определенным минеральным видам ранее относился крымский алушитит. Детальное рентгеновское изучение показало, что все алушититы представляют смеси, содержащие наряду с гидрослюдой, тосудитом и другими минералами (Франк-Каменецкий, 1964). В течение ряда лет в литературе фигурировал минерал монотермит. Однако изучение монотермитовой (часовъярской) глины с помощью различных методов, включая электронную микроскопию, позволило сделать вывод, что монотермит является смесью гидрослюды и каолинита

(Русько, 1961). Позже появились указания о наличии в монотермитовых глинах смешанно-слоистых образований типа гидрослюда-монтмориллонит (Прохоров, 1969).

Сочетание электронной микроскопии, электронографии и инфракрасной спектроскопии позволило расшифровать природу ряда других тонкокристаллических глиноподобных образований. Медмонтит, который первоначально принимался за самостоятельный минерал, оказался смесью хризоколлы и слюдистого минерала (Чухров и др., 1968); хризоколла обнаружена так же как тонкая примесь в некоторых «медистых галлуазитах» (Чухров и др., 1969). Так называемые цинковые глинки из ряда месторождений представляют тонкие смеси, одним из компонентов которых является цинальсит (статья Ф. В. Чухрова с соавторами в настоящем сборнике). Железистый глинистый минерал, который первоначально был описан под названием плинтита, представляет смесь гематита, каолинита и монтмориллонита (Sweet, 1960): девейлит является смесью клинохризотила или лизардита со стивенситом (Faust, Fahey, 1962). Ранее выделявшиеся как минеральные виды альфа- и бета-керолиты, оказались смесями, природа которых требует уточнения (Витовская, Берхин, 1968). Из числа водных никелево-магнезиальных силикатов к смесям отнесены: гентит; гарниерит, нумейт и непуйт (Faust, 1966).

Следует подчеркнуть, что детальными исследованиями с применением новейших методов пока еще охвачено незначительное количество тонкокристаллических или тонкодисперсных минеральных образований. Специального внимания заслуживает большая группа аллофанов и аллофанов, степень однородности которых все еще остается неясной. Существует предположение, что в аллофанах с очень высоким или очень низким отношением  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ , соответственно, имеется примесь свободного кремнезема или свободного глинозема (Чухров и др., 1964); последний в виде электронномикроскопических выделений гиббсита установлен в землистом аллофане из Абаканского месторождения (Яхонтова, Харченко, 1965).

Различными исследователями описаны так называемые медные смоляные руды — минеральные гипергенные образования переменного химического состава; новейшими методами они не изучены. Большую проблему представляет определение минерального состава так называемых вадов, к которым до сих пор продолжают относить землистые, детально не изученные гипергенные образования сложного состава, содержащие значительные количества двуокиси марганца. Мономинеральность многих агрегатов окислов железа, нередко описываемых под названием бурого железняка, также не всегда является доказанной. Нуждается в проверке возможность нахождения в них, помимо гётита или гидрогётита, также лепидокрокита (гидролепидокрокита), акаганейта, маггемита и других минералов. Несомненно полиминеральность многих железных охр, но природа многих из них не выяснена. Продолжают оставаться неясными вариации в содержании кристаллических модификаций кремнезема в опалах и монтмориллонитах. Минералогически не уточнены понятия о ферриаллофаноидах, цирфесите, печенковой ртутной руде, гохшильдите, кирпичных рудах, авазите (железной смоляной руде из Венгрии), пёхите и о многих других минеральных образованиях, которые до проверки их однородности с помощью новейших методов будут относиться к минеральным видам с той или иной степенью условности.

## Выводы

Современный период развития минералогии характеризуется значительными успехами в познании однородности минералов. Помимо возможности судить о формировании отдельных минеральных индивидов и их истории по деталям строения минеральных выделений, изменению их состава в процессе роста и распределению включений, уже полученные данные указывают на необходимость пересмотра принятых представлений о химическом составе многих минералов и об изоморфных замещениях в них; несомненно, что многочисленные анализы, выполненные в более ранний период развития минералогии, когда весьма детальное изучение однородности не было возможно, не дают основания для однозначных выводов о формах нахождения в минералах ряда элементов. Потребуется огромная работа для внесения поправок в укоренившиеся представления и для уточнения состава многих минеральных видов.

До сих пор изменение состава минералов в пределах монокристалльных выделений изучалось на единичных и случайных образцах. Представляет большой интерес определение вариаций состава отдельных зон кристаллических индивидов различной величины, систематически подобранных в минеральных телах.

Широкий размах должно приобрести также изучение тонкокристаллических и рентгеноаморфных веществ, многие из которых, как это уже доказано, представляют тонкие смеси.

## ЛИТЕРАТУРА

- Белов Н. В. Новые представления об изоморфных замещениях. Тезисы докл. Междунар. кристаллогр. конгр. М., 1966.
- Генкин А. Д. Унаследование двойникового строения минералов при замещении. — Зап. Всес. мин. об-ва, 1954, ч. 83, вып. 2.
- Гинзбург А. И., Берхин С. И. О составе и химической конституции литиевых слюд. — Труды Мин. музея АН СССР, 1953, вып. 5.
- Доломанова Е. И., Боярская Р. В., Ракчеев А. Д., Яковлевская Т. А. Касситерит и его типоморфные особенности. В сб. «Типоморфизм минералов». Изд-во «Наука», 1969.
- Ильин Н. П., Абакиров Ш. А., Юркина К. В. Изучение зональных кристаллов ферриторита методом рентгеноспектрального микроанализа. — Геохимия, 1966, № 8.
- Витовская И. В., Берхин С. И. К вопросу о природе керолита. — Кора выветривания, 1968, вып. 10.
- Леммлейн Г. Г. Секториальное строение кристаллов. Изд-во АН СССР, 1948.
- Липова И. М., Кузнецова Г. А., Макаров Е. С. Изучение метамиктного состояния цирконов и цирколитов. — Геохимия, 1965, № 6.
- Петровская Н. В., Фролова К. Е. Опыт сравнительного исследования морфологии тонкодисперсного золота и микрорельефа поверхности золотых выделений (по данным электронной микроскопии). В сб. «Типоморфизм минералов». Изд-во «Наука», 1969.
- Прохоров И. Г. К минералогии так называемых «монотермитовых» глин Часовьярского месторождения. — Мин. сб. Львовск. гос. ун-та, 1969, № 23, вып. 1.
- Русько Ю. А. О природе монотермита. — Мин. сб. Львовск. гос. ун-та, 1961, № 15.
- Сахарова М. С. Типоморфные особенности состава пирита золотосульфидных месторождений. — Труды Мин. музея АН СССР, 1968, вып. 18.
- Франк-Каменецкий В. А. Природа структурных примесей и включений в минералах. Изд. ЛГУ, 1964.
- Чуриков В. С. Особенности химического состава вольфраматов. В сб. «Материалы по геол. рудн. мест., петрогр., минер. и геохимии», Изд-во АН СССР, 1959.
- Чухров Ф. В., Берхин С. И., Молева В. А. Об опализации глинистых минералов в зоне окисления месторождений степной части Казахстана. — Кора выветривания, 1963, вып. 5.
- Чухров Ф. В., Берхин С. И., Ермилова Л. П., Молева В. А., Рудницкая Е. С. К вопросу об аллофанах. — Изв. АН СССР, серия геол., 1964, № 4.
- Чухров Ф. В., Звягин Б. Б., Горшков А. И., Ермилова Л. П., Рудницкая Е. С. О природе медмонита. — Изв. АН СССР, серия геол., 1968, № 7.
- Чухров Ф. В., Звягин Б. Б., Горшков А. И., Ермилова Л. П. О медистых галлузитах. — Изв. АН СССР, серия геол., 1969, № 5.

- Шадлун Т. Н., Боярская Р. В., Лидер В. В., Горохова Л. М. О некоторых характерных чертах сфалеритов по данным электронной микроскопии и локального рентгеновского микроанализа. В сб. «Типоморфизм минералов». Изд-во «Наука», 1969.
- Яхонтова Л. К., Харченко Л. Ю. Аллофанойд из зоны окисления Абаканского железорудного месторождения. В сб. «Новые данные о минералах СССР». Изд-во АН СССР, 1965.
- Bernal J. D., Mackay A. L. Topotaxy.— *Tschermacks mineral, und petrogr. Mitt.*, 1965, Bd. 10.
- Bailey S. W., Langston R. B. Anauxite and kaolinite structures identical.— *Clays and Clay Minerals*, 1969, v. 17, N 4.
- Binns R. A., Long J. V. P., Reed S. J. B. Some naturally occurring members of the clinoenstatite-clinoferrrosilite mineral series.— *Nature*, 1963, v. 198, N 4882.
- Borst R. L., Keller W. D. Scanning electron micrographs of API reference clay minerals and other selected samples.— *Proc. Internat. Clay Conf.*, Tokyo, 1969, v. 1.
- Chao E. C. T. Shock effects in certain rock forming minerals. *Science*, 1967, v. 156, N 3772.
- Donnay G., Donnay J. D. H. The crystallography of bastnaesite, parisite, roentgenite, and synchisite.— *Amer. Mineralogist*, 1953, v. 38, N 11—12.
- Dubley P. P. Electron microprobe analyses of garnet in glaucophane schists and associated eclogites.— *Amer. Mineralogist*, 1969, v. 54, N 7—8.
- Einaudi M. T. Copper zoning in pyrite from Cerro de Pasco, Peru.— *Amer. Mineralogist*, 1968, v. 53, N 9—10.
- Engelhardt W., Bertsch W. Shock induced planar deformation structures in quartz from the Ries crater, Germany.— *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1969, v. 20, N 3.
- Engelhardt W., Arndt J., Müller W. F., Stöffler D. Shock metamorphism in lunar samples.— *Science*, 1970, v. 167, N 3918.
- Faust G. T., The hydrous nickel-magnesium silicates—the garnierite group.— *Amer. Mineralogist*, 1966, v. 51, N 3—4.
- Faust G. T., Fahey J. J. The serpentine-group minerals.— *U. G. Geol. Survey Profess. Paper*, 1962, 384-A.
- Fleischer R. L., Heines E. L., Hanneman R. E., Hart H. R., Kasper J. S., Lefshin E., Woods R. T., Price P. B. Particle track, X-ray, thermal and mass spectrometric studies of lunar material.— *Science*, 1970, v. 167, N 3918.
- French B. M. Deformation lamellae in quartz.— *Science*, 1968, v. 160, N 3830.
- Frenzel G., Ottemann J. Eine Sildidparagenese mit kupferhaltigem Zonarpyrit.— *Min. Deposita*, 1967, Bd. 1, N 1.
- Fronde C., Klein C. Exsolution in franklinite.— *Amer. Mineralogist*, 1965, v. 50, N 10.
- Glasser L. S. D., Glasser F. P., Taylor H. F. W. The role of oriented transformations in mineralogy.— *Mineral. Soc. America Spec. Paper*, 1963.
- Glasser L. B. D., Smith I. B. Oriented transformations in the system MnO—O—H<sub>2</sub>O.— *Mineral. Mag.*, 1968, v. 36, N 283.
- Grozak G., Haak U., Hair M., Hoyt H., Kardos J., Manrette M., Miyajima M., Seitz M., Sun S., Walker R., Wittels M., Woolum D. Solid state studies of the radiation history of lunar samples.— *Science*, 1970, v. 167, N 3918.
- Haggerty S. E., Boyd F. R., Bell P. M., Finger L. W., Bryan W. B. Iron-titanium oxides and olivine from 10020 and 10071.— *Science*, 1970, v. 167, N 3918.
- Hartman P. A. Discussion on the «oriented olivine inclusions in diamond».— *Amer. Mineralogist*, 1954, v. 39, N 7—8.
- Kaplan I. R., Smith J. W. Concentration and isotopic composition of carbon and sulfur in Apollo 11 lunar samples.— *Science*, 1970, v. 167, N 3918.
- Kautz K., Gubser R. Untersuchungen mit der Elektronenmikroskopie.— *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1969, v. 20, N 4.
- Kleber W. Über topotaktische Gefüge.— *Kristall und Technik*, 1967, Bd. 1, H. 2.
- Krause H. Beobachtungen an Ilmenit-Feingefügen. *N. Jb. Mineral. Monatsh.*, 1967, H. 6.
- Langston R. B., Pask J. A. The nature of anauxite.— *Clays and Clay Minerals*, 1969, v. 16, N 6.
- Larsen E., Waring C. L., Berman J. Zoned zircon from Oklahoma.— *Amer. Mineralogist*, 1953, v. 38, N 11—12.
- Lehmann G. Zur Farbe von Rosenquarz.— *N. Jb. Mineral. Monatsh.*, 1969, H. 5.
- Link G., Ottemann J. Zur Frage des Einbaues von Strontium in Gips.— *Jb. Geol. Landesamt Baden — Württemberg*, 1968, Bd. 10.
- Mihalik P., Saager R. Chromite grains showing altered borders from the basal reef, Witwatersrand system.— *Amer. Mineralogist*, 1968, v. 53, N 9—10.
- Morimoto N., Tokonami M. Oriented exsolution of augite in pigeonite.— *Amer. Mineralogist*, 1969, v. 54, N 7—8.
- Panagos A., Ottemann J. Chemical differentiation of chromite grains in the nodular chromite from Rodiani (Greece).— *Min. Deposita*, 1966, v. 1, N 1.
- Pfenniger H. H., Laves F. Defektkanäle in der optischen Achse von Quarzkristallen.— *Naturwissenschaften*, 1964, Jg. 48, H. 1.
- Ramdohr P., El Goresey A. Opaque minerals of the lunar rocks and dust from Mare Tranquillitatis.— *Science*, 1970, v. 167, N 3918.
- Rimsaite J., Lachance G. R. Illustrations of heterogeneity in phlogopite, feldspar, euxenite and associated minerals.— *Mineral. Soc. India, IMA volume*, 1966.

- Rosenquist I. Th.* Electron-microscope investigations of larvikite and tönsebergite feldspars.—Norsk geol. tidsskr., 1965, bd 45, h. 1.
- Ross M., Bence A. M., Dwornik E. J., Clark J. R., Papike J. J.* Lunar clinopyroxenes chemical composition, structural state, and texture.—Science, 1970, v. 167, N 3918.
- Schachner-Korn D., Springer G.* Kobalt- und nickelhaltiger Markasit.—N. Jb. Mineral. Monatsh., 1967, H. 4—5.
- Sclar C. B.* Shock-wave damage in minerals of lunar rocks.—Science, 1970, v. 167, N 3918.
- Short N.* Evidence and implications of shock metamorphism in lunar samples.—Science, 1970, v. 167, N 3918.
- Sweet J. M.* What is plinthite.—Mineral. Mag., 1960, v. 32, N 249.
- Springer G., Schachner-Korn D., Long J. V. P.* Metastable solid solution relations in the system  $\text{FeS}_2$ — $\text{CoS}_2$ — $\text{NiS}_2$ .—Econ. Geol., 1964, v. 59, N 3.
- Strunz H.* Atomare Struktur, Eigenschaften und Klassifikation der Edelsteine. Aufschluss, 1968, Sonderheit 18.
- Vaughan D. J.* Zonal variation in bravoite.—Amer. Mineralogist, 1969, v. 54, N 7—8.
- Wagner G. A.* Spuren der spontanen Kernspaltung des 238 Urans als Mittel zur Datierung von Apatiten und ein Beitrag zur Geochronologie des Odenwaldes.—N. Jb. Mineral. Abh., 1969, Bd. 110, H. 3.
- Ware N. G., Lovering J. F.* Electron-microprobe analyses of phases in lunar samples.—Science, 1970, v. 167, N 3918.
- Weiser Th.* Zink- und Vanadium-führende Chromite von Outokumpu.—N. Jb. Mineral., 1967, Bd. 7—8.
- Weiser Th.* Untersuchungen mit der Elektronenmikrosonde über die Zusammensetzung von Chromiten.—N. Jb. Mineral. Abh., 1967, Bd. 107, H. 2.
- Williams P. M., Jaffe A. D.* Monochromatic cathodo-luminescence image in the scanning electron microscope.—Nature, 1969, v. 221, N 5184.

## НАРУШЕНИЯ ОДНОРОДНОСТИ СЛОИСТЫХ СТРУКТУР МИНЕРАЛОВ

Б. Б. Звягин, Ф. В. Чухров

Однородность является фундаментальным свойством кристаллических веществ, выражая энергетическую предпочтительность и равновесный характер форм взаимного расположения и взаимосвязей атомов. В силу одного только дискретного атомарного строения вещества однородность не может означать полной тождественности всех точек. Сопоставлению подлежат и одинаковыми должны быть не бесконечно малые точки, а некоторые конечные области, минимальные объемы, которые зависят от разнообразия и числа атомов, определяющих специфику и отличия данного кристаллического вещества. Однородность кристаллического вещества выражается в том, что оно целиком составлено из таких минимальных областей — элементарных ячеек, которые неоднородны или могут состоять из нескольких эквивалентных частей.

Таким образом, понятие однородности кристаллических веществ, естественно, включает в себя свойство периодичности и означает одинаковость всех составляющих структуру элементарных ячеек.

В действительности, однако, идеально однородные структуры, являющиеся итогом структурных определений, служат некоторым приближением для описания реальных структур. Последние однородны лишь в пределах незначительных по размерам областей. Вследствие вариаций условий образования кристаллических структур, их однородность и строгая периодичность подвергаются разного рода нарушениям, распространяющимся на более или менее протяженные области.

Полная идентичность разных элементарных ячеек, а, следовательно, и однородность структуры, нарушаются вариацией химического состава ячеек, например, если одни и те же положения в ячейке занимают то один, то другой атом, как бы близки по своим свойствам эти атомы ни были. Аналогичный эффект вызывают вакансии или, напротив, внедрения атомов, дислокации. Своеобразные нарушения связаны с изменением закона чередования атомов и их группировок. Подобные нарушения в свою очередь могут чередоваться периодически. Тогда возникает сверхпериодичность. Последняя может быть связана также с упорядочением изоморфных замещений. Формально структуры со сверхпериодом можно рассматривать как однородные, так как они составлены из равных ячеек, только большего размера. Однако эти сверхячейки обычно представляют собой слишком крупные «кирпичи» неоднородного строения, а своеобразие структуры в большей степени определяется не ими, а теми более мелкими, хотя и несколькими отличными друг от друга подъячейками, на которые разбивается сверхячейка. Кроме того, сверхпериодичность определяется факторами, действие которых распространяется на большие расстояния и проявляется скорее как тенденция, а не как жесткий закон. Например, она может определяться большей или меньшей степенью замещения определенных структурных положений теми или иными атомами или чередованием бездефектных и дефектных участков структуры, но ни количество изоморфных атомов, ни величина дефектности не являются строго определенными. Поэтому фактически сверхячейки не могут быть строго идентичными и должны различаться своим строением и составом в большей степени, чем ячейки при отсутствии сверхпериодичности.

К еще более крупномасштабным неоднородностям относятся мозаичность и доменное строение кристаллов, нарушающие единство и непрерывность кристаллической решетки, а также разного рода срастания фрагментов кристаллов, отличающихся структурой и составом.

Конкретные формы нарушений, их масштабы и вероятность зависят от особенностей кристаллических структур, условий их образования и внешних воздействий, которым они подвергаются.

Весьма своеобразны нарушения однородности в слоистых структурах, что связано с самим фактом существования в них слоев, силы связи между которыми значительно слабее, чем между атомами внутри слоя. Слои могут рассматриваться как некоторые автономные единицы, и нарушения упорядоченности структур могут происходить за счет вариации этих автономных единиц. Подобные вариации могут касаться химического состава слоев (послойный изоморфизм), относительных смещений и ориентировок слоев (нарушения строгой периодичности, политипия), строения отдельных слоев и межслоевых зон (смешанно-слоистой, синтактические срастания).

При изучении минералов со слоистой структурой получен чрезвычайно богатый фактический материал, демонстрирующий различные нарушения однородности кристаллических структур.

### Изменение азимутальных ориентировок слоев

Простейший случай нарушения однородности осуществляется по описанному Н. В. Беловым (1949) для слюд и слюдоподобных минералов механизму двойникования, который можно распространить и на другие слоистые силикаты. Известно, что слои таких минералов состоят из нескольких двумерных тетраэдрических и октаэдрических сеток. Каждые две сетки слоя могут примыкать друг к другу несколькими способами. При этом все возможные комбинации переводятся друг в друга поворотами на углы, кратные  $2\pi/6$ . Их ориентировки могут характеризоваться шестью азимутами.

Полностью упорядоченная структура слоистого силиката характеризуется вполне определенным законом чередования азимутальных ориентировок последовательных слоев. Единичный акт двойникования состоит в том, что при одном и том же положении ближней сетки какого-либо слоя относительно предыдущего меняется положение других сеток, а вместе с тем и азимутальная ориентировка этого слоя по сравнению с требуемыми для данной строго упорядоченной структуры. Имеются две возможности для взаимного расположения следующих слоев. Оно может сохраниться таким же, как и до двойникования — тогда плоскость двойникования будет разделять две зоны с одной и той же структурой, но с разной азимутальной ориентировкой. Если после двойникования сохраняется новое взаимное расположение двух слоев, которое возникло между сдвойникованным слоем и ему предшествовавшим, то плоскость двойникования будет разделять зоны с разным законом чередования слоев, то есть две политипные слоистые структуры. Если смежные слои слюды повернуты относительно друг друга на  $\pm 120^\circ$ , так что оси *a* поочередно имеют ориентировки ... 242424..., которые свойственны моноклинной двухслойной политипной модификации  $2M_1$ , и двойникование происходит в третьем слое, то он приобретает вместо азимута 2 азимуты 6 или 4. При реализации первой возможности возникают последовательности слоев: 1) ... 2; 4 6464 ..., 2) 24; 6262 ... или 3) 24; 4 2 42 ..., 4) 24; 4646. В плоскостях, отмеченных вертикальными штрихами, в первой и четвертой



последовательности происходит поворот структуры на  $120^\circ$ , во второй последовательности — на  $-120^\circ$ , а в третьей — происходит переход в энантиоморфную структуру. При реализации второй возможности возникает последовательность слоев: 1) ... 24;624624 ... и 2) ... 2;44444... Плоскости, отмеченные вертикальными штрихами, разделяют зоны политипных модификаций: в первой —  $2M_1$  и  $3T$ , во второй —  $2M_1$  и  $1M$ , причем ось  $a$  у  $1M$  повернута на  $60^\circ$  относительно оси  $a$  у  $2M_1$ .

Если условия формирования структуры слоистой минерала преимущественно благоприятны для какого-либо одного определенного закона чередования слоев, то единичные акты двойникования разбивают последовательность слоев на различно ориентированные по азимуту зоны. Дифракционно подобное двойникование может распознаваться в картинах монокристаллов. Кроме того, как показали В. А. Дриц, В. И. Муравьев и В. Д. Шутов (1966), возникают закономерные аномалии оптических свойств, позволившие, в частности, установить двойники в кристаллах каолинита. Весьма своеобразная упаковка блоков в виде лент, в свою очередь состоящих из удлинненных планок, расположенных друг к другу под углом  $120^\circ$  (как в полосах гексагонального паркета), была обнаружена в гюмбелите (Дриц и др., 1966).

### Нарушение строгой периодичности чередования слоев

Многokратное и частое чередование подобных нарушений сопровождается уменьшением толщины однородных зон и в конце концов приводит к ликвидации строгой периодичности чередования слоев. Следует отметить, что и в слоистых силикатах, и в других минералах, слои которых имеют гексагональное или псевдогексагональное строение, указанные нарушения не сказываются в дифракционных картинах на рефлексах с индексами, удовлетворяющими соотношениям  $k=3n$  или  $k-h=3n$  в зависимости от выбора ортогональных или гексагональных осей в плоскости слоя. Напротив, рефлексы с  $k \neq 3n$  или  $k-h \neq 3n$  оказываются более диффузными, располагаются на диффузном фоне или размываются в непрерывные полосы диффузного рассеяния.

Нарушения или даже полное исчезновение строгой периодичности чередования слоев (при сохранении нестрогой периодичности, выражаемой рефлексами с  $k=3n$ ) в особенности характерны для глинистых минералов. Полное отсутствие строгой периодичности (выражаемое рефлексами с  $k \neq 3n$ ) — обычное явление для большинства монтмориллонитов, хлоритов, тальков, реже оно наблюдается у каолинитов и еще реже — у гидрослюд. Триоктаэдрические слоистые силикаты в большей степени, чем диоктаэдрические подвержены нарушениям строгой периодичности, так как у них при смещениях на величины  $\pm b/3$  положения октаэдрических сеток в структуре не меняются. По этой причине структуры пиррофиллитов и диоктаэдрических хлоритов, в отличие от структур тальков и триоктаэдрических хлоритов, часто обладают строгой трехмерной периодичностью.

У диоктаэдрических слюд всегда проявляется строгая периодичность, тогда как некоторые биотиты и многие вермикулиты строгого периода повторяемости слоев не имеют. Если триоктаэдрические монтмориллониты никогда не имеют строгого периода, то в диоктаэдрических монтмориллонитах он иногда проявляется.

Существенную роль играет также характер связей между слоями: осуществляются ли они межслоевыми катионами (слюды, вермикулиты) или одноэтажными октаэдрическими прослойками (хлориты), за счет молекулярных сил (пиррофиллиты, тальки, молибдениты) или общих протонов (каолиниты — серпентины, хлориты), при отсутствии или при наличии межслоевых молекул воды (монтмориллониты, галлузиты,

вермикулиты). Этим определяется конкретная форма возможных нарушений и их зависимость от условий образования и нахождения минералов в природе. В частности, при допустимости смещений слоев относительно разделяющего их межслоевого промежутка весьма вероятны неоднородные сдвиги, дислокации (Дриц, 1966). Подобные нарушения позволяют судить об условиях образования каолинитов (Викулова, Звягин, 1965). Если после двойникового происходит смена порядка чередования слоев и этот порядок распространяется на достаточно протяженные зоны, то экспериментально наблюдаются сочетания разных политипных модификаций. В слоистых силикатах возможны как нарушения строгой периодичности, так и сочетания разных политипных модификаций. Если они одновременно представлены в каком-либо образце, то в дифракционных картинах наблюдаются рефлексы, относящиеся к каждой из модификаций, и промежуточный фон диффузного рассеяния.

Установлено, что для молибденитов, в отличие от слоистых силикатов, характерны только сочетания модификаций (2H и 3R) без нарушения строгой периодичности, на что указывает отсутствие непрерывного диффузного фона в положениях рефлексов с  $k - h \neq 3n$  (Чухров и др., 1968).

Появление новых политипных модификаций может свидетельствовать об изменении условий кристаллизации в процессе роста кристаллов или о промежуточном характере условий образования минерала, которые приблизительно удовлетворяют требованиям устойчивости каждой из модификаций.

#### Факторы нарушения определенного закона чередования слоев

Смена порядка чередования слоев и сочетания модификаций тем более вероятны, чем меньше энергетические различия для разных вариантов взаимного расположения слоев. Поэтому, например, триоктаэдрические серпентины, состоящие из пластинчатых кристаллов, почти всегда представлены сочетаниями нескольких модификаций, что, очевидно, связано с малыми искажениями отдельных слоев и высокой симметрией сеток, составляющих слою. Наиболее совершенные по своей структуре лизардиты (серпентины модификации 1T) содержат в качестве примеси серпентины, относящиеся в одних случаях к полубеспорядочной модификации D, а в других — к B (Звягин и др., 1966). Большинство серпентиноподобных структур не имеет строгой периодичности, и реальные образцы представляют собой сочетания полубеспорядочных политипных модификаций A, B, D. Такие модификации и их сочетания распознаются в дифракционных картинах (проще всего в электронограммах от текстур) по рефлексам с индексами  $k = 3n$ .

Существенно, что указанные сочетаемые политипные модификации серпентинов отличаются не только иными азимутальными ориентировками слоев, но и их относительными смещениями, то есть они сочетаются несколько более сложно, чем в слюдах.

Серпентины, состоящие из трубчатых кристаллитов, нередко имеют дополнительные ограничения, препятствующие резкому изменению взаимного расположения слоев, но в них возможны зоны, развернутые относительно оси трубок на углы порядка нескольких градусов. Такая же особенность свойственна и трубчатым кристаллитам галлуазита (Грицаенко и др., 1969).

Диоктаэдрические минералы каолинитовой группы, как правило, представлены чистыми политипными модификациями. Двойникование, по Н. В. Белову, в каолинитах в основном приводит к нарушению строгой периодичности чередования слоев, что, очевидно, связано с су-

щественно различными условиями образования политипных модификаций каолиновых минералов. Однако, как показали В. Д. Шутов и его соавторы (Шутов и др., 1966), при глубинном эпигенезе осадочных толщ могут возникать каолинит-диккитовые сростки. В электронограммах от текстур накритов иногда проявляется присутствие фрагментов структуры диккита.

В диоктаэдрических слюдах весьма часты описанные выше сочетания модификаций  $1M$  и  $2M_1$ . Так как слои этих модификаций имеют одну и ту же кубическую упаковку анионов, то их сочетания осуществляются по элементарному закону двойникования, связанному лишь с переменной азимутальной ориентировки слоев. В гюмбелите  $2M_2$  наблюдается примесь модификации  $2M_1$ .

Для выявления детальной картины и закономерностей сочетаний разных политипных модификаций может быть использована методика декорирования в электронной микроскопии (Грицаенко и др., 1969). Картины декорирования не только визуализируют распределение политипных модификаций, но и раскрывают своеобразные особенности слоев, в частности, соотношения скоростей роста в зависимости от кристаллографических направлений и характера политипной модификации.

### Смешанно-слойные структуры

В рассмотренных выше примерах слои, составляющие минералы, принимались одинаковыми и неизменными. Между тем даже с незначительными вариациями их состава и строения связаны весьма своеобразные нарушения однородности слоистых минералов. Прежде всего следует указать на нарушения, реализующиеся в смешанно-слойных минералах.

Смешанно-слойные минералы представляют собой чрезвычайно яркий и своеобразный пример неоднородных слоистых структур. Они широко распространены в природе и благодаря своей сильной изменчивости служат чувствительным индикатором природных процессов. Совершенно закономерно им уделяется большое внимание во многих работах. В частности, глубокий анализ кристаллохимических и генетических особенностей смешанно-слойных минералов содержится в работе Е. К. Лазаренко с соавторами (Лазаренко и др., 1967). Однако в трактовке природы смешанно-слойных минералов допускаются неточности. Поэтому имеет смысл дополнительно более детально проанализировать сущность смешанно-слойных структур.

Типичным примером смешанно-слойного минерала является так называемый неупорядоченный монтмориллонит-гидрослюда. Его структура состоит из трехэтажных слоев, между которыми располагаются или прочно фиксированные катионы  $K^+$ , или — обменные катионы. В зависимости от характера межслоевых катионов, а также от степени изоморфных замещений атомов  $Si$  на  $Al$  в соседних с этими катионами тетраэдрических сетках, в соответствующие межслоевые промежутки либо могут, либо не могут проникать молекулы воды или некоторых органических соединений. Поглощаемые молекулы раздвигают слои и в структуре возникают межслоевые расстояния, определяемые тесно прилегающими друг к другу и раздвинутыми слоями. При неупорядоченном распределении замещений  $Si$  на  $Al$  по тетраэдрическим сеткам, а также обменных и необменных катионов, поглощенных межслоевых молекул и вытекающем из этого неупорядоченном чередовании разных межслоевых промежутков, структура не имеет единого периода повторяемости и поэтому неоднородна как по химическим, так и геометрическим особенностям.

Описывая такую структуру, нельзя считать, что в ней беспорядочно чередуются монтмориллонитовые и гидрослюдистые слои, так как слои, которые с одной своей стороны допускают, а с другой — не допускают обмен катионов и адсорбцию молекул, отличаются от тех и других. Также неточным было бы утверждение, что в структуре беспорядочно чередуются монтмориллонитовые и гидрослюдистые межслоевые промежутки. Свообразие этой структуры определяется не только межслоевыми промежутками, но и указанными выше вариациями строения самих слоев. Еще более ошибочно представление о срастании монтмориллонита и гидрослюда. Термин «монтмориллонит» или «гидрослюда» подразумевает последовательность слоев одинакового строения с определенным межслоевым расстоянием. Если бы такие последовательности существовали в образце, то дифракционные картины представляли бы сумму двух независимых характеристик, свойственных и тому и другому из минералов и образец следовало бы рассматривать как их смесь. Применяемый иногда термин смешанно-слоистое образование слишком расплывчат и неопределенен. Слово «образование» не несет конкретного структурного смысла, и при кристаллохимическом подходе к рассматриваемому вопросу он неприемлем. С полным основанием можно считать, что описанные выше структурные особенности свойственны не «образованию», а минералу. Употребленное для него название «монтмориллонит-гидрослюда» рационально, так как в его структуре действительно чередуются фрагменты структур двух минералов; только границы этих фрагментов проходят не между слоями, а через середины слоев, то есть через центры октаэдров. Таким образом, отдельный фрагмент, выделяемый из пары смежных слоев, включает верхнюю половину нижнего слоя, межслоевой промежуток и нижнюю половину верхнего слоя. Неоднородность является характерной особенностью описанной структуры. В то же время это единая структура, характеризующаяся определенной вероятностью ( $p$ ) встречаемости одного слоя и вероятностью встречаемости ( $1-p$ ) другого слоя. Она статистически однородна, и может рассматриваться как присущая минералу.

В смешанно-слоистых структурах могут проявляться те или иные формы упорядоченности до чередования структурных фрагментов разных минералов, которому свойствен сверхпериод, определяемый повторением слоев. Примерами упорядоченных смешанно-слоистых минералов могут быть ректорит и тосудит, которые кажутся структурно однородными, по крайней мере по характеру чередования слоев. Однако тщательный анализ кривых интенсивностей обнаруживает, что отношение количеств фрагментов разных структур отклоняется от 1:1 до 2:3; таким образом, реальные структуры минералов не являются строго упорядоченными и однородными.

Как следует из работ В. Д. Шутова, В. А. Дрица и Б. А. Сахарова (Shutov et al., 1969), формирование смешанно-слоистых структур подчиняется весьма существенным ограничениям. Например, при проникновении катионов  $K^+$  в один из межслоевых промежутков монтмориллонита происходит поляризация электронной плотности прилегающих слоев. Эта поляризация еще больше усиливается при преимущественном изоморфном замещении атомов Si на Al в ближайших к атомам калия тетраэдрических сетках. В результате ближайшие к атомам калия поверхности слоев оказываются более отрицательными, а противоположные поверхности слоев — более положительными. Это делает маловероятным заселение атомами калия соседних промежутков, по крайней мере до тех пор, пока не возникнет упорядоченное чередование через один слой калиевых и безкалиевых промежутков, характерное для ректорита. Аналогичным образом выделение катионов  $K^+$  при образовании гидробиотитов также не может затрагивать в начальных стадиях подряд два межслоевых

промежутка. Вероятно аналогичные закономерности справедливы для процессов формирования тосудитовых структур, в которых чередуются хлоритовые и монтмориллонитовые структурные фрагменты.

Указанная тенденция к упорядоченному чередованию структурных особенностей через слои, очевидно, имеет более общий характер и весьма эффективно проявилась в ряде нарушений однородности слоистых минералов, проанализированных В. А. Дрицем (1966<sub>1,2</sub>). Эти примеры одновременно иллюстрируют и разнообразие возможных нарушений однородности слоистых структур. Так, в одном из образцов диоктаэдрического хлорита обнаружено чередование гиббситоподобных прослоек с избытком и дефицитом атомов Al, причем количество вакансий и вызываемые ими дефекты неодинаковы. Этому в рентгенограммах соответствует необычная форма пиков базальных рефлексов, имеющих хвост, направленный в сторону меньших углов отражения. В минерале, названном сангаритом, обнаружено чередование хлоритоподобных и вермикулитоподобных прослоев, разделяющих трехэтажные талькоподобные слои. Сангарит ассоциируется с хлоритом, в котором возможен своеобразный послыйный изоморфизм; этот изоморфизм выражается в заселении одноэтажных октаэдрических слоев через пакет либо  $Mg^{2+}$ , либо  $Fe^{2+}$ . В монтмориллоните, являющемся продуктом разложения амфибола, изменяются и дефектность и химический состав слоев. Дефектность слоев обусловлена разрывами целостности тетраэдрических сеток, что, по-видимому, унаследовано от амфибола. В расчете на 6 атомов O в одной плоскости оснований тетраэдров в октаэдрах бездефектного слоя предположительно содержится 3,7 (Al, Mg) и 0,3 (Cr, Ni, Fe), а в октаэдрах дефектного слоя — 2,6 Fe и 1,4 (Al, Mg).

Вариации химического состава обнаружены и для одноэтажных слоев хлорита, и для трехэтажных слоев монтмориллонита, что, по-видимому, не случайно и выражает некоторые общие закономерности изоморфных замещений в слоистых силикатах. Все замещения представляют собой локальные нарушения однородности распределения межатомных расстояний, электрического заряда и силового поля в кристаллических структурах. Они допустимы лишь в той степени, в какой они не нарушают устойчивости структур или компенсируются противоположно действующими нарушениями. Так, слюдоподобные минералы характеризуются изоморфизмом в широких пределах, потому что в них роль компенсаторов выполняют подвижные межслоевые катионы. Пределы изоморфизма влияют на совершенство и степень однородности структур: глаукониты отличаются от селадонитов меньшим совершенством структур и одновременно большим разнообразием химического состава, поэтому для них характерны более широкие изменения периода *b*.

В серпентиноподобных структурах нет межслоевых катионов, но большие размеры октаэдрической сетки благоприятствуют изоморфным замещениям в тетраэдрах или даже делают их необходимыми, а увеличенные размеры тетраэдрической сетки, в свою очередь, создают некоторую свободу для вариаций химического состава октаэдрической сетки. Указанные предпосылки отсутствуют у каолинитов, в которых поэтому изоморфные замещения в широких масштабах невозможны. Аналогичное положение справедливо и для пиррофиллитов, которые должны отличаться постоянством своей структурно-химической формулы и параметров *a*, *b* элементарной ячейки. Напротив, для талька, вероятно, возможен некоторый ограниченный изоморфизм, подлежащий уточнению. Отклонения от стехиометрических отношений окислов в каолинитах, если только они не связаны с аморфными или рассеянными примесями, могут быть обусловлены вакансиями в распределении атомов по структурным положениям по границам блоков или линиям дефектов (дислокациям); поэтому области однородности структуры, соответствующие идеальной

структурно-химической формуле, оказываются уменьшенными. В ряде работ последнего времени говорится об ограниченных изоморфных замещениях в каолинитах и даже о проникновении катионов между слоями. Достоверно это не доказано (Range et al., 1969; Watanabe et al., 1969).

### Сочетания разных структур

Еще более глубокие нарушения однородности возникают при существенном изменении строения и состава слоев, приводящем к сростаниям разных минералов. Сростания каолинита и монтмориллонита в свое время недостаточно обоснованно были названы бейделлитами (Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин, 1957). Такие «бейделлиты» можно представить как промежуточные продукты преобразования каолинита в монтмориллонит в изменившихся условиях нахождения глин в природе, например, при смене континентальной обстановки на морскую. Этим, в частности, обусловлена форма наблюдаемых в электронном микроскопе частиц таких «бейделлитов» (сравнительно крупные, изометричные, с расплывчатыми очертаниями), а также необычное действие на них органических красителей.

Долгое время форма вхождения атомов Си в медистые галлуазиты представлялась весьма проблематичной. Недавно установлено (Чухров и др., 1969), что медь в этих минералах содержится, в основном, в составе примеси хризоколлы, волокнистые частицы которой сходны с частицами галлуазита. Более того, периодичность вдоль направления удлинения частиц этих минералов также оказалась близкой (соответственно  $b=8,85$  и  $8,88$  Å). По мере уменьшения содержания меди в образцах наблюдается все меньшее число частиц хризоколлы. При содержании СиО около 5% частицы хризоколлы не наблюдаются, но была получена картина микродифракции галлуазита с отдельными рефлексамии хризоколлы. Это указывает на наличие в кристаллите галлуазита фрагментов со структурой хризоколлы, находящихся в согласованной ориентировке со структурой галлуазита, так что оси  $b$  обеих структур параллельны. В то же время число этих фрагментов недостаточно велико, чтобы обеспечить полный набор рефлексов хризоколлы. О существовании синтактических сростаний галлуазита и хризоколлы говорят также значительно более частые небольшие отклонения оси  $b$  слоев от направления удлинения частиц в медистом галлуазите, чем в обычном галлуазите. Очевидно хризоколловые «прокладки», имеющие несколько иные параметры  $a$  и  $b$ , благоприятствуют нарушению единой ориентировки слоев галлуазита относительно оси удлинения его кристаллитов.

В некоторых молибденитах, судя по электронограммам от текстур, имеются примеси слоистых силикатов, например, слюд (Чухров и др., 1968). Изучение с помощью микродифракции электронов показало, что слюда и молибденит образуют сростания, в которых довольно близкие по своим размерам трансляция по оси  $a$  слюды и диагональная трансляция гексагонального мотива слоев молибденита параллельны друг другу (Грицаенко и др., 1969). Недавно К. Ясмундом и др. (Jas-mund et al., 1969) были описаны ориентированные нарастания иллита или диккита на мусковите. Рассмотренные различные формы нарушения однородности имеют значение при исследовании условий образования минералов со слоистой структурой.

Последовательность слоев в структуре является временной и своими особенностями отражает не только условия кристаллизации вещества, но и те процессы, которые воздействовали на структуру уже после того, как она сформировалась. Все это подчеркивает важность изучения нарушений однородности слоистых минералов, необходимость развития и совершенствования соответствующих методов.

## Заключение

С единых позиций, основанных на формулировке понятия однородности кристаллических веществ, рассмотрены те нарушения, которые возможны и реализуются в слоистых структурах минералов:

1. Нарушения закономерного чередования ориентировок слоев, приводящие к а) разделению кристаллов на различно азимутально ориентированные зоны, б) сочетаниям разных политипных модификаций, в) нарушениям строгой периодичности чередования слоев.

2. Нарушения единого строения и состава слоев и межслоевых зон, являющиеся основой смешанно-слоистых структур самого общего типа.

3. Изменения типа чередующихся слоев, приводящие к срастаниям разных слоистых минералов.

Конкретный характер нарушений однородности отражает особенности условий кристаллизации вещества и тех процессов, воздействию которых оно подвергалось.

## ЛИТЕРАТУРА

- Белов Н. В. О двойниковых законах у слюд и слюдоподобных минералов. — Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1949, № 3.
- Викулова М. Ф., Звягин Б. Б. Влияние условий образования глинистых пород на развитие и изменение структурных особенностей глинистых минералов. — Советская геол., 1965, № 5.
- Грицаенко Г. С., Звягин Б. Б., Боярская Р. В., Горшков А. И., Самотин Н. Д., Фролова К. Е. Методы электронной микроскопии минералов. Изд-во «Наука», 1969.
- Дриц В. А. О природе нарушений упорядоченности слоистых силикатов. — Рентгенография мин. сырья, 1966, № 6.
- Дриц В. А. О некоторых структурных особенностях слоистых минералов с большим периодом повторяемости. В сб. «Физич. методы иссл. минер. осад. пород». Изд-во «Наука», 1966.
- Дриц В. А., Звягин Б. Б., Токмаков П. П. Гюмбелит — диоктаэдрическая слюда  $2M_2$ . — Докл. АН СССР, 1966, т. 170, № 6.
- Дриц В. А., Муравьев В. И., Шутов В. Д. Новые аспекты оптического изучения слоистых силикатов. В сб. «Вопросы минералогии осад. образ.», кн. 7. Изд-во Львовск. гос. ун-та, 1966.
- Звягин Б. Б., Мищенко К. С., Шутов В. А. Исследование полиморфных разновидностей серпентиноподобных минералов методом дифракции электронов. В сб.: «Физ. методы иссл. минералов осад. пород». Изд-во «Наука», 1966.
- Лазаренко Е. К., Мельник Ю. М., Мельников В. С. Некоторые кристаллохимические и генетические особенности смешанно-слоистых силикатов. — Мин. сб. Львовск. гос. ун-та, 1967, № 21, вып. 4.
- Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин. Коллектив авторов под рук. М. Ф. Викуловой. Госгеолтехиздат, 1957.
- Чухров Ф. В., Звягин Б. Б., Ермилова Л. П., Соболева С. В., Хитров В. Г. Политипы молибденита и их нахождение в рудах. — Геология рудн. местор., 1968, № 2.
- Чухров Ф. В., Звягин Б. Б., Горшков А. И., Ермилова Л. П. О медистых галлуазитах. — Изв. АН СССР, серия геол., 1969, № 5.
- Шутов В. Д., Александрова В. А., Лосиевская С. А. Генетическая интерпретация полиморфных минералов каолинитовой группы в осадочных породах. В сб. «Физич. методы иссл. минер. осад. пород». Изд-во «Наука», 1966.
- Jasmund K., Riedel D., Keddeinis H. Neubildung von leistenförmigen Illit und von Dickit bei Zersetzung des Muskovits in Sandstein. — Proc. internat. Clay Conf. Tokyo, 1969, v. 1.
- Range K.-J., Range A., Weiss A. Fire-clay type kaolinite or fire-clay mineral? Experimental classification of kaolinite-halloysite minerals. — Proc. Internat. Clay Conf. Tokyo, 1969, v. 1.
- Shutov V. D., Drits V. A., Sakharov B. A. On the mechanism of a postsedimentary transformation of montmorillonite into hydromica. — Proc. Internat. Clay Conf. Tokyo, 1969, v. 1.
- Watanabe Y., Kitagawa Y., Sugo S. Structural aspects of clay minerals occurring in some soils. — Proc. Internat. Clay Conf. Tokyo, 1969, v. 1.

## ОДНОРОДНОСТЬ И НЕОДНОРОДНОСТЬ МИНЕРАЛОВ В СВЕТЕ ДАННЫХ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Г. С. Грицаенко

Трудно назвать еще какую-либо из минералогических проблем, при решении которой так ярко проявились бы сильные стороны электронной микроскопии, как в проблеме однородности — неоднородности минералов. И это не случайно. Устанавливать неоднородности и фазовый состав неоднородного материала позволяют многие методы, но возможности одних ограничиваются разрешающей способностью приборов (световая оптика), других — чувствительностью метода к количеству той или иной фазы и возможностью ее прямого наблюдения (рентгено-структурный и термический анализы, ИКС, и др.). Кроме того, все эти методы позволяют получать лишь усредненные характеристики вещества, электронная же микроскопия в состоянии выявлять и изучать все типы частиц, присутствующих в образце, в том числе и единичные. Что касается изучения каждой из фаз, то электронная микроскопия является пока единственным методом, который позволяет относить морфологические и структурные, а в последнее время и химические характеристики к данной конкретной частице, а не к веществу в целом. И эти возможности непрерывно расширяются в связи с совершенствованием приборов и методов исследования. Лучшие модели современных электронных микроскопов просвечивающего типа имеют разрешение, близкое к теоретическому (2—3 Å) и позволяют получать в одном и том же приборе электронномикроскопические изображения, микродифракционные картины и рентгенохимические характеристики выявляемых фаз. Быстро развивающаяся растровая электронная микроскопия обеспечивает получение прямых объемных изображений поверхности объектов с одновременным микроанализом на элементы от бора до урана. Техника препарирования в настоящее время отработана так, что возможности высоко разрешающих приборов могут быть реализованы для решения широкого круга задач на самых разнообразных объектах.

Проблема неоднородности минералов является ключевой, без решения которой не может быть получен ответ на многие важные для минералогии вопросы (точный расчет формул минералов, корреляция их свойств и состава, изучение форм нахождения редких и рассеянных элементов в минералах-носителях, установление границ распада твердых растворов и ряд других). «Не надо забывать, что минерал не просто химическое соединение в учебнике химии, а природное тело со всей сложностью его законов и его историей» (Ферсман, 1945).

За время применения электронной микроскопии к исследованию минералов представления о степени их неоднородности претерпели существенные изменения. Это проявилось не только в том, что многие оптически однородные минералы оказались неоднородными при их изучении с помощью электронного микроскопа, но и в самом подходе к оценке неоднородности: если раньше электронная микроскопия использовалась преимущественно для изучения фазовой неоднородности, то в последние годы все возрастающее значение приобретают электронномикроскопические данные по структурной неоднородности вещества, характеризующие особенности его реального строения на атомарном и близком к атомарному уровнях.

В первом приближении развитие возможностей электронной микроскопии при изучении неоднородности минералов можно условно подразделить на три этапа.

I. 1939—1955 гг. Неоднородность исследуемого материала оценивалась по морфологии изолированных частиц в препаратах, полученных из суспензий. Главнейшими объектами изучения были глинистые и сопутствующие им минералы.

II. 1955—1965 гг. Информация о степени однородности образцов получалась не только от суспензионных препаратов, но также от реплик с поверхностей недиспергированных агрегатов и протравленных полированных шлифов. Применение микродифракции позволило перевести изучение суспензированных частиц в раздел диагностических методик с прямым определением выявленных фаз. Метод реплик играл в то время лишь информационную роль и позволял судить о материале только на основании анализа микрорельефа его поверхности. Неоднородность образцов, выявленная с помощью реплик, расшифровывалась путем сопоставления электронномикроскопических данных с данными других (традиционных для минералогии) методов. Несмотря на такую ограниченность методики, реплики существенно расширили области применения электронной микроскопии минералов, так как позволили ввести в круг исследуемых объектов массивные образцы минералов и минеральных агрегатов, которые вследствие их «непрозрачности» для электронного пучка не могли изучаться без предварительной дезагрегации.

III. 1965 г. можно считать началом современного этапа, характеризующегося развитием и совершенствованием прямых методов изучения фазовой неоднородности и прочным вхождением в практику электронной микроскопии методов изучения неоднородности реального строения вещества на атомарном уровне. Усилилась роль диагностических методов, в первую очередь микродифракции, которая стала использоваться не только при изучении изолированных частиц в суспензиях, но и для получения структурных характеристик фаз, извлеченных на реплики и выявленных на ультратонких срезах. Начал применяться к изучению минералов метод дифракционного фазового контраста. Появились работы по сканирующей электронной микроскопии минералов.

Каждая из упомянутых методик имеет свои возможности и призвана решать свой круг вопросов. Различен и характер получаемой при этом информации (Грицаенко и др., 1969). Значение разных методик для изучения неоднородности минералов, степень надежности и достоверности получаемых результатов и пути дальнейшего развития рассматриваются в настоящей статье на конкретных примерах.

### **Оценка степени однородности (мономинеральности) агрегатов тонкодисперсных минералов**

Казалось бы, что когда речь идет о степени однородности минералов, это может относиться только к индивидам, так как в самом понятии «агрегат как совокупность одинаковых или разных индивидов» уже заложен элемент вероятной неоднородности. По отношению к макроиндивидам это так и есть. Но если мы имеем дело с тонкодисперсными минералами, индивиды которых крайне малы, то под их однородностью практически понимается не однородность самих индивидов, а мономинеральность агрегата в исследуемом участке. Поэтому, говоря о степени однородности минералов, следует разграничивать, к какой «единице» — индивиду или агрегату эта оценка относится.

Наиболее эффективной и надежной оценкой степени однородности тонкодисперсных минеральных агрегатов является изучение их методом

суспензий в сочетании с микродифракцией. В специальных случаях к этому комплексу методик может быть присоединено получение обволакивающих угольных реплик с отдельных частиц и селективное растворение фаз.

В качестве примеров успешной расшифровки неоднородности агрегатов тонкодисперсных минералов можно указать на изучение минерального состава пигмента, обуславливающего окраску карналлита, выявление примеси каолинита в отените, а также на исследования, показавшие поликомпонентность ряда тонкодисперсных минералов, ранее считавшихся однородными.

Для диагностики минералов, тонкодисперсная вкрапленность которых пигментирует карналлит, были применены съемка на просвет, микродифракция и обволакивающие реплики в сочетании с селективным растворением фаз (Горшков, 1964). Было показано, что из двух морфологически сходных типов частиц, имеющих псевдогексагональные очертания, одни принадлежат гематиту, а другие — глинистому минералу (каолиниту или гидрослюде).

Такой же комплекс методик был применен и для изучения отенита с примесью каолинита, чешуйки которого «скрывались» среди листочков отенита. Сняв микродифракционную картину со сростка, удалив селективным растворением отенит и получив от нерастворимого остатка, состоящего из каолинита, микродифракционную картину, удалось диагностировать обе фазы (Грицаенко и др., 1969).

Большие возможности микродифракции ярко демонстрируются при изучении природы и степени однородности ряда медистых минералов — хризоколлы, медмонтита и медистого галлуазита (Чухров и др., 1968<sub>1,2</sub>; Чухров и др., 1969). Несмотря на то, что образцы указанных минералов изучались химически, рентгенометрически, термографически, методом ИКС, все же, как отмечают исследователи, «при изучении хризоколл проявились достоинства и преимущественные возможности метода микродифракции электронов для уточнения структурных особенностей плохо окристаллизованных веществ» (Чухров и др., 1968<sub>1</sub>). Показано, что хризоколла представляет собой самостоятельный минерал с крайне неупорядоченной структурой и что «особенности состава некоторых хризоколл (повышенное содержание алюминия и щелочей) объясняются примесью частиц слюды (гидрослюды)».

Считавшийся ранее однородным медмонтит оказался состоящим из смеси переменных количеств хризоколлы и мусковитовой слюды (Чухров и др., 1968<sub>2</sub>). На электронномикроскопических фотографиях отчетливо видны обе фазы (табл. I, *a*); микродифракционные картины, отвечающие хризоколле (табл. I, врезка *b*) и слюде (табл. I, врезка *в*), наглядно показывают структурное различие этих фаз. Неоднородным оказался и медистый галлуазит, в образцах которого, содержащих более 4% меди, выявляются посторонние фазы, принадлежащие хризоколле (Чухров и др., 1969).

Бывают задачи и иного порядка, когда по данным традиционных методов можно считать материал неоднородным, но ясного представления о характере выделения минералов, их морфологии и пространственном соотношении эти методы не дают (Дорфман, Бузова, 1963), и недостающую информацию должны восполнить данные электронной микроскопии. Так, например, при изучении криптокристаллических смесей анатаза и барита, образующихся при гипергенном изменении лампрофиллита, четко выраженная характерная для барита кристаллографическая огранка микрокристаллов (табл. I, *г*) позволила не только выявить эти кристаллы в выделениях анатаза, но и описать их форму путем сравнения стереоскопических электронных снимков с изображением в атласе Гольдшмидта.

При помощи электронномикроскопии и микродифракции подтверждена неоднородность керолита, установленная другими методами (Витовская, Берхин, 1968). Показано, что образцы, в которых преобладает серпентиновая составляющая, сложены преимущественно мельчайшими (доли микрона) трубочками клинохризотила с примесью чешуек (10 Å) слюды. Наряду с этим, есть образцы, в которых преобладает слюдистый минерал и незначительна примесь клинохризотила.

Нет сомнения в том, что назрела необходимость тщательной ревизии степени однородности и других криптокристаллических минералов (волокноскоита, хромового галлуазита, ферригаллуазита, айдырлита, коротковита и др.) с точной микродифракционной диагностикой выявленных фаз. Следует отметить, что некоторые из опубликованных электронных микрофотографий «минералов» явно относятся к нерасшифрованным тонкодисперсным смесям (Рекшинская, 1966).

При оценке возможностей микродифракции в диагностике минералов нередко указывается на ограничения, обусловленные тем, что в электронных микроскопах, не имеющих гониометрического устройства, не всегда можно найти подходящие сечения, а если таковые и найдены, то нельзя определить более двух параметров элементарной ячейки. В частности, для слоистых силикатов без наклона на сравнительно большие углы не удавалось получать базальные отражения, имеющие важное значение для структурного анализа и диагностики этих минералов. Недавно установленная возможность получения таких отражений от загнутых краев плоских частиц слоистых силикатов, часто наблюдающихся в электронномикроскопических препаратах, существенно расширяет возможности метода, в том числе и для расшифровки природы образцов сложного состава (Горшков, 1969, 1970).

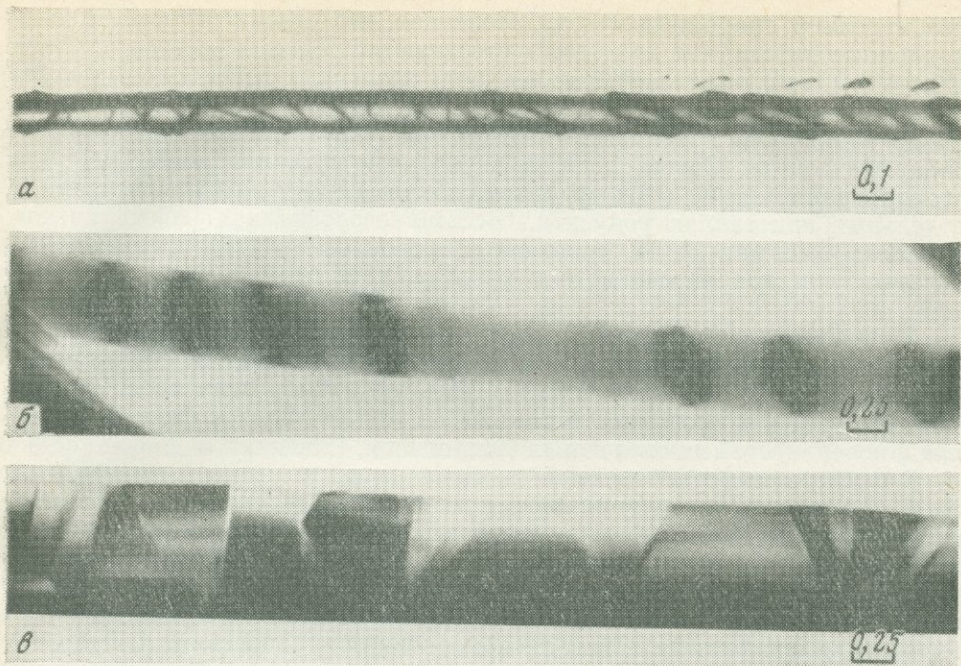
### **Установление неоднородности внутреннего строения минеральных индивидов**

До сих пор речь шла об установлении степени фазовой однородности (мономинеральности) криптокристаллических агрегатов. Не менее важное значение имеет вопрос неоднородности внутреннего строения минеральных индивидов.

Сочетание электронномикроскопического (суспензии, обволакивающие реплики) и микродифракционного изучения позволило установить особенности строения кристаллитов галлуазита (Звягин, и др., 1966; Горшков, 1966), казавшихся ранее простыми трубочками.

Новые перспективы в исследовании тонкой неоднородности строения индивидов открывает дифракционный контраст (Хирш и др., 1968), пока еще явно недостаточно применяющийся к исследованию минералов. Изучение этим методом тонких кристаллов политипных модификаций молибденита (2H, 3R и их сочетание), тщательно отобранных в результате предварительно проведенного рентгеноструктурного анализа, позволило В. А. Дрицу и А. Л. Дмитрику показать, что для каждой модификации характерен свой тип дислокаций (Дриц, Дмитрик, 1969; см. также наст. сб.). Наряду с другими выводами, авторы приходят к заключению, что уменьшение дефектов упаковки в ряде 3R молибденита может быть связано с наличием примесей (типа атомов железа), располагающихся в октаэдрических позициях структуры, т. е. между слоями. Этим показана связь между дефектами структуры и неоднородностью состава.

За последние 15 лет резко возрос интерес к нитевидным кристаллам в связи с тем, что была установлена необычность их свойств, в частности особая механическая прочность, и была показана возможность практического использования этих свойств в новой технике. Подавляющая



Фиг. 1. Бездислокационные нитевидные кристаллы

*а* —  $\text{BeO}$  — полая трубка (оригинал В. Н. Рожанского); *б* —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — ограниченный кристалл (оригинал В. Н. Рожанского и Г. В. Бережковой); *в* — антофиллит — нитевидный кристалл мозаичного строения (Малеев, 1971)

часть исследований проводилась на искусственно выращенных кристаллах. Так, методом дифракционного контраста в искусственно выращенных из газовой фазы нитевидных кристаллах корунда было впервые изучено полисинтетическое двойникование, ранее наблюдавшееся только у его крупных кристаллов (Бережкова, Рожанский, 1964; Рожанский, Бережкова, 1964). Ориентировка двойников и закон двойникования установлены по микродифракционным картинам. Показано, что полисинтетическое двойникование базисных лент корунда сопровождается изменением их микрорельефа, что, по-видимому, затрудняет развитие в них трещин при хрупком разрушении. Такие кристаллы имеют наиболее высокую прочность, достигающую для лент, имеющих сечение  $1 \times 0,1$  мк, до  $1500 \text{ кг/мм}^2$ , в то время как прочность обычных базисных лент такого же сечения, в том числе и бездислокационных, составляет не более  $500\text{—}1000 \text{ кг/мм}^2$ . Этот факт очень интересен, поскольку до сих пор высокая прочность нитевидных кристаллов связывалась с совершенством их структуры.

На примере искусственных нитевидных кристаллов — так называемых усов — показана возможность выявления особенностей их строения, представляющих общий интерес. Так, с помощью дифракционного контраста установлена форма сечения нитей окиси бериллия, показавшая, что они являются полыми трубками (фиг. 1, *а*); у бездислокационных нитевидных кристаллов рутила удалось наблюдать геометрически-правильную форму их сечения (фиг. 1, *б*).

В отличие от искусственных кристаллов, природные нитевидные образования долгое время не подвергались систематическому изучению. И лишь в последние годы этот пробел был заполнен (Малеев, 1971), причем электронная микроскопия (дифракционный контраст и микродифракция) позволила получить ряд принципиально важных выводов о реаль-

ном строении природных «усов». Показано, что совершенные бездислокационные нитевидные кристаллы встречаются редко; в частности, такие кристаллы наблюдались у гюмбелита и некоторых амфиболовых асбестов. Сложная структура из электрических доменов, иногда разделенных дислокационными границами, установлена у рутила, немалита, магнезиоарфведсонита. Очень сложная внутренняя неоднородность, природа которой пока еще не расшифрована, обнаружена в нитях турмалина и отдельных кристаллах родусита. Весьма своеобразная «бамбуковая» структура (термин М. Н. Малеева), обусловленная дезориентацией отдельных участков нитевидного кристалла, наблюдалась у антофиллита (фиг. 1, в).

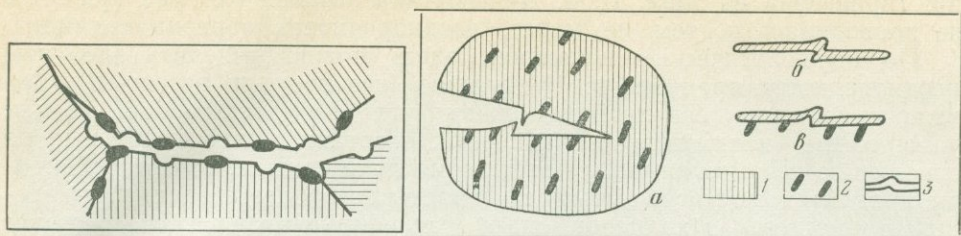
Дифракционный контраст с большой эффективностью используется и при изучении вещественной неоднородности — для выявления и диагностики фаз в тонких кристаллах и фольгах, причем этим способом могут изучаться как особенности самих фаз (в том числе и очень мелких), так и поверхностей их сочленения (Хирш и др., 1968).

В отличие от металловедения и изучения искусственных кристаллов, опыт применения дифракционного контраста к исследованию фазовой неоднородности минералов еще не велик, что не позволяет использовать этот метод в той мере, в какой он этого заслуживает. Если не считать минералов, из которых тонкие кристаллы могут быть приготовлены расщеплением по спайности, волокнистости или по границам раздела индивидуальных (для нитевидных кристаллов), основная трудность заключается в приготовлении препаратов, с отработкой специальных методик искусственного утонения образцов (выкалыванием пластинок по спайности с последующей доводкой с помощью электролитической и химической полировки; для самородных металлов — утонение природных тонкопластинчатых выделений и др.). Могут использоваться ультрамикротомы, но при этом должна иметься уверенность, что материал не будет деформироваться в процессе резки, так как в противном случае появятся искажения, маскирующие истинную картину. Применяется также ионная бомбардировка (преимущественно для доводки препаратов до требуемой толщины).

### **Оценка степени однородности массивных образцов минералов**

Оценка степени однородности массивных образцов может проводиться по данным того или иного комплекса методов с разной степенью надежности (Грицаенко и др., 1969).

Первое представление об однородности (неоднородности) таких образцов обычно получают с помощью реплик со скола или протравленной поверхности полированного шлифа. В пределах разрешения (15—20 Å для реплик высокого разрешения и 30—50 Å для обычных) реплика в состоянии выявить все морфологические детали, имеющиеся на исследуемой поверхности. Поскольку реплика отображает микрорельеф поверхности, на ней могут наблюдаться разные его (рельефа) элементы: фигуры роста и растворения, твердые микровключения, полости газожидких включений, выделения одного и того же минерального вещества, отличающиеся по степени кристалличности, дефектности, структурной упорядоченности и т. д. Воспроизведение той или иной детали на реплике при современной технике препарирования не вызывает особых трудностей; вместе с тем расшифровка наблюдаемых особенностей по их существу является далеко не всегда простой задачей. Для получения надежного ответа на вопрос о характере выявленной неоднородности приходится прибегать к дополнительным операциям, таким как селектив-



Фиг. 2. Межзерновой раскол, вскрывающий включения на границе зерен (Утевский, 1961)

Фиг. 3. Внутризерновой раскол (а); включения не проявляются на обычной реплике (б) и хорошо видны на реплике с извлечением (в) (Утевский, 1961)

1 — образец; 2 — включения; 3 — реплика

ное травление (химическое или ионное), извлечение микровключений на реплики с их последующим изучением с помощью микродифракции или микрондирования, приготовление ультратонких срезов и др. В ряде случаев хорошие результаты дает сочетание с другими (неэлектронно-микроскопическими) методами.

Как это показано на примере стали (Утевский, 1961), в неоднородном образце излом может пройти по трещинке или границе зерен так, что микровключения будут им вскрыты (фиг. 2) и тогда реплика отобразит их формы. Однако может быть и внутризерновой разлом, раскалывающий включения таким образом, что в рельефе, а следовательно и на реплике, их форма не выявится (фиг. 3, а, б). И хотя в применении к минералам второй случай менее вероятен, так как различия их физических свойств (спайность, твердость, хрупкость и др.), как правило, должны сказаться в деталях микрорельефа минерала-хозяина и включения, все же это следует учитывать, и для надежного доказательства наличия включения необходимо применять реплики с извлечением (фиг. 3, в).

При изучении микронеоднородности минералов более реальной является опасность принять за микровключения фигуры роста, на что справедливо обращает внимание Т. Н. Шадлун (Шадлун и др., 1969). Однако и здесь реплики с извлечением позволяют отличить микровключения от деталей рельефа (Грицаенко, Боярская, 1965). При сочетании с оптическими методами надежность результатов существенно возрастает, если вместо обычных реплик применять прицельные (Фролова, 1965, 1970).

Следует обратить внимание, что реплики — простые или с извлечением — способны выявить лишь ту неоднородность, которая находится в пределах разрешения метода. Поэтому образцы, представляющиеся на уровне такой информации однородными, могут оказаться неоднородными при использовании более совершенных методов.

Рассмотрим некоторые примеры различных типов неоднородности.

Один из «старейших объектов» минералогии — кварц, изучавшийся многими поколениями минералогов и кристаллографов, все же продолжает давать новую поражающую своим многообразием информацию, в том числе и по неоднородности в оптически однородном материале. Этот, казалось бы хорошо изученный, минерал потребовал при его электронномикроскопическом изучении отработки специальных методических приемов и установления рациональных схем исследования, в особенности применительно к кварцу, слагающему жилы рудных месторождений (Васильев, 1970).

Одна из достаточно типичных электронных микрофотографий, относящаяся к участку скола кварца из Восточно-Коунрадского месторожде-

ния, приведена на табл. II, а. Диагностика выявленных фаз при этом не проводилась и, тем не менее, неоднородность образца очевидна.

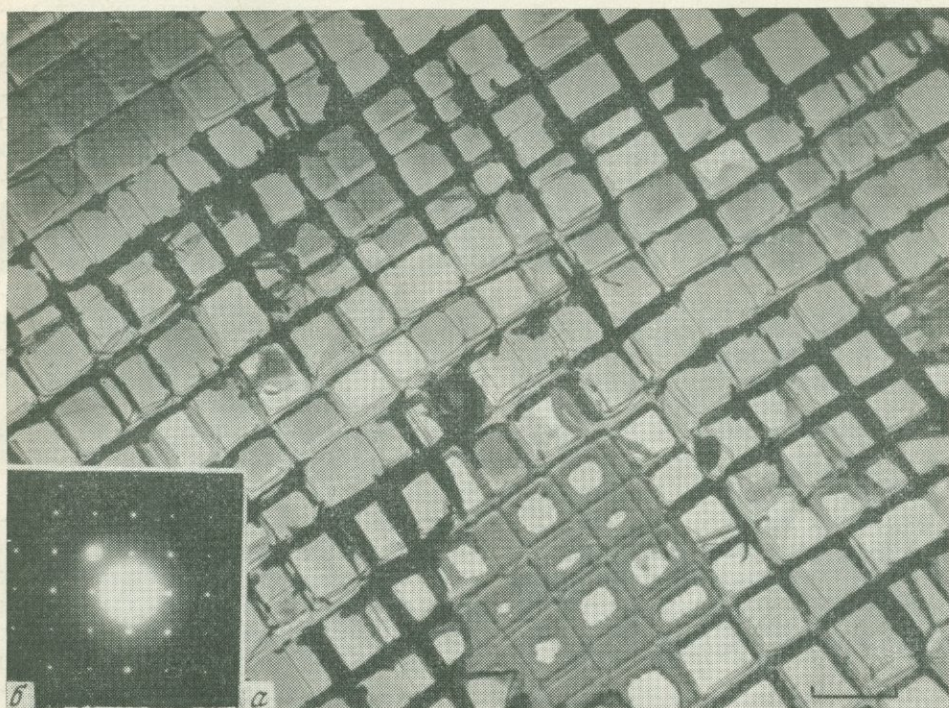
По морфологическим признакам здесь можно выделить элементы неоднородности трех типов: 1) крупное (газовое или газовой-жидкое) включение, видимое в правом нижнем углу снимка; 2) более мелкие уплощенные «нашлепки» неправильных очертаний, явно вторичные по отношению к самому кварцу (выделения по трещинке, по которой прошел раскол); они могут быть представлены как более поздними выделениями кремнезема (халцедон, опал), так и минералами иного состава; 3) обильные мельчайшие микровключения, покрывающие почти всю поверхность скола; их можно было бы принять за «присыпки» кварцевого или иного материала, но удивительная соразмерность частиц, группирующихся местами в микрогроздья, цепочки и островки, равно как и округлая форма этих частиц (это, впрочем, может быть обусловлено их размером и недостаточным разрешением реплики), говорит против предположения о присыпках. Скорее всего это множественные зародыши, осевшие в трещинке из достаточно концентрированного раствора (может быть коллоидного) и местами образовавшие округлые сгустки. О более позднем образовании этих зародышей свидетельствует их расположение относительно границы зерен кварца (перекрывание границы), которые видны на фотографии в виде прямой линии в правой верхней части и в виде фестончатой — в нижней части снимка.

Вопрос о выявлении неструктурных примесей, образующих в кварце самостоятельные фазы и не влияющих на параметры решетки кварца (Франк-Каменецкий, 1964), представляет большой интерес не только с точки зрения корреляции состава с физическими свойствами кварца, но и для установления связи между спецификой микропримесей и условиями образования минерала.

Совершенно необходимым является установление степени однородности и при изучении природы окраски минералов. Сам факт окраски за счет минералов-примесей не является новым, но электронная микроскопия позволила показать, что мельчайшие (доли микрона) пигментирующие микровключения присутствуют и в оптически однородных минералах: графит в черном кианите (Гинзбург, Горшков, 1960), тапиолит в темноокрашенных зонах касситерита (Грицаенко, Боярская, 1965; Доломанова и др., 1966). Обнаружены примесные минералы микронных размеров в черном непрозрачном кварце из редкометалльных месторождений (табл. II, б) и в ряде других образцов.

Уже первый опыт применения электронного микроскопа к изучению метамиктных минералов (Ильменев и др., 1964) показал, что оптически однородные «монокристаллы» рентгеноаморфных минералов — давидита, браннерита, эшинита и пирохлора содержат посторонние микровключения, количество и характер которых различны для разных минералов (диагностики микровключения не производилось). Было также установлено, что скульптура поверхности сколов каждого из названных выше минералов столь характерна, что позволяет «узнать» их по электронным микрофотографиям.

Детальное электронномикроскопическое изучение самарскита (в естественном состоянии и прокаленного на воздухе и в вакууме) и сравнительное изучение ряда других метамиктных минералов не только подтвердили перспективность метода для выявления неоднородности и тонких морфологических особенностей строения поверхностей сколов, но и позволили сделать интересные выводы о росте кристаллов в твердом состоянии, показать специфику микроагрегатов, образующихся на разных стадиях нагревания, и установить необходимость стандартизации режимов прокаливания при рентгенографическом анализе этих минералов (Беяева, Тучкова, 1965; Беяева, 1971).



Фиг. 4. Реплики с извлечением

*a* — ульвёшпинели (черное) из титаномагнетита; *б* — (врезка) микродифракционная картина от извлеченной частицы (Gritsaenko а. о., 1966); *в* — магномагнетита (черное) из магнетита; изометричный кристалл в центре снимка — плеонаст (Гайдукова, Чернышева, 1970)

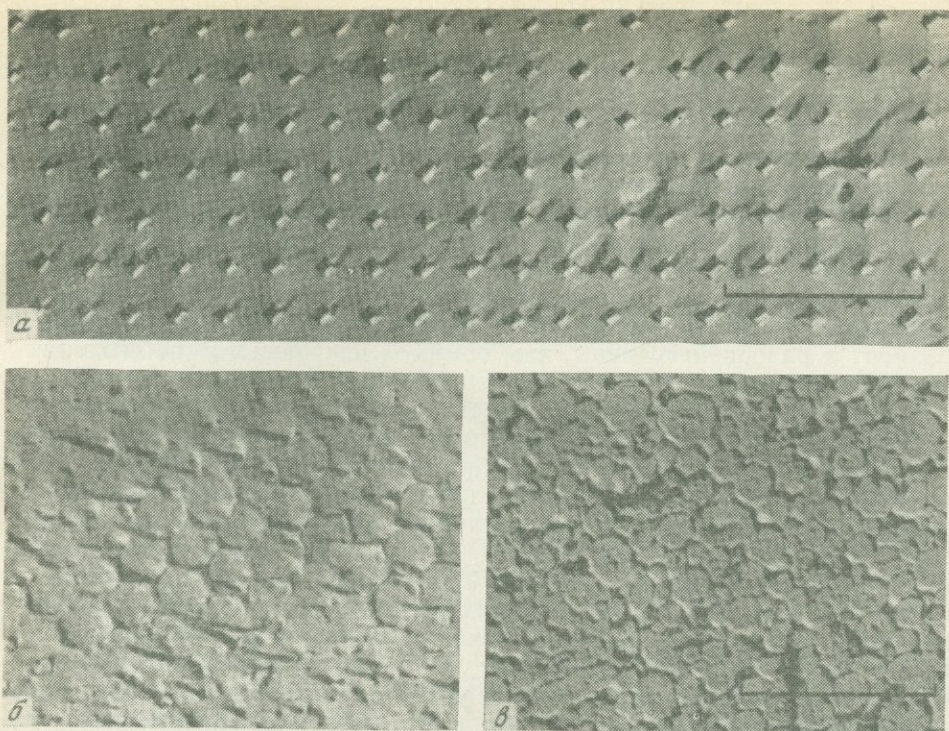
Новые данные были получены с помощью электронной микроскопии для титаномагнетитов. Их неоднородность, форма выделения фаз, образующихся при распаде твердого раствора, диагностика этих фаз (магнетит, ильменит, ульвёшпинель) были установлены традиционными методами. Однако имелась серия образцов, пересчеты анализов которых указывали на возможное присутствие ульвёшпинели, тогда как изучение в рудном микрооскопе не подтверждало ее присутствия как самостоятельной минеральной фазы. С помощью электронного микроскопа было показано, что все исследованные образцы неоднородны, причем размеры отдельных минеральных выделений варьировали в образцах из разных типов пород: более крупные в титаномагнетитах из щелочных пород и более мелкие (0,1—0,2 мк) — в образцах из ультрабазитов (Мясников, Боярская, 1965; Боярская, 1966). Диагностика ульвёшпинели в электронномикроскопических препаратах была произведена прямым изучением ее монокристалльных пластинок (извлеченных на реплики) с помощью микродифракции (фиг. 4, а, б; Gritsaenko а. о., 1966) и электронного микрозондирования (Vassichev а. о., 1966), а также в ультратонких срезах (Боярская, Горшков, 1966).

Электронномикроскопическое изучение некоторых разностей магнетита показало, что они также неоднородны (Гайдукова, Чернышева, 1970). В образцах магнетита с повышенным содержанием MgO (3—4%) были установлены две точки Кюри, одна из которых отвечала собственно магнетиту, а вторая — магномагнетиту. На электронных микрофотографиях таких магнетитов (фиг. 4, в) отчетливо видна двухфазность их основной массы, в которой располагаются изолированные выделения плеонаста (кристаллы). Проверка в микрозонде пластинок, извлеченных на реплику (фиг. 4, в), показала, что именно они являются носителями магния. Обращает на себя внимание, что форма выделения магнезиальной составляющей в магнетите весьма сходна с формой выделения ульвёшпинели в титаномагнетите: и те и другие образуют типичные структуры распада твердых растворов.

В этой связи хотелось бы отметить следующее: наши суждения о пределах смесимости, ограниченном и неограниченном изоморфизме, о форме вхождения элементов-примесей в минералы-носители в значительной мере опираются на традиционные методы, которые в ряде случаев не могут дать прямого ответа на поставленные вопросы. Вместе с тем, как показывают приведенные выше и многие другие примеры (Грицаенко и др., 1969), без электронномикроскопического контроля степени однородности эти вопросы освещаться не могут. Более того, назрела необходимость ревизии изоморфных рядов с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии в кооперации с микродифракцией и электронным микрозондированием. Одно микрозондирование недостаточно, так как определения с помощью микрозонда без корреляции их с данными электронной микроскопии могут быть истолкованы неправильно (Шадлун и др., 1969).

Следует также указать на конкретные примеры уточнения химической формулы минерала за счет выявления микропримесных минералов (галлуазит в коффините; Белова и др., 1969) и представлений о способе образования минералов, содержащих необычные для них микровключения (галлуазит в настуране; Тананаева, Фролова, 1966).

Помимо изучения естественной неоднородности массивных образцов, электронная микроскопия позволила по-новому подойти к объяснению некоторых свойств минералов, определяющихся их внутренним строением. Наиболее ярким примером этого является объяснение замечательной игры цветов, присущей благородному опалу (Sanders, 1964, 1966). Изучив с помощью реплик протравленные HF поверхности образцов благородного опала с сильной игрой цветов, опала, слабо играюще-



**Фиг. 5. Опал**

*a* — благородный с яркой игрой цветов; *б* — со слабой игрой красноватым цветом; *в* — мутный без игры цветов; реплики со сколов, протравленных HF (Sanders, 1966)

го красноватыми тонами, и мутного опала, автор показал, что в первом случае минерал сложен шаровидными частицами одинаковых размеров, располагающимися в строгом геометрическом порядке с образованием пустот правильной формы и одинаковых размеров (фиг. 5, *a*), во втором случае — форма частиц и их расположение менее совершенны (фиг. 5, *б*) и в третьем — частицы расположены беспорядочно и неоднородны по размерам (фиг. 5, *в*). Показано, что замечательная цветовая гамма обусловлена дифракцией света от правильной трехмерной структуры закономерно расположенных сферических частиц кремнезема размером 1500—4000 Å в диаметре. По мере нарушения правильности укладки шариков игра цветов ухудшается, а при беспорядочном расположении — пропадает совсем.

Любопытно, что весьма сходные закономерно располагающиеся изометрические «шарики» (с намечающейся огранкой), слагающие «двумерные» сетки, были выявлены в одном из образцов выветрелого кварцита в виде выделений по микротрещинке (табл. III, *a*), причем диаметр отдельных «сфер», как и в случае опалов, не превышает 4000 Å.

Структурное травление плавиковой кислотой оказалось очень эффективным при изучении методом реплик стекловатых горных пород липаритового состава (Митрейкина, 1969). Стекла, кажущиеся изотропными при их изучении в световом микроскопе, в электронном микроскопе обнаруживают неоднородность: в массе бугристого и пористого стекла видны сферолиты (табл. III, *б*), количество которых увеличивается по мере движения от верхних частей в глубь потока; выявлены участки микропойкилитовой структуры (табл. III, *в*). Наблюдавшиеся картины позволили сделать вывод о ликвационной природе сферолитов. Так как стек-

ла образуются при сильном переохлаждении изливающегося расплава и фиксируют в особенностях своего строения ту стадию развития, в которой расплав находился в момент резкой смены условий, их электронно-микроскопическое изучение открывает большие возможности при решении вопросов, связанных с эволюцией расплава.

Многочисленные примеры неоднородности внутреннего строения зерен рассмотрены на примере самородного золота (Петровская, Фролова, 1969; Фролова, Петровская, 1969). С помощью прицельных реплик со сколов кварца, содержащего самородное золото, показано, что зерно золота, кажущееся на непротравленной поверхности скола совершенно однородным по своему строению, после травления царской водкой обнаруживает субзернистость. Блоки, слагающие зерно, неоднородны по размеру и разориентированы, что, помимо визуального наблюдения в электронном микроскопе, подтверждено специальными исследованиями (статья Н. В. Петровской и др. в настоящем сборнике).

Особенно отчетливо неоднородность строения исследуемой поверхности выявляется на объемных изображениях, получаемых в растровых микроскопах. В качестве примера приведены снимки поверхности природного алмаза, протравленного кислородом; видны шаровидные выделения искусственно выращенного на этой поверхности алмаза (табл. IV, а, б) (Дерягин и др., 1970). Растровая микроскопия успешно применена для изучения нитевидных кристаллов алмаза (Дерягин и др., 1968). Интересные данные получены при помощи этого прибора для глинистых минералов (Borst, Keller, 1969). Возможность получения химических характеристик от бора до урана одновременно с прямым объемным изображением самой поверхности, которую дают приборы лучших современных моделей, делает растровую электронную микроскопию, совмещенную с микроанализом, одним из перспективнейших методов изучения массивных образцов минералов вообще, и их степени однородности, в частности.

Все большее и большее значение в изучении неоднородности минералов приобретает электронное микрозондирование. Можно с уверенностью полагать, что в ближайшие годы его роль будет неуклонно возрастать, так как уже имеющиеся результаты с очевидностью показывают, что для надежной интерпретации данных, полученных при изучении фазового состава, необходимо сочетание микрозондирования с электронной микроскопией, которая должна использоваться либо одновременно, либо с некоторым опережением для получения предварительной информации о степени однородности исследуемой поверхности. Именно при такой последовательности применения указанных методов получены надежные данные о формах вхождения серебра в галениты (статья М. Г. Добровольской с соавторами в настоящем сборнике).

Такое же комплексное применение методов оказалось весьма продуктивным при изучении ренийносных руд Джекказгана (Сатпаева, 1965; Косяк, 1965; Сатпаева, Косяк, 1966). Установлены не только особенности выделений рениевого минерала — джекказганита и характер его распределения в рудах, но сделаны важные практические выводы о возможных причинах потерь рения в процессе обогащения руд (Сатпаева, 1968). Тот же комплекс методов применен для изучения неоднородности сфалерита (Шадлун и др., 1969) и касситеритов (Боярская, Васичев, 1967; Доломанова и др., 1966). В последнем случае электронное микрозондирование позволило не только установить уже известные для касситерита минералы-примеси, но и обнаружить новые, ранее неизвестные или недоказанные (Доломанова и др., 1966).

Уточнение химического состава минералов с помощью микрозондирования позволяет внести существенные коррективы в диагностику этих минералов. Пример этого — изучение «ненадкевита» (Копченлова и др.,

1970), показавшее полное совпадение контуров распределения урана и свинца, и отсутствие в пределах этой площади кремния, который полностью распределяется вне границ самого минерала. Таким образом, «силикат» оказался не содержащим кремния (зерна изучавшегося «неадекватита» так малы, что при их отборке они не могли быть отделены от примеси, несущей кремнезем).

### Изучение микронеоднородности минералов на атомарном уровне

Если оценить данные электронной микроскопии по неоднородности минералов масштабами наблюдаемых явлений, то их можно подразделить на две группы: 1) единицей неоднородности служит минеральный индивид (фазовая неоднородность) и такие детали его строения, как сдвойникованность, субзернистость, блочность и др. (внутренняя неоднородность); 2) единицей неоднородности являются атомы, молекулы и их группы (вещественная неоднородность), а неоднородность реального строения вещества рассматривается на уровне точечных дефектов и их групп в пределах моноатомных слоев (структурная неоднородность). В первой группе масштабы явлений измеряются микронами (суспензии, реплики, ультратонкие срезы), во второй — ангстремами (весь комплекс методик декорирования).

Методика вакуумного декорирования, позволившая впервые выявить элементарные ступени моноатомной высоты (полпериода элементарной ячейки каменной соли), была предложена более 10 лет назад. Долгое время вся экспериментальная работа по декорированию велась с помощью вакуумного декорирования золотом на расколотых по спайности ионных кристаллах, а среди них — преимущественно на искусственных кристаллах каменной соли. Все многообразие наблюдавшихся картин на той стадии исследований объяснялось микрогеометрией поверхности, которая выявлялась благодаря преимущественной концентрации декорирующих частиц на ее активных местах (элементарных ступенях роста, испарения, скола, скольжения, дислокациях, элементарных ямках и холмиках и др.). В применении к изучению вещественной неоднородности вакуумное декорирование оказалось очень чувствительным способом не только для выявления микровключений (Грицаенко, Самотин, 1966), но и для установления наличия и положения примесных атомов и их групп. Так как атом-примесь с более высокой энергией связи, чем основной элемент ионного кристалла (например, кальций в NaCl), при движении моноатомной ступени (в процессе роста или испарения) играет роль стопора, то в месте расположения атома образуется зигзаг, обращенный своим острием в сторону, противоположную движению. Это дает возможность не только выявлять сам атом-примесь, но и устанавливать по положению зигзага направление движения моноатомной ступени, в которой атом располагается.

Дальнейший прогресс в применении декорирования обусловлен разработкой его новых направлений — химического (Дистлер, Дарюсина, 1962), электрического (Дистлер и др., 1965, 1969) и автодекорирования (Васильев, 1970). Эти методики позволили не только выявлять активные места поверхности, но и судить о природе действующих сил.

Было установлено, что при гетерогенных процессах действие оказывают электрически-активные точечные дефекты и их совокупности, которые главным образом и определяют электрическую неоднородность поверхности кристаллов. Весьма эффективным индикатором электрического рельефа поверхности оказалось хлористое серебро, которое на

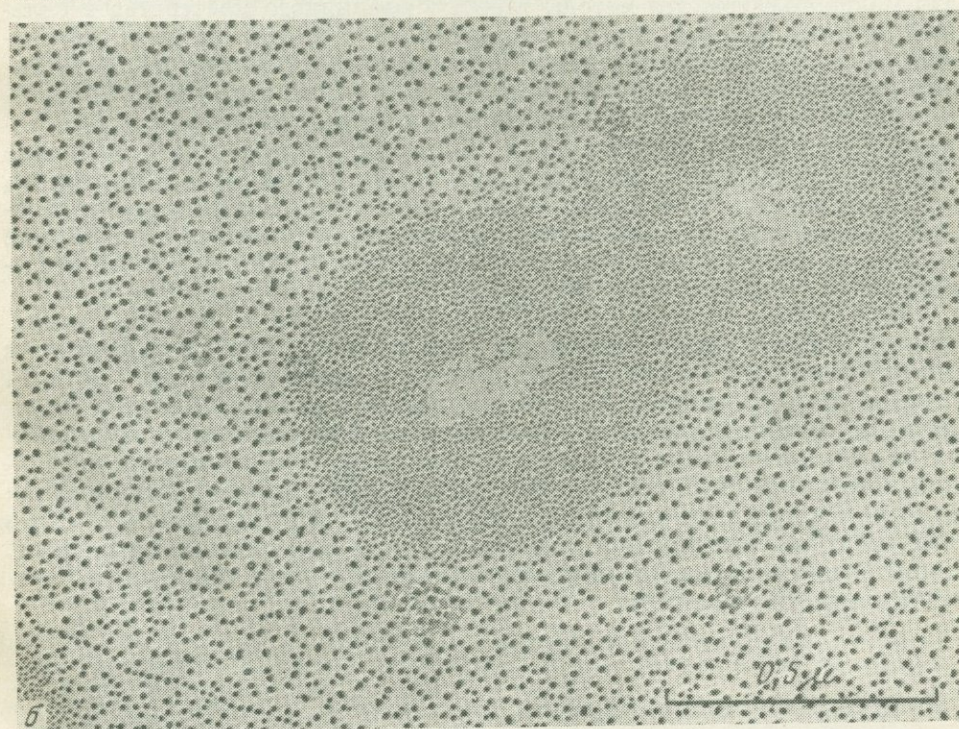
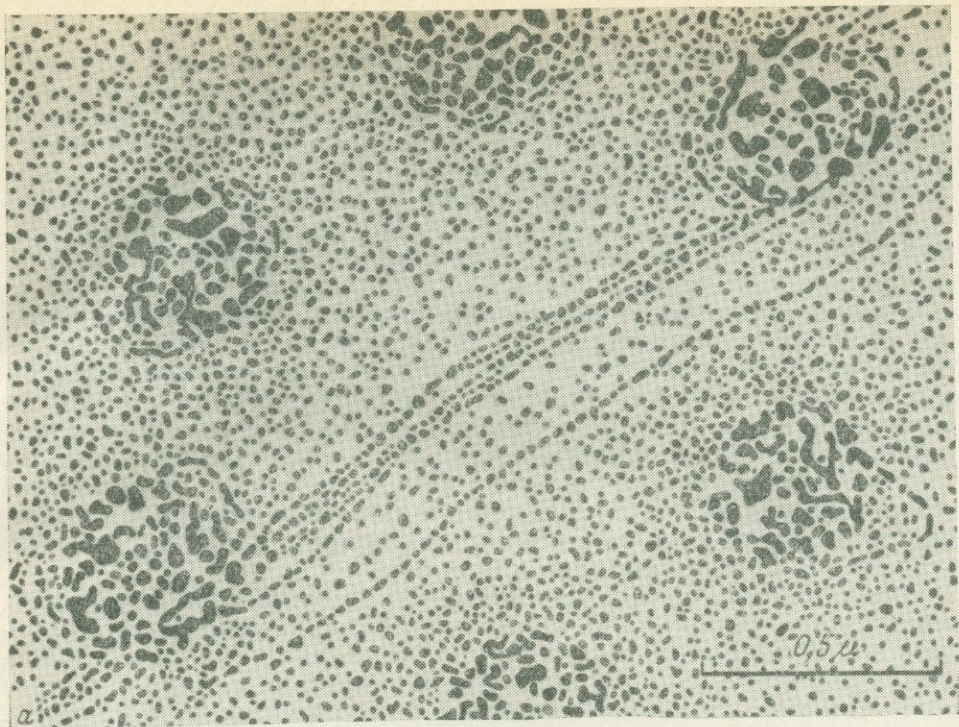
ранних стадиях термической конденсации ориентированно кристаллизуется на отрицательно заряженных участках поверхности и беспорядочно на положительных. Это дает возможность использовать дифракционный контроль при установлении ориентации декорирующих частиц (Дистлер, Власов, 1969; Дистлер, Власов, Саровский, 1969). Заряженными бывают также ступени скола, причем знак и величина заряда могут отличаться от соответственных электрических характеристик гладких участков поверхности. Наибольшее осаждение хлористого серебра происходит на тех участках поверхности, которые обладают наибольшим отрицательным потенциалом. Избирательная кристаллизация на различных участках поверхности кристаллов позволяет выявлять микровключения коллоидных размеров и распределение примесей в кристаллах, а также изучать процессы распада твердых растворов (Дистлер, Лебедева и др., 1969).

В качестве модельного объекта были использованы искусственно выращенные кристаллы  $\text{NaCl}$  с примесью  $\text{PbCl}_2$  (0,1%). С помощью вакуумного декорирования серебром были установлены скопления активных центров (фиг. 6, а), трактуемые как особое дефектное состояние, предшествующее образованию новой фазы (например, коллоидных частиц). Эти картины соответствуют некоторому «предколлоидному» состоянию (Дистлер и др., 1969). В структурах распада твердого раствора на отдекорированных золотом поверхностях выделяются три типа областей, характеризующихся разной плотностью и размерами декорирующих частиц (фиг. 6, б): 1) примесная фаза, на которой зародыши золота практически не осаждаются; 2) оболочки вокруг включений, состоящие из мельчайших кристалликов золота (40—45 Å), в среднем в два раза меньших и с плотностью на порядок выше ( $2 \cdot 10^{11}$  на  $1 \text{ см}^2$ ), чем плотность частиц на остальной площади кристалла; 3) остальная часть кристалла, покрытая разреженно более крупными частицами золота. Декорирование такой поверхности хлористым серебром позволило установить знак электрического заряда оболочки, которая, по-видимому, представляет собой проявление двойного электрического слоя на границе двух фаз.

Электрическое декорирование граней искусственного содалита показало, что на разных гранях образуются качественно различные картины, что подтверждает связь активности кристаллических поверхностей с их кристаллографической ориентировкой (Дистлер, Борисова, 1967).

Влияние кристаллографической ориентировки на характер, размер и плотность распределения декорирующих частиц отчетливо проявляется при автодекорировании кварца (Васильев, 1969). Это можно видеть, например, на картинах автодекорирования дофинейских двойников, у которых один из индивидов бывает покрыт значительно более мелкими декорирующими частицами с существенно более высокой плотностью их распределения, чем второй.

Наличие у кварца активных центров разного типа наглядно иллюстрируется микрофотографией (табл. IV, в), на которой видны декорирующие частицы разной формы, величины и ориентировки. Отсутствие микродифракционного изучения частиц каждого типа не позволяет судить об их ориентировке относительно кристалла, поверхность которого они декорируют, но неоднородность строения самой поверхности сомнений не вызывает. Установление связи между формой, размерами, ориентировкой декорирующих частиц и определенным типом примесных центров может послужить основой для разработки методик количественной оценки типов примесей, не выявляемых другими методами.



Фиг. 6. Отдекорированные поверхности  $\text{NaCl}+0,1\% \text{PbCl}_2$

*a* — скопление крупных частиц серебра в местах повышенной концентрации  $\text{PbCl}_2$ ; *б* — проявление двойного электрического слоя: оболочки из мелких частиц золота на границе раздела двух фаз (Дистлер и др., 1969)

## Заклучение

Современная электронная микроскопия обладает большим арсеналом средств (приборы, методы исследования и техника препарирования), позволяющих выявлять вещественную и структурную неоднородности, диагностировать выявленные фазы, а в совокупности с другими методами — устанавливать природу неоднородности.

Главнейшие исследования проводятся с помощью микроскопов просвечивающего типа, однако в последнее время неоспоримое значение приобретает растровая электронная микроскопия в соединении с электронным микронзондированием.

Усовершенствование аппаратуры повлекло за собой быстрое развитие методов исследования и техники препарирования, без чего нельзя было бы использовать потенциальные возможности, заложенные в современных приборах. Все это вместе взятое позволило перевести изучение неоднородности минералов с качественного уровня, когда электронные микрофотографии в значительной мере выполняли иллюстративную функцию и их расшифровка велась преимущественно на основании сопоставления с данными традиционных методов, на диагностический, когда выявленные фазы получают морфологическую, структурную и химическую характеристики в самом электронном микроскопе.

Особо хочется отметить значение метода декорирования (вакуумного, химического, электрического, автодекорирования), позволяющего выявлять вещественную неоднородность на уровне «предколлоидного состояния», а структурную — на уровне точечных дефектов, примесных центров и элементарных слоев кристаллической решетки. Относительно простые для макрообъектов, эти методы требуют ювелирного мастерства и большой затраты времени для микрокристаллов тонкодисперсных минералов. Но визуализация тончайших особенностей строения таких минералов на молекулярном уровне, позволяющая непосредственно видеть то, что ранее могло быть выведено только косвенно расчетным путем, оправдывает затраты времени и сил. Учитывая, что дефектное состояние кристаллического тела является функцией условий его образования, «записывающего» свою информацию в структурно-чувствительных свойствах минералов, визуализация их структурных особенностей призвана сыграть в минералогии такую же роль, какую играют подобные исследования в молекулярной биологии.

Дальнейшее развитие электронной микроскопии в изучении микро-неоднородности минералов должно идти в направлениях усиления роли диагностических методов, в первую очередь микродифракции, которая должна стать органической составной частью каждого глубокого исследования, совершенствования и применения к более широкому кругу объектов методов изучения реального строения вещества с помощью дифракционного контраста и комплекса методик декорирования, использования одновременного электронномикроскопического, микродифракционного и микрорентгеноспектрального анализа в самом электронном микроскопе, применения сканирующей электронной микроскопии в сочетании с рентгенохимическим анализом.

## ЛИТЕРАТУРА

- Белова Л. Н., Тананаева Г. А., Фролова К. Е. К вопросу о коффините. — Атомная энергия, 1969, т. 27, вып. 1.
- Беляева И. Д. Электронномикроскопическое исследование метамиктных минералов. Изд-во «Наука», 1971.
- Беляева И. Д., Тучкова Г. А. Изучение структурных особенностей изломов метамиктных минералов в электронном микроскопе. В сб. «Минеральные микровключения». Изд-во «Наука», 1965.
- Бережкова Г. В., Рожанский В. Н. Полисинтетические двойники в нитевидных кристаллах корунда. — Физика твердого тела, 1964, т. 6, вып. 9.
- Боярская Р. В. Электронномикроскопический контроль неоднородности минералов (на примере титаномагнетитов, касситеритов, сфалеритов). Автореферат кандидатской диссертации, ИГЕМ АН СССР, 1966.
- Боярская Р. В., Васичев Б. И. Изучение химического состава микровключений в минералах с помощью электронного микроскопа-микроанализатора. — Геол. рудн. местор., 1967, № 3.
- Боярская Р. В., Горшков А. И. Электронномикроскопическое и микродифракционное изучение оптически однородного титаномагнетита с помощью ультратонких срезов. — Докл. АН СССР, 1966, т. 168, № 1.
- Васильев В. И. Методы электронномикроскопического изучения кварца (фрактография, глубокое травление, автодекорирование). Автореферат кандидатской диссертации, ИГЕМ АН СССР, 1970.
- Васильев В. И. Автодекорирование кварца. VII Всес. конф. по электронной микроскопии, тезисы доклада. Киев, 1969.
- Витовская И. В., Берхин С. И. К вопросу о природе керолита. — Кора выветривания, 1968, т. 10.
- Гайдукова В. С., Чернышева Л. В. Новые данные о структурах распада в магнетитах Ковдорского месторождения. — Докл. АН СССР, 1970, т. 195, № 3.
- Гинзбург И. В., Горшков А. И. О графите кианитовых сланцев Кейв (Кольский п-ов). — Труды Мин. музея АН СССР, 1960, т. 12.
- Горшков А. И. Применение угольного напыления в исследовании минералов методом микродифракции. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 1964, ч. 93.
- Горшков А. И. Применение метода микродифракции к изучению кристаллитов галлуазита. — Кристаллография, 1966, вып. 4, т. 11.
- Горшков А. И. Применение микродифракции электронов для получения базальных рефлексов пластинчатых слоистых силикатов. — Изв. АН СССР, серия геол., 1970, № 3.
- Грицаенко Г. С., Боярская Р. В. Применение реплик с извлечением к изучению микро-неоднородности рудных минералов. — Геол. рудн. местор., 1965, № 6.
- Грицаенко Г. С., Звягин Б. Б., Боярская Р. В., Горшков А. И., Самогоин Н. Д., Фролова К. Е. Методы электронной микроскопии минералов. Изд-во «Наука», 1969.
- Грицаенко Г. С., Самогоин Н. Д. Изучение микрофотографии поверхностей сколов методом декорирования. В сб. «Физ. методы исслед. минералов осад. пород». Изд-во «Наука», 1966.
- Дерягин Б. В., Федосеев Д. В., Лукьянович В. М., Спицын Б. В., Рябов В. А., Лаврентьев А. В. О нитевидных кристаллах алмазов. — Докл. АН СССР, т. 181, № 5, 1968.
- Дерягин Б. В., Лютцау В. Г., Федосеев Д. В., Рябов В. А. Автоэпитаксиальный синтез кристаллов алмаза. — Докл. АН СССР, 1970, т. 190, № 1.
- Дистлер Г. И., Борисова Н. М. Электронномикроскопическое исследование активных центров поверхностей твердых тел. — Кинетика и катализ, 1967, т. 8.
- Дистлер Г. И., Власов В. П. Избирательная кристаллизация на элементах кристаллической структуры поверхности кристаллов LiF. — Физика твердого тела, 1969, т. 11, № 8.
- Дистлер Г. И., Власов В. П., Саровский Э. Г. Выявление электрического микрорельефа поверхности щелочногалоидных кристаллов. VII Всес. конф. по электр. микроск. (тезисы доклада). Киев, 1969.
- Дистлер Г. И., Дарюсина С. А. Новый метод декорирования кристаллической поверхности. — Кристаллография, 1962, т. 7, вып. 2.
- Дистлер Г. И., Герасимов Ю. М., Борисова Н. М. Прямой метод исследования электрического микрорельефа кристаллических поверхностей. — Докл. АН СССР, 1965, т. 165, № 2.
- Дистлер Г. И., Лебедева В. Н., Москвин В. В., Кортукова Е. И. Электрическая структура щелочно-галоидных кристаллов при распаде их твердых растворов. — Физика твердого тела, 1969, т. 11, вып. 8.

- Доломанова Е. И., Лидер В. В., Рожанский В. Н. Состав микроминералов, включенных в касситерите, по данным точечного рентгено-спектрального анализа. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 1966, т. 95.
- Дорфман М. Д., Бутова Т. А. Гипергенный барит в Хибинском щелочном массиве. — Труды мин. музея АН СССР, 1963, т. 14.
- Дриц В. А., Дмитрик А. Л. Электронномикроскопическое изучение дислокаций в политипных модификациях молибденита. VII Всес. конф. по электр. микр. Тезисы доклада. Киев, 1969.
- Звягин Б. Б., Берхин С. И., Горшков А. И. Структурные особенности галлуазита по данным дифракции рентгеновских лучей и электронов. В сб. «Рентгенография минерального сырья». 1966, вып. 5.
- Ильмев Е. С., Кузин В. Н., Никольский А. Л. Опыт изучения метамиктных минералов под электронным микроскопом. — Изв. высш. учебн. зав. Геология и разведка, 1964, № 11.
- Копченкова Е. В., Авдонин А. С., Сидоренко Г. А., Быков В. П. К изучению тонкодисперсных урано-титановых минералов из альбитов. — Изв. АН СССР, серия геол., 1970, № 1.
- Косяк Е. А. Рентгеноспектральный микроанализ ренийевого минерала из руд Джекказгана. — Вестн. АН Каз. ССР, 1965, № 8.
- Малеев М. Н. Свойства и генезис природных нитевидных кристаллов и их агрегатов. Изд-во «Наука», 1971.
- Митрейкина О. Б. Об электронномикроскопическом изучении липаритов. — Докл. АН СССР, серия геол., 1969, т. 185, № 4.
- Мясников В. С., Боярская Р. В. Некоторые особенности титаномagnetитов и их электронномикроскопическое исследование. — Геол. рудн. местор., 1965, № 5.
- Петровская Н. В., Фролова К. Е. Опыт сравнительного исследования морфологии тонкодисперсного золота и микрорельефа поверхности золотых выделений (по данным электронной микроскопии). В сб. «Типоморфизм минералов». Изд-во «Наука», 1969.
- Петровская Н. В., Фролова К. Е., Пляшкевич Л. Н. Тонкая мозаичная структура самородного золота (по электронномикроскопическим данным). — Докл. АН СССР, серия геол., 1970, т. 191, вып. 2.
- Рекишинская Л. Г. Атлас электронных микрофотографий глинистых минералов и их природных ассоциаций в осадочных породах. Изд-во «Недра», 1966.
- Рожанский В. Н., Бережкова Г. В. Электронномикроскопическое исследование реальной структуры нитевидных кристаллов корунда. Phys. status solidi, 1964, N 6.
- Сатпаева М. К. Электронномикроскопическое изучение ренийевого минерала Джекказганского месторождения. — Вестн. АН Каз. ССР, 1965, т. 8.
- Сатпаева М. К. Возможные причины потерь рения в процессе обогащения Джекказганских руд. — Вестн. АН Каз. ССР, 1968, № 7.
- Сатпаева М. К., Косяк Е. А. Исследование высокодисперсных рудных минералов с помощью электронного микроскопа и микронзонда. В сб. «Физич. методы исслед. минералов осадочн. пород». Изд-во «Наука», 1966.
- Тананаева Г. А., Фролова К. Е. Об ассоциации настурана с галлуазитом. — Докл. АН СССР, 1966, т. 166, № 4.
- Утевский Л. М. Отпускная хрупкость стали. Металлургиздат, 1961.
- Ферман А. Е. Задачи минералогии в нашей стране. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 1945, ч. 74, вып. 1.
- Франк-Каменецкий В. А. Природа структурных примесей в минералах. Изд-во ЛГУ, 1964.
- Фролова К. Е. Изучение рудных минералов методом прицельных реплик. — Геол. рудн. местор., 1965, № 3.
- Фролова К. Е. Методика получения прицельных реплик с естественных сколов. — Геология рудн. местор., 1970, № 5.
- Фролова К. Е., Петровская Н. В. Некоторые особенности морфологии самородного золота по данным электронной микроскопии. В сб. «Электронная микроскопия твердых тел и биологических объектов». Изд-во «Наука», 1969.
- Хири П., Хови А., Николсон Р., Пэйли Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. Изд-во «Мир», 1968.
- Чухров Ф. В., Звягин Б. Б., Горшков А. И., Ермилова Л. П., Рудницкая Е. С. О хризоколах. — Изв. АН СССР, серия геол., 1968<sub>1</sub>, № 6.
- Чухров Ф. В., Звягин Б. Б., Горшков А. И., Ермилова Л. П., Рудницкая Е. С. О природе медмонтитов. — Изв. АН СССР, серия геол. 1968<sub>2</sub>, № 7.
- Чухров Ф. В., Звягин Б. Б., Горшков А. И., Ермилова Л. П. О медных галлуазитах. — Изв. АН СССР, 1969, № 5.

- Шадлун Т. Н., Боярская Р. В., Лидер В. В., Горохова Л. М. О некоторых характерных чертах сфалеритов по данным электронной микроскопии и локального рентгено-спектрального анализа. В сб. «Типоморфизм минералов». Изд-во «Наука», 1969.
- Borst R. L., Keller W. D. Scanning electron micrographs of API reference Clay minerals and other selected samples. — Proc. Int. Clay. Conf. Tokyo, Japan, 1969, v. 1.
- Gritsaenko G. S., Boyarskaya R. V., Gorshkov A. I. The study of microinclusions in ore minerals by means of extraction replicas in combinations with selected area diffraction. — Sixth Internat. Congr. Electron. Microscopy, Kyoto, Japan 1966, v. 1.
- Sanders J. V. Colour of precious opal. — Nature, 1964, v. 204, N 4964.
- Sanders J. V. Structure of precious opals. — Sixth Internat. Congr. Electron. Microscopy, Kyoto, Japan, 1966, v. 1.
- Vassichev B., Boyarskaya R., Gritsaenko G. Simultaneous application of electron probe microanalysis and electron microscopy for the study of mineral inhomogeneity. — Sixth Internat. Congr. Electron Microscopy, Kyoto 1966, v. 1.

# НЕОДНОРОДНОСТЬ САМОРОДНОГО ЗОЛОТА

Н. В. Петровская, В. Г. Лютцау, К. Е. Фролова,  
И. П. Лапутина, Г. В. Васильева

Непостоянство состава и структуры выделений самородного золота неоднократно отмечалось исследователями (Жемчужный, 1922; Вернадский, 1927; Ramdohr, 1932; Tolman, Ambrose, 1934; Ложечкин, 1939; Петровская, Фасталович, 1952; Велчев, 1961 и др.). Было установлено, что золото неодинаково не только в месторождениях разного генезиса, но и в разобщенных участках одного месторождения. В ряде случаев оказывались не идентичными по составу части одного и того же кристаллического зерна золота.

Опубликованные данные относятся к сравнительно крупным элементам неоднородности самородного золота, выявляемым в основном минераграфическим методом. Авторы настоящей статьи кроме такого метода применили метод электронной микроскопии, микрорентгенографию, лазерный локальный спектральный анализ и рентгеноспектральный микроанализ. Это позволило обнаружить и изучить ультратонкую неоднородность состава и строения зерен золота, а также получить новые данные о неоднородности самородного золота, отлагавшегося в разных условиях и претерпевшего неодинаковые эпигенетические изменения. Основное внимание уделено характеристике неоднородности, возникшей в эндогенных условиях.

Кроме личных сборов одного из авторов, исследовались образцы, полученные от предприятий и отдельных лиц; авторы весьма благодарны им за помощь.

## Объекты и методы исследований

Объектами изучения служили золотины (мелкие выделения самородного золота), отобранные из золоторудных месторождений разных генетических типов и формаций (табл. 1).

Неоднородность состава золотинов выявлялась методом локального спектрального анализа (локальность 8—30 мк) на лазерном микроанализаторе LMA-1 фирмы Цейсс. Эталоном при определении концентрации элементов-примесей служило проанализированное химически природное золото. Наличие микроскопа в комплексе аппаратуры для лазерного спектрального анализа позволяло заранее выбирать и точно фиксировать положение анализируемых участков в контурах золотины. Как правило, каждая золотины анализировалась в нескольких точках (от 2 до 6). Наряду с полированными шлифами использовались ровные участки распилов, реже — сколов золотосодержащих минеральных агрегатов.

Тонкая неоднородность состава золотинов исследовалась на электронном зонде MS-46DLC (Камека). Этот метод лишь начинает применяться при изучении самородного золота (Stumpfl, Clark, 1965; Петровская, 1969; Сахарова, 1969). Локальность зонда — порядка 1 мк. Определения проводились по аналитическим линиям  $AuL\alpha_1$  (LiF),  $AgL\alpha_1$  (PET). Скорость перемещения образца под зондом — 7,8 мк/мин при скорости движения диаграммной ленты 50 мм/мин. Некоторые измерения проведены при шаговом сканировании с прерывистым движением об-

Т а б л и ц а 1. Общая характеристика исследованных образцов

Месторождение	Форма выделений золота	Минералы-спутники золота	Примеси по данным химических анализов, %				Примеси по данным спектральных анализов
			Ag	Cu	Fe	Te	
Убогосульфидные золото-кварцевые руды формации малых глубин							
Балейская группа (Забайкалье)	Вкрапления (0,01—0,001 мм) золота ранней генерации в тонкозернистом кварце	Адуляр, каолинит, пираргирит	22,14	0,02	0,10	Следы	Следы As, Bi, Pb
	Плоские дендриты и пластинки (0,01—3 мм) золота поздней генерации в коллоидных агрегатах мелкозернистого кварца	Пираргирит, тетраэдрит	21,67	0,03	0,15	Нет—0,7	Следы Hg, Sb, Pb
Агатовское (Охотско-Чаунский вулканический пояс)	Неправильные и плоские дендритовидные выделения золота в мелкозернистом кварце	Гессит, петцит	45,87	0,001	0,01	—	Pb (0,001%) следы Sb, Hg, Zn
Умеренносульфидные руды формации средних глубин							
Лебединое (Якутия)	Плоские выделения золота по трещинам спайности в анкерите	Пирит, галенит, халькопирит, висмутин, блеклые руды	9,92 6,25	Следы 0,13	0,3 0,03	Следы »	Следы Pb, Bi, Mn, As
Малосульфидные руды формации относительно больших глубин							
Советское (Енисейский край)	Прожилковидные вкрапления золота в трещиноватом крупнозернистом кварце и в сланцах	Пирит, галенит, сфалерит, халькопирит	8,04 5,56	0,06 0,01	0,08 0,07	Следы —	Pb (0,001%) Следы Bi, Ni, Mn, Se
Ответное (там же)	Неправильные и плоские частицы золота из окисленных сульфидно-кварцевых руд	Продукты окисления сульфидов	7,83	0,04	0,08	Нет	Следы Pb, Zn, Bi

разца со скоростью 7,8 мк/мин и остановками на 10 сек. Для отдельных образцов получены концентрационные кривые и высчитано содержание примесей серебра в разных участках золотин.

Структура выделений золота изучалась обычными минераграфическими методами. Травление полированных шлифов царской водкой и раствором  $\text{HCl} + \text{CrO}_3$  позволяло различать неодинаковые по строению участки размерами в десятые и сотые доли миллиметра. Предварительно многократным травлением и легкой полировкой удалялся «наполированный» слой золота.

Тонкая неоднородность строения кристаллов и кристаллических зерен золота выявлялась электронномикроскопическими методами. Опубликованные данные по электронной микроскопии самородного золота относятся, в основном, к исследованию его тонкодисперсных частиц (Иванов, 1951; Петровская, Фролова, 1969). Отсутствие опыта по изучению неоднородности относительно крупных золотин заставило авторов провести

(под руководством Г. С. Грицаенко) методическую работу, позволившую уточнить возможности и оптимальные условия применения для указанной цели электронномикроскопического метода. Полированные шлифы даже после растворения деформированного верхнего слоя не давали достаточно отчетливых картин субструктуры золота. Основные результаты были получены при изучении двухступенчатых целлюлозно-угольных реплик с предварительно протравленных свежих сколов золотосодержащих минеральных агрегатов.

Одним из авторов была разработана методика прицельных реплик с естественных сколов, представляющая модификацию аналогичной методики, предложенной ранее для электронномикроскопического изучения минералов в шлифах (Фролова, 1965). Наиболее простым путем получения прицельных реплик являлась «привязка» к определенному участку границы выделения золота или соседних зерен других минералов, имеющих характерные очертания. С такого участка снимались двухступенчатые целлюлозно-угольные реплики до травления и после травления (табл. I, а, б). В отдельных случаях исследуемые участки помечались при помощи алмазного штифта. В процессе работы стала очевидной важность тщательной подготовки препаратов, а также необходимость определения оптимальных концентраций реагента и режима травления в зависимости от состава и строения золотин. Травление золота осуществлялось царской водкой в течение 5—25 мин. Неодинаковая глубина протравливания ультрамелких участков в совокупности с другими признаками (четкость границ, формы) указывала на неоднородность состава золота; поэтому особое значение приобретало уверенное распознавание положительных и отрицательных форм рельефа двухступенчатых целлюлозно-угольных реплик, которое, как известно, представляет не всегда легкую задачу. Нами использовалось нанесение на реплику микрочастиц глинистых минералов с последующим анализом расположения «теней» (Грицаенко и др., 1969). Реплики изучались под электронным микроскопом с разрешающей способностью 50 Å.

Элементы неоднородности самородного золота, выявленные при микрорафических и электронномикроскопических исследованиях, изучались затем методами дифракционной микрорентгенографии. Работы проводились одним из авторов в лаборатории физических методов Института машиноведения Министерства станкостроительной и инструментальной промышленности СССР. Использовалась камера «Микролауэ» фирмы Ригаку-Денки (Япония), коллиматор которой позволяет получать пучок рентгеновских лучей до 10 мк в диаметре. Специальное оптическое устройство камеры прицельно направляет этот пучок на исследуемый микроучасток образца. Применение острофокусной рентгеновской трубки (БСВ-5) обуславливает высокое разрешение при анализе элементов тонкой неоднородности кристалла.

Мозаичность зерен самородного золота выявлялась по форме и строению фрагментированных интерференционных пятен микролауэграмм, представляющих «топографическую картину строения кристалла» (Ровинский и др., 1967). Размеры и расположение относительно крупных блоков ( $>0,5$  мк) определялись непосредственным измерением фрагментов увеличенного пятна лауэграммы. Увеличение достигалось удалением образца от источника излучения и уменьшением расстояния между образцом и пленкой. Углы дезориентировки блоков оценивались на основании признаков, свидетельствующих о расхождении или схождении (перекрывании) пучков лучей, отраженных от плоскостей кристаллической решетки соседних блоков. К таким признакам, как известно, относится наличие «пограничных» полос, которые разделяют смежные фрагменты интерференционного пятна и имеют более светлую окраску при расхождении отраженных пучков и темную — при их перекрывании; ширина

полос находится в прямой зависимости от угла дезориентировки смежных блоков, а также от расстояния между образцом и пленкой. По формуле, связывающей значения указанных величин, производились вычисления искоемых углов<sup>1</sup>.

При тонкой мозаичности кристаллов детали строения интерференционных пятен на рентгенограммах были трудно различимы. В этих случаях размеры блоков приблизительно определялись по размытости пятен и вытянутости их в тангенциальном направлении. Вытянутость пятен в радиальном направлении давала представление о величинах остаточных напряжений в решетке кристаллических зерен. Для определения степени дезориентировки мелких блоков (как и при изучении крупных блоков) строились фотометрические кривые. Результаты исследований интерпретировались с учетом данных, полученных при общих геолого-минералогических наблюдениях на месторождениях.

### **Зональное строение и участковая неоднородность выделений самородного золота**

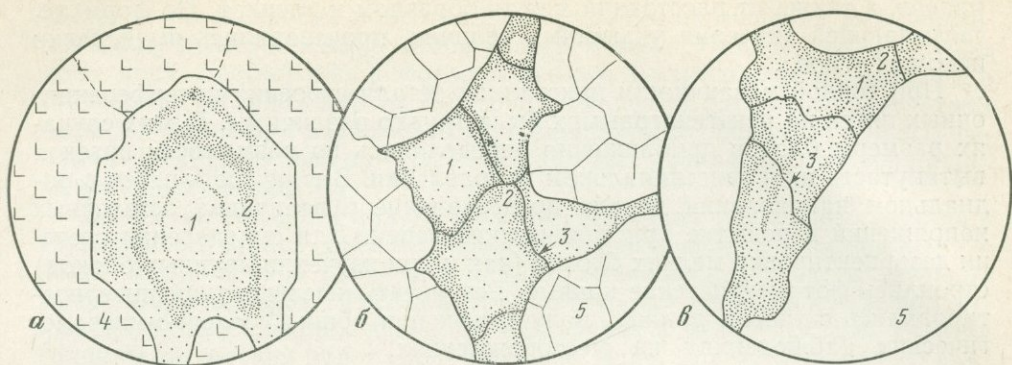
Признаки зонального строения кристаллов и зернистых выделений самородного золота были обнаружены сравнительно давно, в основном в образцах из так называемых эпитермальных месторождений и из россыпей около таких месторождений (Mc Connell, 1907; Fischer, 1935; Петровская, Фасталович, 1952; Берман, Новиков, 1969, и др.). Зоны и неправильные участки, различающиеся по концентрации серебра, наблюдались в золотинках из месторождений Забайкалья, Приамурья, Закавказья, Центральной Чукотки, Станового хребта и других районов СССР. Очевидно, что зональное строение является распространенной особенностью выделений золота.

Конкретные черты рассматриваемой неоднородности изучены далеко не достаточно. Приводимые в литературе весьма ограниченные данные относятся, в основном, к зональности отдельных кристаллов золота. Вместе с тем есть основания считать, что неоднородность состава золотин имеет разный характер и неодинаковую природу. С достаточной уверенностью могут быть выделены следующие ее разновидности: неравномерная концентрация примесей серебра и других элементов по зонам роста кристаллов и дендритов (условно ее можно назвать зональностью первого рода); различия состава центральных и краевых частей каждого неправильного зерна без подчинения зон кристаллографическим направлениям (зональность второго рода); наличие зон, окаймляющих все зернистое выделение золота и повторяющих внешние границы золотины (зональность третьего рода); участковая («пятнистая») неоднородность кристаллических зерен и их агрегатов.

Зональность первого рода наиболее отчетливо проявляется в низкопробном золоте из месторождений формации малых глубин (Radohr, 1960; Петровская, 1969<sup>1</sup>); реже ее признаки обнаруживаются в золоте месторождений средних глубин.

Зонально построены как изометричные кристаллы (фиг. 1, а), так и плоские дендриты золота. Направления зон обычно подчинены граням октаэдра, реже куба и ромбического додекаэдра. Количество зон, их ширина и четкость границ, отражающие контрастность распределения примесей, неодинаковы для золота из разных месторождений, а иногда и из разобщенных участков одного и того же месторождения; чаще наблюдаются две-три расплывчатые зоны.

<sup>1</sup> Полное описание метода изучения мозаичных структур кристаллов с помощью микролауэграмм содержится в упомянутой работе Б. М. Ровинского, Е. П. Костюкова, В. Г. Лютцау (1967).



Фиг. 1. Зональные структуры выделений самородного золота (1), обусловленные наличием высокосеребристых зон (2)

*a* — вдоль кристаллографических направлений в кристалле золота (Лебединое месторождение; увел. 70); *b* — по границам зерен (3) в зернистом агрегате золота (Балейское месторождение; увел. 90); *v* — вдоль внешних контуров неправильной частицы золота, независимо от границ отдельных зерен (3). Вмещающие минералы — галенит (4) и кварц (5). Зарисовки протравленных полированных шлифов

В дендритах золота из Балейского рудного поля в Забайкалье содержание серебра, по данным лазерного спектрального анализа (табл. 2), колеблется от 24,9 до 19,65% (среднее по данным химического анализа составляет 21,67%). Некоторые дендриты обогащены серебром в периферических частях, здесь золото быстрее травится, а микротвердость его на 10—15 единиц выше, чем у золота осевых частей дендритов. По-видимому, по мере кристаллизации самородного золота, серебро накапливалось в растворах и позже обогащало самородное золото, отлагавшееся в межзерновых полостях и между ветвями дендритов; такое поведение примесей в процессе дендритной кристаллизации достаточно типично (Buckley, 1951; Саратовкин, 1957). С помощью лазерного микроанализа нередко выявляются обратные соотношения — количество серебра в веточках дендрита на 5—10% меньше, чем в его ствольных частях. Очевидно, условия роста дендритов золота были не постоянными.

Для низкопробного золота из месторождений восточных районов СССР, Закавказья и некоторых других областей характерно неоднократное чередование зон, обогащенных и обедненных серебром. Ширина зон меняется от 0,5 мм до 5—10 мк. Количество зон в забайкальских и закавказских дендритах золота редко превышает 2—3, в новогвинейском золоте оно достигает 6—8, а в отдельных кристаллах чукотского золота — 20—25 (Берман, Новиков, 1969). Намечается тенденция к возрастанию количества зон с понижением пробы золота. Различия содержаний серебра в зонах роста кристаллов достигает 6%.

В кристаллах высокопробного золота из месторождений формаций относительно больших глубин признаки зональности не обнаружены, однако нет оснований считать, что такие кристаллы формировались как полностью однородные индивиды. Д. П. Григорьев (1961) полагает, что «зональность должна получаться при росте каждого индивида любого минерального вида и в любом типе месторождений», но она может исчезать при эпигенетических процессах. С этим согласуется сохранение в некоторых незональных кристаллах и зернах золота «обрывков» тонких зон (золото из некоторых районов Забайкалья). Возможно, что в высокопробном золоте различия состава зон настолько малы, что они не обнаруживаются современными методами анализа.

Переходя к рассмотрению зональности второго рода, следует отметить, что она обнаруживается лишь при очень тщательных исследова-

Т а б л и ц а 2. Содержание примесей в различных частях золотин по данным лазерного спектрального анализа

Характер образца и место взятия	Содержание, вес. %				Другие элементы
	Ag	Cu	Pb	Fe	
Дендриты (Балей) стволовые части	22,21	0,033	—	Следы	Следы Si, Al, Mg, Sb
	24,85	0,035	—	»	То же
	21,42	0,021	—	»	» »
боковые ветви	23,00	0,039	—	»	Следы Si, Mg, Sb
	20,42	0,023	—	»	То же
	19,65	0,029	—	»	» »
Пластинчатое выделение (Агатовское) центральные части	39,60	—	—	—	Следы Si, Mg
	43,30	—	—	—	То же
	56,00	—	—	—	» »
периферические части	39,20	—	—	—	Следы Si
	40,00	—	—	—	То же
	52,00	—	—	—	Следы Si, Mg, Ca
Окатанные золотины (Лен- ский район) вдали от газовых включе- ний	4,56	0,087	0,057	0,25	Следы Mg, Ca, Ti, Si
	13,80	0,066	0,027	0,023	То же
	17,38	0,079	0,060	0,36	Интенсивность линий Mg, Ca, Ti, Si в 1,5—3 ра- за выше
на границе с газовыми включениями	4,36	0,263	0,030	0,69	То же
	8,25	0,75	0,040	Следы	Следы Mg, Ca, Ti, Si
	13,80	0,52	0,027	Увеличение интенсивно- сти линий	Резкое увеличение ин- тенсивности линий Mg, Ca, Ti, Si

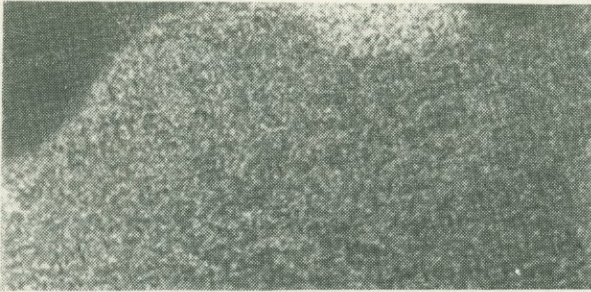
дованиях. В наиболее простых случаях выявляются узкие (0,1 мм и менее) зоны повышенной концентрации серебра, расположенные на периферии каждого зерна золота и повторяющие его неправильные очертания; границы зон обычно расплывчатые (фиг. 1, б). Изредка выявляются четко очерченные прожилковидные выделения высокосеребристого золота между зернами более чистого золота. Подобное строение имеют золотины из месторождений Нижнего Приамурья (Новиков, 1968), Новой Гвинеи (Fisher, 1935) и некоторых месторождения Северо-Востока СССР. Значительно чаще в золотинах из месторождений разного типа отмечаются межзерновые прожилки высокопробного золота. Они характерны для золотин и самородков из окисленных руд и россыпей и в большинстве своем образовались при гипергенезе (Петровская, Фасталович, 1952).

Зональность третьего рода выражается в обеднении или обогащении серебром периферических частей полизернистых золотин и самородков золота. На повышенную серебристость периферических частей отдельных самородков одним из первых обратил внимание С. Ф. Жемчужный (1922). Позднее признаки такой зональности стали выявляться при минераграфических исследованиях. Так, в краевых частях некоторых малоокатанных полизернистых золотин из россыпей Новой Гвинеи М. С. Фишер (Fisher, 1935) обнаружил тонкие (0,02—0,05 мм), обогащенные серебром зоны, переходящие из зерна в зерно, не подчиняясь кристаллографическим направлениям, но повторяя общие очертания зернистого

Фиг. 2. Прерывистые зоны и локальные обособления высокосеребристого золота в золотине из Агатовского месторождения (вмещающий минерал — кварц). Зарисовка шлифа, протравленного разбавленной царской водкой



Фиг. 3. Обогащенный серебром участок (светлое) на периферии золотины из Агатовского месторождения. Растровое изображение в рентгеновском излучении серебра, увел. 400



агрегата золота (фиг. 1, в). Аналогичные особенности строения мы наблюдали в некоторых образцах забайкальского золота (Петровская, Фасталович, 1952). П. Я. Ярош (1955) описал тонкие пленки самородного серебра на золотилах из колчеданных руд Урала. Обогащение серебром периферических частей золотин, вплоть до образования зон электрума, отмечено В. Велчевым (1961) для золота некоторых болгарских месторождений. М. С. Сахарова (1969) при изучении с помощью электронного микрозонда золотин Дарасунского месторождения (Забайкалье) также обнаружила повышение содержаний серебра в их краевых частях (до 2—10% на интервале 3—15 мк). Аналогичное исследование было проведено нами для золотин из Агатовского месторождения. Периферическая их зона оказалась обогащенной серебром; содержание серебра, по расчетам, составляет здесь 46,5%, тогда как в центре золотин 40—43,3%.

Очевидно, что рассматриваемая неоднородность самородного золота, признаки которой известны почти пять десятилетий, распространена довольно широко.

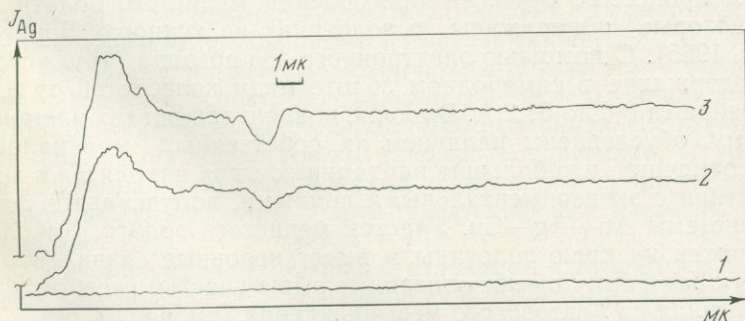
Материалы наших наблюдений показывают, что периферические высокосеребристые зоны в золотилах далеко не всегда являются сплошными. Нередко обнаруживаются лишь их отдельные фрагменты, сочетающиеся с аналогичными по составу пятнообразными обособлениями серебристого золота. Подобные обособления были выявлены минераграфическими методами в низкопробном золоте из Агатовского месторождения (Охотско-Чаунский пояс). Они располагаются на концах плоских золотин, у изгибов или в центральных частях кристаллических зерен золота (фиг. 2). Каждое из обособлений состоит из мельчайших (20—50 мк) изометричных частиц, среди которых расположены соизмеримые участки высокопробного золота. Приводимые ниже данные электронной микроскопии позволяют относить отмеченные тонкие структуры золота к мозаичным. Рассматриваемые обособления были исследованы с помощью

электронного микронзонда. Одно из них, размером около 30 мк, вытянуто вдоль края золотины; сечение участка близко к эллипсовидному (фиг. 3). Содержание серебра по расчетам на 14% выше, чем фоновое содержание. Концентрационные кривые приведены на фиг. 4. Лазерный спектральный анализ четырех золотин (всего 13 точек) из того же месторождения показал, что содержание серебра в одной золотине колеблется от 39,2 до 56,0% (табл. 2). Краевые части оказываются то обедненными, то обогащенными примесями.

Особенности периферических зон, их независимость от кристаллографических направлений в отдельных зернах трудно объяснить условиями кристаллизации золота. Более вероятно предположение о связи зональности третьего рода с эпигенетической диффузией серебра в самородном золоте. Такое предположение высказывалось рядом исследователей в отношении золота, состав которого менялся под влиянием термических воздействий при послерудном метаморфизме золотоносных минеральных агрегатов. Так, Т. Форстер, при изучении метаморфизованных руд Восточного Трансвааля, заметил, что периферическая зона золотин обогащена серебром и пришел к выводу, что эта особенность связана с метаморфогенной диффузией серебра в самородном золоте (Forster, 1960). Исследования Л. В. Фирсова (1963) и В. Г. Моисеенко (1965), проведенные на образцах из месторождений восточных районов СССР, показали, что при метаморфизме руд повышается проба золота, оно очищается от примесей. По-видимому, серебро может мигрировать не только к краям золотин, но и за их пределы.

Ряд данных свидетельствует о том, что диффузия серебра в золоте происходила и без термических воздействий. Об этом говорит тот факт, что зональность «третьего рода» наблюдается в золотилах из руд как метаморфизованных, так и не испытывавших сколько-нибудь существенно метаморфизма (образцы из Забайкалья, Нижнего Приамурья и др.).

Распределение других элементов-примесей в самородном золоте почти не изучено. М. С. Сахаровой (1969) установлено повышение содержания Fe и Cu в краевых частях золотин, контактирующих с зернами сульфидов; причиной этого считается диффузионный обмен атомами со смежными зернами других минералов. Наши исследования, проведенные с помощью лазерного спектрального анализа, показали, что локальные сегрегации примесей имеются в разных частях поликристаллических выделений золота. Выявлены своеобразные микроореолы повышенных концентраций Fe, Ca, Mg, Ti около газовых включений в золоте из Ленско-



Фиг. 4. Двукратная запись интенсивности аналитической линии серебра по зоне, поперечной к границе золотины (из Агатовского месторождения); максимум концентрации серебра приурочен к краевой части золотины

1 — линия распределения фоновой интенсивности; 2—3 — концентрационные кривые

го района, обнаруженных Л. А. Николаевой (1954). В составе газов, по определениям М. М. Элинсон, главную роль играет  $\text{CO}_2$ . Около включений содержания  $\text{Cu}$  и  $\text{Ag}$  возрастают в 1,5—2 раза,  $\text{Si}$  и  $\text{Ca}$  — почти в 3 раза,  $\text{Fe}$  — в 6—7 раз,  $\text{Ti}$  — в 13—30 раз (см. табл. 2). При нагревании золотин рассматриваемые примеси, как и серебро, проявляют тенденцию перемещаться к краевым частям полизернистых выделений и за их пределы. Так, при прокаливании до  $1000^\circ$  золотин из Ленского района различия содержаний примесей становятся более контрастными: около газовых включений содержания возрастают, вдали от них — снижаются. Исключение составляет  $\text{Pb}$ , содержание которого в трех случаях из четырех около включений не увеличивалось. О миграции примесей в золотинах при их нагревании говорят опыты, показавшие, что при температуре  $600$ — $800^\circ$  золото теряет примеси  $\text{Hg}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{As}$  (Моисеенко, 1965).

Неравномерность распределения меди обнаружена лазерным микроанализом в золотинах, не подвергавшихся термическим воздействиям. Например, в разных частях золотин из Балейского месторождения содержание меди по приближенным определениям колеблется от 0,021 до 0,039% (среднее по данным химического анализа — 0,03%), в золоте из Агатовского месторождения от 0,001 до 0,004%.

Локальные сегрегации примесей в зернах золота, как и фрагменты прерывистых зон в их пределах, морфологически близки к пятнистой неоднородности. Проявления такой неоднородности разнообразны. Первые опубликованные сведения относятся к сросткам зерен золота разного состава, представляющих разновременные образования (Ramdohr, 1932; Tolman, Ambrose, 1934; Петровская, Фасталович, 1952). Отмечались наросты пористого, обычно высокопробного золота на зернах золота, более богатого примесями; первые рассматривались как продукты гипергенного переотложения золота (месторождение Гольдфильд в США, элювиальные россыпи Урала и др.).

В одном из месторождений Забайкалья встречены зерна золота с пятнообразными или угловатыми включениями, которые принадлежат более серебристому золоту; такие включения наблюдались лишь в золоте с признаками эндогенной перекристаллизации и переотложения, что позволяет считать их реликтовыми. (Петровская, 1970). Возможно, что к этому типу близка неоднородность состава некоторых золотин из Приамурья и Центральной Чукотки; проба золота в них варьирует от 592 до 652 и от 697 до 735 (Берман, Новиков, 1969).

В медистом золоте из южных районов Урала выявлены обособления серебристого золота, которые обладают типичными чертами структур распада — пластинчатых и решетчатых (Ложечкин, 1939).

К элементам первичной неоднородности, не связанной с влиянием эпигенетических процессов, отнесены обособления медистого золота в серебристом, которые обнаружены в золотинах из южного Борнео (Stumpfl, Clark, 1965). С помощью электронного микронзонда было установлено, что содержание в самородном золоте меди колеблется от 0,1 до 30,3%, а серебра от 0,8 до 51,2%. Высокие концентрации этих элементов, по-видимому, обусловлены наличием их собственных минералов. Исследователи отмечают, что большие вариации состава находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными, полученными при исследовании системы  $\text{Au—Ag—Cu}$ . Участок медистого золота (около 0,2 мм) расположен на краю золотины и имеет неровные извилистые очертания. Такую же форму имеют описанные выше участки серебристого золота в золотинах из Агатовского месторождения (см. фиг. 2, 3).

Приведенные данные позволяют предполагать, что участковая неоднородность может возникать как следствие многократного эндогенного отложения и переотложения золота, перегруппировки примесей, распада твердых растворов и при гипергенном изменении самородного золота.

Гипергенные новообразования золота описаны в работах ряда исследователей (McConnell, 1907; Fisher, 1935; Поликарпова, 1941; Петровская, Фасталович, 1955; Панков, Чухров, 1962; Николаева, 1962, и др.). Привлекает внимание морфологическое сходство неоднородностей гипогенного и гипергенного золота: аналогом первичной зональности второго рода является структура, созданная гипергенными межзерновыми прожилками высокопробного золота, а зональности третьего рода соответствуют высокопробные гипергенные оболочки на золотилах. Очевидно, что края кристаллических зерен и периферические части золотилов в целом являются зонами наиболее неоднородного роста и наиболее интенсивных эпигенетических (включая гипергенные) изменений, приводивших к усилению первичной неоднородности самородного золота.

### Мозаичная субструктура самородного золота

Первые упоминания о тонкой субструктуре зерен самородного золота мы находим в работах А. И. Педашенко (1936), изучавшего золотые руды Утинского месторождения Колымского края. Аналогичное строение отмечалось для золота из других месторождений Советского Союза; было высказано предположение о наличии закономерно ориентированных субиндивидов, слагающих кристаллические зерна золота (Петровская, 1947; Петровская, Фасталович, 1952). И. Бужор, изучавший низкопробное золото из района Брада (Западные Карпаты), а также золото с примесью серебра, осажденное из растворов в лабораторных условиях, заключил, что составляющими их «элементарными частицами» являются обособленные субмикроскопические кристаллики золота и серебра (Вужор, 1948).

Электронномикроскопическое изучение кристаллов и зерен самородного золота показало, что их субструктура определяется тонкой мозаичностью кристаллических индивидов (Петровская и др., 1970). Полученные в последнее время данные позволяют дать более полное описание такого строения. Интерпретация материалов наблюдений опирается на известные положения теории кристаллизации, согласно которым мозаичность является общей особенностью «реальных кристаллов» (Buckley, 1951). Впервые эта особенность была обнаружена еще в прошлом столетии (Mügge, 1898), но детально она изучается лишь в последние тридцать-сорок лет в связи с развитием методов рентгенографии (Zwicky, 1929; Кузнецов, 1953; Уманский, 1960; Ровинский и др., 1967). Установлено, что кристалл мозаичной структуры построен из более мелких субиндивидов — блоков или субзерен. Различается мозаичность двух родов: грубая (размеры блоков 0,1—10 мкм) и тонкая (блоки с размерами, измеряемыми микронами и долями микрона).

Работы, посвященные мозаичности минералов, особенно тонкой, весьма немногочисленны. Опубликованы данные о тонкой мозаичности кристаллов кварца (Frederickson, 1955), кальцита (Петрунь, 1958), гематита (Sunagava Ichiro, 1962), алмаза (Вишневский, Суходольская, 1966) и некоторых других минералов. Специальных исследований мозаичного строения самородного золота, насколько нам известно, ранее не проводилось.

Нами изучались мозаичные структуры самородного золота из различных районов СССР, в том числе из Забайкалья, Приамурья, Охотско-Чукотского вулканического пояса, Енисейского кряжа, Центрального Алдана (см. табл. 1). Все изученные кристаллы и зерна самородного золота имеют грубую или тонкую мозаичную субструктуру, особенности которой существенно варьируют, по-видимому, в зависимости от условий кристаллизации золота и концентрации серебра в растворах.

С большой отчетливостью признаки мозаичного строения выявляются электронной микроскопией при использовании приемов предварительного глубокого протравливания золота (царской водкой в течение 5—25 мин.). При этом непосредственно наблюдаются расположение и формы элементов субструктуры зерен — блоков. В отдельных случаях можно заметить их ориентировку и подчинение очертаний кристаллографическим направлениям зерна, частями которого они являются. Наличие мозаичных субструктур с относительно небольшими углами дезориентировки блоков подтверждено методами дифракционной микрорентгенографии. Полученные данные свидетельствуют о различиях мозаичности золота из разнотипных месторождений.

Наиболее рельефно тонкие субструктуры выявляются в зернах низкопробного золота из Агатовского месторождения, пятнистая неоднородность которого описана выше. Особенно убедительно мозаичное строение доказывается электронномикроскопическими снимками микрокристаллика золота в кварце (прицельные реплики со скола, см. табл. I, а, б). На непротравленном сколе отчетливо видны контуры граней кристалла — предположительно (111) и (110) — и входящий угол двойника. После травления выявляется картина тонкой субструктуры каждого индивида двойника. Поверхность другой непротравленной золотины из того же месторождения имеет характерный тонкоступенчатый рельеф (табл. I, в). Заметны тончайшие линии, отмечающие направления плоскостей трансляционного скольжения по (111) кристаллических зерен. По расположению таких линий и по более крупным ступенькам рельефа (высотой около 1 мк) достаточно отчетливо выявляются различно ориентированные части золотины: одни из них представляют собой кристаллические зерна, другие — более крупные блоки мозаики (10—20 мк). Угол дезориентировки соседних блоков, судя по положению линий скольжения, непосредственно переходящих из одного блока в другой, около 10—12°. После травления обнаруживается, что каждая часть золотины состоит из множества мельчайших субиндивидов (блоков) размерами 0,3—1 мк, реже до 2 мк. Контуры их очень четкие, формы большей частью изометричные, полигональные, в разной степени округленные (табл. I, г). Можно заметить, что многие блоки имеют форму несовершенно развитых октаэдров, несколько повернутых друг относительно друга (приблизительно на несколько градусов); реже отмечаются кубические, кубоэдрические и более сложные субиндивиды (табл. II, а). По-видимому, в этом проявлена общая закономерность подчинения формы субиндивидов равновесным кристаллографическим формам индивидов. В отдельных участках по периферии золотины, в краевых частях отдельных кристаллических зерен, а также по границам упомянутых выше относительно крупных блоков мозаики, располагаются своего рода «гребенчатые» зоны шириной менее 1 мк; их образуют субпараллельные мельчайшие блоки, вытянутые поперечно к границам (см. табл. I, г). Формы сечений субиндивидов близки к прямоугольным: коэффициент удлинения — не более 1,5—2. Границы блоков резкие, контуры их почти прямые. Если «гребенчатые» зоны отсутствуют, то границы блоков мозаики заметны лишь по пологим «ложбинкам» на травленной поверхности зерен золота.

В контурах одного зерна или крупного блока размеры субиндивидов варьируют в небольших пределах (0,5—1 мк в рассмотренной выше золотине); в разных зернах они не одинаковы: в одних случаях до 2—3 мк, а в других — не более 0,5 мк. В мелких ответвлениях золотин величина зерен обычно уменьшается (Петровская, Фасталович, 1952), а блоки тонкой мозаики иногда укрупняются.

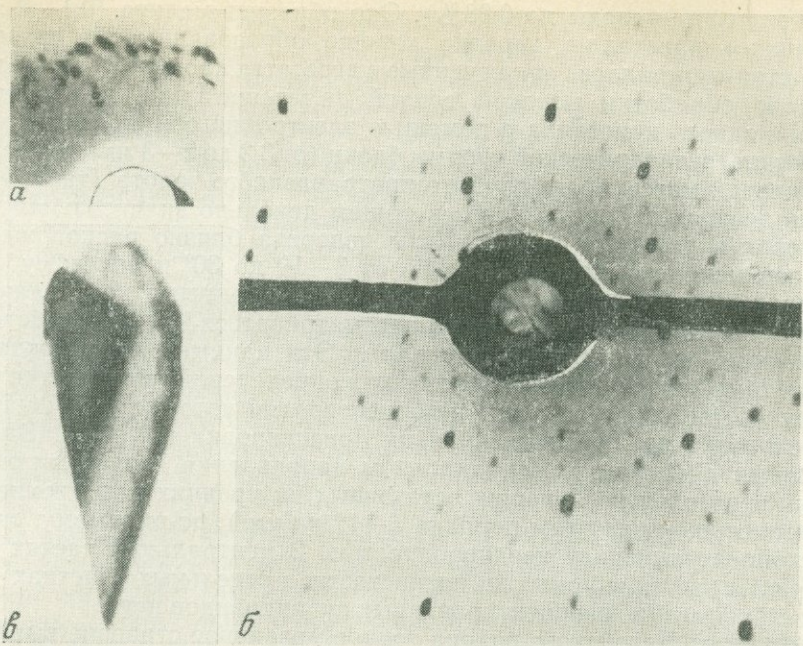
Своеобразными чертами характеризуется тонкая мозаичность золота из месторождений Приамурья. Золото низкопробное, близкое к электруму (содержание серебра 30—39%, ртути и теллура — следы до 0,005%,

меди и висмута — следы до 0,08%). Оно образует мелкие (0,1—2 мм в поперечнике) кристаллы, нередко хорошо образованные, и друзовидные сростки кристаллов, заключенные в агрегатах каолинита и гидрослюда. После обработки царской водкой (в течение 5 мин.) в периферической зоне одного кристалла с помощью электронного микроскопа выявлены четкие октаэдрической формы блоки (от 0,3 до 2—3 мк), располагающиеся среди массы более глубоко протравленного золота (табл. II, б). Степень дезориентировки блоков в общем довольно значительная и неодинаковая в разных участках. Углы поворота близко расположенных октаэдров меняются приблизительно от 3—10 до 30° и более; субиндивиды являются, по существу, индивидуализированными кристалликами и краевые части кристалла должны рассматриваться как поликристаллическая зона (расщепленный кристалл). Эти данные подтверждаются результатами микрорентгенографических определений: выявляется большое количество субзерен, углы дезориентировки которых 5—8°; намечается некоторая преимущественная их ориентировка по (110). Вытянутость пятен лауэграммы в радиальном направлении свидетельствует о наличии относительно больших остаточных внутренних напряжений (по приблизительным расчетам порядка 5—12 кг/мм<sup>2</sup>), по-видимому, связанных с концентрационной неоднородностью. В центральных частях зерен выявляются нечеткие признаки пятнистости, в отдельных участках — зональность; заметно дезориентированных субиндивидов нет.

В золоте из БалеЙского района тонкое мозаичное строение выражено не очень отчетливо, но при соответствующем режиме травления его признаки выявляются. Наиболее тонкая мозаичность была обнаружена электронномикроскопическим методом в мелких (0,01—0,02 мм) ксеноморфных вкраплениях золота в кварце (табл. II, в). Размеры блоков мозаики колеблются в тех же пределах, что и в золоте Агатовского месторождения (0,5—1 мк); форма субиндивидов изометричная, полигональная, местами она близка к октаэдрической. В более поздних плоских дендритовидных выделениях золота мозаичность устанавливается лишь по разной плотности ямок травления; цепочки ямок оконтуривают менее протравленные участки размерами 10—30 мк и более. Нередко такие участки вытянуты и изогнуты; их контуры повторяют очертания ветвей дендрита, реликты которых нередко обнаруживаются при минералогическом изучении золота (Петровская, Фасталович, 1952). Методом микролауэграмм установлено, что плоские золотины из Балея состоят из сравнительно крупных блоков (0,1—0,4 мм), повернутых друг к другу под углом 6—8°; это можно рассматривать как следствие не строго параллельного срастания ветвей плоского дендрита золота.

Иной характер имеет тонкая мозаичная структура высокопробного самородного золота из месторождений формации относительно больших глубин. В плоских жилковидных выделениях золота из Советского месторождения в Северо-Енисейском районе мозаичное строение кристаллических зерен обнаруживается лишь после длительного травления царской водкой (10—25 мин.). В золотилах, располагавшихся по трещинам сланцеватости в интенсивно смятых филлитах, под электронным микроскопом выявляется своеобразная сланцеватая субструктура (табл. II, д). Кристаллические зерна состоят из субпараллельных сильно вытянутых блоков. Ориентировку последних определить не удалось. На поверхности золотинок из кварцевых жил, по кристаллографической ориентировке близкой к (111), наблюдаются сближенные тригональные фигуры травления со ступенчатыми ограничениями (табл. II, е). Они неравномерно покрывают поверхность и их скопления образуют вытянутые зоны, то прямолинейные и параллельные линиям скольжения, то изогнутые.

Величина субиндивидов золота из енисейских месторождений обычно 3—5 мк. По расположению фигур травления в соседних блоках углы их



Фиг. 5. Микролауэграммы выделений золота

*a* — из Енисейского края, заметна вытянутость интерференционных пятен и их неправильные очертания; натур. вел.; *б* — с Алдана; интерференционные пятна вытянуты; натур. вел.; *в* — одно из пятен лауэграммы золота с Алдана; видны границы блоков мозаики, увел. 20

дезориентировки невелики. Результаты микрорентгеновского анализа указывают на значительную изменчивость субструктур золота. Так, плоская золотина из Советского месторождения (0,5 мм) по характеру микролауэграммы (фиг. 5, *a*) оказалась грубомозаичным плоским кристаллом с размерами субиндивидов 0,5—20 мк; другие золотины из того же месторождения состояли из множества зерен относительно тонкомозаичного строения. Наиболее контрастны различия мозаичности в зернах золота из метаморфизованных арсенопирит-кварцевых руд месторождения Перевального: размеры блоков от  $5 \cdot 10^{-6}$  до  $2 \cdot 10^{-4}$  см (в среднем около  $5 \cdot 10^{-5}$ ). Это характерно для золотины из Южно-Енисейских рудопроявлений (жила Ответная) и из западноузбекистанских месторождений формации малосульфидных арсенопирит-кварцевых руд. Величины углов дезориентировки блоков мозаики колеблются в широких пределах: от 1—2 до 8' и более; они не возрастают к периферии золотины и признаков расщепленного роста кристаллов не наблюдается. Характерно развитие линий трансляции, и местами полигонизации блоков (расчленение их на еще более мелкие составляющие). Величины остаточных напряжений, определенные методом микрорентгенографии, колеблются от 0 до  $8 \text{ кг/мм}^2$ , т. е. меньше, чем в золоте из близповерхностных месторождений. Приведенные данные могут быть объяснены более значительной деформацией и последующей перекристаллизацией (снятием напряжений) золота из енисейских месторождений.

Непостоянство размеров субиндивидов характерно также для золота из пирит-анкеритовых руд Лебединогорского месторождения (Алдан), относимого к формации средних глубин. Плоское жилообразное выделение золота в трещине спайности анкерита, как показывает микролауэграмма, является одним кристаллическим зерном (ширина около 3 мм, толщина 0,1 мм). Плоская поверхность этого выделения образует с гранью (110)

угол около  $10^\circ$  (фиг. 5, б). Строение увеличенного интерференционного пятна на рентгенограмме отчетливо выявляет три вытянутых блока, каждый из которых имеет размер 1—15 мк (фиг. 5, в). Более мелкие выделения золота в анкерите, аналогичные по форме крупной золотине, представляют агрегаты различно ориентированных мелких зерен (десятые и сотые доли миллиметра) тонкой мозаичной структуры. Размеры блоков не превышают 1—5 мк.

В отличие от золота из месторождений Енисейского края, степень дезориентировки блоков в зернах золота из месторождений Алдана менее изменчива и относительно невелика (2,5—3' для блоков крупного кристалла и 3—6' для мелких зерен); на электронномикроскопических снимках протравленной поверхности золотин были слабо заметны контуры довольно крупных блоков (10—20 мк).

### **Различие состава блоков мозаики и межблоковых участков в зернах золота**

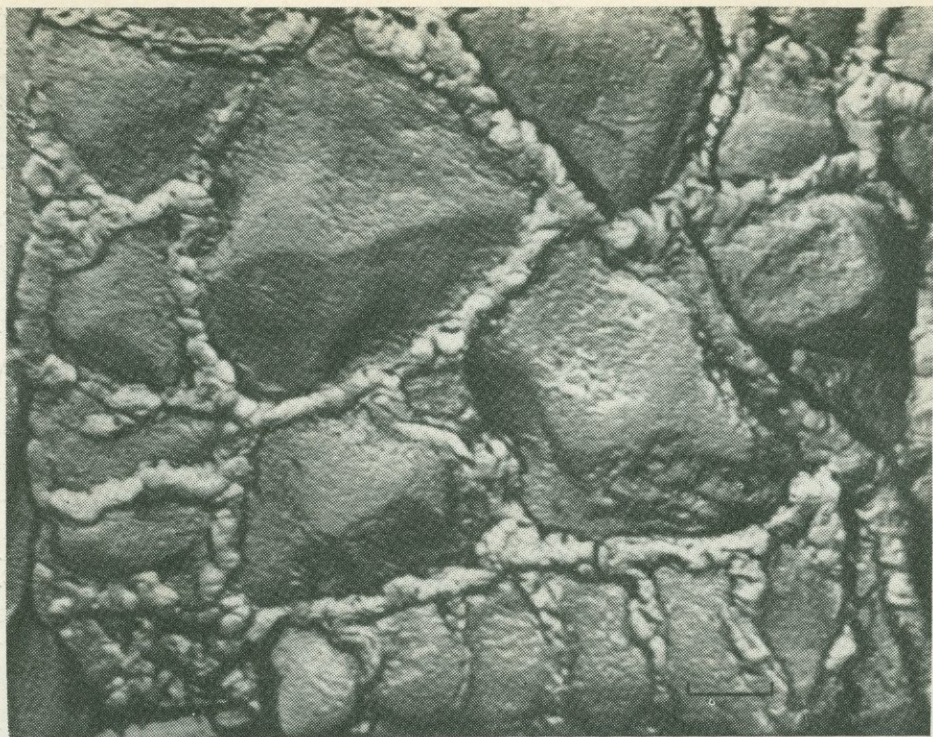
Исследования образцов низкопробного золота выявили не только вариации мозаичных субструктур зерен, но и неоднородность вещества самородного золота. Между блоками мозаики обнаружены ультратонкие обособления золота, отличающегося от золота блоков повышенной скоростью травления. Эта особенность позволила предположить, что золото между блоками обогащено серебром (Петровская и др., 1970).

Диагностика фаз с использованием электронного микроскопа оказалась затруднительной, так как размеры межблоковых обособлений редко превышают 0,1—0,5 мк. На первых этапах исследования удалось установить лишь неоднородность распределения серебра в золотилах (Петровская, 1969), а также — наличие сегрегаций серебра в них. Обособления чистого серебра не были обнаружены ни в одном исследованном образце. Эти данные не противоречат выводу о принадлежности рассматриваемых образований к самородному золоту, обогащенному серебром; более точные определения фаз остаются задачей будущего.

Межблоковые обособления, определяющие неоднородность низкопробного золота, почти всюду имеют четко очерченные границы и напоминают по своему характеру элементы структур распада. Формы их в изученных золотилах прожилковидные, контуры часто мелкоизвилистые. «Прожилки» имеют сравнительно постоянную ширину, измеряемую десятками долями микрона; местами можно проследить их выклинивание, за которым границы блоков фиксируются зонами мельчайших ямок травления.

Наиболее рельефно описываемая неоднородность выражена в золотилах из Агатовского месторождения. В них обнаруживается сеть ветвящихся прожилковидных четко ограниченных обособлений относительно низкопробного золота; в ячейках сети расположены блоки изометричной, неправильной или грубооктаэдрической формы. Прожилковидные обособления оконтуривают каждый блок, в том числе — блоки в гребенчатых зонах (фиг. 6).

Количественные соотношения золота, слагающего блоки и межблоковые обособления, изменчивы. В одних участках золотин межблоковые обособления не заметны (см. табл. I, б, з), а в других они образуют основной фон, на котором выделяются разобщенные блоки золота и их группы. В некоторых золотилах наблюдаются своеобразные гирляндовидные цепочки блоков, оконтуривающие участки без блокового строения, относительно легко протравливающиеся (табл. II, з). Эти участки могут рассматриваться как субиндивиды в пределах мозаичных зерен



Фиг. 6. Мозаичные блоки и межблоковые обособления золота, обогащенного серебром; видна «гребенчатая» зона блоков в краевой части золотины. Протравлено царской водкой (20 мин.). Целлюлозно-угольная реплика

золота; поэтому отнесение их к межблоковым образованиям, а не к блокам мозаики в известной мере условно.

Сопоставляя приведенные данные с результатами минераграфического изучения мелкопятнистого золота и рентгеноспектрального микроанализа золота из Агатовского месторождения, можно заключить, что участки, в которых преобладает межблоковое золото, характеризуют места локальной сегрегации примесей серебра; нередко они находятся в периферических частях золотины. В образцах из разных месторождений количественная роль межблоковых обособлений в мозаичных зернах золота не одинакова и прямо зависит от содержания в них серебра. В периферических частях выделений низкопробного золота из Верхнеамурского района (около 40% Ag) «межблоковое» золото преобладает, а в образцах из Балейского района (около 22—30% Ag) оно отмечается лишь в отдельных золотины и в весьма небольших количествах.

Особый интерес представляют данные о внутреннем строении межблоковых обособлений золота. Обычно такие обособления состоят из еще более мелких (доли микрона) изометричных частиц с выступами в сторону соседних мозаичных блоков золота (табл. III); некоторые из них вытянуты перпендикулярно или параллельно границам блоков.

Следует подчеркнуть, что ни в одной золотины из месторождений формации больших глубин не удалось заметить межблоковых образований, отличающихся по составу от золота блоков. При общих малых содержаниях примесей серебра и других элементов их локальные концентрации в мозаичных зернах золота, вероятно, не могут быть обнаружены применявшимися методами. Возможно также, что процессы диффузии серебра в течение длительного периода могли приводить к очищению золота межблоковых зон, первоначально обогащенного примесью серебра.

## Выводы

1. Самородное золото всегда неоднородно. Его неоднородность выражается в неравномерном распределении примесей и в различиях субструктуры кристаллических индивидов. Неоднородны как полизернистые выделения и сравнительно крупные зоны роста отдельных кристаллов, так и ультрамелкие участки зерен.

2. В зависимости от преобладающих размеров участков, которые можно выделить в строении золотин, мы различаем следующие неоднородности: грубую (0,5 мм); мелкую (0,5—0,05 мм); очень мелкую (0,05—0,005 мм); тонкую (0,005—0,001 мм) и ультратонкую (менее 0,001 мм). К первой неоднородности относится грубая зональность золотин и самородков золота; мелкая и очень мелкая — включают зональную и мелкопятнистую неоднородности зерен и зернистых выделений; тонкая и ультратонкая неоднородности характеризуют особенности субструктур кристаллических зерен.

3. По морфологии и расположению участков золотин, различающихся как составом, так и строением, выделены следующие основные типы грубой и мелкой неоднородности: а) зональность первого рода, связанная с формами роста кристаллов золота; б) зональность второго рода, подчиненная контурам неправильных кристаллических зерен; в) зональность третьего рода, повторяющая общие очертания полизернистых выделений золота; г) участковая (пятнистая) неоднородность, характеризующая различия состава зерен золота и их отдельных пятнообразных участков. Тонкая и ультратонкая неоднородности определяются варьирующим мозаичным строением кристаллов и зерен.

4. Главной причина неоднородности золота — неравномерное распределение примесей при образовании и преобразовании минерального вещества. Повышенная концентрация серебра в рудоносных растворах — одно из основных условий, благоприятствовавших возникновению первичной грубой и мелкой неоднородности кристаллических индивидов золота. Многократная повторяемость высокосеребристых зон в кристаллах свидетельствует о пульсирующем изменении состава или кислотно-щелочных свойств растворов в процессе кристаллизации самородного золота.

Накопление серебра в остаточных растворах и, соответственно, в межзерновых участках и между ветвями растущих дендритов самородного золота могло быть одной из причин зональности второго рода. Нагревание минеральных агрегатов и воздействие на них более поздних растворов должны были содействовать перераспределению примесей, миграции их к периферии зерен и зернистых агрегатов самородного золота и даже очищению золота от примесей. Таким образом, эпигенетические процессы могли как усиливать, так и уменьшать неоднородность самородного золота в зависимости от конкретных условий их развития.

5. Природа тонкой мозаичности самородного золота, по-видимому, является сложной. Согласно современным представлениям, основанным на теоретических и экспериментальных работах, мозаичные субструктуры могут возникать в процессе роста кристаллических зерен. Среди факторов, определяющих их развитие, отмечают: неравновесные условия кристаллизации и большая скорость роста кристаллов (Кузнецов, 1953), дендритный ход кристаллизации и накопление примесей между срастающимися ветвями дендритов (Buerger, 1932; Buckley, 1951), напряжения сжатия и растяжения кристаллической решетки растущего кристалла (Ваграмян, Царева, 1955). Блочные субструктуры зерен могут быть следствием послекристаллизационных деформаций, обуславливающих изменение ориентировки микрообластей кристаллической решетки — полигонизацию, или так называемое блокирование кристаллических зерен (Buckley, 1951; Мокиевский и др., 1962). Эти представления приложи-

мы к интерпретации особенностей мозаичного строения кристаллов и зерен самородного золота; склонность к дендритной кристаллизации и обилие примесей серебра являлись, очевидно, главными условиями образования первичных мозаичных структур характеризуемого минерала. С увеличением содержаний серебра возрастает контрастность тонких мозаичных структур и усложняется их рисунок.

Пострудные изменения мозаичных структур еще мало изучены. Наблюдения показывают, что в кристаллических зернах золота из метаморфизованных руд блоки мозаики наиболее непостоянны по размерам и по степени дезориентировки; это позволяет предполагать, что мозаичные структуры золота испытывали преобразования. Возможно, что наложенная полигонизация крупных блоков приводила к образованию более мелких «субблоков» в их пределах; динамические воздействия могли также изменять конфигурацию блоков мозаики.

6. Влияние примесей, особенно серебра, на развитие сингенетических и эпигенетических элементов неоднородности самородного золота (как грубой, так ультратонкой) связано с особенностями природных серебро-золотых «сплавов». В. И. Вернадский (1927), подчеркнувший отличие природного самородного золота от искусственных сплавов того же состава, считал, что такое отличие связано с неодинаковыми свойствами серебра и золота; различия межатомных расстояний металлов (для Au  $4,91 \cdot 10^{-8}$ ; для Ag  $4,060 \cdot 10^{-8}$ ), несмотря на близость их атомных радиусов (1,44Å), обуславливают «значительные деформации ячеек сплавов». Такие деформации, а также первичная неравномерность распределения примесей служили причиной напряжений, в результате которых возникали дезориентированные блоки мозаики.

7. Одно из проявлений первичной неравномерности распределения примесей, наряду с концентрацией их по зонам роста кристаллов, по-видимому, выражается в сегрегации их по границам блоков. Это предположение опирается на аналогию с экспериментально изученной мозаичной неоднородностью сплавов ряда металлов (Любов, Темкин, 1961). Эпигенетические процессы, приводившие к усилению тонкой первичной неоднородности золота, по-видимому, близки к детально изученным процессам старения металлических сплавов. Перераспределение в них примесных центров происходит благодаря диффузии, медленное развитие которой может сопровождаться двухфазным распадом (Уманский, 1960). На начальных стадиях распада образуются лишь отдельные атомные группировки элемента-примеси; например, в сплаве Al—Cu такие группировки образует медь (Бокий, 1960; Уманский, 1960). С течением времени размеры сегрегаций увеличиваются, а в ряде случаев возникают новые фазы с четкими границами (Фомин и др., 1968).

Длительное старение природных золото-серебряных сплавов несомненно приводило к перегруппировке в них примесей; ей способствовали динамические и термические воздействия.

8. Самородное золото из месторождений различных типов и формаций отличается по характеру неоднородности. От месторождений формаций больших глубин к близповерхностным месторождениям с возрастанием содержаний серебра в самородном золоте увеличивается и контрастность проявлений неоднородности последнего. Растворение и перетложение золота в зоне гипергенеза еще более усиливают эту контрастность. Очевидно, что неоднородность самородного золота может служить одним из важных показателей условий минералообразования и последующих изменения рудного вещества.

## ЛИТЕРАТУРА

- Берман Ю. С., Новиков В. М. К вопросу о пробыности золота. 1969. Колыма, № 2.
- Бокий Г. В. Кристаллохимия. 2-е изд. МГУ, М., 1960.
- Ваграмян А. Т., Царева Ю. С. Внутренние напряжения электролитических осадков металлов. — Ж. физ. хим., 1955, т. 29, № 1.
- Вернадский В. И. История минералов земной коры. Т. 1, вып. 2. Научное хим.-техн. изд-во, Л., 1927.
- Вишневский А. С., Суходольская О. В. Простые формы кристаллов синтетического алмаза. — Минерал. сб. Львовск. гос. ун-т, 1966, вып. 4, № 20.
- Вольнский И. С. Определение рудных минералов под микроскопом. Т. III. Гос. изд. геол. лит., М., 1949.
- Григорьев Д. П. Онтогенез минералов. Изд-во Львовск. гос. ун-та, 1961.
- Грицаенко Г. С., Звягин Б. Б., Боярская Р. В., Горшков А. И., Самотоин Н. Д., Фролова К. Е. Методы электронной микроскопии минералов. Изд-во «Наука», 1969.
- Жемчужный С. Ф. Физико-химическое исследование золотых самородков в связи с вопросом об их генезисе. Инст. физ.-хим. анализа АН СССР, 1922, вып. 1.
- Иванов А. А. Опыт применения электронномикроскопического метода в исследовании рудных минералов. — Зап. Всес. мин. об-ва, 1951, ч. 80, вып. 3.
- Кузнецов В. Д. Кристаллы и кристаллизация. Гос. изд-во тех. и теор. литер., 1953.
- Ложецкий М. П. Новые данные о химическом составе «медистого золота». — Докл. АН СССР, 1939, т. 24, № 5.
- Любов Б. Я., Темкин Д. Е. Распределение растворимых примесей при кристаллизации. В сб. «Рост кристаллов». Изд-во АН СССР, 1961.
- Менке Г., Менке Л. Введение в лазерный эмиссионный микроспектральный анализ. Изд-во «Мир», 1968.
- Моисеенко В. Г. Метаморфизм золота месторождений Приамурья. Хабаровск, 1965.
- Мокиевский В. А., Титова В. М., Бартошинский З. В. Проявление пластической деформации в алмазе и некоторые вопросы, связанные с пластичностью кристаллов. — Зап. Всес. мин. об-ва, 1962, т. 91, № 4.
- Николаева Л. А. Газовые включения в самородном золоте. — Зап. Всес. мин. об-ва, 1954, ч. 83, вып. 4.
- Николаева Л. А. О преобразованиях внутренней структуры золота в россыпях. — Труды Центр. н.-и. горноразв. ин-та, 1968, вып. 79.
- Новиков В. М. Особенности морфологии и внутреннего строения золота из близповерхностных месторождений, связанных с вулканогенными формациями (на примере месторождений Нижнего Приамурья). — Труды Центр. н.-и. горноразв. ин-та, 1968, вып. 79.
- Панков В. П., Чухров Ф. В. К минералогии золото-теллуристых руд месторождения Манка на Южном Алтае. — Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1962, № 16.
- Педашенко А. И. О генезисе и парагенезисе руд Утинского золоторудного месторождения. Рудоносные жилы Колымского района. Материалы по изуч. Охотско-Колымск. края, серия 1, вып. 9, 1936.
- Переляев А. П. О составе и строении выделений самородного золота. — Зап. Всес. мин. об-ва, 1953, ч. 82, вып. 3.
- Петровская Н. В. Морфология и структура «нового» золота. — Докл. АН СССР, 1941, т. 32, № 6.
- Петровская Н. В. Морфологические и структурные особенности самородного золота. В сб. материалов по геол. золота и платины, 1947, вып. 3.
- Петровская Н. В. Типоморфизм и некоторые черты генезиса самородного золота в убого-сульфидных рудах формации малых глубин (на примере месторождений Забайкалья). В сб. «Типоморфизм минералов». Изд-во «Наука», 1969.
- Петровская Н. В. Интраминерализационное развитие деформации, перекристаллизации и переотложения минерального вещества при формировании золоторудных месторождений. В сб. «Вопросы формир. и закономерн. размещ. местор. золота, платины и алмазов». Труды ЦНИГРИ, 1970, вып. 87.
- Петровская Н. В., Фасталович А. И. Морфология и структура самородного золота. — Материалы по минерал. золота. ОБТИ, 1952.
- Петровская Н. В., Фасталович А. И. Изменение внутренней структуры самородного золота в условиях россыпей. В сб. «Вопросы геологии Азии», Изд-во АН СССР, 1955.
- Петровская Н. В., Фролова К. Е. Опыт сравнительного исследования морфологии тонкодисперсного золота и микрорельефа поверхности золотых выделений (по данным электронной микроскопии). В сб. «Типоморфизм минералов». Изд-во «Наука», 1969.
- Петровская Н. В., Фролова К. Е., Пляшкевич Л. Н. Тонкая мозаичная структура кристаллических зерен самородного золота (по электронномикроскопическим данным). — Докл. АН СССР, серия геол., 1970, т. 191, № 1, 23.
- Петрунь В. Ф. О мозаичном строении кристаллов кальцита. — Труды Криворож. горноруд. ин-та, серия геол. и минерал., 1958, № 2.
- Полликарпова В. А. Материалы к микроскопическому изучению золота. — Труды НИГРИЗолото, 1941, вып. 14.

- Ровинский Б. М., Костюков Е. П., Лютцау В. Г. Рентгеновская дифракционная микроскопия. В кн. «Рентгенография металлов». Metallurgizdat, 1967.
- Саратовкин Д. Д. Дендритная кристаллизация. Metallurgizdat, 1957.
- Сахарова М. С. Изучение состава самородного золота методом рентгеноспектрального микроанализа. — Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 2.
- Сидоров А. А. Золото-серебряное оруденение Центральной Чукотки. Изд-во «Наука», 1966.
- Уманский Я. С. Рентгенография металлов. Metallurgizdat, 1960.
- Фирсов Л. В. Пентагон-додекаэдрические микрокристаллы золота в контактово-метаморфизованных перекристаллизованных жилах на Северо-Востоке СССР. — Докл. АН СССР, 1963, т. 148, № 3.
- Фомин В. Г., Мильвидский М. Г., Беляцкая Н. С., Корчажкин В. В. Исследование сильно легированных монокристаллов кремния с ячеистой субструктурой. — Кристаллография, 1968, т. 13, № 1.
- Фролова К. Е. Изучение рудных минералов методом прицельных реплик. — Геол. рудн. местор., 1965, т. 7, № 3.
- Ярос П. Я. О явлениях сростания самородного золота и серебра в одном из колчеданных месторождений Урала. — Труды Свердл. горн. ин-та, 1955, № 22.
- Велчев В. Принос към изучаване на хипогенно злато в някой рудни месторождения в Народна Република България. Годишник минно-геол. ин-та, 1962, № 2.
- Buckley H. E. Crystal growth. New-York — London, 1951.
- Buenger M. J. The significance of «block structure» in crystals. Amer. Mineral., 1932, v. 17, N 5.
- Bujor J. Synthetische Versuche über die Bildung der Golderzlagertstätten zu Brad in Rumänien. — Arkiv kemi, mineral. och geol., 1948, 3.
- Fisher M. S. The origin and composition of alluvial gold with special reference to the Morola goldfield, New Guinea. — Bull. Inst. Mining, Metallurgy, 1935, February.
- Forster I. F. Beobachtungen an einem primären Goldvorkommen in ultrabasischen Gesteinen des Lowvelds (Nordost Transvaal, S. A.). N. Jb. Mineral. Abh., 1960, Bd. 94, H. 1.
- Frederickson A. F. Mosaic structure in quartz. — Amer. Mineralogist, 1955, v. 40, N 1—2.
- McConnell R. G. Report on gold values in the Klondike high-level gravels. — Geol. Surv. Canada, 1907.
- Mügge O. Über Translationen und verwandte Erscheinungen in Kristallen. — N. Jb. Mineral., 1898, Bd. 1.
- Ramdohr P. Die Goldlagerstätte des Eisenbergs bei Corbach in Waldeck. — Abh. prakt. Geol., Halle, 1932.
- Ramdohr P. Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Berlin, 1960. Русский перев.: Рамдор П. «Рудные минералы и их сростания». ИЛ, М., 1962.
- Stumpfl E. F., Clark A. M. Electron-probe microanalysis of goldplatinoid concentrates from Southern Borneo. — Bull. Inst. Mining, Metallurgy, 1967, v. 74.
- Sunagawa Ichiro. Mechanism of growth of hematite. — Amer. Mineralogist, 1962, v. 47, N 9—10.
- Tolman G. F., Ambrose J. W. The rich ores of Goldfield, Nevada. — Econ. Geol., 1934, v. 29, N 3.
- Zwicky F. On mosaic crystals. — Proc. US Nat. Acad. Sci., 1929, v. 15, N 11.

## НАБЛЮДЕНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ В МОЛИБДЕНИТЕ

В. А. Дриц, А. Л. Дмитрик

Изучение природы и распределения дефектов, которые нарушают периодическое расположение атомов в кристаллах и в значительной степени определяют физические свойства твердых тел, позволяет получать более полную информацию о реальном строении кристаллических веществ.

Линейные нарушения или дислокации, точечные дефекты и их агломерации являются наиболее общими и распространенными типами дефектов, обуславливающими неоднородное строение кристаллических веществ.

Среди многих методов изучения дефектов особое место занимает электронномикроскопический метод дифракционного фазового контраста, позволяющий непосредственно визуализировать дислокации и другие нарушения в кристаллах (Хирш и др., 1968; Амелинкс, 1968). Этот метод, широко используемый при изучении металлов и сплавов, еще довольно редко применяется для исследования минералов.

В данной работе методом фазового контраста изучались дефекты в молибдените. Выбор этого минерала в качестве объекта исследования обусловили следующие причины:

- 1) отсутствие единой интерпретации природы дислокаций в молибдените;
- 2) возможность изучения влияния способа наложения молибденитовых слоев на характер дислокаций и дислокационных реакций, так как исследовались различные политипные модификации молибденита и их сростки;
- 3) слоистый характер структуры минерала, обусловившей легкость препарирования образцов, относительную простоту и надежность интерпретации наблюдаемых явлений и возможность выявления различных дислокационных реакций;
- 4) общность молибденитового типа слоя для ряда сульфидов и селенидов переходных металлов; это позволяет надеяться, что изучение дислокаций в молибдените будет способствовать познанию природы дефектов в этих соединениях, используемых в качестве полупроводников.

### Структура политипных модификаций молибденита

Молибденит — слоистый минерал, состоящий из определенным образом наложенных слоев. Каждый молибденитовый слой  $S - Mo - S$  построен из тригональных призм, соединенных боковыми ребрами. В вершинах тригональных призм находятся атомы серы, а в их центрах — атомы молибдена.

Существует несколько способов наложения молибденитовых слоев, приводящих к образованию однородных и периодических структур — политипов молибденита (Звягин, Соболева, 1967). Для описания структуры той или иной политипной модификации молибденита удобно использовать буквенные обозначения положений плотнейшей упаковки, так как атомы  $S$  и  $Mo$  в любой последовательности молибденитовых слоев в проекции по нормали к слоям занимают только эти положения. Таким

образом, известные в природе гексагональную 2H и ромбоэдрическую 3R модификации молибденита (Чухров и др., 1968) символически можно представить в виде следующих последовательностей буквенных обозначений:

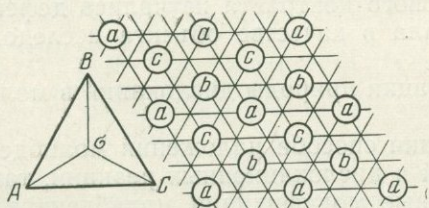
$a\bar{b}ab\bar{a}ba\bar{b}a$  . . . модификация 2H

$a\bar{b}ab\bar{y}bc\bar{s}ca\bar{s}ba$  . . . модификация 3R.

Латинскими буквами обозначены положения плотнейшей упаковки, занимаемые атомами S, а греческими—положения, занимаемые атомами Mo.

Из данной записи видно, что смежные атомы серы соседних слоев, связанные между собой слабыми вандерваальсовскими силами, наложены друг на друга по закону плотнейшей упаковки, а каждая пара атомов S, обрзующая вертикальные ребра призм отдельных слоев, проектируется в одни и те же положения плотнейшей упаковки.

В принципе неоднородное скольжение, приводящее к образованию дислокаций (если ограничить плоскость скольжения плоскостью (0001)), возможно как между последовательными слоями MoS<sub>2</sub> (скольжение S/S), так и между атомами серы и молибдена в пределах отдельных слоев (скольжение Mo/S). Образованные таким образом дислокации лежат в плоскости (0001) и называются базальными дислокациями. Векторы Бюргера полных базальных дислокаций направлены от каждого данного атома к ближайшим эквивалентным атомам, а их длина равна параметру элементарной ячейки молибденита. На фиг. 1 показаны векторы



Фиг. 1. Положение атомов плотнейшей упаковки; атомы S и Mo в структуре молибденита и система обозначения векторов Бюргера

Бюргера полных базальных дислокаций с помощью треугольника, стороны которого составляют шесть возможных векторов Бюргера:  $\pm AB$ ,  $\pm BC$ ,  $\pm CA$ .

Поскольку как в плоскости S/S, так и в плоскости Mo/S возможно скольжение между плотно упакованными слоями, то из чисто геометрических соображений можно ожидать расщепления полных дислокаций на частичные дислокации Шокли (Рид, 1956) по схеме типа:

$$AB = A\sigma + \sigma B$$

где  $AB$  — вектор Бюргера полной дислокации,  $A\sigma$ ,  $\sigma B$  — векторы Бюргера частичных дислокаций.

Между двумя частичными дислокациями создается область дефекта упаковки, в которой нарушен правильный порядок в чередовании атомных слоев, так как вектор сдвига  $A\sigma$  переводит слой из одного положения плотнейшей упаковки (например, из положения  $a$ ) в другое (например, в положение  $b$ ). Все возможные векторы Бюргера частичных дислокаций Шокли для молибденита можно изобразить отрезками, соединяющими центр треугольника, изображенного на фиг. 1, с его вершинами. Полученные таким образом шесть векторов  $A\sigma$ ,  $\sigma A$ ,  $B\sigma$ ,  $\sigma B$ ,  $C\sigma$ ,  $\sigma C$  позволяют характеризовать все возможные направления сдвига.

Для ромбоэдрической модификации молибденита следует различать частичные дислокации, образованные при скольжении верхних слоев относительно нижних, от частичных дислокаций, образованных при

скольжении нижних слоев относительно верхних. В первом случае расщепление полных дислокаций описывается схемами типа:

$$AB = \sigma B + A\sigma; \quad AC = \sigma C + A\sigma; \quad BC = \sigma C + B\sigma. \quad (1)$$

Во втором случае реакции расщепления можно представить как

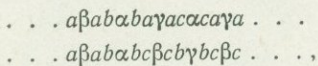
$$AB = A\sigma + \sigma B; \quad AC = A\sigma + \sigma C; \quad BC = B\sigma + \sigma C. \quad (2)$$

Другими словами, при используемых обозначениях сумма символов при записи схем расщепления не коммутативна.

В гексагональной структуре  $MoS_2$  следует различать также реакции расщепления в соседних межслоевых промежутках (Амелинкс, 1968).

### Литературные данные о дислокациях в молибдените

Поведение дислокаций в молибдените изучалось рядом авторов (Pashley, Presland, 1961; Boswell, 1961; Амелинкс, Делавиньет, 1965; Högl, 1965). Однако интерпретация полученных ими результатов неоднозначна, противоречива и требует существенного уточнения. Д. Пешли и А. Пресланд (Pashley, Presland, 1961) наблюдали в одном и том же кристалле или в разных кристаллах одного и того же образца расщепленные и нерасщепленные дислокации. Они предположили, что полные дислокации связаны со скольжением в пределах молибденитовых слоев, т. е. в плоскостях  $Mo/S$ . Отсутствие расщеплений они связывают с тем, что это привело бы к конфигурации с очень высокой энергией дефекта упаковки, так как атомы  $Mo$  оказались бы в октаэдрической координации, а это нарушило бы нормальную ориентацию ковалентных связей. Расщепление дислокаций имеет место, по мнению названных авторов, когда скольжение происходит в плоскости  $S/S$ . С. Амелинкс (1968) согласился с точкой зрения Д. Пешли и А. Пресланда, хотя и подчеркнул, что априори трудно представить возможность скольжения в плоскости  $Mo/S$ . Кроме того, С. Амелинкс и П. Делавиньет (1965) наблюдали расщепление дислокаций на частичные с двумя значениями энергий дефекта упаковки, но не смогли дать удовлетворительного объяснения этому эффекту. Е. Хёрл (Högl, 1965) предположил, что в природных кристаллах молибденитов модификации 2Н существуют ростовые дефекты типа:



не связанные с неоднородным скольжением. Наличие таких нарушений в чередовании слоев приводит к сочетанию в плоскости (0001) трансляционно идентичных кристаллов модификации 2Н, соединенных дефектом упаковки. В этом случае, по мнению Е. Хёрла, расщепленные дислокации можно связать со скольжением в плоскости нарушения нормальной упаковки слоев.

Основным недостатком всех упомянутых выше работ является то, что их авторы не проводили определения политипных модификаций молибденита перед помещением кристаллов в электронный микроскоп, а исходили из того, что единственной существующей в природе модификацией молибденита является модификация 2Н.

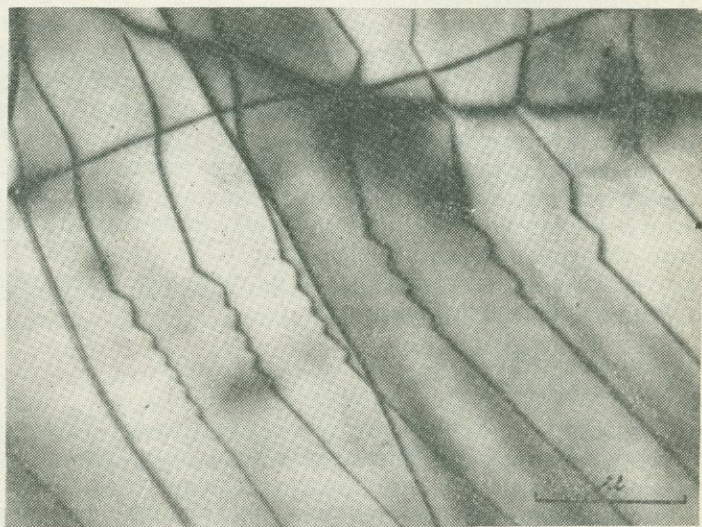
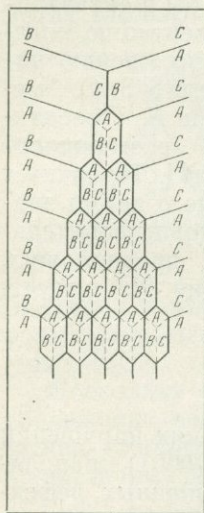
В данной работе для исследования выбирались кристаллы, политипная модификация которых надежно устанавливалась методами рентгено-структурного анализа. Полученные при этом результаты изложены в статье В. А. Дрица и Ф. В. Чухрова в настоящем сборнике, и здесь уместно только отметить, что были найдены как чешуйки, представленные чистыми модификациями 2Н и 3R, так и чешуйки, являющиеся сростками этих модификаций.

## Экспериментальная методика

Тонкие чешуйки молибденита, толщиной в несколько сотен ангстрем, получались с природных монокристаллов путем их последовательного расщепления с помощью липкой ленты. Выловленные на сетку держателя образца, эти пластинки помещались в электронный микроскоп и изучались при напряжении 80 и 100 кВ<sup>1</sup>. Определение векторов Бюргерса осуществлялось по известной методике выведения дислокации из контраста (Хирш и др., 1968) с помощью гониометрической головки, позволяющей наклонять образец до  $\pm 10^\circ$ .

## Дислокации в молибдените модификации 2Н

Электронномикроскопическое наблюдение дислокаций в кристаллах, которые по данным рентгеноструктурного анализа целиком представлены модификацией 2Н, показало, что в них наблюдаются только полные винтовые и краевые дислокации. Возможно, конечно, что их расщепление происходит, но энергия дефекта упаковки настолько велика, что расщепление дислокаций не поддается экспериментальному наблюдению. При пересечении таких дислокаций, лежащих в одной плоскости или расположенных достаточно близко друг к другу, чтобы между ними существовало сильное взаимодействие, образуется дислокационная сетка в результате расщепления каждого четверного узла на два тройных.

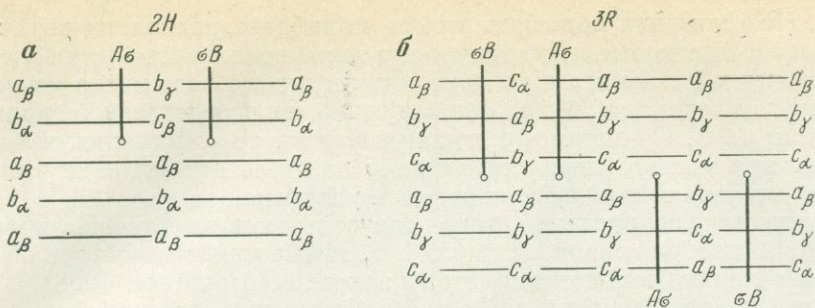


Фиг. 2. Фрагмент сетки, образованной при пересечении двух систем параллельных дислокаций

Фиг. 3. Фрагмент сетки, образованной пересечением двух параллельных систем дислокаций, одна из параллельных систем дислокаций выведена из контраста

На фиг. 3 показано, как две параллельные системы дислокаций с векторами Бюргерса АВ и СА, пересекаясь, образуют гексагональную сетку за счет расщепления каждого четверного узла на два тройных. Механизм образования дислокационной сетки представлен на фиг. 2. Если сравнить фиг. 2 с фиг. 3, то дислокации с вектором Бюргерса СВ выведены из контраста и видно только последовательное увеличение вершин вытянутых гексагональных ячеек.

<sup>1</sup> Образцы молибденита были любезно предоставлены авторам Ф. В. Чухровым.



Фиг. 4. Последовательность в чередовании молибденитовых слоев в области дефекта упаковки  
*a* — для 2H модификации; *б* — для 3R модификации

Правильные гексагональные сетки встречаются относительно редко. Как правило, из-за взаимодействия с чужеродными дислокациями или другими дефектами мотив этих сеток искажен. Неоднородная сетка изображена на табл. I, *a*; тот же участок сетки, с одной из систем параллельных дислокаций, выведенной из контраста, приведен на табл. I, *б*.

Отсутствие расщепления дислокаций в молибдените модификации 2H свидетельствует о том, что вывод Д. Пешли и А. Пресланда (Pashley, Presland, 1961) о существовании смещений в плоскости скольжения Mo/S не отвечает действительности. Более естественно считать, что наблюдаемые в модификации 2H дислокации связаны со скольжением в плоскости S/S.

Модель Е. Хёрла (Hörl, 1965) также не подтвердилась или, во всяком случае, предполагаемые им ростовые дефекты встречаются в модификации 2H крайне редко.

Для того, чтобы понять, почему отсутствует расщепление дислокаций в 2H модификации, введем дефект упаковки как показано на фиг. 4, *a*. Область между двумя частичными дислокациями  $A_6$  и  $B_6$  содержит ряд слоев, уложенных по ромбоэдрическому закону, причем атомы Mo двух соседних слоев в дефектной области в проекции на плоскость (0001) находятся строго друг над другом и не экранируются атомами S. Сильное взаимное отталкивание атомов молибдена приводит к столь высокой энергии дефекта упаковки, что видимого расщепления дислокаций на частичные не происходит. Это еще одно свидетельство того, что образование политипной модификации  $a\bar{a}b\bar{b}a\bar{a}a\bar{a}$ ... невозможно.

### Дислокации в ромбоэдрической модификации молибденита

Электронномикроскопическое изучение дислокаций модификации 3R показало, что все они расщеплены на частичные с очень небольшой энергией дефекта упаковки. Типичные полосы, образованные частичными дислокациями, в контрасте дефекта упаковки представлены на табл. 1, *в*. То обстоятельство, что расстояние между диссоциированными дислокациями близко к расстоянию между поледней и первой частичными дислокациями, ограничивающими два соседних дефекта упаковки, свидетельствует о весьма малой энергии дефекта упаковки. Наблюдаемые вариации ширины полосок, ограниченных частичными дислокациями, связаны, по-видимому, с существованием локальных точечных дефектов и их агломераций. На фиг. 4, *б* показана область дефекта упаковки, возникающая из-за расщепления полной дислокации на частичные. Она содержит четыре слоя, уложенные по закону гексагональной плотнейшей упаковки  $a\bar{b}a\bar{b}a\bar{b}a\bar{b}$  или  $b\bar{c}b\bar{c}a\bar{c}b\bar{c}a\bar{c}$ ; взаимодействие между ближайшими атомами молибдена (по нормали к слоям) экранируется атомами

серы. Но если одна половина атомов молибдена, расположенных в слоях одинаковой четности, проектируется в те же положения плотнейшей упаковки, что и атомы серы, то другая их половина размещена точно друг над другом через слой без соответствующей непосредственной экранировки атомами S. По-видимому, из-за увеличенного расстояния силы взаимодействия между этими атомами Mo не столь велики и не вызывают заметного увеличения энергии дефекта упаковки.

Отсутствие искривлений сторон треугольников на сетке частичных дислокаций, изображенной на табл. I, 2, также свидетельствует об очень малой величине энергии дефектов упаковки (Амелинкс, 1968). Темные треугольники на приведенной сетке частичных дислокаций соответствуют дефектным областям в кристалле, а светлые — совершенным. Такие сетки наблюдались в молибдените и другими исследователями.

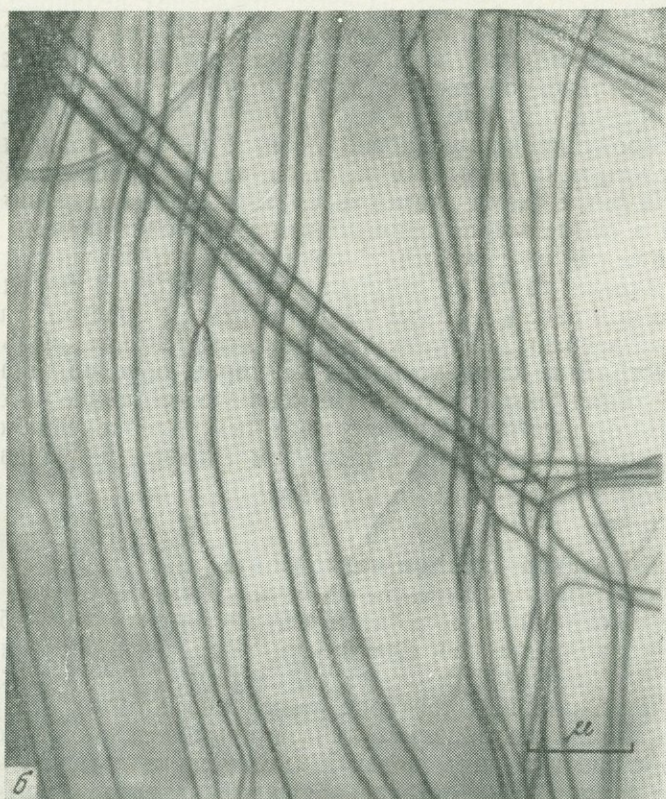
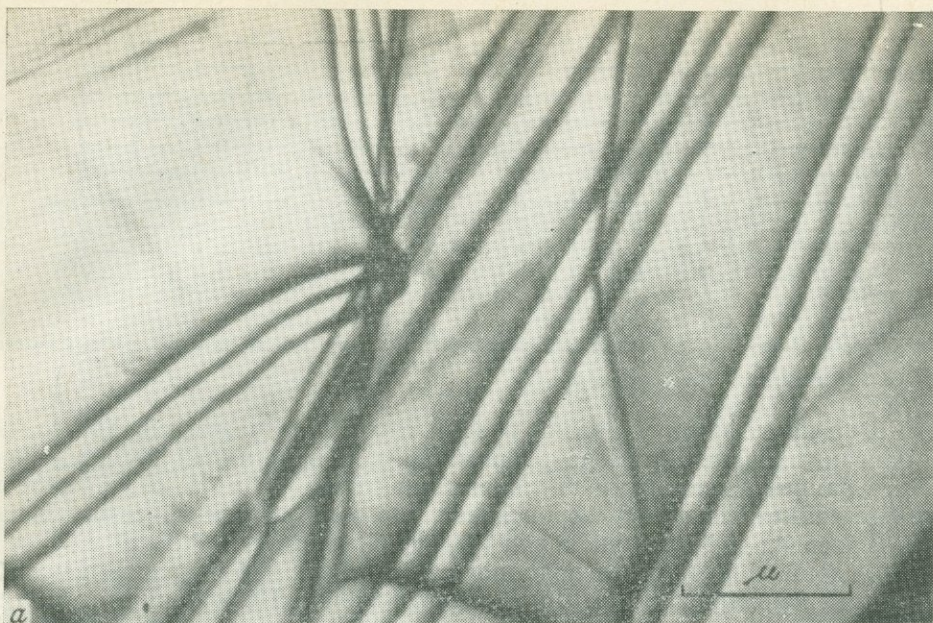
### Двойные полосы дефектов упаковки

Три параллельные частичные дислокации с одинаковым вектором Бюргерса, образующие две полосы дефектов упаковки, впервые для молибденита наблюдал Е. Хёрл (Hörl, 1965). Он отметил, что эти полосы встречаются очень редко и связал их существование с наличием ростовых ошибок упаковки в 2H модификации молибденита. Напротив, по нашим наблюдениям, двойные полосы встречаются весьма часто, но только в 3R модификации молибденита. На фиг. 5, а, б показаны симметричные (полоски имеют почти равную ширину) и асимметричные (полоски имеют разную ширину) двойные ленты дефектов упаковки. Механизм возникновения асимметричных полосок, по-видимому, такой же, как и для графита (Амелинкс, 1968). Он заключается в том, что две полосы дефекта упаковки, расположенные в соседних плоскостях, объединяются в двойную полосу по схеме:  $(\sigma B + A\sigma) + (\sigma B + C\sigma) = \sigma B + \sigma B + (A\sigma + C\sigma) = = \sigma B + \sigma B + \sigma B$ . Для осуществления этой реакции необходимо некоторое стрессовое напряжение, чтобы дислокация  $\sigma B$  пересекалась с дислокацией  $A\sigma$ . Асимметричная ширина слившихся полосок связана с разным числом нарушений ромбоэдрической упаковки атомов в каждой полоске. Расположение слоев в двойной асимметричной полоске дефекта упаковки для 3R модификации молибденита схематично показано на фиг. 6, б.

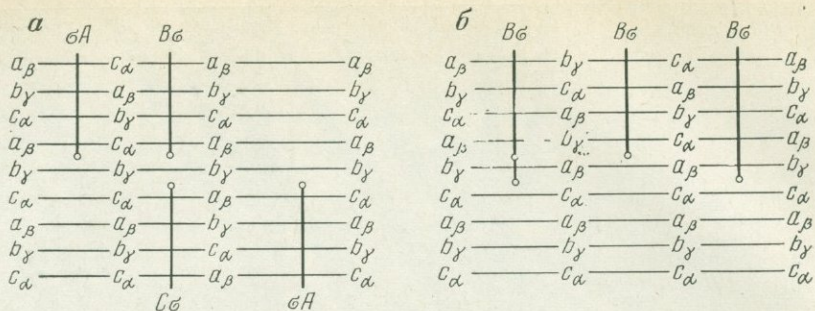
Симметричные полосы дефектов упаковки, по-видимому, образуются за счет слияния двух полосок типа  $(\sigma A + B\sigma)$  и  $(C\sigma + \sigma A)$ , находящихся в соседних плоскостях скольжения. Как уже упоминалось, полоска первого типа образуется при скольжении верхней части кристалла относительно нижней, а полоска второго типа — при скольжении нижней части кристалла относительно верхней. Притягивающиеся дислокации  $B\sigma$  и  $C\sigma$ , находящиеся в соседних плоскостях скольжения, выстраиваются друг над другом и создают контраст как от одной дислокации. Число нарушений ромбоэдрической упаковки, как это видно из фиг. 6, а, одинаково в каждой полоске и поэтому средняя линия изображения дислокации находится на равном расстоянии от двух других дислокаций.

### Дислокации в сростках политипных модификаций молибденита

Наблюдение дислокаций в кристаллах, представляющих сростки 2H и 3R модификаций  $MoS_2$ , показало, что в одной пластинке могут находиться как полные, так и расщепленные дислокации (табл. II, 2). Относительно редко в таких кристаллах обнаруживаются также полосы дефектов упаковки, отстоящих друг от друга на расстояниях, значительно превышающих ширину полосок (табл. II, а). Это свидетельствует о том,



Фиг. 5. Двойные полосы из частичных дислокаций  
а — симметричные; б — асимметричные



Фиг. 6. Последовательность в чередовании молибденитовых слоев при образовании двойных полосок  
*а* — симметричных, *б* — асимметричных

что энергия дефекта упаковки в этих случаях существенно выше, чем в описанных ранее примерах. Кроме того, в кристаллах наблюдались, образованные частичными дислокациями сетки (табл. II, б), у которых имеется заметный изгиб сторон ячеек, что также свидетельствует о высокой энергии дефектов упаковки (Фридель, 1968).

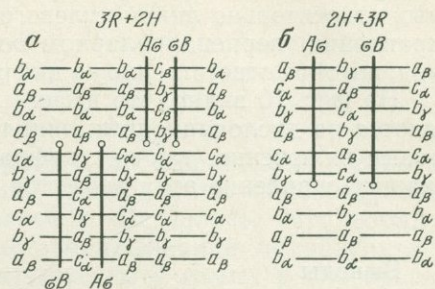
Дислокационные сетки подобного типа также наблюдались в молибдените С. Амелинksom и П. Делавиньетом (1965). Поскольку этот третий тип дислокаций, как правило, обнаруживается в сростках модификаций, то естественно было бы связать их происхождение с неоднородным скольжением в плоскости срастания модификаций. Из-за отсутствия точных данных о механизме срастания политипов, мы не смогли найти ясного объяснения увеличенной энергии дефекта упаковки в этом случае.

Если предположить, что срастание модификаций происходит просто за счет ростовой ошибки в упаковке слоев, то заранее можно представить четыре энергетически выгодных варианта такого процесса, приведенные на фиг. 7. На фиг. 8 схематически изображен эффект введения частичных дислокаций в область срастания политипных модификаций. Оказалось, что области между частичными дислокациями с точки зрения нарушений правила упаковки почти не отличаются от исходных моделей. Отсюда следует, что при рассмотренном выше механизме срастания политипных модификаций энергия дефектов упаковки должна быть очень мала и необходимо выявление каких-то новых факторов, обуславливающих появление дислокаций третьего типа. Не исключено, однако, что срастание модификаций осуществляется более сложным, по сравнению с выше описанным, способом, приводящим к другим значениям энергий дефектов упаковки.

### Объемные неоднородности в молибдените

Кроме дислокаций в молибдените часто наблюдались объемные дефекты, представляющие довольно крупные поровые включения и агломераты точечных дефектов. В частности, на табл. I, д видны характерные узоры от экстинкционных контуров, появление которых связано с наличием в кристаллах молибденита линзовидных включений, содержащих, по-видимому, газ или пары воды. Ж. Молленстедт (Mollenstedt, 1953) и О. Ранг (Rang, 1953) детально обсуждали характер экстинкционных эффектов в зависимости от формы линзовидных включений. Линзовидная форма пор приводит к локальному изменению ориентировки отражающих плоскостей (фиг. 9) в самых разных направлениях, что обуславливает появление соответствующих интерференционных фигур. Форма узоров зависит от высоты и диаметра включения, от степени его искривленности и ориентировки по отношению к первичному пучку. Об-

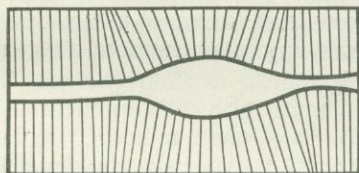
	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>
	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$
	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>
2H	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
	$\beta$	$\beta$	$\beta$	$\beta$
	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
-----				
<i>Плоскость</i>				
<i>дефекта упаковки</i>				
	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>c</i>
	$\gamma$	$\gamma$	$\alpha$	$\alpha$
	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>c</i>
3R	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\beta$
	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>
	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>



Фиг. 7. Четыре возможные способа сочетания модификаций 2H и 3R

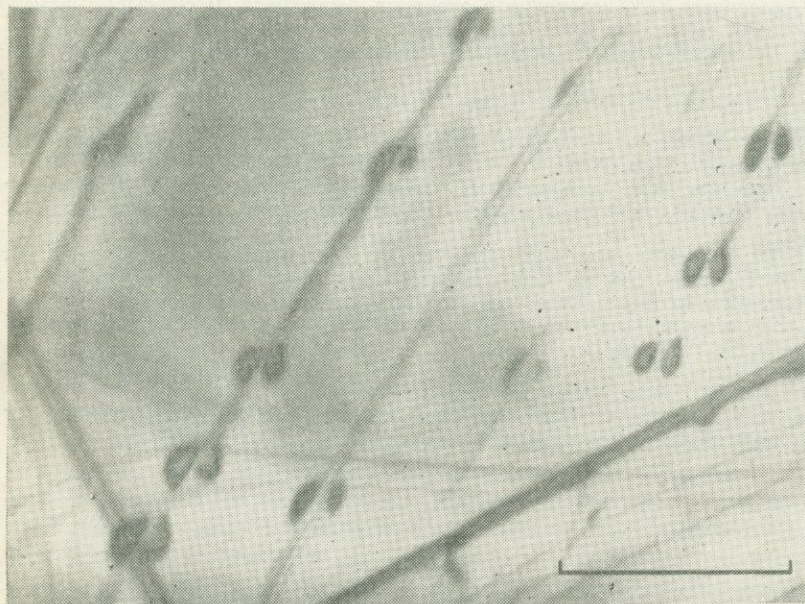
Фиг. 8. Предполагаемая последовательность в наложении атомных слоев в сростках модификаций 2H и 3R при введении частичных дислокаций в плоскость их срастания

разование линзовидных пор, очевидно, происходило не в процессе роста кристаллов, а при их последующем нагревании. Наличие, например, молекул воды между слоями молибденита или небольших газовых включений могло привести к тому, что при последующем нагревании минерала происходило локальное вспучивание слоев с образованием линзовидных пор. На табл. II, в приведены изображения более мелких вклю-



Фиг. 9. Схематичный разрез кристалла, содержащего линзовидное включение

Фиг. 10. Включения, расположенные вдоль дислокаций



чений, которые создают дифракционный контраст, подобный контрасту от включений в металлах и сплавах (Хирш и др., 1968). Упругие искажения, возникающие в матрице за счет включений, в первом приближении представляют сферически симметричные поля деформаций. При этом контраст проявляется в виде пары сегментов, симметрично расположенных относительно линии нулевого контраста. Последняя возникает в направлении, перпендикулярном вектору обратной решетки того отражения, которое ответственно за дифракционный контраст.

На фиг. 10 видно, что дефекты данного типа преимущественно образуются на дислокационных линиях. По-видимому, они представляют поровые включения, так как дифракционная картина от участков, содержащих скопление этих дефектов, не содержит рефлексов второй фазы.

## Выводы

В результате изучения дислокаций в молибдените показано, что они образуются только за счет скольжения в плоскости S/S. Скольжение в плоскости Mo/S отсутствует. Политипная модификация 2H молибденита содержит только полные дислокации, так как введение дислокационных дефектов упаковки приводит к энергетически неустойчивой конфигурации атомов из-за наложения в нормальной проекции атомов Mo соседних слоев, не экранированных атомами S. Ромбодрическая модификация молибденита содержит только расщепленные дислокации с малой энергией дефекта упаковки. Высказано предположение, что обнаруженные в сростках 2H и 3R модификаций расщепленные дислокации с высокой энергией дефекта упаковки образуются при скольжении в плоскости срастания политипов. Показано, что кроме дислокаций в молибдените содержатся объемные неоднородности типа крупных линзовидных пор и мелких включений.

## ЛИТЕРАТУРА

- Амелинкс С. Методы прямого наблюдения дислокаций. Изд-во «Мир», 1968.  
Амелинкс С., Делавиньет П. Дислокации в слоистых структурах. В сб. «Прямые методы исследования дефектов в кристаллах». Изд-во «Мир», 1965.  
Звягин Б. Б., Соболева С. В. К политипии молибденита. — Кристаллография, 1967, т. 12, вып. 1.  
Рид В. Т. Дислокации в кристаллах. Научн.-техн. изд-во лит. по черн. и цветн. металлургии, 1956.  
Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пешли, Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. Изд-во «Мир», 1968.  
Чухров Ф. В., Звягин Б. Б., Ермилова Л. П., Соболева С. В., Хитров В. Г. Политипы молибденита и их нахождение в рудах. — Геология рудных месторождений, 1968, т. 10, вып. 2.  
Boswell E. W. Dislocation arrangement observed in layer structures by electron microscopy. — Proc. Europ. Region. Conf. Electron Microscope Appl., 1961, v. 1.  
Hörl E. M. Dislocation in molybdenite. — J. Appl. Phys., 1965, v. 36, N 1.  
Mollenstedt G. Elektronenmikroskopische Sichtbarmachung von Hohlstellen in Einkristall-Lamellen. — Optik, 1953, Bd. 10, H. 1—3.  
Pashley D. W., Presland A. E. Observations on dislocations in molybdenite. — Proc. Europ. Region. Conf. Electron Microscope Appl., 1961, v. 1.  
Rang O. Formbestimmung dünner Einkristall-Lamellen mit Hilfe der durch Kristallgitter-Reflexe hervorgerufenen Scheinstrukturen. — Optik, 1953, Bd. 10, H. 1—3.

## СРАСТАНИЕ ПОЛИТИПНЫХ МОДИФИКАЦИЙ В КРИСТАЛЛАХ МОЛИБДЕНИТА

В. А. Дриц, Ф. В. Чухров

В работе Ф. В. Чухрова с соавторами (1968) приведены результаты определения политипных модификаций молибденита, образовавшегося в различных термодинамических условиях. Оказалось, что наряду с широким распространением политипной модификации молибденита 2Н встречаются образцы, в которых присутствуют в самых разнообразных количественных соотношениях модификации 2Н и 3R. Было высказано предположение, что зоны модификаций 2Н и 3R сочетаются в пределах одного кристалла и не образуют механических смесей. Однако поскольку в упомянутой выше работе для определения политипных модификаций  $\text{MoS}_2$  использовался электронографический метод косых текстур и, соответственно, изучались тонкодисперсные образцы, то для окончательного решения вопроса о наличии или отсутствии сочетаний различных модификаций в пределах одного кристаллита требовалось изучение относительно крупных монокристаллов молибденита с помощью дифракции рентгеновских лучей. Кроме того, монокристалльный рентгеновский метод позволяет обнаружить сростки  $\text{MoS}_2$  с другими слоистыми минералами, например, со слюдами или хлоритами. Очевидно, что выяснение этих вопросов представляет интерес с точки зрения как кристаллохимии, так и генетической минералогии.

В данной работе приводятся результаты рентгеноструктурного изучения монокристаллов молибденита. В качестве объектов исследования были выбраны в основном образцы, в которых, по данным электронографического метода, присутствуют две модификации. Для изучения мелкочешуйчатого молибденита использовались естественные кристаллы; из крупных чешуек с помощью лезвия бритвы вырезались более мелкие. Размеры изученных кристаллов  $\text{MoS}_2$  варьировали от 0,2—до 2—3 мм. Применялись методы Лауэ и вращения с использованием Мо- и Си-излучений.

Расщепление пятен с индексами  $hkio$  на некоторых лауэграммах показывает, что часть кристаллов состоит из зон или блоков, развернутых друг относительно друга вдоль нормали к слоям на  $1-5^\circ$ . Аналогичный эффект наблюдали А. Ворма, П. Каллио и К. Мерилайнен (Vorma et al., 1966). На рентгенограммах вращения имеются пятна двух типов: точечные  $hkio$  и вытянутые с индексом  $l \neq 0$ . Наиболее вытянутыми являются отражения 001. Как показано в работе В. А. Дрица (1967), наличие этого эффекта связано с изгибом кристаллов вокруг осей  $a$  и  $b$ .

Методом вращения вокруг оси  $a$  было изучено более 50-ти чешуек молибденита. Диагностика политипных модификаций молибденита по рентгенограммам вращения исключительно проста и надежна, так как каждая политипная модификация молибденита характеризуется вполне определенным расположением рефлексов с  $h - k \neq 3n$  и распределением их интенсивностей (Звягин, Соболева, 1967). В частности, на первой слоевой линии рентгенограммы вращения от кристалла модификации 2Н располагаются на примерно равных расстояниях одиночные рефлексы  $01\bar{1}1$ , среди которых особенно выделяются сильные отражения  $01\bar{1}3$  и  $01\bar{1}5$  (кристалл вращается вдоль оси  $a$ ) (табл. I, а). Соот-

Политипные модификации образцов молибдена

Месторождение; характеристика молибдена	Номер образца	Число изученных кристаллов	Политипы молибдена
Байназар (Казахстан); мелкочешуйчатый, из кварцевого прожилка	1087 (а)*	2	2Н
	1087 (б)	1	2Н >>> 3R
	1087 (в)	1	2Н >> 3R
	1087 (г)	6	2Н > 3R
Восточный Коунрад (Казахстан); мелкочешуйчатый, из кварцевого грейзена	1374	1	2Н >> 3R
Восточный Коунрад (Казахстан); крупнолистоватый из кварцевой жилы	1234 (а)	5	3R
	1234 (б)	2	3R > 2Н
	1234 (г)	3	2Н >> 3R
	1384	1	3R
	1074	1	3R
	1075	1	3R
Восточный Коунрад (Казахстан); крупные сферолитоподобные агрегаты, из кварцевой жилы	778 (а)	2	3R
	778 (б)	3	3R >>> 2Н
Жирекен (Казахстан); крупночешуйчатый, из агрегата калиевого полевого шпата	1080 (а)	3	3R
	1080 (б)	2	3R >>> 2Н
	1080 (в)	1	3R = 2Н
	1080 (г)	1	2Н >>> 3R
Букука (Забайкалье); крупночешуйчатый, из жильного кварца	1103 (а)	1	3R
	1103 (б)	3	3R >>> 2Н
	1103 (в)	1	3R >> 2Н
Кнабен (Норвегия); крупночешуйчатый, из гранита	1096	6	2Н
Питкяранта (Карельская АССР); крупночешуйчатый, из скарна	914	2	2Н
Шерловая гора (Забайкалье); крупночешуйчатый, из кварцевой жилы	1139	1	2Н
Вишневые горы (Урал); крупночешуйчатый, из сиенита	903	1	2Н
Северный Коунрад; среднечешуйчатый, из кварцевой жилы	1078	1	3R >> 2Н
	777	1	2Н >> 3R

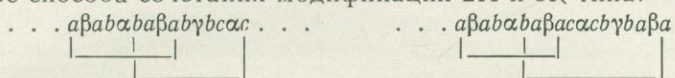
\*. Здесь и далее в графе буквы а, б, в, г — изученные кристаллы из одного образца.

ветствующие отражения  $01\bar{1}1$  у модификации 3R располагаются на рентгенограммах вращения характерными парами примерно равной интенсивности (табл. I, б). Наличие в одном кристалле сочетания модификаций 2Н и 3R приводит к появлению триплетов, т. е. отражения  $01\bar{1}1$  с  $l=2n+1$  модификации 2Н находятся посередине каждой пары отражений модификации 3R (табл. I, в).

Относительное содержание каждой модификации в кристалле приблизительно оценивалось на основании экспериментальных значений интенсивностей  $01\bar{1}1$  и рассчитанных значений  $F_T^2$ . Для сочетаний с примерно равным содержанием двух модификаций нами используются обозначения  $2Н=3R$  (на первом месте преобладающая модификация). При содержании основной фазы (например, 2Н) от 80 до 60% применяются обозначения  $2Н>3R$ , а при большем ее содержании  $2Н\gg 3R$ . Если содержание меньшей фазы находится на границе чувствительности рентгеновского метода и наиболее сильные отражения

данной модификации едва отличаются от уровня фона, то используется обозначение  $2H \gg 3R$ . Результаты изучения политипных модификаций исследованных образцов приведены в таблице.

Из данных этой таблицы следует прежде всего, что более половины всех изученных монокристаллов действительно представляют синтаксические сростки политипных модификаций 2H и 3R. Сочетание модификаций в одном кристалле происходит таким образом, что их гексагональные ячейки имеют одинаково ориентированные оси  $a$  и  $c$ . Другими словами, чередование молибденитовых слоев по закону, характерному для модификации 2H, сменяется чередованием слоев, характерным для модификации 3R в результате образования дефекта в упаковке этих слоев. Можно отметить следующие два наиболее вероятных способа сочетания модификаций 2H и 3R типа:



Латинские буквы обозначают положения в плотнейшей упаковке атомов S, а греческие — положения в плотнейшей упаковке атомов Mo. Предпочтительность этих вариантов обусловлена тем, что атомы Mo не располагаются друг над другом по нормали к слоям.

Анализ полученных данных показывает, что изученные образцы отличаются по степени однородности составляющих их кристаллов. В одних образцах соотношение между различными модификациями остается приблизительно одинаковым для кристаллов молибденита, тогда как в других образцах это соотношение варьирует в очень широких пределах. Так, например, в образце 1103 все кристаллы представлены преимущественно модификацией 3R с небольшой (не более 10—15%) примесью модификации 2H. Столь же однородны кристаллы в образце 778. Менее однородными являются кристаллы в образце 1087, хотя все они отличаются преобладанием модификации 2H. Содержание модификации 3R колеблется от 0 до 30—40%. Из десяти изученных кристаллов шесть обнаруживают максимальное содержание модификации 3R, один содержит 10—15% модификации 3R и 85—90% модификации 2H, еще один кристалл содержит следы 3R и два кристалла целиком состоят из модификации 2H.

Примером неоднородного распределения модификаций в разных кристаллах одного и того же образца могут служить образцы 1234 и 1080. Так из десяти кристаллов образца 1234 пять представлены модификацией 3R, а три содержат преимущественно модификацию 2H. В двух кристаллах содержание модификации 2H колеблется в пределах 20—40%. В образце 1080 из семи кристаллов три оказались состоящими из модификации 3R, в одном кристалле соотношение между 2H и 3R модификациями оказалось примерно равным и один кристалл почти полностью представлен модификацией 2H.

Интересно отметить, что среди изученных кристаллов нередко встречаются такие, которые представлены модификацией 3R. Однако образцы, все кристаллы которых содержат только эту модификацию, не найдены. В противоположность этому имеются образцы, все кристаллы которых представлены только модификацией 2H; примером может служить образец 1096. Ни в одном из изученных кристаллов не было встречено сростков молибденита со слоистыми силикатами.

Приведенное исследование позволяет сделать следующие выводы.

1. Некоторые монокристалльные выделения молибденита представляют закономерные срастания двух политипных модификаций 2H и 3R.
2. Количественное соотношение между политипными модификациями в молибденитах из одного и того же месторождения может меняться в широких пределах.

## ЛИТЕРАТУРА

- Чухров Ф. В., Звягин Б. Б., Ермилова Л. П., Соболева С. В., Хитров В. Г. Политипы молибденита и их нахождение в рудах. — Геология рудных месторождений, 1968, т. 10, вып. 2.
- Дриц В. А. О природе нарушения упорядоченности в структурах слоистых силикатов. — Рентгеногр. мин. сырья, 1967, вып. 6.
- Звягин Б. Б., Соболева С. В. К политипии молибденита. — Кристаллография 1967, т. 12, в. 1.
- Vorma A., Kallio P., Meriläinen K. Molybdenite-3R from Jnari, Finnish Lapland. — Bull Commis Soc. Geol. Finlande, 1966, N 222.

# НЕОДНОРОДНОСТЬ СФАЛЕРИТА ИЗ ОЛОВОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗАБАЙКАЛЬЯ

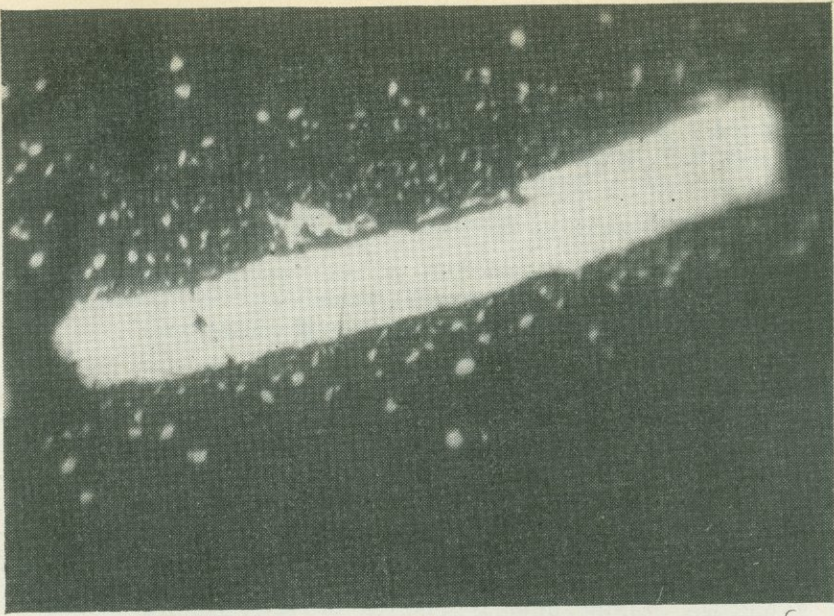
Е. И. Доломанова, Р. В. Боярская, Л. Н. Вяльсов,  
М. Т. Дмитриева, И. П. Лапутина

## Минеральные ассоциации, общая характеристика и микроскопическая неоднородность выделений сфалерита

В оловорудных месторождениях Забайкалья, относящихся к разным формациям (Григорьев, Доломанова, 1956), количество сфалерита неодинаково. В месторождениях касситерит-полевошпат-кварцевой и касситерит-кварцевой формаций сфалерита очень мало; все его выделения ассоциируются с минералами второй стадии рудообразования. В месторождениях касситерит-кварц-сульфидной и касситерит-сульфидной формаций сфалерита значительно больше; местами он слагает самостоятельные рудные тела, часто вместе с галенитом. Сфалерит отлагался в разные стадии минерализации, но в основном непосредственно вслед за образованием главной массы касситерита.

В месторождениях первых двух формаций особенности сфалерита однотипны. Преобладают выделения неправильной формы размером до  $4 \times 2$  см. При травлении царской водкой в них выявляются крупнозернистое строение и двойники. Кристаллы сфалерита (октаэдрические) величиной до 1 мм встречены в пустотах кварца в ассоциации с халькопиритом и тетраэдритом, которые нарастают на сфалерит (Приваловское, Баджираевское, Шумиловское месторождения). Сфалерит черный или темно-коричневый; по содержанию железа он соответствует марматиту. Обычно сфалерит встречается в тесном сростании с халькопиритом, станнином, реже с тетраэдритом, галенитом и другими сульфидами. В большинстве месторождений он содержит эмульсионную вкрапленность халькопирита (фиг. 1), реже (по периферии зерен) станнина, а также неправильные выделения галенита и некоторых висмутовых минералов (Баджираевское и Этыкинское месторождения). В свою очередь сфалерит образует эмульсионные вкрапления в станнине вместе с халькопиритом и бенжаминитом (Баджираевское месторождение). Агрегаты сфалерита, халькопирита и станнина, реже галенита, имеющие субграфическую структуру, образуют включения в халькопирите, а агрегаты сфалерита с бенжаминитом аналогичного строения — в станнине. Структурные взаимоотношения сфалерита, халькопирита, станнина, бенжаменита свидетельствуют о совместном отложении этих минералов или о распаде твердых растворов. Кроме закономерных сростаний, другие сульфиды образуют в сфалерите беспорядочно расположенные включения. Некоторые выделения сфалерита секутся прожилками халькопирита, станнина, галенита, мусковита, кварца и окаймляются тетраэдритом. Сфалерит заполняет трещинки в более ранних минералах и цементирует обломки вмещающих пород.

В месторождениях касситерит-кварц-сульфидной и касситерит-сульфидной формаций сфалерит участвует в составе разных минеральных ассоциаций, и его особенности более разнообразны. Черные сфалериты наблюдаются в породах и жилах (прожилках), богатых минералами, содержащими железо. Это сидерофиллитизированные или биотитизированные грейзены и метасоматиты с шерлом, флюоритом, ферберитом,

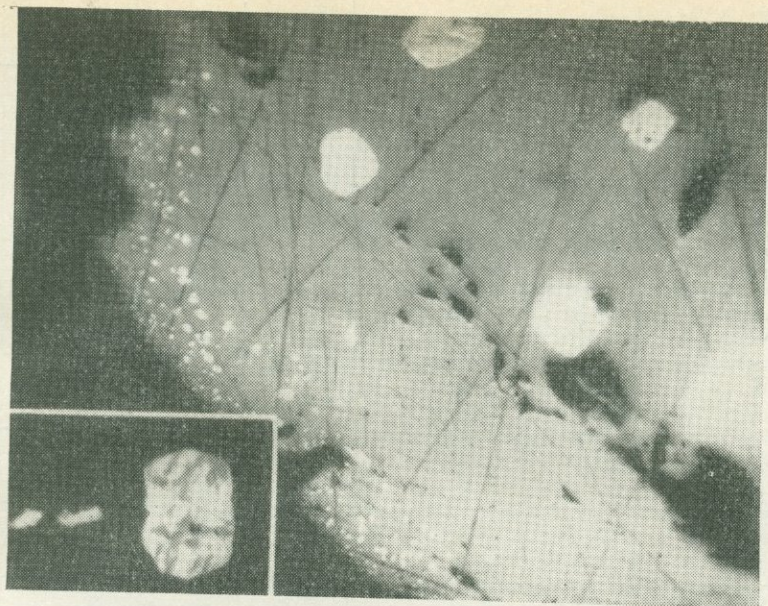


Фиг. 1. Крупные выделения и эмульсионная вкрапленность халькопирита (белое) в сфалерите; месторождение Алдакачан, обр. 14. Полир. шлиф, увел. 1000; с иммерсией

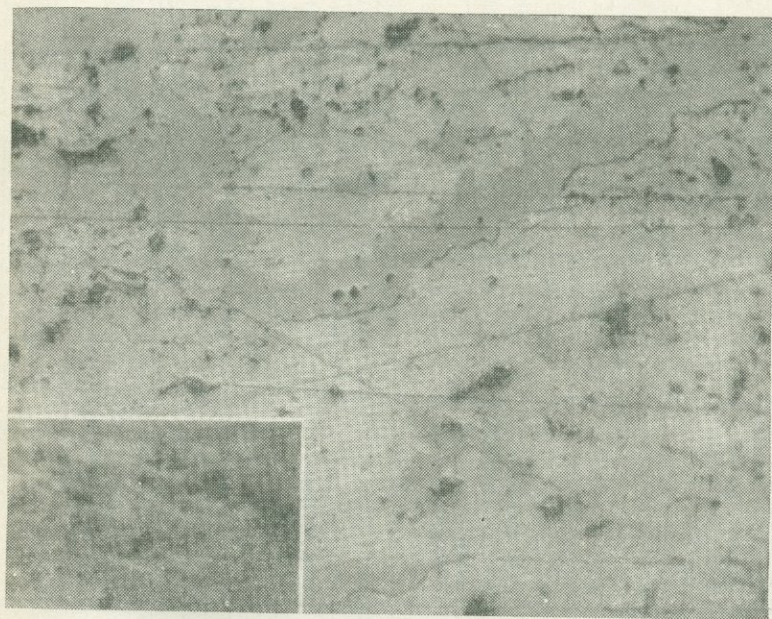
касситеритом, а также сидерофиллит-кварцевые жилы (Шерловая гора). Сфалерит выделялся позже перечисленных минералов. Он содержит обильную эмульсионную вкрапленность халькопирита и крупные зерна последнего. В некоторых из них наблюдается макинавит (Генкин, Вяльсов, 1967), образующий с халькопиритом структуры распада твердого раствора (фиг. 2). Отмечаются включения сфалерита в халькопирите.

В грейзенах изредка обнаруживаются темно-коричневые и бурые мелкие (0, *n* см) октаэдрические кристаллы сфалерита, сдвойникованные по (111). На них нарастает тонкоигольчатый зеленый турмалин. Обычными спутниками сфалерита являются пирит, арсенопирит, галенит, халькопирит, реже молибденит.

В существенно сульфидных телах (арсенопирит-пиритовых) широко распространены черные и темно-коричневые сфалериты, редки медово-желтые и красные. Сфалерит наблюдается и в виде метакристаллов во вмещающих породах. В прожилках выделения сфалерита окружены агрегатами пирита, арсенопирита, флюорита, хлорита. Мелкие неправильные зерна черного сфалерита заключены в халькопирите, пирротине, станнине, блеклой руде и в гребенчатом водянпрозрачном кварце. Все эти минералы, а также макинавит, пирит, арсенопирит, глаукоdot, магнетит, висмутин, тетрадимит, теннантит, турмалин и топаз встречаются в виде включений в сфалерите. Агрегаты сфалерита и отдельные зерна его секутся прожилками халькопирита, пирротина, блеклой руды и реже прожилками других минералов. Эмульсионная вкрапленность халькопирита в сфалерите редка (месторождения Шерловая гора, Ингодинские, Комсомольское, Хапчеранга). Несколько чаще наблюдаются решетчатая или пластинчатая структуры сростаний сфалерита с продуктами распада твердого раствора — халькопиритом, макинавитом, пирротинном; обычно преобладает халькопирит. Каждая из «пластинок» представляет собой зону скопления мельчайших частиц (сотые и тысячные доли миллиметра), для которых характерны четы-



Фиг. 2. Эмульсионные выделения и изометричные зерна халькопирита (белое) в сфалерите; увел. 320. На врезке макинавит (серое) в халькопирите (белое); увел. 1000, с иммерсией, месторождение Шерловая гора, обр. 4



Фиг. 3. Форма выделений алабандина (светло-серый) в сфалерите (серый); полированный шлиф, увел. 165 и 320; месторождение Хапчеранга, обр. 9

рех-, шести- и восьмигранные сечения. Известно, что подобные структуры распада возникают при температуре ниже  $250^{\circ}\text{C}$  (Borchert, 1935), следовательно, температура образования сфалерита была выше. Чем позднее кристаллизация сфалерита, тем меньше в нем эмульсионной вкрапленности халькопирита и других сульфидов, видимых под микро-

Таблица 1. Общая характеристика исследованных образцов сфалеритов \*

№ обр.	Формация	Месторождение	Рудные тела и вмещающие породы	Окраска сфалерита	Состав по данным химических анализов (вес. %)											Удельный вес
					Zn	Fe	Cu	Mn	Cd	S	Pb	Sn	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	сумма	
1	Касситерит-полевошпат-кварцевая	Этыкинское	Топаз-кварцевая жила в грейзенизированных песчаниках и сланцах	Черная	57,05	6,90	0,79	0,35	0,70	32,77	0,28	0,46	He опр.	He опр.	99,35	4,044
2	Касситерит-кварцевая	Ушмунское	Сульфидные прожилки в грейзене по доломитам	Темно-коричневая	55,45	9,71	0,04	0,15	0,44	32,89	0,04	0,11	0,09	0,02	99,14	3,986
3		Зун-Ундурское	Вольфрамит-касситерит-кварцевая жила в грейзенизированных гранитах	То же	54,70	9,48	0,26	0,92	1,35	32,69	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	99,40	4,008
4	Касситерит-кварц-сульфидная	Шерловая гора	Сидерофиллитовый грейзен по граниту	Черная	57,40	7,40	1,85	0,12	Следы	32,74	То же	То же	То же	То же	99,51	4,060
5	То же	То же	Сульфидные тела в порфирите	То же	51,55	14,67	0,44	0,04	0,35	33,64	» »	» »	» »	» »	100,69	3,975
6	» »	» »	Сульфидные тела в кварц-турмалиновой породе	» »	50,56	15,72	0,06	0,08	0,28	33,98	» »	» »	» »	» »	100,68	3,941

Таблица 1 (окончание)

№ обр.	Формация	Месторождение	Рудные тела и вмещающие породы	Окраска сфалерита	Состав по данным химических анализов (вес. %)											Удельный вес
					Zn	Fe	Cu	Mn	Cd	S	Pb	Sn	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	сумма	
7	» »	» »	Свинцово-цинковые тела с пиритом в кварцевом порфире		50,43	15,39	0,25	0,19	0,33	33,77	» »	» »	» »	» »	100,36	3,970
8	» »	Ингодинское	Рудоносная зона в роговиках	» »	51,91	13,43	0,14	0,44	0,27	33,44	» »	» »	» »	» »	99,63	3,950
9	Касситерит-сульфидная	Хапчеранга	Касситерит-кварцевые жилы в роговиках	Черная	51,11	13,51	0,25	0,12	0,35	33,25	0,32	0,08	0,02	0,06	99,36	3,960
10	То же	То же	Жила Полиметаллическая в ороговикованных песчаниках и сланцах	То же	51,46	12,67	0,11	0,27	0,37	33,64	0,51	0,08	0,01	0,02	99,14	3,987
11	» »	» »	Жила Южная в песчаниках и сланцах	» »	58,43	6,51	0,02	0,14	0,35	32,64	1,00	0,03	He опр.	He опр.	99,12	4,023
12	» »	» »	Жила Свинцовая в песчаниках и сланцах	» »	56,00	8,40	0,47	0,27	0,35	33,28	0,84	0,25	» »	» »	99,86	4,059
13	» »	» »	Жила Южная 1-ая в песчаниках и сланцах	Буровато-коричневая	59,87	5,18	0,02	0,09	0,40	32,97	0,68	0,12	0,02	0,06	99,41	4,0239

Примечание. \* Химические анализы выполнены аналитиками Ю. С. Нестеровой и Г. А. Араповой. Удельный вес определен Е. П. Погодиной. Индий определялся в обр. 1 (0,05%) и 9 (0,04%); мышьяк — в обр. 2 (0,20%).

Таблица 2. Данные пересчета химических анализов

№ обр.	Месторождение	ZnS		Изоморфные примеси и минеральные включения					
		молекуляр- ное количе- ство	мол. %	FeS		MnS		CdS	
				молекуляр- ное количе- ство	мол. %	молекуляр- ное количе- ство	мол. %	молекуляр- ное количе- ство	мол. %
1	Этыкинское	1744	85,20	228	11,14	12	0,58	12	0,58
2	Ушмунское	1694	82,31	340	16,52	6	0,29	8	0,39
3	Зун-Ундурское	1672	81,88	298	14,60	22	1,08	34	1,66
4	Шерловая гора	1754	85,7	172	8,4	4	0,2	Следы	—
5	То же	1576	75,0	490	23,32	1,4	0,07	6	0,28
6	» »	1546	72,92	552	26,04	2	0,09	4	0,19
7	» »	1542	73,08	540	25,60	6	0,28	6	0,28
8	Ингодинское	1586	75,88	476	22,79	16	0,76	4	0,19
9	Хапчеранга	1562	75,4	458	22,10	4	0,19	6	0,29
10	То же	1572	75,80	392	18,90	8	0,38	6	0,29
11	»	1790	88,09	231	11,37	4	0,20	6	0,29
12	»	1712	82,86	260	12,60	10	0,48	6	0,29
13	»	1830	89,48	156	7,64	2	0,10	6	0,29

скопом. Редко наблюдаемые крестообразные выделения сфалерита в халькопирите образуются в интервале температур 480—515°С (Sugaki, Tachigo, 1957).

По периферии зерен черного и коричневого сфалерита изредка наблюдаются зоны красного сфалерита. Последний образует также мономинеральные микропрожилки и вкрапленность в штокверковых рудах среди серпентинитов, эпидозитов, биотитизированных порфириров (Шерловая гора). Под микроскопом в красном сфалерите включения других минералов не обнаруживаются.

Медово-желтый сфалерит кристаллизовался позже других разновидностей; он тесно ассоциируется с тонкоигольчатым турмалином, игольчатым касситеритом и кварцем (Шерловая гора).

В черном сфалерите из галенит-сфалеритовых руд месторождения Шерловая гора по спайности располагаются «цепочки» выделений халькопирита. В буровато-коричневом сфалерите из аналогичных руд месторождения Хапчеранга и в черном сфалерите из касситерит-кварцевых жил того же месторождения встречены включения алабандина, образующие подобие структуры распада твердого раствора, а также прожилковидные и пятнистые скопления (фиг. 3).

В буровато-коричневом сфалерите из галенит-сфалеритовых руд месторождения Хапчеранга, обнаружены редкие зерна вюртцита.

Особенности состава сфалерита в большой мере обусловлены составом рудоносных растворов (Доломанова, 1959; 1963). Спектральными полуколичественными анализами в сфалеритах обнаружены примеси 28 элементов. Во всех анализированных образцах присутствуют железо, марганец, кадмий, медь, титан и индий. В большинстве сфалеритов найдены свинец, олово, висмут, серебро, кобальт, алюминий, кремний; в некоторых — мышьяк, никель, галлий, кальций, магний, очень редки — вольфрам, молибден, ниобий, бериллий, цирконий, сурьма, барий, ванадий, хром, иттрий.

Данные, характеризующие условия нахождения исследованных образцов и результаты их химических анализов, сведены в табл. 1.

Минеральные включения										Другие примеси мол. %
CuFeS <sub>2</sub>		FeS <sub>2</sub>		PbS		FeAsS		Cu <sub>2</sub> FeSnS		
молекуляр- ное количе- ство	мол. %	молекуляр- ное количе- ство	мол. %	молекуляр- ное количе- ство	мол. %	молекуляр- ное количе- ство	мол. %	молекуляр- ное количе- ство	мол. %	
16	0,78	3	0,15	—	—	—	—	32	1,57	2,5
4	0,20	—	—	—	—	6	0,29	—	—	0,49
16	0,78	—	—	—	—	—	—	—	—	0,78
116	5,7	—	—	—	—	—	—	—	—	5,7
28	1,33	—	—	—	—	—	—	—	—	1,33
4	0,19	12	0,57	—	—	—	—	—	—	0,76
16	0,76	—	—	—	—	—	—	—	—	0,76
8	0,38	—	—	—	—	—	—	—	—	0,38
16	0,77	24	1,16	2	0,09	—	—	—	—	2,02
8	0,38	84	4,05	4	0,20	—	—	—	—	4,63
1	0,05	—	—	—	—	—	—	—	—	0,05
20	0,96	42	2,03	8	0,39	—	—	8	0,39	3,77
1	0,05	44	2,15	6	0,29	—	—	—	—	2,49

Состав и количество примесей неодинаковы в сфалеритах из месторождений разных формаций. Это определяет не только своеобразие состава сфалерита из разных месторождений, но и некоторую специфику неоднородности характеризуемого минерала. Наиболее богаты примесями сфалериты из высокотемпературных месторождений касситерит-полевошпат-кварцевой формации. По мере перехода к более низкотемпературным месторождениям заметно снижается количество марганца, меди, индия; увеличивается только содержание свинца. Влияние отмеченных особенностей на неоднородность сфалерита устанавливается при пересчете данных химических анализов на минеральный состав по методу, изложенному в работе Т. Н. Шадлун и ее соавторов (Шадлун и др., 1969). Результаты такого пересчета (табл. 2) согласуются с представлениями о наиболее значительной неоднородности сфалеритов из высокотемпературных руд: в этих сфалеритах устанавливается наибольшее количество примесей разнообразных минералов.

Несомненно, что ряд элементов, образует в сфалеритах как изоморфные примеси, так и собственные минералы (микровключения), это подтверждается многими наблюдениями. Примером служит алабандин, обнаруженный в сфалерите из месторождения Хапчеранга; очевидно, нельзя весь марганец, содержащийся в сфалерите, относить к изоморфной примеси, как это представлялось ранее (Пудовкина и др., 1968).

В трех образцах (3, 4, 5) при пересчете оказался избыток железа в количестве 0,9—0,5 вес. %, возможно обусловленный наличием включений в сфалерите ферберита; последний обнаружен при рентгеноспектральных исследованиях тех же образцов.

## Неоднородность сфалерита по данным электронной микроскопии

Изучение сфалерита под электронным микроскопом с помощью угольных оттененных реплик показало, что сфалерит содержит разнообразные включения, величина которых различна, а распределение часто неравномерно; некоторые из них закономерно ориентированы. Для сфалеритов из месторождений разных формаций характерны неодинаковые по форме и, по-видимому, по составу микровключения минералов. Обращает внимание сходство форм отдельных микровключений, видимых под оптическим и электронным микроскопами. В сфалеритах из кварцевых жил месторождений касситерит-кварцевой формации наиболее обычна тончайшая эмульсиевидная вкрапленность, местами распределенная довольно равномерно (табл. I, а); при увеличениях более 10 000 различима округлая форма вкраплений (табл. I, б). Их скопления имеют вид пятен, полос, зон; некоторые частицы декорируют ступени скола сфалерита. Многие участки с большим количеством микровключений имеют нечеткие границы, постепенно они сменяются участками чистого сфалерита.

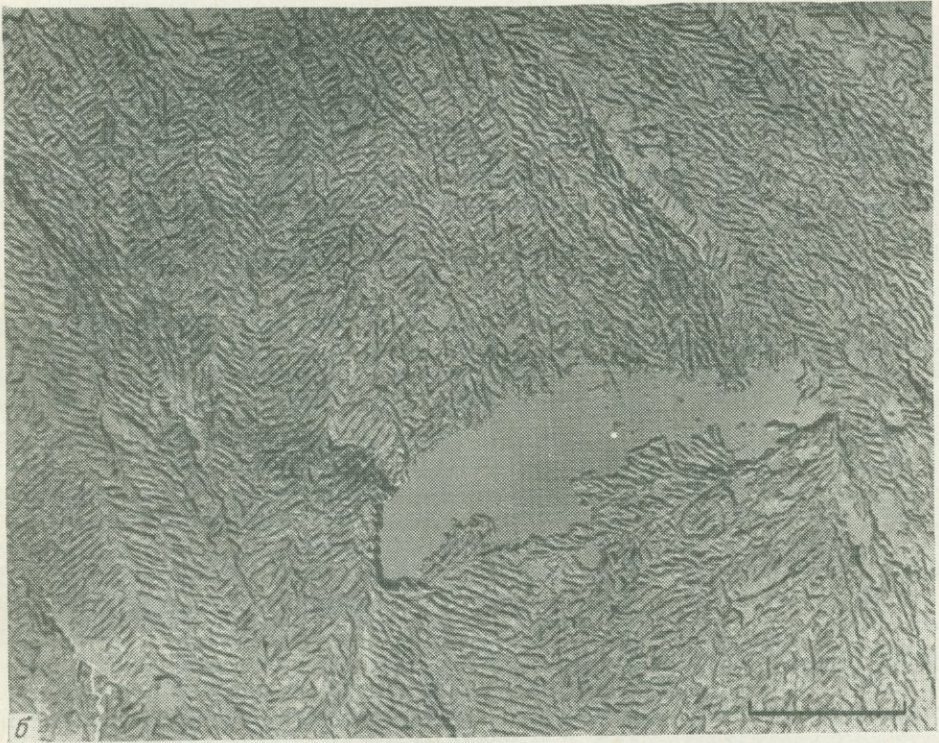
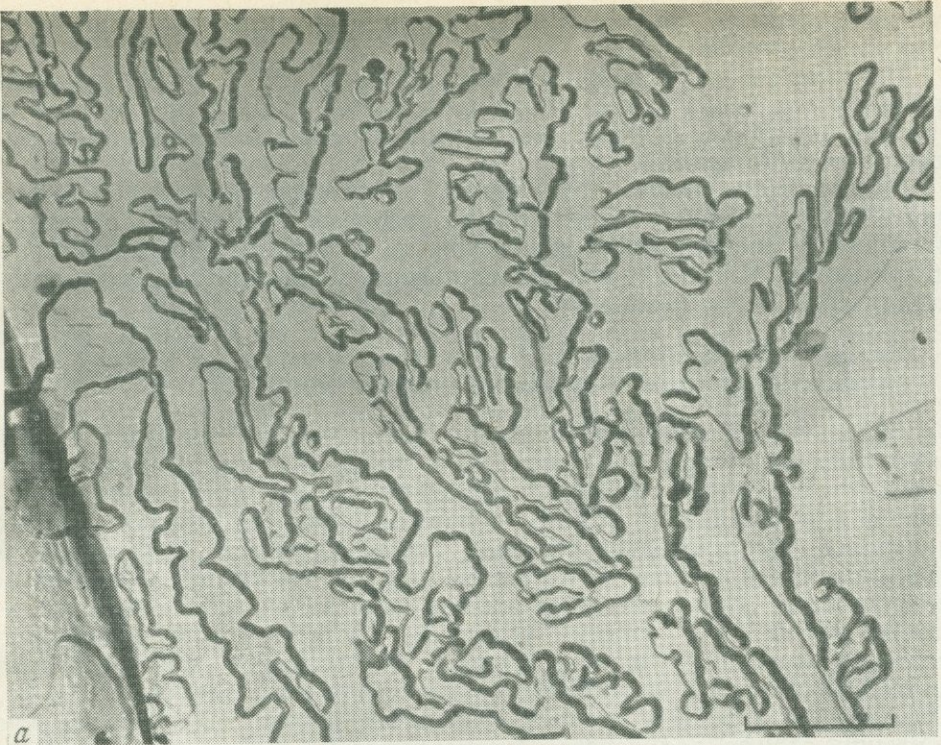
Сфалериты из грейзенов (Шерловая гора), кроме эмульсиевидной вкрапленности, содержат включения более крупных (до 0,5—1 мк) кристаллов, которые по формам напоминают некоторые выделения халькопирита, замечаемые под микроскопом при увеличениях около 1000.

В черных сфалеритах из кварц-турмалиновых пород месторождения Шерловая гора наблюдаются микровключения тонкоигльчатого минерала, расположенные по зонам роста сфалерита (табл. II, а). Большая часть игл ориентирована под углом  $45^\circ$  к направлениям спайности сфалерита (турмалин?).

В черных сфалеритах из метасоматических существенно арсенипирит-пиритовых тел месторождения Шерловая гора обычны более или менее изометричные включения размером 0, *n*—3 мк, часть имеет кристаллографические ограничения (табл. II, б). Присутствуют также включения неправильных очертаний в виде «растекшихся капель» (табл. II, в). По аналогии с формами более крупных выделений минералов, видимых под световым микроскопом, первые из них могут быть определены как пирит и арсенипирит, а вторые — как халькопирит (табл. II, в; врезка). Более редки в сфалеритах дендритовидные образования (фиг. 4, а), а также структуры распада твердого раствора сфалерит-халькопирит (фиг. 4, б). Следует отметить, что черные сфалериты из руд различных типов месторождения Шерловая гора, в отличие от других изученных авторами сфалеритов, являются наиболее неоднородными и изобилуют включениями.

В черных сфалеритах из оловорудных жил месторождения Хапчеранга встречаются одиночные округлые, чаще дисковидные, микровключения (табл. III, а), сходные по форме с одиночными включениями халькопирита, и их небольшие скопления.

В относительно светлых (буровато-коричневых) менее богатых железом сфалеритах из свинцово-цинковых руд месторождения Хапчеранга, казавшихся под оптическим микроскопом однородными, под электронным микроскопом обнаружено значительное количество субмикроскопических включений. Наблюдается своеобразная их группировка в пределах четко ограниченных изометричных участков каплевидной формы; в центре последних находятся группы более крупных включений (0,1—0,3 мк), имеющих прямоугольные формы сечений, а по периферии — скопления тончайших эмульсионных вкрапленников, по-видимому,



Фиг. 4. Сфалерит с включениями в виде дендритов (а); реплика со скола; месторождение Шерловая гора, обр. 5.  
Структура распада твердого раствора халькопирит-сфалерит (б); реплика со скола того же образца

тех же минералов (табл. III, б). Местами мелкие частицы декорируют ступени скола сфалерита.

Пересчет результатов химических анализов (см. табл. 2) приводит к выводу, что среди рассматриваемых включений могут присутствовать галенит, пирит, халькопирит, касситерит, а также минералы, содержащие марганец и кадмий.

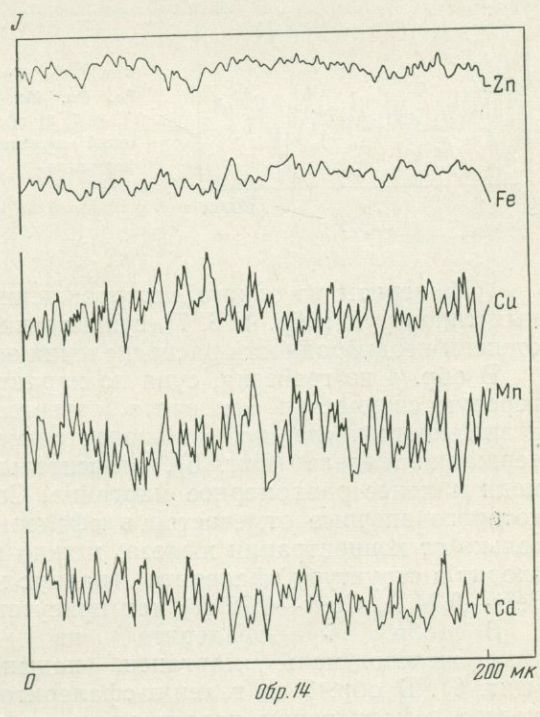
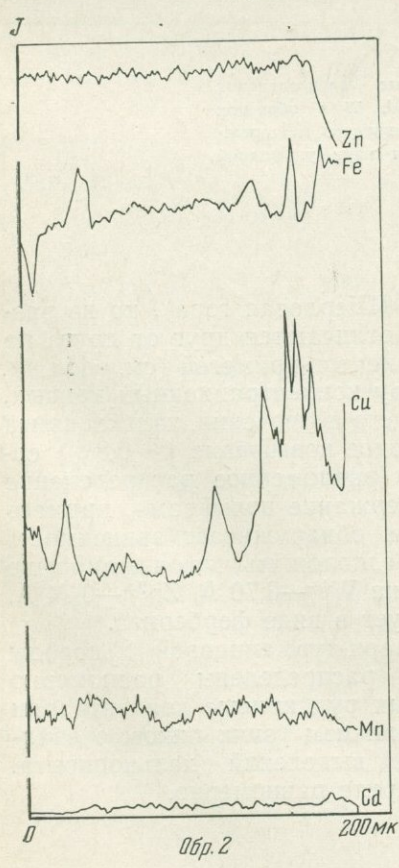
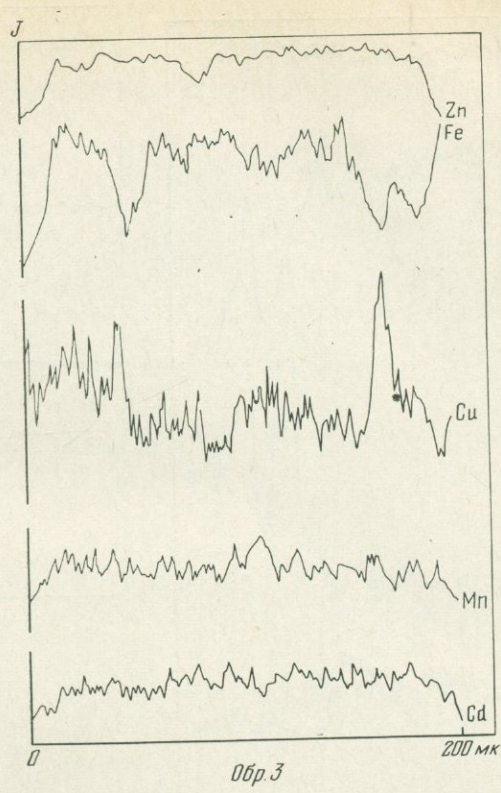
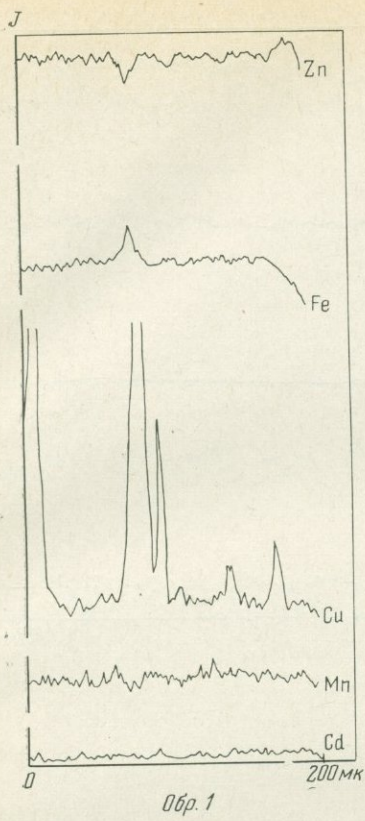
Приведенные данные показывают, что в сфалеритах месторождений разных формаций содержатся разнообразные по форме, размерам и характеру распределения включения, не различимые под оптическим микроскопом. Многие из них сосредоточены в отдельных участках кристаллических зерен сфалерита.

### Неоднородность сфалерита по данным рентгеноспектрального микроанализа

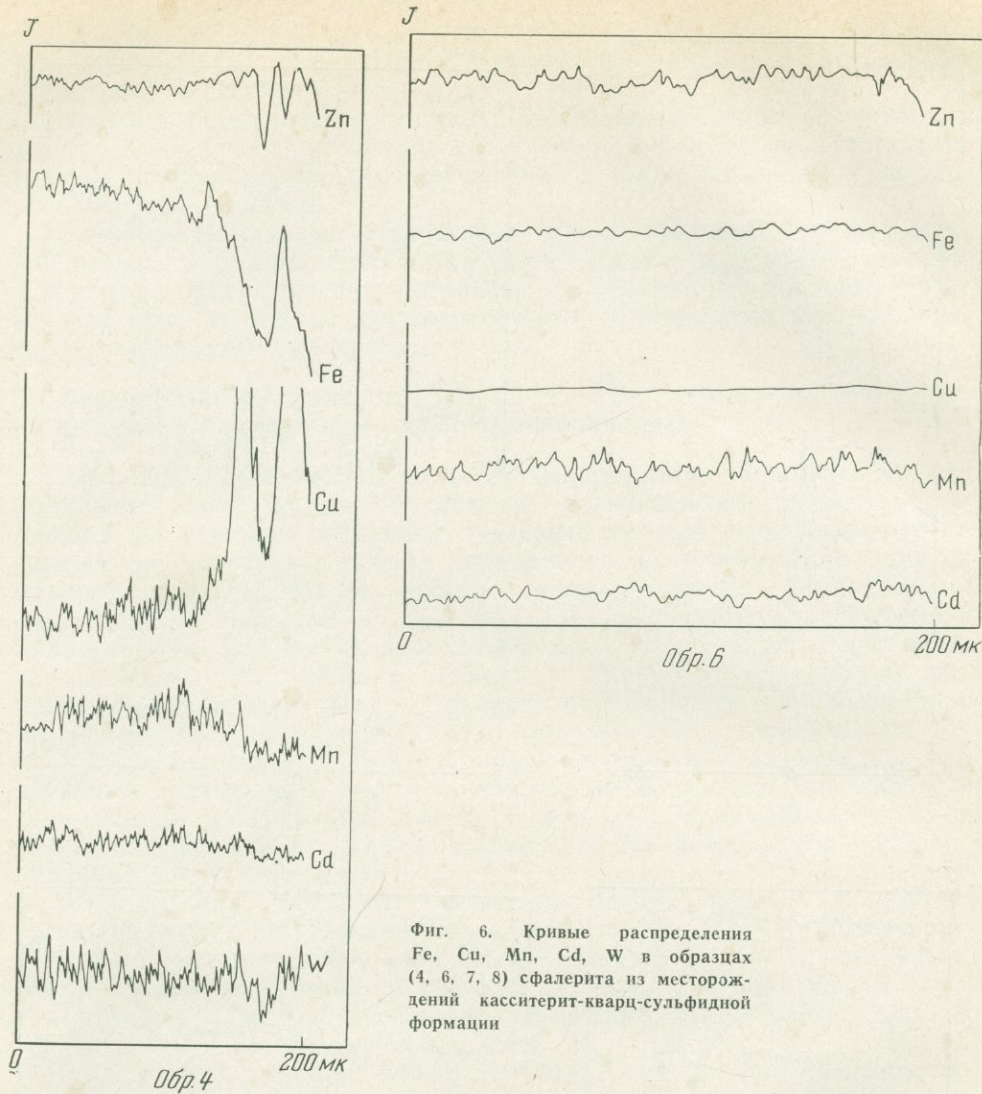
Локальный рентгеноспектральный микроанализ применялся для выявления характера неоднородности распределения элементов-примесей в тех участках выделений сфалерита, где под оптическим микроскопом при увеличении 400 не обнаруживались включения других минералов. Исследовались образцы, подвергавшиеся химическим и спектральным анализам и изученные под оптическим и электронным микроскопами. Измерения проводились на рентгеновском микроанализаторе MS-46 DLC фирмы «Камека». Вариации содержания элементов в отдельных участках шлифа определялись по изменению интенсивности характеристического излучения  $K\alpha_{1,2}$  элементов Zn, Fe, Cu, Mn и  $L\alpha_{1,2}$  Cd и W. Концентрационные кривые записывались при движении шлифа под зондом со скоростью 65 мк/мин при скорости перемещения диаграммной ленты 50 мм/мин. Размер исследованных участков около 200 мк. Анализ проводился при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе зонда  $i_0 = 16$  нА.

Были изучены сфалериты из месторождений разных формаций: касситерит-полевошпато-кварцевой (Этыкинское, обр. 1), касситерит-кварцевой (Алдакачанское, обр. 14; Зун-Ундурское, обр. 3; Ушмунское, обр. 2), касситерит-кварц-сульфидной (Шерловогорское, обр. 4, 6, 7; Ингодинское, обр. 8) и касситерит-сульфидной (Хапчеранга, обр. 9, 10, 12, 13).

В отдельных участках сфалерита обр. 1 можно предполагать наличие микровключений минералов железа и меди (см. фиг. 5). В самом сфалерите наблюдается относительно равномерное распределение меди (содержание около 0,2%), марганца и кадмия (~0,05%). В сфалерите обр. 14 наблюдается понижение концентраций цинка и железа на 1—1,5% и повышение содержания меди и кадмия к одному из краев исследованного участка (фиг. 5); распределение марганца более равномерное. Если сопоставить полученные данные с результатами изучения этого же сфалерита под электронным микроскопом, то можно предположить, что обнаруженные микровключения содержат медь и кадмий и, возможно, представлены халькопиритом и хоулиитом (CdS), структура которого идентична структуре сфалерита. В обр. 3 в местах пониженного содержания цинка наблюдаются колебания содержания меди (от 0,03 до 0,15%) и железа (в пределах 1,5%), что может быть объяснено наличием субмикроскопических включений халькопирита. Флуктуации в распределении кадмия и марганца не обнаружены (см. фиг. 5). Аналогичная картина распределения железа и меди характерна и для обр. 2, в котором наблюдаются вариации содержания железа от 9 до 14% и меди от 0,01 до 1,8%. Отмечались отдельные повышения концентраций железа, без признаков корреляции с содержанием меди, что может быть обусловлено присутствием микровключений пирротина (см. фиг. 5).



Фиг. 5. Кривые распределения Fe, Cu, Mn, Cd в образцах (1, 2, 3, 14) сфалерита из месторождений касситерит-полевошпат-кварцевой и касситерит-кварцевой формации

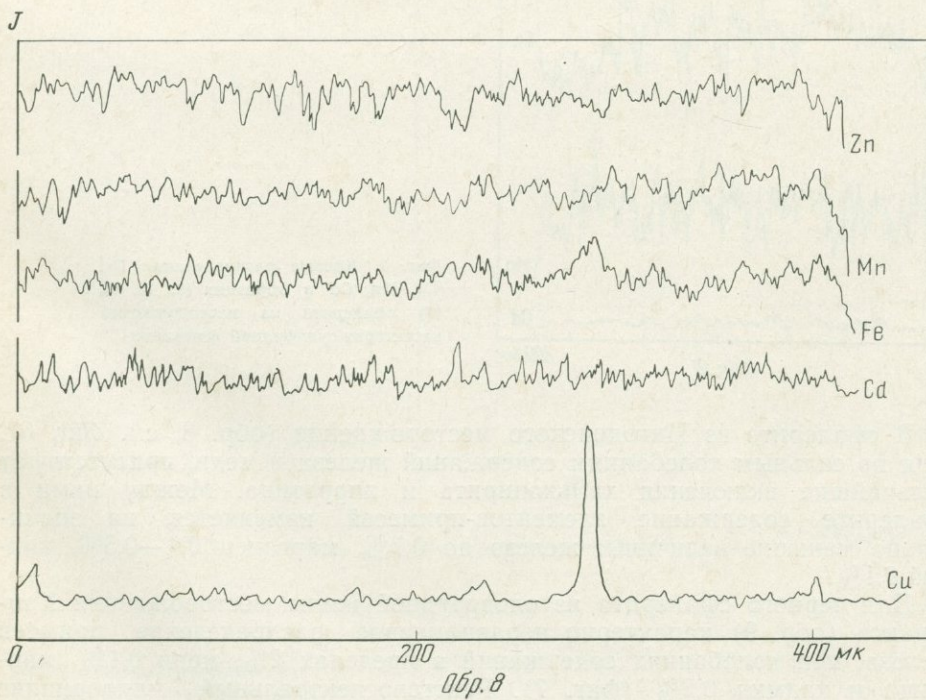
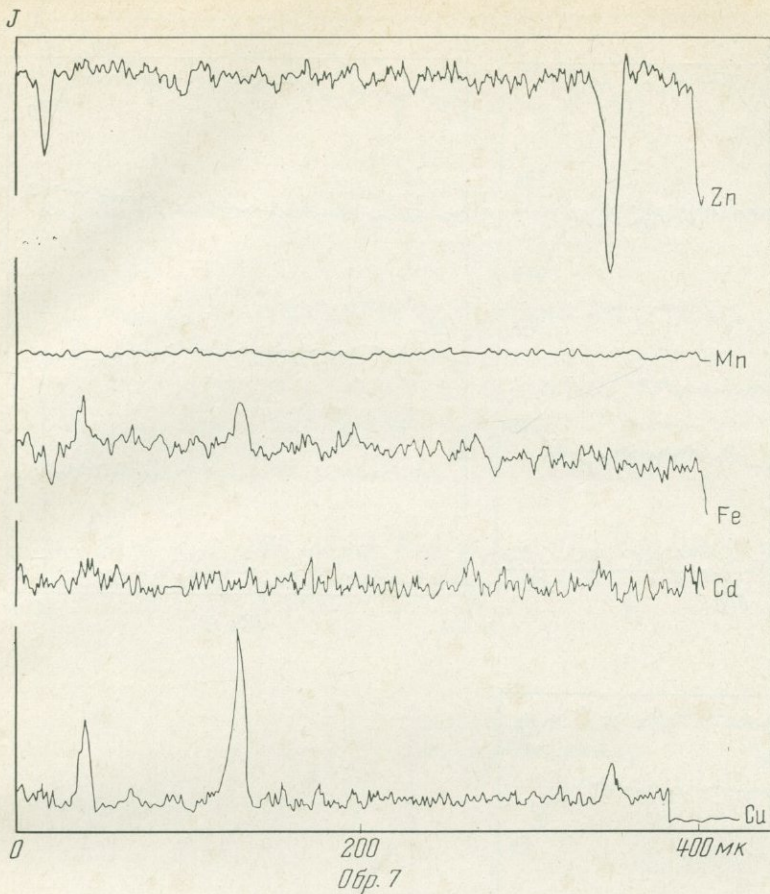


Фиг. 6. Кривые распределения Fe, Cu, Mn, Cd, W в образцах (4, 6, 7, 8) сфалерита из месторождений касситерит-кварц-сульфидной формации

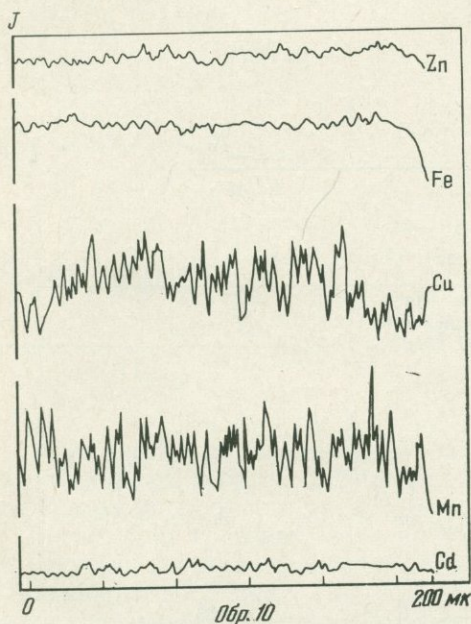
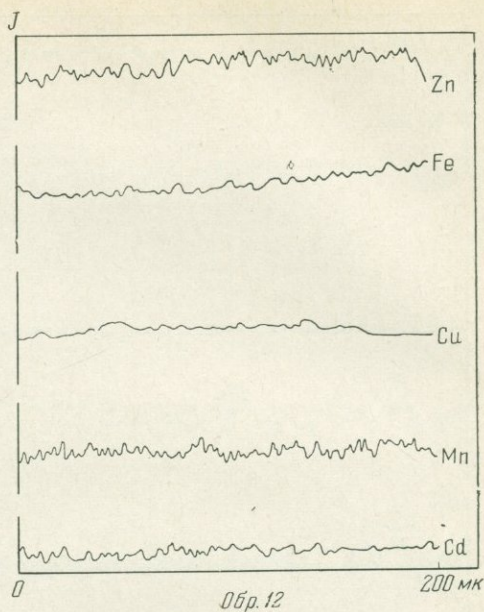
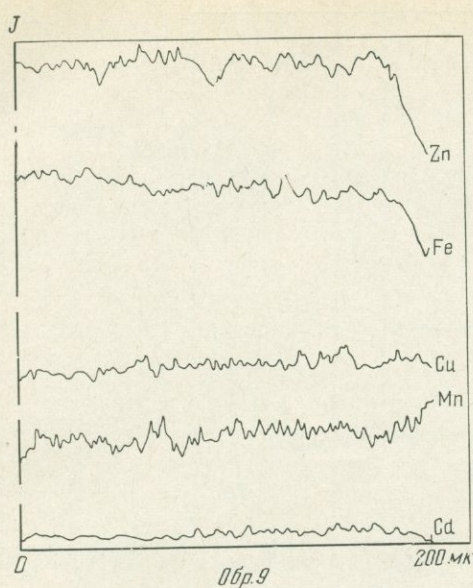
Сфалериты из одного месторождения (Шерловая гора), но из разных типов руд (обр. 4, 6, 7) существенно отличаются друг от друга по степени неоднородности распределения элементов-примесей (см. табл. 1).

В обр. 4 из грейзена, судя по характеру концентрационных кривых, чередуются участки сфалерита, содержащего включения халькопирита и лишенного последних. Наблюдается местное повышение ( $\sim 0,8\%$ ) содержания железа (фиг. 6), относительно равномерное распределение меди и менее равномерное марганца. Содержание вольфрама, примесь которого впервые отмечается в сфалерите, обнаруживает зависимость только от концентрации железа; можно предположить, что он изоморфно входит в структуру сфалерита (радиус иона  $W^{4+}—0,70 \text{ \AA}$ ,  $Zn^{2+}—0,74 \text{ \AA}$ ,  $Fe^{2+}—0,74 \text{ \AA}$ ,  $Cu^{2+}—0,72 \text{ \AA}$ ) или присутствует в виде ферберита.

В обр. 6 сфалерита из кварц-турмалиновой породы цинк, железо, медь, марганец, кадмий распределены равномерно (фиг. 6). В обр. 7 из галенит-сфалеритовых руд кривые концентрации железа и меди также характеризуются наличием узких пиков, очевидно, в местах расположения ультрамелких выделений халькопирита. Кадмий и марганец распределены в сфалерите равномерно.



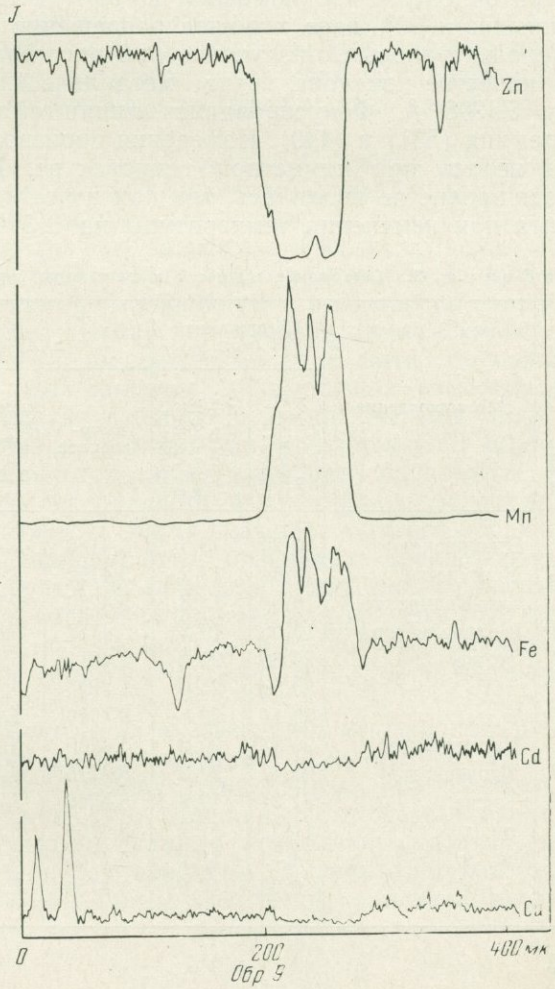
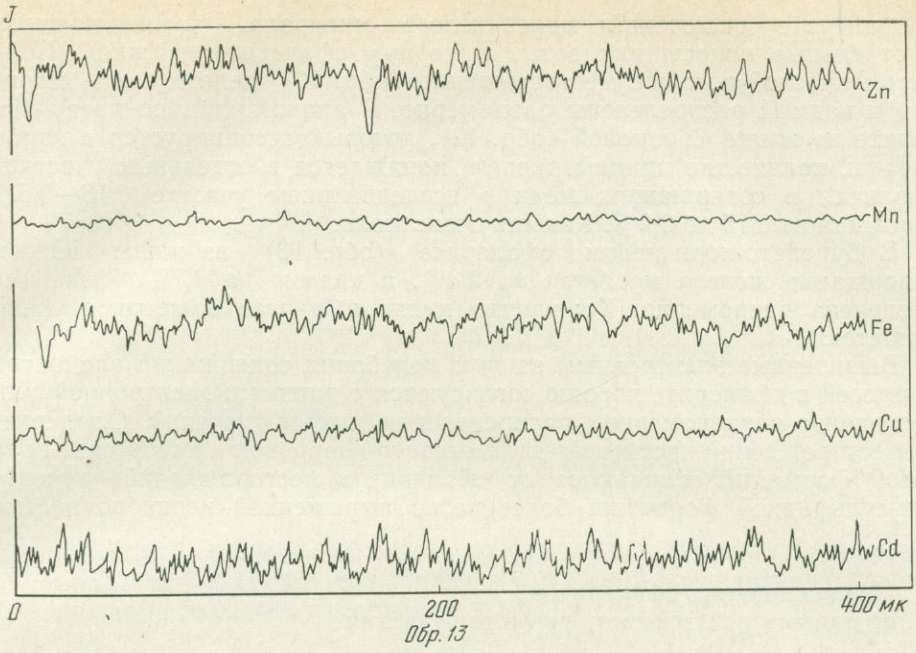
Фиг. 6 (окончание)



Фиг. 7. Кривые распределения Fe, Cu, Mn, Cd в образцах (9, 10, 12, 13) сфалерита из месторождений касситерит-сульфидной формации

В сфалерите из Ингодинского месторождения (обр. 8, см. фиг. 6), судя по сильным колебаниям содержаний железа и меди, присутствуют мельчайшие включения халькопирита и пирротина. Между ними в сфалерите содержание элементов-примесей изменяется на значительно меньшие величины: железо до 0,7%, марганец 0,4—0,5%, кадмий 0,1%.

Для черного сфалерита из оловорудной жилы месторождения Хапчеранга (обр. 9) характерно неравномерное распределение примеси железа, при колебаниях содержаний в пределах 2%, меди 0,1%, марганца и кадмия 0,2% (фиг. 7). Рентгеноспектральный микроанализ (фиг. 8) подтвердил минераграфические данные (см. фиг. 3) о наличии



Фиг. 8. Кривые распределения Fe, Mn, Cu, Cd в сфалерите, содержащем алабадин, обр. 9

в сфалерите включений марганцевого минерала, группирующегося в отдельные полосы или зоны. В черном сфалерите из жилы Полиметаллической того же месторождения (обр. 10) железо, медь, марганец и кадмий распределены равномерно. В аналогичном по цвету сфалерите из жилы Свинцовой (обр. 12), который ассоциируется с карбонатами, количество цинка и железа понижается в отдельных участках. Различия в содержаниях меди в исследованном участке 0,16—0,5%, марганца от 0,15 до 0,2%. Кадмия очень мало.

В буровато-коричневом сфалерите (обр. 13) из жилы Южной содержание железа меняется на 0,3%, а кадмия на 0,1%. Медь распределена равномерно. Количество цинка и марганца местами увеличивается.

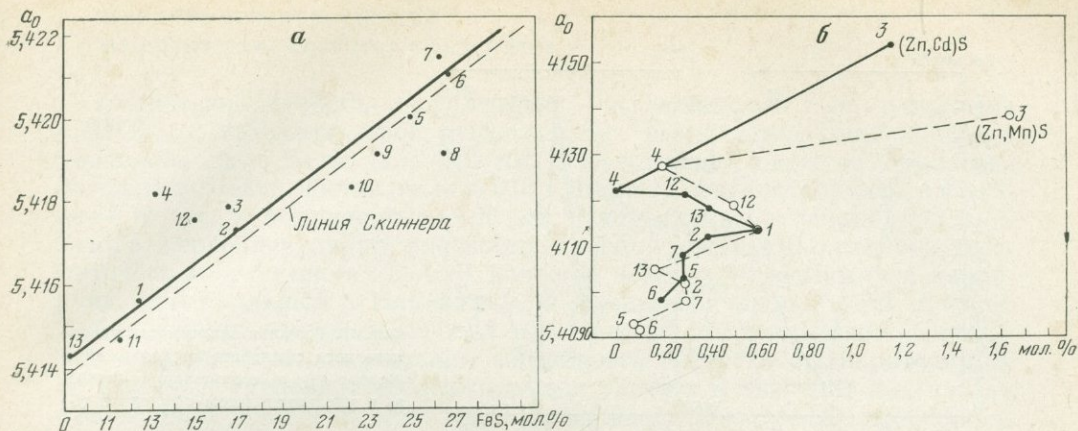
Выявленные электронным зондом колебания содержаний элементов-примесей в сфалерите хорошо согласуются с данными электронной микроскопии о неравномерном распределении микровключений. Сфалериты из месторождений касситерит-полевошпато-кварцевой и касситерит-кварцевой формаций отличаются от сфалеритов месторождений касситерит-сульфидной формации более резко выраженной неоднородностью.

### Неоднородность сфалеритов по данным рентгенометрического изучения

Прецизионные определения параметров элементарной ячейки сфалеритов сделаны с помощью камеры РКЭ, которая в области углов, близких к 90°, дает хорошее разрешение рефлексов на  $K_{\alpha_1}$  и  $K_{\alpha_2}$ . Использовалось Co-излучение при расстоянии образец — пленка 60 мм. В качестве эталона взят металлический кремний, для которого  $a_0 = 5,4308 \text{ \AA}$ . Фокусировались линии сфалерита (531) и две линии кремния (531) и (440). Измерения производились по линии  $K_{\alpha_1}$ . Съемка велась при комнатной температуре. Поправка на температурное расширение не вводилась, так как известно (Birch, 1942), что  $a$  сфалерита при изменении температуры на  $\pm 3^\circ$  меняется в пределах, значи-

Т а б л и ц а 3. Содержание примесей и параметры кристаллической решетки сфалерита

№ обр.	Месторождения	Содержание FeS (мол. %)		$a$ (Å)		Отклонение $a$ измеренного от $a$ вычисленного	Увеличение параметра $\Delta a$ от примесей CdS + MnS	$a_{\text{изм}} - \Delta a$
		по данным химического анализа	соответствующее измеренному по графику Склинера	вычисленное	измеренное с точностью 0,0005 Å			
1	Этыкинское	12,22	13,8	5,4186	5,4194	+0,0008	0,0038	5,4156
2	Ушмунское	16,84	17,2	5,4192	5,4195	+0,0003	0,0022	5,4173
3	Зун-Ундурское	16,35	18,8	5,4250	5,4261	+0,0011	0,0082	5,4179
4	Шерловая гора	13,06	19,2	5,4157	5,4186	+0,0029	0,0004	5,4182
5	То же	24,86	24,4	5,4219	5,4218	-0,0001	0,0013	5,4205
6	» »	26,59	25,6	5,4224	5,4221	-0,0003	0,0009	5,4211
7	» »	26,14	26,6	5,4226	5,4229	+0,0003	0,0014	5,4215
8	Ингодинское	26,53	20,2	5,4236	5,4215	-0,0021	0,0023	5,4191
9	Хапчеранга	23,47	20,2	5,4216	5,4207	-0,0009	0,0016	5,4191
10	То же	22,24	19,2	5,4216	5,4204	-0,0012	0,0022	5,4182
11	» »	11,37	11,7	5,4161	5,4163	+0,0002	0,0016	5,4147
12	» »	14,79	18,1	5,4183	5,4198	+0,0015	0,0022	5,4176
13	» »	9,09	10,8	5,4154	5,4163	+0,0009	0,0019	5,4143



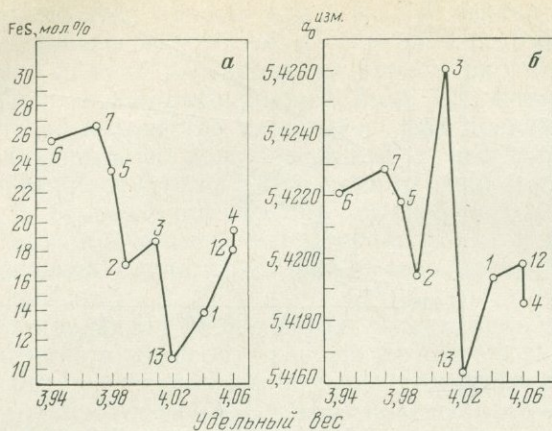
Фиг. 9. Графики зависимости  $a_0$  сфалерита от содержания FeS (а) и от содержания MnS и CdS (б)

тельно меньших точности измерения ( $\pm 0,0005 \text{ \AA}$ ). Пленки промерены на компараторе ИЗА-2 с точностью  $\pm 0,01 \text{ мм}$ ; определялись средние величины по нескольким измерениям.

Параметр элементарной ячейки изученных сфалеритов достигает наибольшей величины у сфалеритов с высоким содержанием железа (табл. 3, обр. 5—10), или с высоким содержанием кадмия и марганца (табл. 3, обр. 3). При равных количествах железа  $a_0$  больше у сфалеритов, содержащих больше Cd и Mn. Несомненное влияние примесей Fe, Cd и Mn на параметр элементарной ячейки сфалерита подтверждает представление об изоморфном вхождении этих элементов в решетку минерала.

Для выявления роли Fe с помощью уравнения Skinнера (Шадлун, Дмитриева, 1968) из экспериментальных значений  $a_0$  исключался прирост параметра, обусловленный изоморфными примесями Cd и Mn. По полученным данным построен график зависимости  $a_0$  от содержания FeS (фиг. 9). Преобладающее число точек легло на прямую (в пределах ошибки измерений), отражая прямолинейную и аддитивную зависимость  $a_0$  от содержания FeS. Эта прямая параллельна линии Skinнера, что подтверждает установленную им зависимость. В пяти образцах сфалерита (4, 8, 9, 10, 12), для которых расхождения измеренных и вычисленных параметров решетки наиболее существенны, под микроскопом наблюдаются включения пирротина или макинавита. В обр. 4 в небольших количествах содержится также вольфрам, распределение которого, по данным рентгеноспектрального микроанализа более или менее равномерное. Точка, соответствующая значению  $a_0$  этого образца, наиболее удалена от линии Skinнера, что позволяет предположить изоморфное вхождение вольфрама в сфалерит. Рентгенометрическое исследование сфалеритов дает косвенное подтверждение тому, что небольшая часть железа от  $\sim 2$  до  $\sim 5$  мол. % в некоторых образцах входит в состав включений пирротина (обр. 8, 9, 10) и частично макинавита (обр. 4).

Для определения влияния кадмия на  $a_0$  сфалерита исключались FeS и MnS ( $\Delta_\beta$ ), а для выяснения роли марганца исключались FeS и CdS ( $\Delta_\gamma$ ). Линейная зависимость между содержанием FeS в сфалерите и  $a_0$  позволяет предположить, что большая часть железа входит изоморфно в сфалерит. Полученные данные позволяют считать, что включения пирротина имеются в тех образцах сфалерита, в которых содержание FeS, рассчитанное по данным химических анализов, выше,



Фиг. 10. Графики зависимости удельного веса сфалерита от содержания железа (а) и соотношения между  $a_0$  и удельным весом сфалерита (б)

чем определенное по величине параметра решетки минерала. Во всех других образцах количество FeS (мол. %), установленное в результате пересчета химических анализов, близко к содержаниям, рассчитанным по графику Скиннера; все железо может рассматриваться как изоморфно замещающее цинк. Отклонения от линии графической зависимости  $a_0$ —FeS у обр. 3, 4, 12, по-видимому, объясняются неполнотой химического анализа; вольфрам, олово, свинец, серебро, индий не определялись, хотя они присутствуют в сфалерите и могут влиять на параметр его решетки.

Таким образом, из примесей элементов, обнаруженных в сфалерите, лишь некоторые в определенных количествах, а не полностью, как допускает А. Н. Платонов (1968), входят в решетку минерала изоморфно. Правильным является представление Э. Ф. Минцера (1964) о нахождении одних и тех же элементов в сфалерите в виде изоморфной примеси и в составе механических включений других минералов.

Как отмечалось выше, в сфалерите часто наблюдается вкрапленность халькопирита, как продукта распада твердого раствора. Из литературных данных известно, что существование такого твердого раствора при высоких температурах указывает на изоморфизм цинка и меди, который может быть объяснен близостью тетраэдрически направленных связей  $Zn^{2+} - S$  и  $Me - S$ , где  $Me - Cu, Fe^{2+}, Fe^{3+}$ .

Экспериментальные работы (Боровский и др., 1962) подтвердили неравномерное распределение примесей в твердом растворе, связанное с их перераспределением еще в жидком растворе.

Выяснилось также довольно сложное соотношение между удельным весом,  $a_0$  сфалерита и содержанием в нем примесей (фиг. 10а, б). Это объясняется тем, что одна часть элементов входит изоморфно в решетку сфалерита, а другая — образует различные минеральные включения. И те, и другие влияют на удельный вес сфалерита. Минералы-включения, кроме того, маскируют истинное соотношение между удельным весом,  $a_0$  и содержаниями изоморфных примесей, поскольку одни из них понижают, а другие — повышают удельный вес сфалерита.

Например, по удельному весу обр. 4 (4,060) и 12 (4,059) почти одинаковы, содержание железа в них близкое (соответственно 13,06 и 14,79 мол. %), но в обр. 4 вдвое меньше марганца, практически нет кадмия, и присутствует вольфрам, а в обр. 12 — свинец; параметры решетки оказались больше у обр. 12, характеризующегося повышенной концентрацией примесей.

## Влияние неоднородностей на оптические свойства сфалеритов

Оптические свойства сфалеритов исследовались на установке «ПИОР» с автоматической регистрацией результатов измерений в диапазоне длин волн 440—740 нм. Эффективная апертура объектива 3b фирмы Лейтц составляла  $\approx 0,08$ . Диаметр фотометрируемого участка — 10 мк, а освещаемого — 20 мк. Направление колебаний поляризатора перпендикулярно плоскости падения света. Частота монохроматического излучения 32 Å. В качестве эталона использовался карборунд, аттестованный в Национальной физической лаборатории Англии. Дублирующим эталоном служил сфалерит из месторождения Сантандер (Испания), отражательная способность которого была рассчитана по формуле Френеля. Необходимые для расчета R значения показателя преломления измерены методом призмы на гониометре. Средняя квадратичная ошибка отдельного измерения R на установке «ПИОР» составила  $\pm 0,2\%$  абс. Проведение измерений с более высокой точностью позволило получить ряд интересных результатов, дополняющих полученные ранее (Шадлун и др., 1969). Этому также способствовала возможность использовать любезно предоставленные Л. Ф. Чернышевым образцы синтезированных сфалеритов с различным содержанием железа, для которых были измерены значения R в тех же условиях, что и для природных. Значения R природных сфалеритов приведены в табл. 4, синтетических — в табл. 5. Спектры отражения, соответственно, показаны на фиг. 11, а, б. Фиг. 11, в иллюстрирует зависимость между содержанием железа в сфалеритах и величиной R при 440 нм. По нашим данным, эта зависимость почти прямолинейна и сильно отличается от указанной другими авторами на основании измерений R сфалеритов в прозрачно-полированных шлифах. По-видимому, следует согласиться с существующим мнением (Пудовкина и др., 1968) о влиянии на результаты измерений вторичного светового потока, отраженного от нижней поверхности минерала и предметного стекла; учет этого фактора приводит к признанию прямолинейной зависимости между изменением содержания железа и величиной R. Влияние дополнительного светового потока, возникающего при отражении от граничных поверхностей, а также за счет внутренних рефлексов минерала, может сказаться лишь в систематическом завышении получаемых данных и вряд ли приведет к такому сильному разбросу значений R. Поскольку наши измерения выполнены для полированных шлифов, то этот источник ошибок был исключен.

При повороте столика микроскопа значения R часто сильно менялись; это обусловлено тем, что отражающая поверхность исследуемых зерен не строго перпендикулярна оптической оси микроскопа. Если, вращая столик микроскопа, установить по регистрирующему прибору такое положение шлифа, при котором отсчет максимален, то при дальнейшем повороте столика в любую сторону будет наблюдаться понижение значений R; минимальные величины, как правило, отмечаются приблизительно через  $180^\circ$ . С целью исключения этого источника ошибок измерялись только максимальные величины R. Так как ранее (Шадлун и др., 1969) этот фактор не учитывался, то разница между значениями R для безжелезистого и наиболее богатого железом сфалерита ( $\Delta R 0,9$ — $1,1\%$ ) оказалась несколько заниженной.

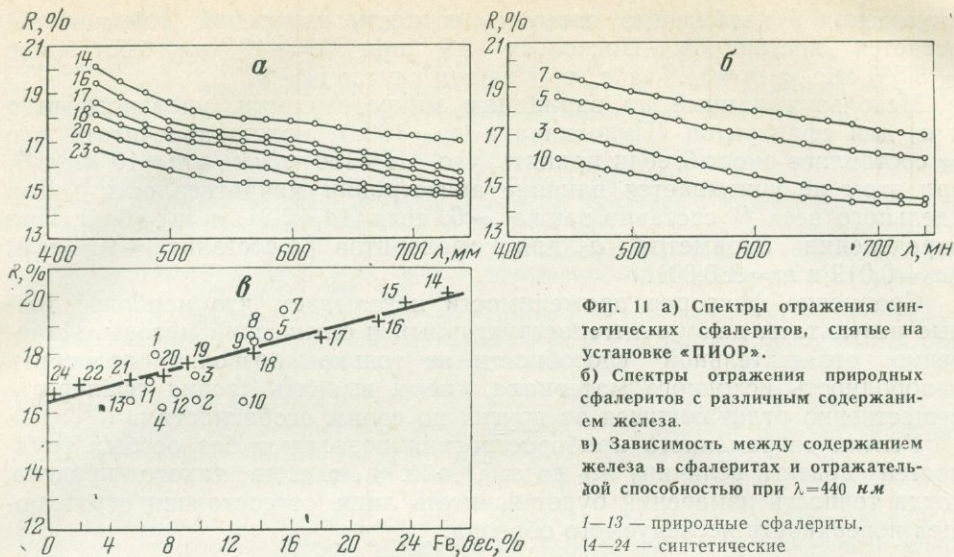
В результате проведенных исследований установлено, что максимальная величина  $\Delta R$  для синтетических сфалеритов (табл. 5, обр. 24 и обр. 14) достигает  $3,5\%$  абс. ( $\lambda=440$  нм), минимальная  $\sim 2\%$  ( $\lambda=740$  нм). Спектры отражения природных и синтетических образцов аналогичны, хотя для синтетических образцов сфалерита с высокими

Т а б л и ц а 4. Отражательная способность природных сфалеритов с различным содержанием железа

№ обр.	Содержание		Отражательная способность при разных длинах волн (нм)															
	Fe вес. %	FeS мол. %	440	460	480	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680	700	720	740
7	15,39	25,67	19,5	19,3	19,0	18,8	18,6	18,4	18,2	18,1	18,0	17,8	17,7	17,6	17,4	17,3	17,1	17,0
5	14,67	23,32	18,6	18,4	18,2	18,0	17,8	17,6	17,4	17,2	17,0	16,8	16,7	16,5	16,4	16,2	16,1	16,0
9	13,51	22,10	18,5	18,2	18,0	17,8	17,6	17,4	17,3	17,2	17,0	16,9	16,8	16,7	16,6	16,5	16,4	16,3
8	13,43	22,79	18,6	18,4	18,1	17,9	17,6	17,4	17,3	17,1	16,9	16,8	16,6	16,4	16,3	16,2	16,1	16,0
14	—	—	18,1	18,0	17,8	17,6	17,4	17,2	17,0	16,7	16,5	16,4	16,2	16,0	15,8	15,6	15,4	15,2
1	6,90	11,40	18,0	17,7	17,4	17,2	16,9	16,6	16,3	16,1	15,9	15,8	15,6	15,5	15,4	15,3	15,2	15,1
3	9,48	14,60	17,3	17,0	16,7	16,5	16,3	16,0	15,8	15,6	15,4	15,2	15,0	14,8	14,7	14,5	14,4	14,3
11	6,51	11,37	17,0	16,8	16,6	16,4	16,2	16,0	15,8	15,6	15,4	15,3	15,1	14,9	14,8	14,6	14,4	14,3
12	8,40	12,60	16,7	16,4	16,2	16,0	15,8	15,6	15,5	15,3	15,2	15,0	14,9	14,8	14,7	14,5	14,4	14,3
13	5,18	7,64	16,4	16,2	16,0	15,9	15,7	15,5	15,4	15,3	15,2	15,0	14,8	14,7	14,5	14,4	14,2	14,0
10	12,67	18,90	16,3	16,1	15,9	15,7	15,6	15,4	15,2	15,1	14,9	14,7	14,6	14,3	14,1	13,9	13,7	13,4
10a	12,67	18,90	16,2	15,9	15,7	15,5	15,4	15,2	15,0	14,9	14,8	14,7	14,5	14,4	14,3	14,2	14,0	14,0
2	9,71	16,52	16,4	16,1	15,9	15,7	15,6	15,4	15,3	15,2	15,1	14,9	14,8	14,7	14,7	14,6	14,5	14,4
2a	9,71	16,52	15,5	15,4	15,3	15,2	15,1	15,0	14,9	14,8	14,7	14,6	14,5	14,4	14,3	14,2	14,2	14,1
4	7,40	8,40	16,2	15,9	15,7	15,5	15,4	15,2	15,0	14,8	14,6	14,5	14,3	14,2	14,0	13,9	13,8	13,7

Т а б л и ц а 5. Отражательная способность синтетических сфалеритов с различным содержанием железа

№ пп.	Содержание Fe вес. %	Отражательная способность при разных длинах волн (нм)															
		440	460	480	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680	700	720	740
14	26,6	20,1	19,5	19,1	18,6	18,2	18,1	17,9	17,9	17,8	17,7	17,6	17,4	17,3	17,2	17,1	17,0
15	23,7	19,8	19,3	18,8	18,5	18,3	18,1	17,9	17,8	17,7	17,6	17,5	17,3	17,2	17,0	16,8	16,6
16	21,8	19,4	18,8	18,3	17,8	17,6	17,4	17,3	17,1	17,0	16,8	16,7	16,5	16,3	16,1	16,9	15,7
17	18,0	18,6	18,1	17,7	17,5	17,3	17,2	17,0	16,9	16,7	16,5	16,3	16,2	16,0	15,8	15,6	15,4
18	13,4	18,1	17,7	17,5	17,2	17,0	16,9	16,7	16,5	16,3	16,1	16,0	15,8	15,6	15,5	15,3	15,2
19	9,0	17,7	17,3	16,9	16,7	16,5	16,3	16,1	15,9	15,8	15,6	15,5	15,4	15,3	15,2	15,1	15,0
20	7,4	17,5	17,1	16,6	16,4	16,2	16,0	15,8	15,8	15,6	15,4	15,3	15,2	15,1	14,9	14,8	14,8
21	5,3	17,1	16,6	16,4	16,1	16,0	15,8	15,6	15,5	15,3	15,2	15,1	14,9	14,8	14,7	14,7	14,7
22	1,8	16,9	16,5	16,2	15,9	15,7	15,5	15,4	15,2	15,1	15,0	14,0	14,8	14,7	14,6	14,6	14,5
23	0,1	16,7	16,4	16,1	15,9	15,6	15,4	15,3	15,3	15,2	15,1	15,0	14,9	14,9	14,8	14,8	14,7
24	0,1	16,6	16,2	15,9	15,7	15,5	15,3	15,2	15,1	15,0	14,9	14,8	14,8	14,8	14,7	14,7	14,7



Фиг. 11 а) Спектры отражения синтетических сфалеритов, снятые на установке «ПИОР».

б) Спектры отражения природных сфалеритов с различным содержанием железа.

в) Зависимость между содержанием железа в сфалеритах и отражательной способностью при  $\lambda = 440 \text{ нм}$

1—13 — природные сфалериты, 14—24 — синтетические

содержаниями железа отмечается небольшое плато (в некоторых образцах широкий максимум) в области 520—620 нм; эта особенность отмечается и для природных марматитов (Пудовкина и др., 1968). Возможно, появление слабого максимума обусловлено изменением зонной структуры сфалерита при вхождении значительного количества железа в его решетку.

Статистический подсчет значений  $R$  в полированных шлифах при одинаковой длине волны показал, что в одних и тех же агрегатах природных сфалеритов присутствуют зерна с разными значениями  $R$  и, по-видимому, с различным количеством примесей; этот разброс (до 1—2%) нельзя объяснить влиянием полировки и наклоном отражающей поверхности зерен минерала.

Полученные результаты показывают, что к установлению зависимости между химическим составом и физическими свойствами сфалеритов надо подходить осторожно, поскольку данные химических анализов относятся к группе зерен сфалерита с различными свойствами и ультратонкими включениями других минералов. Целесообразно выделять из отобранного для химического анализа материала достаточно представительную и усредненную часть, запрессовывать ее в брикет для выявления под микроскопом возможных микроскопических включений других минералов; для возможно большего числа зерен необходимо измерять отражательную способность при одной длине волны в синей части спектра (440 нм и короче). Построив диаграмму распределения величин отражательной способности, можно установить, находится ли в пробе одна или несколько разновидностей сфалерита с различным содержанием примесей. При этом весьма эффективно использовать так называемый фактор применимости —  $f$ , т. е. отношение величин, характеризующих диапазон вариаций какого либо свойства для серии образцов к величине  $2m$ , где  $m$  — средняя квадратичная ошибка отдельного измерения ( $f = \frac{\Delta R}{2m}$ ). В рассматриваемом случае  $\Delta R$  — разница между значениями  $R$  для безжелезистых и сильно железистых сфалеритов при 440 нм. Очевидно, что величина  $f$ , которая должна быть больше 1, указывает то наибольшее число групп, которое можно выявить, исследуя данное свойство с определенной погрешностью. Для

увеличения  $f$  необходимо повысить точность измерений, так как  $\Delta R$  остается постоянной. Поскольку  $\Delta R$  при  $\lambda=440$  нм составляет  $\sim 3,5\%$  абс., а  $m=0,2\%$  абс., то в нашем случае  $f_R \sim 9$ .

Используя данные по вариациям микротвердости, удельного веса и  $a_0$  для сфалеритов (Пудовкина и др., 1968), можно подсчитать, что  $f_H$  составляет около 6, если принять, что  $\Delta H=130$  кг/мм<sup>2</sup>, а  $m=10$  кг/мм<sup>2</sup>; при этом не учитывается влияние анизотропии микротвердости. Для удельного веса  $f_d$  составит также  $\sim 6$ , если  $\Delta d=0,24$ , а  $m_d=0,02$ . При определении параметра  $a_0$  для сфалеритов  $f_a$  составит  $\sim 9$ , если  $\Delta a_0=0,019$  и  $m=\pm 0,001$ .

Сравнение факторов применимости показывает, что наиболее точные результаты дают рентгеноструктурный и оптический методы. Измерение отражательной способности не только позволяет проверить однородность исходного материала, но и выявить зерна сфалерита, существенно отличающиеся от других по своим особенностям.

Успехи современного приборостроения позволяют без особых трудностей довести величину  $m_R$  до  $\pm 0,1$  абс. %, т. е. до такого предела, когда точность измерений будет зависеть лишь от состояния отражающей поверхности исследуемого образца.

## Выводы

1. Наблюдается два вида неоднородности сфалерита. Первый обусловлен включениями минералов иного состава, обнаруживаемыми под оптическим или электронным микроскопами или с помощью электронного микронзонда. Наиболее обычны включения, представляющие продукты распада твердых растворов (халькопирит, реже макинавит). Кроме того, в сфалерите наблюдаются включения реликтов замещенных им минералов, преимущественно нерудных, и выделения более поздних минералов; все они распределены резко неравномерно. Второй вид неоднородности обусловлен неравномерным распределением изоморфных элементов, что выявляется при рентгеноспектральных и оптических исследованиях.

Неоднородности сфалерита обуславливают изменение его физических свойств.

2. Влияние физико-химических условий минералообразования сказывается в том, что сфалериты, образовавшиеся при высоких температурах (грейзены и жилы касситерит-кварцевой формации), чаще и в значительно больших количествах содержат продукты распада твердых растворов, чем сфалериты из менее высокотемпературных существенно сульфидных тел; в последних содержится больше реликтовых включений различных минералов. Некоторые элементы образуют в сфалеритах как изоморфные примеси, так и микровключения собственных минералов.

3. Неоднородность структуры сфалерита зависит от различного сочетания изоморфных примесей: железа, меди, кадмия, марганца и, по-видимому, вольфрама.

## ЛИТЕРАТУРА

- Боровский И. Б., Предводителев А. А., Тяпунина Н. А., Этина Е. В. Исследование связи между распределением примеси и дислокациями в кристаллах кадмия. Кристаллография, 1962, т. 7, вып. 4.
- Генкин А. Д., Вальсов Л. Н. О валлериите и макинавите и условиях их нахождения в рудах — Геол. рудн. местор., 1967, т. 9, № 2.
- Григорьев Ив. Ф., Доломанова Е. И. Генетические типы оловорудных месторождений Забайкалья. — Труды МГРИ, 1956, т. 29.

- Доломанова Е. И. Оловянно-вольфрамовые месторождения Ингодинского рудного узла и их генетические особенности. — Труды ИГЕМ АН СССР, 1959, вып. 23.
- Доломанова Е. И. Свинцово-цинковая минерализация на некоторых касситерито-кварц-сульфидных месторождениях Восточного Забайкалья. В сб. «Вопросы геологии и генезиса некоторых свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья». Изд-во АН СССР, 1963.
- Минцер Э. Ф. Кристаллохимические критерии изоморфизма в существенно ковалентных соединениях на примере сфалерита. — Геохимия, 1964, № 4.
- Платонов А. Н. Исследование физических свойств, политипии и изоморфных замещений в природных сфалеритах. Автореф. канд. дисс., 1968.
- Пудовкина И. А., Рябева А. Г., Аксенова Е. К., Дубакина Л. С. К вопросу о зависимости некоторых физических свойств сфалеритов от особенностей их химического состава. — Мин. сырье, 1968, вып. 18.
- Шадлун Т. Н., Дмитриева М. Т. О зависимости размеров параметра кристаллической решетки от содержания изоморфных примесей и возможности использования рентгенометрического анализа при установлении количества изоморфного железа в сфалеритах. — Минерал. сб. Львовск. гос. ун-та, 1968, вып. 2, № 22.
- Шадлун Т. Н., Добровольская М. Г., Нестерова Ю. С., Арапова А. А. Особенности сфалеритов свинцово-цинковых месторождений в карбонатных породах (Восточное Забайкалье). В сб. «Типоморфизм минералов». Изд-во «Наука», 1969.
- Borchert H. Über Entmischungen in System Cu-Fe-S und ihre Bedeutung als «Geologische Thermometer». — Chem. d. Erde, 1935, Bd. 9, H. 2.
- Birch F. Handbook of Physical Constants. — Geol. Soc. America Spec. Paper, 1942, N 36.
- Sugaki A., Tashiro Ch. Thermal studies on the skeletal crystals of sphalerite in chalcopyrite. — Sci. Repts Tohoku Univ., 1957, ser. 3, v. 5, N 3.

## О НЕОДНОРОДНОСТИ ГАЛЕНИТА, СОДЕРЖАЩЕГО СЕРЕБРО И СУРЬМУ

М. Г. Добровольская, А. С. Дудыкина, Г. А. Арапова, В. С. Яровая

Изучение распределения и форм нахождения в минералах основных элементов-примесей позволяет судить не только об их генезисе, но и о степени однородности минеральных индивидов.

Часто природные минералы, кажущиеся однородными макро- и микроскопически, являются неоднородными при их изучении с помощью электронного микроскопа или микрозонда. Неоднородность такого рода может быть обусловлена включениями других минералов, которые во многих случаях представлены продуктами распада твердых растворов. Примером может служить галенит, являющийся главным минералом в рудах галенит-сфалеритовой и других рудных формаций Восточного Забайкалья.

### Особенности состава галенита месторождений Забайкалья

Наиболее полный обзор литературы по химическому составу галенита приведен в работе А. А. Годовикова (1965). Анализ имеющихся данных позволяет сделать вывод, что наиболее распространены в природе серебро- и висмутсодержащий галениты: значительно менее распространены серебро- и сурьмосодержащая разновидности.

Многие исследователи пришли к выводу, что серебро и висмут входят в галенит в виде  $\alpha$ -матильдита с образованием твердого раствора, из которого при определенных условиях вследствие распада обособляется шапбахит (Ramdohr, 1938; Онтоев и др., 1960; Годовиков, 1965, 1966). Экспериментальные и рентгенометрические исследования (Онтоев и др., 1960; Van Hook, 1960; Saito, 1961) подкрепили эти представления. Избыточные содержания серебра и висмута против необходимых для образования  $\text{AgBiS}_2$  связываются с изоморфным вхождением этих элементов в галенит.

Причиной высоких содержаний серебра и сурьмы в галените отдельные авторы считают наличие включений в нем других минералов, прежде всего тетраэдрита (Нестерова, 1958; Рамдор, 1962): А. А. Годовиковым (1965, 1966) было высказано предположение о существовании твердого раствора галенит-миаргирит на основании математической обработки данных химических анализов галенита из Кадаинского, Смирновского и Благодатского месторождений Восточного Забайкалья. Это допущение позднее было подтверждено экспериментально (Пароникян, 1967; Годовиков, Ненашева, 1969).

Нами проведено изучение галенита в основном из свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья, относящихся к пирит-галенит-сфалеритовой рудной формации в карбонатных толщах и частично из месторождений молибденит- и золото-галенит-сфалеритовой формации в алюмосиликатных породах. Во всех месторождениях галенит образует мономинеральные гнезда и линзы среди более ранних пирит-сфалеритовых или сфалеритовых агрегатов (Добровольская, 1969). В Центральном месторождении галенитовые жилы секут сфалерит-арсенопирит-пиритовые руды. Местами галенит встречается совмест-

Т а б л и ц а 1. Содержания серебра и сурьмы по данным количественных спектральных анализов.

Номер образца	Месторождение	Содержания		Отношение Ag : Sb		Номер образца	Месторождение	Содержания		Отношение Ag : Sb	
		Ag	Sb	атомные	вес. %			Ag	Sb	атомные	вес. %
1	Благodatское	0,20	0,40	0,6	0,5	28	Екатерино-Благodatское	0,35	0,42	0,9	0,8
2	»	0,15	0,50	0,3	0,3	29	То же	0,45	0,55	0,9	0,8
3	»	0,12	0,20	0,7	0,6	30	» »	0,35	0,25	1,6	1,4
4	»	0,20	0,50	0,5	0,4	31	» »	0,35	0,28	1,4	1,25
5	»	0,27	0,60	0,5	0,5	32	Центральное	0,55	0,53	1,2	1,0
6	»	0,30	0,23	1,5	1,3	33	Михайловское	0,30	0,30	1,1	1,0
7	»	0,28	0,60	0,5	0,5	34	Акатуевское	0,10	0,20	0,6	0,5
8	»	0,35	0,45	0,9	0,8	35	То же	0,20	0,20	1,1	1,0
9	»	0,41	0,60	0,8	0,7	36	» »	0,10	0,20	0,6	0,5
10	»	0,40	0,50	0,9	0,8	37	» »	0,20	0,20	1,1	1,0
11	»	0,30	0,27	1,3	1,1	38	Шахтаминское	0,03	0,11	0,3	0,3
12	»	0,50	0,50	1,1	1,0	39	»	0,032	0,12	0,3	0,3
13	»	0,39	0,65	0,7	0,6	40	»	0,055	0,12	0,5	0,5
14	»	0,40	0,47	1,0	0,9	41	»	0,07	0,10	0,8	0,7
15	»	0,63	0,90	0,8	0,7	42	»	0,35	0,13	3,0	2,7
16	»	0,38	0,50	0,9	0,8	43	»	0,32	0,07	5,2	4,6
17	»	0,50	0,36	1,6	1,4	44	»	0,38	0,12	3,6	3,2
18	»	0,30	0,28	1,2	1,1	45	»	0,28	0,06	5,3	4,7
19	»	0,36	0,22	1,9	1,6	46	»	0,20	0,16	1,4	1,3
20	»	0,45	0,42	1,2	1,1	47	»	0,17	0,10	1,9	1,7
21	»	0,65	0,63	1,2	1,0	48	»	0,13	0,18	0,8	0,7
22	»	0,43	0,40	1,2	1,1	49	»	0,13	0,15	1,0	0,9
23	»	0,50	0,45	1,3	1,1	50	»	0,10	0,15	0,8	0,7
24	Екатерино-Благodatское	0,36	0,52	0,8	0,7	51	»	0,10	0,10	1,1	1,0
25	То же	0,40	0,40	1,1	1,0	52	»	0,10	0,08	1,4	1,3
26	»	0,42	0,19	2,5	2,2	53	»	0,055	0,12	0,5	0,5
27	»	0,48	0,33	1,6	1,5	54	Ново-Широкинское	0,05	0,09	0,6	0,6

но с блеклыми рудами, бурнонитом и халькопиритом (Шахтаминское и Ново-Широкинское месторождения), а также с буланжеритом, геокронитом, менегинитом и другими сульфоантимонидами свинца (месторождения Благodatское, Екатерино-Благodatское, Северо-Акатуевское, Михайловское и др.). В большинстве случаев галенит представлен крупнозернистыми, реже мелкозернистыми агрегатами; некоторые выделения подверглись перекристаллизации и несут признаки пластической деформации. Как крупно-, так и мелкозернистый галенит содержит включения более ранних минералов (пирита, сфалерита, арсенопирита, станнина) и минералов, отлагавшихся совместно с ним или несколько позже (пирит, арсенопирит, буланжерит, геокронит, менегинит, семсейит, блеклая руда, халькопирит, прустит, пираргирит и др.). Эти включения в галените могут быть легко обнаружены при микроскопическом изучении.

Результаты многочисленных полуколичественных и количественных спектральных определений и химических анализов (табл. 1, 2) свидетельствуют о том, что в изученных галенитах постоянно присутствуют серебро, сурьма, кадмий, медь и олово; в галенитах некоторых место-

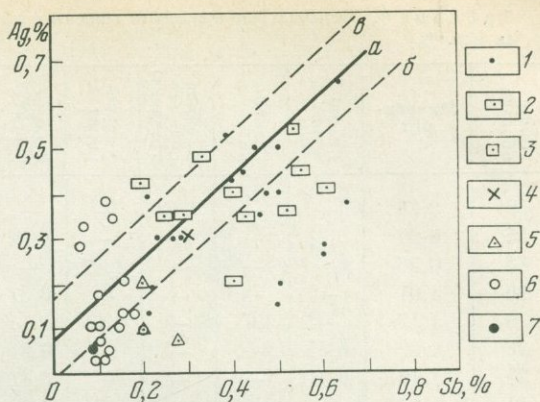
Т а б л и ц а 2. Состав галенита по данным химического и количественного спектрального анализов <sup>1</sup>

Номер об- разца	Pb	S	Ag	Sb	As	Cd	Cu	Sn	Bi	Te	Tl	Mn	Zn	Fe	Сумма	Удель- ный вес
39	84,89	13,67	$\frac{0,05}{0,032}$	$\frac{0,31}{0,12}$	0,005	0,003	$\frac{0,36}{0,03}$	0,03	не обн. 0,01	—	—	0,002	$\frac{0,75}{0,07}$	—	100,06	7,66
55	85,95	13,55	$\frac{0,07}{0,10}$	$\frac{0,28}{0,20}$	—	0,002	0,0002	$\frac{0,07}{0,20}$	0,003	—	0,001	<0,0001	$\frac{0,07}{0,30}$	—	99,99	7,38
38	86,48	13,69	$\frac{0,09}{0,03}$	$\frac{0,09}{0,11}$	0,001	0,0025	$\frac{0,16}{0,01}$	0,01	0,0006	0,013	—	0,002	$\frac{0,03}{0,0045}$	0,14	100,65	7,53
26	85,03	13,80	$\frac{0,24}{0,42}$	$\frac{0,26}{0,19}$	0,05	0,001	0,007	0,19	—	—	0,004	0,0015	$\frac{0,13}{0,17}$	0,48	100,13	7,42
9	84,46	13,81	$\frac{0,27}{0,41}$	$\frac{0,44}{0,60}$	$\frac{0,08}{0,08}$	0,0009	$\frac{0,02}{0,01}$	0,07	—	—	0,0035	0,0012	$\frac{0,15}{0,16}$	0,31	99,61	7,43
28	84,82	13,59	$\frac{0,28}{0,35}$	$\frac{0,45}{0,42}$	$\frac{0,01}{0,02}$	0,003	0,07	0,17	—	—	0,0006	0,002	$\frac{0,60}{0,42}$	0,12	99,98	7,42
23	84,92	13,54	$\frac{0,32}{0,50}$	$\frac{0,48}{0,45}$	0,01	0,007	0,006	0,24	—	—	0,0033	0,002	$\frac{0,08}{0,012}$	0,13	99,71	7,37
11	84,11	13,44	$\frac{0,33}{0,30}$	$\frac{0,39}{0,27}$	0,01	0,0005	$\frac{0,03}{0,007}$	0,09	—	—	0,0015	0,0009	$\frac{0,25}{0,06}$	0,33	99,64	7,38
27	86,05	13,68	$\frac{0,32-0,37}{0,48}$	$\frac{0,44}{0,33}$	0,01	0,001	0,0035	0,05	0,0001	—	0,0004	0,001	0,004	—	100,54	7,60
5	84,27	13,78	$\frac{0,41}{0,27}$	$\frac{0,78}{0,60}$	$\frac{0,12}{0,35}$	0,001	0,008	0,08	—	—	0,0011	0,0005	$\frac{0,32}{0,13}$	0,30	100,06	7,46
21	85,61	13,56	$\frac{0,44}{0,65}$	$\frac{0,49}{0,63}$	0,001	0,003	0,01	0,04	—	—	0,0004	0,0012	0,04	0,02	100,16	7,50

<sup>1</sup> Примечание. Для серебра, сурьмы, меди, цинка в числителе — данные химического] определения, в знаменателе — количественного спектрального анализа. Свинец, сера, олово, железо определены химически; кадмий, висмут, теллур, таллий, марганец — спектрально; мышьяк — три анализа химически и спектрально; остальные данные — спектральные определения. Удельные веса измерены И. В. Антоновой методом гидростатического взвешивания (навеска ~1 ).

Фиг. 1. Зависимость между содержаниями серебра и сурьмы в галенитах из различных месторождений Восточного Забайкалья. Линия *a* соответствует теоретическому составу, определенному по уравнению регрессии; *б* и *в* — линии средне-квадратичных отклонений от теоретического состава

Месторождения: 1 — Благодатское, 2 — Екатерино-Благодатское, 3 — Центральное, 4 — Михайловское, 5 — Северо-Акатуевское, 6 — Шахтаминское, 7 — Ново-Широкинское



рождений отмечаются мышьяк, висмут и таллий (Добровольская и др., в печати). Формы нахождения указанных элементов-примесей различны. Часть их (Cu, Sn, As, Bi), по-видимому, связана с самостоятельными минералами. Кадмий, содержание которого в галенитах составляет 0,001—0,007%, изоморфно замещает свинец; корреляция между содержанием кадмия и цинка в галенитах отсутствует.

Содержания серебра и сурьмы в галенитах различных месторождений, по данным химических анализов, соответственно, составляют 0,05—0,44% и 0,09—0,78% (табл. 2). Количественные спектральные анализы указывают на более широкие колебания содержаний этих элементов (табл. 1). Так, галенит Северо-Акатуевского и Михайловского месторождений отличается низким и стабильным содержанием серебра и сурьмы (0,1—0,2%). В галените Шахтаминского месторождения содержание серебра меняется от 0,03 до 0,35%, а изменение содержания сурьмы относительно невелико (0,06—0,18%). Наиболее высокие, но варьирующие содержания серебра и сурьмы характерны для галенитов Благодатского и Екатерино-Благодатского месторождений (0,12—0,65% Ag и 0,19—0,63% Sb).

Статистическая обработка данных позволила установить прямую зависимость между содержаниями серебра и сурьмы (фиг. 1) и отсутствие такой зависимости для таких пар элементов, как свинец и серебро, свинец и сурьма. Некоторые отклонения точек от области допустимых значений объясняются частично погрешностью анализа (воспроизводимость анализа ~15% относительных), а также нахождением в галените других, кроме миаргирита, минералов серебра и сурьмы.

Предполагая, что серебро и сурьма в галените присутствуют в виде соединения  $\text{AgSbS}_2$  и связаны отношением  $\text{Ag}:\text{Sb}=1:1$ , мы рассчитали атомные и процентные отношения этих элементов в каждом образце (см. табл. 1). Оказалось, что половина анализов показала атомные отношения, равные единице или близкие к ней. В шести образцах отношения выше, что, по-видимому, обусловлено включениями аргентита, прустита, пираргирита, а возможно и других минералов. В трех анализах атомные отношения почти в три раза меньше. Это также находит свое объяснение, поскольку в этих образцах галенита обнаружены включения буланжерита, бурнонита и блеклой руды. Вычисленная средняя арифметическая величина (за исключением данных девяти анализов табл. 1; обр. 2, 26, 38, 39, 42, 43, 44, 45, 47) атомных отношений равна 1,03; средняя величина процентных отношений равна 0,885, что соответствует атомному отношению  $\text{Ag}:\text{Sb}=1:1$  и процентному отношению  $\frac{\text{Ag}}{\text{Sb}} = \frac{108}{122} = 0,885$ . Это позволяет сделать вывод, что предполагаемые отношения серебра и сурьмы в галените (1:1), характерны и для дру-

Т а б л и ц а 3. Минеральные примеси в галените по данным пересчета химических анализов (в мол. %)

Номер образца	Миаргирит	Буланжерит	Геокронит	Блеклая руда (геотраздрит)	Халькопирит	Герценберит	Арсенопирит	Пирит	Сфалерит	Антимонит	Галенит
39	0,23	—	—	1,53	—	—	—	—	2,70	—	95,54
55	0,29	0,77	—	—	—	0,14	—	—	0,24	—	98,56
38	0,38	—	—	—	1,17	—	—	—	0,09	0,46	97,90
26	1,01	—	—	—	—	0,37	—	3,01	0,44	—	95,20
9	1,17	—	1,77	—	0,14	0,14	—	1,83	0,56	—	94,40
28	1,22	0,55	—	—	—	0,21	—	0,74	2,16	—	95,10
23	1,42	0,41	—	—	—	0,47	—	0,82	0,28	—	96,60
11	1,47	—	0,18	—	0,24	0,38	—	1,92	0,90	—	94,68
27	1,60	—	0,19	—	—	0,09	—	—	0,14	—	98,00
5	1,77	1,14	—	—	—	0,16	0,56	1,30	1,12	—	93,95
21	1,89	—	—	—	0,09	0,07	—	0,07	0,12	—	97,76

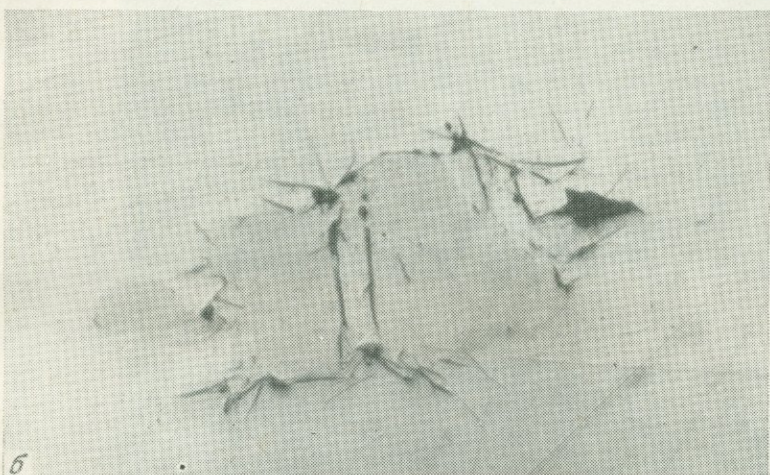
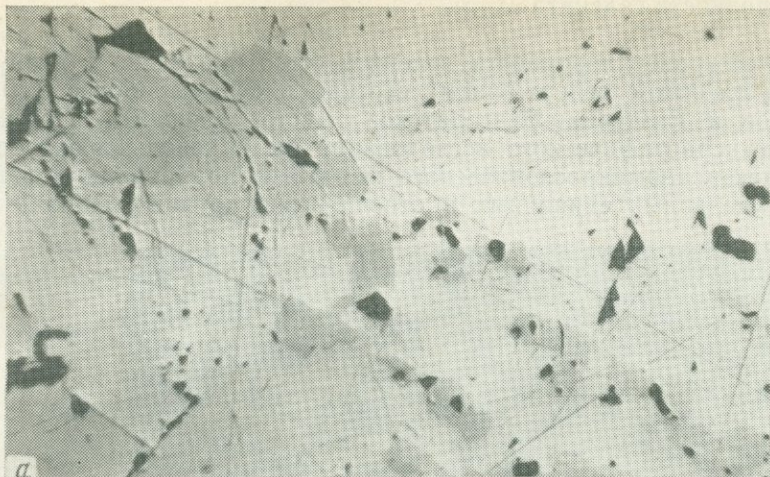
гих месторождений, главным образом Благодатского и Екатерино-Благодатского. В галените Шахтаминского месторождения отношения серебра и сурьмы, близкие к единице, весьма редки.

Пересчеты химических анализов на минералы-примеси приведены в табл. 3. Как видно из данных табл. 3, содержание  $\text{AgSbS}_2$  очень низко в галените Шахтаминского месторождения (0,23—0,38 мол. %), галенит Благодатского месторождения характеризуется более высоким содержанием  $\text{AgSbS}_2$  (от 1,01 до 1,89 мол. %).

Параметры элементарной ячейки ( $a_0$ ) галенита с минимальным и максимальным содержанием серебра и сурьмы (при их отношении 1:1), которые любезно определены А. А. Годовиковым, имеют существенные различия: галенит с 1,89 мол. %  $\text{AgSbS}_2$  — 5,927 Å; галенит с 1,01 мол. %  $\text{AgSbS}_2$  — 5,936 Å.

Эти данные позволили нам предположить существование твердого раствора галенит-миаргирит. Экспериментальные исследования (Годовиков, Ненашева, 1969), сопровождавшиеся измерением  $a_0$  однородной фазы с различным соотношением  $\text{PbS}$  и  $\text{AgSbS}_2$ , подтвердили наши и высказанные А. А. Годовиковым (1965, 1966) предположения.

Несколько более высокие содержания сурьмы и серебра, выявленные сравнением аналитических и расчетных данных, находят объяснения при микроскопическом изучении образцов. Избыточное содержание сурьмы связано с включениями сульфоантимонидов свинца (буланжерита, геокронита, реже менегинита, фиг. 2), которые в ряде микроскопически однородных образцов галенита обнаруживаются при травлении полированных шлифов. Повышенное содержание серебра по сравнению с сурьмой в галените Шахтаминского месторождения может быть связано с минералами серебра: аргентитом и серебросодержащей блеклой рудой, в которой содержание серебра 0,1—0,3%. Серебряные минералы — пираргирит и прустит встречены в верхних горизонтах Благодатского месторождения среди галенит-геокронитовых агрегатов. Не исключено, что незначительная часть серебра и сурьмы входит в галенит изоморфно.

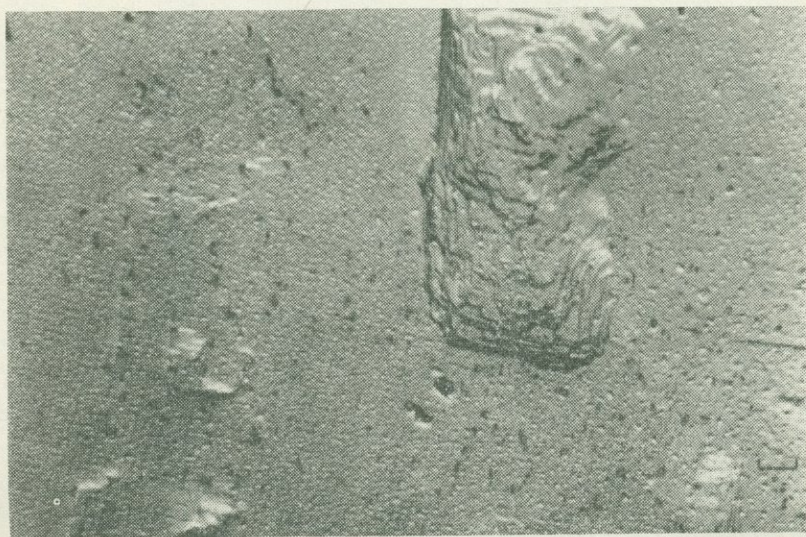
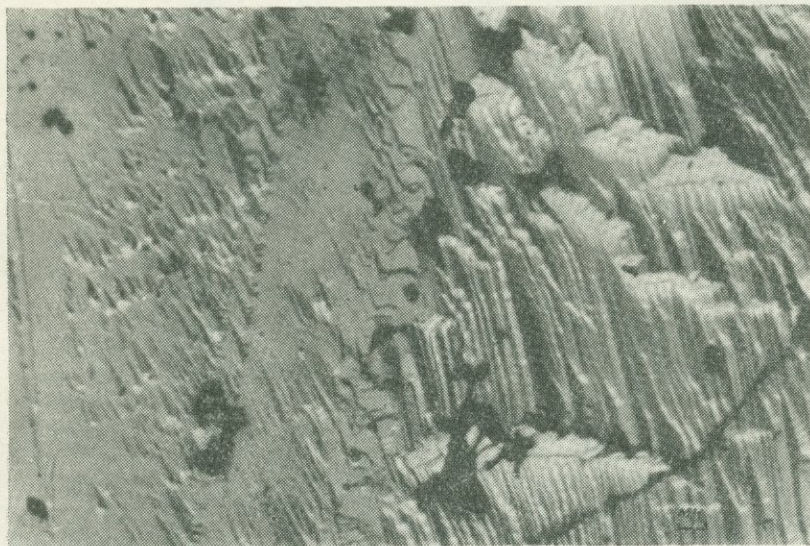


Фиг. 2. Галенит с включениями

*a* — буланжерита (серое), увел. 90; *б* — менегинита (темные игловидные выделения — хлорит), увел. 320; *в* — станнина (серое), сфалерита (темно-серое) и пирита (*Py*), увел. 165

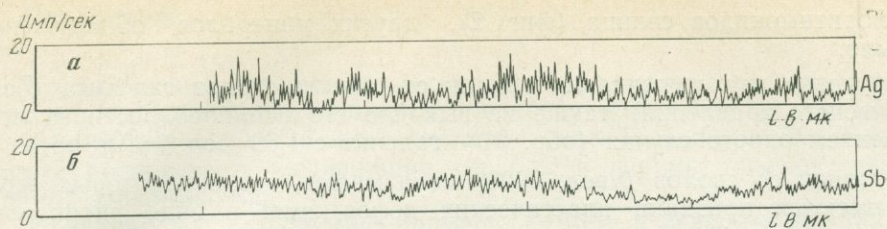
## О неоднородности галенита

Изучение микронеоднородности галенита было проведено в первую очередь на образцах с содержанием серебра и сурьмы более 0,40% (Благодатское и Екатерино-Благодатское месторождения). Помимо детального минераграфического исследования были использованы возможности электронномикроскопического метода. В полированных шлифах, кроме указанных единичных и относительно крупных включений

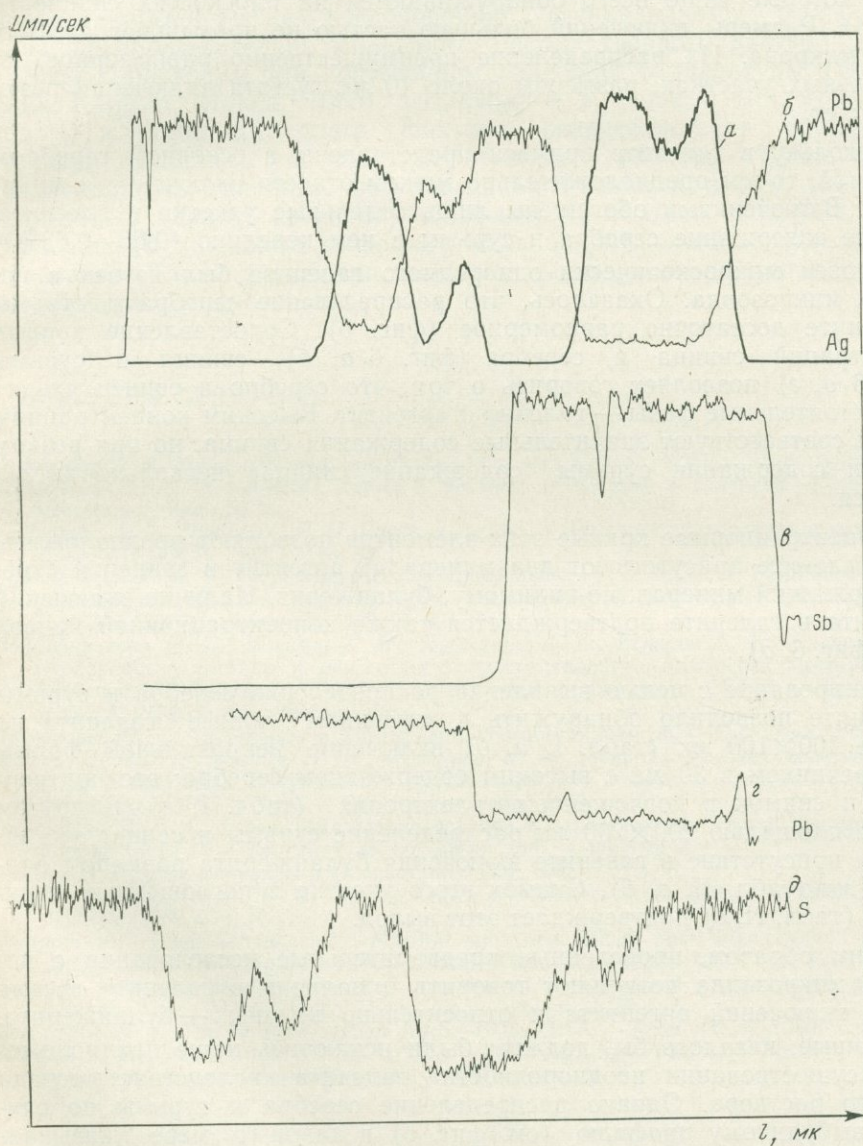


Фиг. 3. Деформированный галенит со следами двойников давления. Двухступенчатая реплика со скола

Фиг. 4. Галенит с равномерно распределенной вкрапленностью миаргирита (?). Двухступенчатая реплика со скола



Фиг. 5. Концентрационные кривые серебра (а) и сурьмы (б) по произвольно выбранному профилю в микроскопически однородном участке галенита



Фиг. 6. Концентрационные кривые серебра и свинца (а, б), сурьмы и свинца (в, г) двух разных участков галенита, серы (д) для первого участка (а, б)

сульфоантимонидов свинца (фиг. 2), других минералов обнаружено не было.

Изучение двухступенчатых реплик со свежих сколов галенита (без химического травления) также не выявило его неоднородности за исключением одного случая (обр. 21 — галенит с 1,89 мол.%  $\text{AgSbS}_2$ ).

Реплики со сколов (увел. 6000) показывают, что в некоторых зернах имеются признаки пластических деформаций в виде двойников давления (фиг. 3). К последним иногда приурочены отдельные включения, располагающиеся в виде цепочек в строго ориентированном направлении. Кроме того, в галените наблюдаются мельчайшие включения, которые чаще всего обнаруживаются на плоскостях спайности (фиг. 4). Размеры включений большей частью не превышают десятых долей микрона. Их распределение преимущественно равномерное, но в отдельных участках, размером около 10 мк густота включений резко возрастает.

Поскольку в галените примеси представлены в основном серебром и сурьмой, то мы предположительно можем отнести включения к миаргириту. Включениями обогащены лишь отдельные участки в галените, и общее содержание серебра и сурьмы в нем невелико (0,65—0,63%).

Образец микроскопически однородного галенита был изучен с помощью микрозонда. Оказалось, что распределение серебра и сурьмы в галените достаточно равномерное (фиг. 5). Сопоставление кривых концентраций свинца и серебра (фиг. 6 а, б), свинца и сурьмы (фиг. 6 в, г) позволяет говорить о том, что серебро и свинец входят в самостоятельные фазы — галенит и аргентит. Высоким концентрациям сурьмы соответствуют значительные содержания свинца, но при резком падении содержания сурьмы содержание свинца несколько увеличивается.

Концентрационные кривые этих элементов позволяют предположить, что в галените присутствуют два минерала: аргентит и свинец и сурьмосодержащий минерал, по-видимому, буланжерит. Наличие включений аргентита в галените подтверждается также концентрационной кривой серы (фиг. 6, д).

Сканирование с целью выявления распределения серебра и сурьмы в галените позволило обнаружить в изученном шлифе галенита на участке  $100 \times 100$  мк (табл. I, а, б) включение неправильной формы с поперечником в 30 мк с высоким содержанием серебра; это подтверждает и снимок в поглощенных электронах (табл. I, в). В другом участке площадью  $200 \times 200$  мк распределение сурьмы и свинца указывает на присутствие в галените включения буланжерита размером около 100 мк (табл. II, а, б). Снимок этого участка в поглощенных электронах (табл. II, в) подтверждает этот вывод.

Таким образом, проведенные предварительные исследования с помощью микрозонда позволяют говорить о наличии в галените весьма тонких включений аргентита и относительно крупных — буланжерита. Эти данные, казалось бы, должны были исключить наше предположение о существовании неоднородности галенита вследствие распада твердого раствора. Однако распределение серебра и сурьмы по случайно выбранному профилю (см. фиг. 5) в какой-то мере указывает на связи этих элементов. Возможно, что размер выделений продуктов распада ниже предела разрешающей способности электронного пучка микрозонда и, следовательно, кроме наличия включений аргентита и буланжерита не исключено нахождение в локальных участках миаргирита — продукта распада твердого раствора.

## Заключение

Характерными примесями галенитов из различных месторождений Восточного Забайкалья являются серебро (0,03—0,65%) и сурьма (0,08—0,90%); висмут в них отсутствует или содержится в ничтожно малых количествах. Содержания серебра и сурьмы обычно связаны прямой зависимостью.

Неодинаковое содержание примеси  $\text{AgSbS}_2$  в галените (от 0,23 до 1,89 мол.%) при отсутствии признаков структур распада твердых растворов, обуславливает различие физических свойств (удельного веса, микротвердости) галенита. В некоторых галенитах с помощью электронномикроскопических исследований устанавливается минеральная фаза, предположительно миаргирит. Распад твердого раствора  $\text{PbS} - \text{AgSbS}_2$  происходил при постепенном снижении температуры (Wernick, 1960; Keighin, Honea, 1969) возможно и в связи с метаморфизмом руд. О влиянии последнего фактора свидетельствует образование структур распада в участках деформации галенита. Более обычна неоднородность галенита, обусловленная наличием в нем включений реликтовых (пирит, арсенопирит, сфалерит, станнин и др.) и сопутствующих (буланжерит, геокронит, халькопирит, блеклая руда и т. д.) минералов. Такие включения довольно легко распознаются под обычным световым микроскопом.

## ЛИТЕРАТУРА

- Годовиков А. А. Минералы ряда висмутин — галенит. Изд-во «Наука», Новосибирск, 1965.
- Годовиков А. А. О примесях серебра, висмута и сурьмы в галените. — Геол. рудн. месторожд. 1966, № 2.
- Годовиков А. А., Ненашева С. Н. Система  $\text{AgSbS}_2 - \text{PbS}$  при температуре выше  $480^\circ$ . — Докл. АН СССР, 1969, т. 185, № 1.
- Добровольская М. Г. Парагенетические минеральные ассоциации и стадийность минералообразования (на примере двух месторождений Восточного Забайкалья). — Изв. АН СССР, серия геол. 1969, № 8.
- Добровольская М. Г., Шадлун Т. Н., Дудыкина А. С., Есикова Г. С., Вяльсов Л. Н. Особенности состава и некоторых свойств галенита отдельных месторождений Восточного Забайкалья. В сб. «Новые данные о минералах СССР». — Труды Мин. музея АН СССР, вып. 22 (в печати).
- Нестерова Ю. С. К вопросу о химическом составе галенитов. — Геохимия, 1958, № 7.
- Онтоев Д. О., Ниссенбаум П. Н., Органова Н. И. Природа высоких содержаний  $\text{Bi}$  и  $\text{Ag}$  в галенитах Букукинского месторождения и некоторые вопросы изоморфизма в системе  $\text{PbS} - \text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ . — Геохимия, 1960, № 5.
- Пароникян В. О. О форме нахождения серебра в галенитах некоторых месторождений Армянской ССР. — Зап. Всес. минер. об-ва, 1967, ч. 96, вып. 4.
- Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. ИЛ, 1962.
- Keighin C. W., Honea R. M. The system  $\text{Ag} - \text{Sb} - \text{S}$  from  $600^\circ\text{C}$  to  $200^\circ\text{C}$ . — Min. Deposita, 1969, v. 4, N 2.
- Ramdohr P. Über Schapbachit, Matildit und den Silber und Wismutgehalt mancher Bleiglanze. — Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., phys.-math. Kl., 3—4, 1938.
- Saito K. Relations between chemical composition and physical properties of galena. — J. Japan. Assoc. Miner., Petrol., Econ. Geol., 1961, v. 46, N 5, 6.
- Van Hook H. J. The ternary system  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{PbS}$ . — Econ. Geol., 1960, v. 55, N 4.
- Wernick J. H. Constitution of the  $\text{AgSbS}_2 - \text{PbS}$ ,  $\text{AgBiS}_2 - \text{PbS}$  and  $\text{AgBiS}_2 - \text{AgBiSe}_2$  systems. — Amer. Mineralogist, 1960, v. 45, N 5—6.

# ОБ ОПТИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ЗЕРЕН ПИРИТОВ ИЗ РУД КОЛЧЕДАННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАЛА

А. Д. Ракчеев

Известно, что пириты многих колчеданных месторождений Урала обладают зональным строением, которое выявляется электролитическим травлением полированных шлифов (Иванов, 1943; 1950; Шадлун, 1950; Горох, 1952; Ярош, 1953; Червяковский, 1958, и др.). При изучении такой зональности главное внимание обращалось лишь на морфологию и на последовательность образования отдельных зон, тогда как многие физические и, в частности, оптические свойства последних практически не изучались. Это обусловлено отсутствием специальной аппаратуры, пригодной для такого изучения и, кроме того, сказывалось влияние мнения ряда исследователей (Куллеруд, Йодер, 1966), считавших пирит строго стехиометричным соединением, обладающим постоянным составом и свойствами. Однако уже сам по себе факт неоднородного травления с выявлением зон, различающихся по рельефу, указывает на то, что свойства каждой зоны в пирите не одинаковы. Т. Сузуки (1970), К. Хаясе и Р. Отсука (Hayase, Otsuka, 1959) обнаружили, что в разных зонах одного и того же зерна пирита знак термоэлектрического потенциала может меняться с минуса на плюс, а С. Н. Иванов и Е. В. Прахова (1965) установили, что и микротвердость отдельных зон пирита также изменяется. Вопреки мнению Г. Куллеруда и Х. Йодера (1966), физические исследования, проведенные за последние годы, показали, что пирит относится к числу амфотерных полупроводниковых веществ, в которых наблюдается отклонение от стехиометрии в сторону дефицита серы и ее избытка. Это может обуславливать разный тип проводимости пиритов (Угай, 1965) и существенно влиять на их другие свойства. К такому же выводу пришел и П. Рамдор (1962), который указал, что даже ничтожное отклонение отношения  $Fe:S$  от стехиометрического влечет за собой весьма существенные изменения физических свойств пиритов. Изменения этих свойств (главным образом, электрических) могут быть обусловлены и элементами-примесями, входящими в кристаллическую решетку.

В минералогической литературе неоднократно отмечались, с одной стороны, находки пиритов с аномальными оптическими свойствами (Stanton, 1957) и с другой — указывалось, что ряд других физических свойств пиритов закономерно изменяется в зависимости от условий их образования (Smith, 1942; Sigemony, 1944; Горбатов, 1957; Иванов, Прахова, 1965; Ракчеев, Чернышев, 1968; Князев, Куделя, 1969).

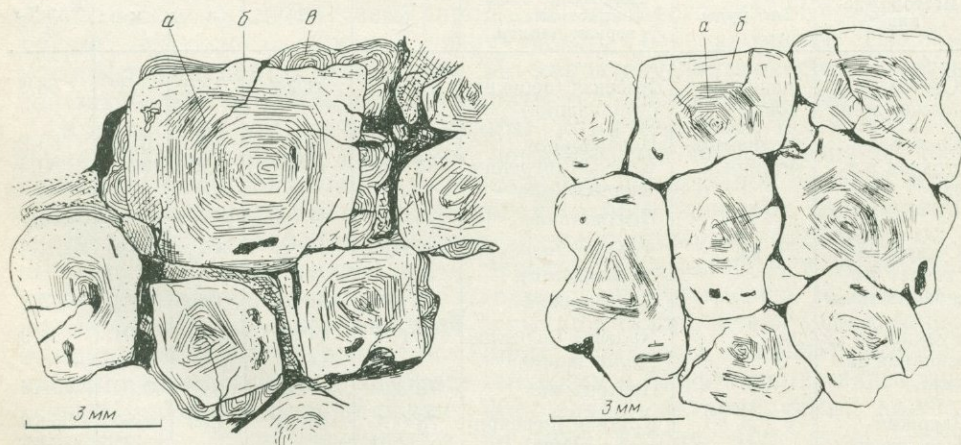
Автором на специальной гониометрической установке, позволяющей анализировать эллиптичность зеркально отраженного света, проводилось изучение оптических свойств пиритов из ряда колчеданных месторождений Урала. Выяснилось, что многие пириты обладают оптической неоднородностью, которая заметна лишь при определенных углах падения светового луча на полированную электролитическим путем поверхность минерала (Ракчеев, 1966). При главном угле падения  $\bar{\gamma}$  или вблизи него эта неоднородность выявляется в виде двух, реже трех зон, гаснущих неодновременно, т. е. при разных углах  $\varphi$  и  $2\bar{\varphi}$ <sup>1</sup>. При нор-

<sup>1</sup> Физический смысл и определение углов  $\bar{\gamma}$  и  $2\bar{\varphi}$  дается в других работах (Дитчберн, 1965; Ракчеев, Румянцев, 1967).

мальном падении светового луча на полированную поверхность минерала указанная зональность не обнаруживается. Если шлиф отполирован механически, она не обнаруживается и при главном угле падения  $\phi$ , а если иногда и наблюдается, то с нерезкими, размытыми границами, что связано с механическим искажением поверхностного слоя и образованием своеобразного наклепа.

При электролитическом травлении раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  в изученных пиритах также выявляется зональность, наблюдаемая при обычном микроскопическом исследовании полированных шлифов. В центральной части зерен всех протравленных пиритов обнаруживается тонкая зональность роста, имеющая в шлифах вид вложенных друг в друга трех-четырёх-пяти- или шестиугольников (фиг. 1—2). Иногда выявляются фигуры, соответствующие комбинации куба с октаэдром. Контуры тонких зерен роста часто срезаются внешней пиритовой каймой, где минерал не поддается травлению. В отдельных случаях они совпадают с контурами внешней пиритовой каймы, которую автор вслед за П. Я. Ярошем (1953), С. Н. Ивановым (1950) склонен считать зоной перекристаллизованного пирита, возникшей после главной фазы рудоотложения. В некоторых пиритах из руд Маукского и Южно-Кузнецихинского месторождений, помимо указанных зон, в краевых частях кристаллов при травлении выявлена очень тонкая зональность роста, связанная с нарастанием на пирит, претерпевший уже частичную перекристаллизацию, еще более позднего пирита. Зоны роста последнего параллельны контурам более мощной зоны перекристаллизации или имеют в шлифе вид многоугольников, срезаемых этой зоной (см. фиг. 1).

Указанная зональность обуславливает оптическую неоднородность зерен пирита, о которой сказано выше. При этом отдельные тонкие зоны роста, выявляемые электролитическим травлением как в центре зерен, так и по краям их (в каймах нарастания) оптически не обнаруживаются. Каждая кайма (или участок, поддающийся травлению) гаснет при угле  $\phi$  или вблизи него одновременно. Оптически в каждом зерне выделяются обычно две, реже три зоны, в пределах которых



Фиг. 1. Зональное строение зерен пирита, выявленное электролитическим травлением; Маукское месторождение (Урал)

а — центральная зона с реликтовым первичным пиритом; б — зона с перекристаллизованным пиритом, не поддающимся травлению; в — зона нарастания позднего пирита

Фиг. 2. Зональное строение пирита, выявленное электролитическим травлением; Южное месторождение (Урал)

а — центральная зона с реликтовым первичным пиритом; б — краевая зона с перекристаллизованным пиритом, не поддающимся травлению

Таблица 1. Оптические константы зональных пиритов из массивных колчеданных руд некоторых месторождений Урала ( $\lambda=579$  нм)

Месторождение	Тип руды	Положение зоны в кристаллах и зернах пирита	$\bar{\varphi}$	$2\bar{\varphi}$	$n$	$\kappa$	$R_{\text{выч.}}$ %
Маукское	Медно-колчеданный	Краевая (перекристаллизации)	79°46'	40°30'	4,24	0,81	56,8
То же	Медно-пиротиновый	Центральная	78°32'	42°00'	3,66	0,85	53,4
		Краевая (нарастания)	78°04'	45°00'	3,33	0,93	53,0
		Промежуточная (перекристаллизации)	79°44'	40°30'	4,22	0,81	56,6
Южно-Кузнецихинское	Медно-колчеданный	Центральная	78°30'	42°31'	3,62	0,87	53,4
		Краевая (перекристаллизации)	79°46'	40°50'	4,20	0,82	56,8
То же	То же	Центральная	78°32'	42°23'	3,64	0,86	53,6
		Краевая (нарастания)	77°55'	45°00'	3,30	0,94	53,0
		Промежуточная (перекристаллизации)	79°45'	40°52'	4,19	0,82	56,7
19-й аномалии	Медно-пиротиновый	Центральная	78°27'	41°37'	3,65	0,84	53,1
		Краевая (перекристаллизации)	79°46'	43°00'	4,18	0,83	56,8
		Центральная	78°26'	42°00'	3,63	0,85	53,2
Юлукское	То же	Краевая (перекристаллизации)	79°47'	40°30'	4,21	0,81	56,5
		Центральная	78°30'	42°00'	3,65	0,85	53,3

Таблица 2. Оптические константы зональных пиритов из массивных колчеданных руд карабашских месторождений ( $\lambda=579$  нм)

Месторождение	Тип руды	Положение зоны в кристаллах и зернах пирита	$\bar{\varphi}$	$2\bar{\varphi}$	$n$	$\kappa$	$R_{\text{выч.}}$ %
Южное, западная жила	Медно-цинковый	Краевая (перекристаллизации)	78°08'	44°28'	3,40	0,92	53,3
Южное, восточная жила	Медно-колчеданный	Центральная	78°30'	42°00'	3,65	0,85	53,2
		Краевая (перекристаллизации)	78°08'	44°29'	3,38	0,93	53,4
		Центральная	78°31'	41°31'	3,67	0,84	53,2
Южное, «восточная минерализация»	То же	Краевая (перекристаллизации)	78°05'	43°00'	3,42	0,90	53,3
		Центральная	78°33'	41°32'	3,69	0,84	53,3
Рудник № 1, основная залежь	» »	Краевая (перекристаллизации)	78°02'	44°00'	3,41	0,91	53,0
		Центральная	78°32'	41°32'	3,68	0,84	53,2
Дзержинское, основная жила	» »	Краевая (перекристаллизации)	78°00'	43°42'	3,39	0,90	52,8
		Центральная	78°27'	42°20'	3,60	0,86	53,2

пирит различается по свойствам. Центральная часть зерна характеризует реликтовый пирит, она сменяется зоной перекристаллизации и последняя — зоной нарастания позднего пирита.

Оптическое исследование каждой из указанных зон оказалось возможным лишь для наиболее крупных зерен и кристаллов пирита.

Таблица 3. Дисперсия оптических констант в различных зонах кристаллов и кристаллических зерен пиритов

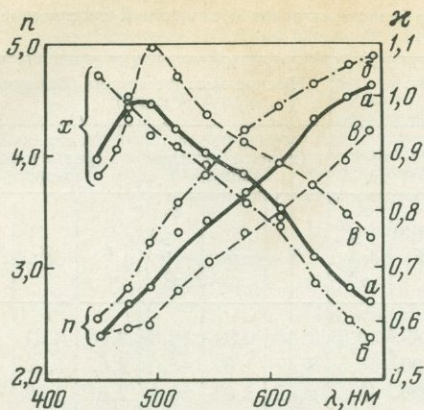
$\lambda$ , нм	Маукское месторождение									Южное месторождение (Западная жила)					
	Краевая зона			Промежуточная зона (перекристаллизации)			Центральная зона			Кривая зона (перекристаллизации)			Центральная (реликтового пирита)		
	$n$	$\kappa$	$R_{\text{выч}}, \%$	$n$	$\kappa$	$R_{\text{выч}}, \%$	$n$	$\kappa$	$R_{\text{выч}}, \%$	$n$	$\kappa$	$R_{\text{выч}}, \%$	$n$	$\kappa$	$R_{\text{выч}}, \%$
450	2,48	0,85	39,2	2,52	1,04	43,7	2,52	0,89	42,0	2,43	0,94	42,8	2,58	0,91	43,0
472	2,44	0,96	40,0	2,80	0,98	49,0	2,68	1,00	48,2	2,47	1,07	48,0	2,67	1,02	48,9
496	2,46	1,10	42,0	3,20	0,93	51,6	2,81	0,99	49,6	2,82	1,03	50,0	2,81	0,99	49,8
527	2,80	1,04	47,5	3,56	0,92	54,7	3,29	0,94	52,9	3,00	0,99	51,7	3,32	0,92	52,5
546	3,02	0,98	51,5	3,84	0,88	55,9	3,45	0,90	53,0	3,30	0,94	58,0	3,48	0,89	53,1
579	3,33	0,93	53,0	4,22	0,81	56,6	3,62	0,87	53,4	3,40	0,92	53,3	3,65	0,85	53,2
608	3,52	0,88	53,2	4,43	0,77	56,9	3,92	0,79	53,8	3,65	0,86	53,7	3,92	0,79	53,7
640	3,71	0,84	53,5	4,65	0,67	55,0	4,31	0,71	54,2	3,90	0,80	53,8	4,32	0,69	53,5
670	3,98	0,79	54,1	4,79	0,60	54,1	4,51	0,66	54,0	4,30	0,71	54,0	4,50	0,65	53,5
691	4,23	0,75	54,8	4,88	0,57	53,8	4,61	0,64	53,0	4,49	0,66	53,8	4,60	0,63	52,8

В видимой области спектра были изучены такие оптические константы, как показатель преломления  $n$ , показатель поглощения  $\kappa$ , главный азимут  $2\psi$ , главный угол падения  $\varphi$  и отражательная способность  $R$ . Определения проводились по способу У. Вустера (1958). Физическая основа метода изложена в работах Р. Дитчберна (1965), А. Д. Ракчеева, Г. С. Румянцева (1967). Источником монохроматического света при измерении констант служил монохроматор ЗМР-2. Монохроматичность светового пучка по всему спектру составляла около 4 нм. Полученные результаты сведены в табл. 1—3 и частично показаны на фиг. 3 и 4.

Оптически были изучены пириты из месторождений Карабашской группы, Маукского, Южно-Кузнечихинского, 19-й аномалии (Верхне-Уфалейский район) и Юлукского. По характеру зональности, выявленной оптическим путем, изученные пириты делятся на три группы.

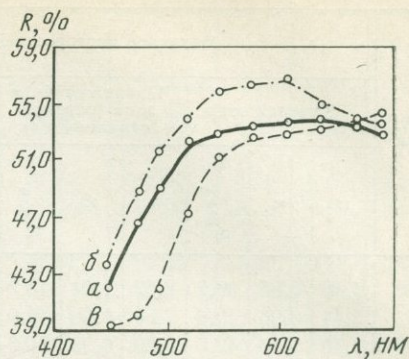
К первой из них относятся пириты, которые в зоне перекристаллизации обладают более высокими показателями преломления и более низким светопоглощением по сравнению с центральной частью зерна (реликтовый пирит). У пиритов второй группы, наоборот, центральная часть зерен имеет более высокое светопреломление и более низкое поглощение по сравнению с зоной перекристаллизации. К третьей группе относятся пириты, сходные с пиритами первой группы, но отличающиеся от них наличием внешней зоны кристаллов очень непостоянной толщины и часто прерывистой. Пирит этой зоны обладает наиболее низкими значениями  $n$  и наиболее высокими  $\kappa$ . Зональность такого типа встречается сравнительно редко. Как видно из приводимых данных, значения  $R$  мало изменяются от зоны к зоне (см. табл. 1—3 и фиг. 4).

Зональные пириты первой группы встречены в массивных медноколчеданных и меднопирротиновых рудах Маукского, Южно-Кузнечихинского и Юлукского месторождений, а также в прожилково-вкрапленных рудах месторождения 19-й аномалии. Пириты второй группы обнаружены в массивных медноколчеданных и медноцинковых рудах Карабашских месторождений. Пириты третьей группы наблюдались лишь в рудах Маукского и Южно-Кузнечихинского месторождений.



Фиг. 3. Кривые дисперсии светопреломления ( $n$ ) и светопоглощения ( $k$ ) пирита в пределах отдельных зон его кристаллов; Маукское месторождение

$a$  — реликтовый пирит;  $b$  — перекристаллизованный пирит;  $v$  — поздний пирит



Фиг. 4. Кривые дисперсии отражательной способности ( $R$ ) пирита в отдельных зонах его кристаллов; Маукское месторождение

$a$  — реликтовый пирит;  $b$  — перекристаллизованный пирит;  $v$  — поздний пирит

Различие оптических констант каждой зоны связано со смещением основной полосы поглощения. В более ранней работе (Ракчев, Чернышев, 1968) было показано, что главный максимум основного поглощения закономерно смещается в сторону более коротковолновой части спектра по мере перехода к пиритам более высокотемпературных месторождений. Кроме того, установлено, что энергия активации  $\Delta E$  (ширина запрещенной зоны кристалла), определенная по длинноволновому краю основного поглощения, также закономерно изменяется в зависимости от температуры образования пиритов. На этом основании для отдельных пиритов, у которых микроскопически наблюдаемые зоны достаточно широки для оптических измерений, величина энергии активации  $\Delta E$  определялась по длинноволновому краю полосы основного поглощения. Она оказалась неодинаковой для разных зон (табл. 4). Смещение по спектру основной полосы поглощения и изменение величины  $\Delta E$  у пиритов обусловлено так называемым сдвигом Бурштейна (Burstein, 1954), который связан с наличием в кристаллах пирита большой концентрации свободных электронов или дырок, число которых в природных пиритах при комнатной температуре достигает обычно  $10^{18}$ — $10^{21}$   $см^3$ . При такой концентрации свободные электроны заполняют дно зоны проводимости кристалла и энергия их почти не зависит от температуры. Такое состояние электронов называется вырожденным и полупроводниковые кристаллы с таким состоянием свободных электронов принято также называть вырожденными (Июффе, 1957; Ансельм, 1962). У пиритов как полупроводниковых соединений оно связано не столько с наличием в кристаллической решетке тех или иных элементов-примесей, содержание которых в природных образцах не превышает обычно сотых долей процента, сколько анионными ( $n$ -тип) или катионными ( $p$ -тип) вакансиями, увеличивающими число несвязанных электронов или положительно заряженных дырок в кристалле (Июффе, 1957). Значительные колебания величины  $\Delta E$  в природных пиритах обусловлены высокой степенью их вырождения и большим колебанием свободных носителей обоого знака (электронов

Т а б л и ц а 4. Температуры образования зональных пиритов, определенные по их энергии активации  $\Delta E$

Месторождения	Положение зоны в кристаллах и зернах пирита	$\lambda_g, \text{нм}$	$\Delta E$		$t^\circ \text{C}$
			<i>эв</i>	<i>ккал/моль</i>	
Южное, Западная жила	Краевая (перекристаллизации)	1014	1,22	28,20	200
	Центральная	997	1,24	28,69	238
Южное, Восточная жила	Краевая (перекристаллизации)	1016	1,21	28,15	191
	Центральная	966	1,26	29,00	248
Маукское	Краевая (перекристаллизации)	944	1,31	30,30	365
	Центральная	997	1,24	28,67	235
»	Краевая (перекристаллизации)	1025	1,21	27,90	180
	Промежуточная (перекристаллизации)	949	1,31	30,13	351
	Центральная	996	1,24	28,70	240
	Краевая (перекристаллизации)	946	1,31	30,23	358
Южно-Кузнечихинское	Краевая (перекристаллизации)	946	1,31	30,23	358
	Центральная	998	1,24	28,65	233
То же	Краевая (нарастание позднего пирита)	1021	1,21	28,00	175
	Промежуточная (перекристаллизации)	953	1,30	30,00	342
	Центральная	1000	1,24	28,57	229
Юлукское	Краевая (перекристаллизации)	948	1,31	30,18	354
	Центральная	995	1,25	28,75	246

и дырок), что в первую очередь связано с наличием в решетке пирита вакансий серы или, реже, железа (Ракчеев, Чернышев, 1968; Прохоров, 1970, Сузуки, 1970). Состав пиритов несомненно зависит от физико-химических условий рудообразования и, в частности, от температуры.

При использовании градуированной кривой для пиритов, синтезированных при разных температурах (Ракчеев, Чернышев, 1968), была сделана попытка оценить по величине  $\Delta E$  температуру образования каждой оптически наблюдаемой зоны пиритов. Полученные результаты сведены в табл. 4. Из рассмотрения полученных данных видно, что во всех случаях температура образования краевой зоны у пиритов с зональностью первого типа и для промежуточной зоны у пиритов с зональностью третьего типа оказывается более высокой, чем температура образования центральной части зерен. У пиритов с зональностью второго типа наоборот, температура образования внешней зоны более низкая, чем внутренней зоны. Наименьшей является температура образования краевой зоны пиритов, характеризующихся зональностью третьего типа.

На основе полученных данных можно сделать следующие выводы. Различия в свойствах наблюдаемых зон пиритов свидетельствуют о сложной и далеко не одинаковой истории формирования руд Маукского, 19-й аномалии, Южно-Кузнечихинского и Юлукского месторождений, с одной стороны и месторождений Карабашской группы — с другой. Этому заключению не противоречат геологические данные:

такие месторождения, как, например, Южно-Кузнецихинское и Маукское, в отличие от Карабашских, испытали более сложный и более высокотемпературный послерудный метаморфизм (Ракчеев, 1956, 1962; Маркс, 1958; Буриков, 1963), который, по-видимому, обусловил перекристаллизацию рудного вещества и появление более высокотемпературных пиритовых кайм. Внешние каймы у пиритов с зональностью третьего типа возникали в стадии позднего регрессивного этапа метаморфизма.

Углубленное оптическое изучение зональности роста или зональности, связанной с метаморфической перекристаллизацией рудных зерен пирита, открывает новые возможности как для познания рудного процесса в целом, так и для выяснения условий послерудного метаморфизма.

## ЛИТЕРАТУРА

- Ансельм А. И. Введение в теорию полупроводников. М., 1962.
- Буриков Е. В. Особенности хлоритизации на некоторых колчеданных месторождениях Урала (Маук, Карабаш). Автореферат канд. диссертации, М., 1963.
- Вустер У. Практическое руководство по кристаллофизике. ИЛ, 1958.
- Горбатов Г. А. Термоэлектрические свойства пирита и галенита и возможная их связь с температурой образования. В сб. «Методы исслед. минерального сырья». 1957.
- Горох А. В. Метаколлоидные колчеданные руды Красногвардейского месторождения (Средний Урал). — Труды Горно-геологического ин-та УФ АН СССР, 1952, вып. 42.
- Дитчберн Р. Физическая оптика. ИЛ, 1965.
- Иванов С. Н. Новые данные о генезисе колчеданных месторождений Урала. — Изв. АН СССР, серия геол., 1943, № 1.
- Иванов С. Н. Изучение зон роста зерен пирита в колчеданных месторождениях Урала. — Зап. Всес. минер. об-ва, 1950, ч. 79, № 2.
- Иванов С. Н., Прахова Е. В. Микротвердость как возможный признак отличия метакристаллов пирита от его зерен главного этапа оруденения в колчеданных месторождениях Урала. Симпозиум по проблемам постмагм. рудообраз. Прага, 1965, т. 2.
- Иоффе А. Ф. Физика полупроводников. Изд-во АН СССР, 1957 г.
- Князев Г. И., Куделя В. К. Полупроводниковые свойства галенитов и пиритов как критерий рудообразования. Киев, 1969.
- Куллеруд Г., Йодер Х. Стабильные отношения пирита в системе Fe—S. В сб. «Проблемы эндогенных местор.» 1966, вып. 3.
- Маркс В. А. О метаморфизме горных пород, вмещающих Маукское колчеданное месторождение на Среднем Урале. Труды Горно-геол. ин-та УФ АН СССР, 1958, вып. 34.
- Прохоров В. Г. Пирит. Красноярск. 1970.
- Ракчеев А. Д. Метаморфизм пород зеленокаменной полосы и его отношение к колчеданному и медно-цинковому оруденению в районе Южно-Кузнецихинского месторождения на Среднем Урале. — Сов. геол. 1956, № 51.
- Ракчеев А. Д. Закономерности размещения колчеданных тел на Урале (на примере Карабашской группы месторождений). — Сов. геол., 1962, № 7.
- Ракчеев А. Д. Электролитический способ полировки рудных минералов. — Бюлл. МОИП, отд. геол. 1966, т. 41, вып. 4.
- Ракчеев А. Д., Чернышев Л. В. Зависимость энергии активации и химического состава пиритов от условий их синтеза. — Докл. АН СССР, 1968, т. 183, № 5.
- Ракчеев А. Д. Определение температур образования пиритов по их энергии активации. Тезисы докл. на III Всес. совещ. по минералогич. термометрии и барометрии. Александров, 1968.
- Ракчеев А. Д., Румянцев Г. С. О зависимости оптических свойств минералов от их состава в изоморфном ряду магнетит — якобсит. — Геол. рудн. месторож., 1967, № 4.
- Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. ИЛ, 1962.
- Сузуки Т. Связь между некоторыми свойствами пиритов и их образованием. В сб. «Онтогенетические методы изучения минералов», 1970.
- Угай Я. А. Введение в химию полупроводников. Изд-во «Высшая школа», 1965.
- Шадлун Т. Н. Особенности минералогического состава, структур и текстур руд некоторых колчеданных месторождений Урала. В сб. «Колчеданные месторождения Урала». Изд-во АН СССР, 1950.
- Червяковский Г. Ф. Минералогическая характеристика некоторых колчеданных рудо-

- проявлений в северной части Среднего Урала. — Труды Горно-геол. ин-та УФ АН СССР, 1958, вып. 3.
- Ярош П. Я.* Некоторые детали внутреннего строения зерен пирита из колчеданных месторождений Урала. — Зап. Всес. минер. об-ва, 1953, ч. 4.
- Burstein E.* Anomalous optical absorption limit in InSb. *Physical Review*. 1954, v. 93, N 3.
- Hayase K., Otsuka R.* Study on pyrite (pt. 1). On electrical properties of pyrite. — *J. Geol. Soc., Japan*, 1952, v. 58.
- Sigamony A.* Magnetic behaviour of iron-pyrites. *Proc. Indian — Acad. Sci., sect. A*, 1944, v. 20.
- Smith F. G.* Variation in the properties of pyrite. — *Am. Min.*, 1942, v. 27.
- Stanton R. L.* Studies of polished surfaces of pyrite and some implications. — *Canad. Min.*, 1957, v. 6, pt. 1.

## ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСРАСТАНИЙ СУЛЬФОСОЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОЗОНДА

Ю. С. Бородаев, Н. Н. Мозгова

Исследование минералов, относимых к сульфосолям, всегда встречало большие трудности из-за сложности и непостоянства их химического состава, микронеоднородности выделений, а во многих случаях вследствие очень малых размеров зерен и тесных прорастаний их друг с другом. Новые методические возможности появились лишь в последние годы в связи с использованием микрозонда.

Настоящее исследование выполнено на двухканальном рентгено-спектральном микроанализаторе JXA-5 японской фирмы JEOL на кафедре полезных ископаемых МГУ. Этот прибор предоставляет возможность проводить качественный и количественный химический анализ минерала в полированных шлифах на участках диаметром около 1 мк. Исследуемый объект можно наблюдать при помощи сканирующего устройства на экране при увеличениях 300, 600, 1200 и 2500 в обратно-рассеянных и поглощенных электронах, а также в рентгеновских лучах. Изображения в обратно-рассеянных электронах, запечатленные на приводимых фотографиях, дают картину распределения минеральных фаз.

Нами были изучены образцы из Северного Коунрада, любезно предоставленные Ф. В. Чухровым и описанные как висмутины, содержащие свинец и медь (Чухров и др., 1961).

Детальное исследование полированных шлифов показало, что наряду с однородными участками в скрещенных николях при увеличениях 210 и выше отмечаются очень тонкие пластинчатые, решетчатые и графические структуры, напоминающие сложные полисинтетические двойники или структуры распада твердых растворов. На микрозонде в обратно-рассеянных электронах обнаруживаются те же самые микроструктуры (темные и светлые, параллельные и пересекающиеся полосы, иглы, пятна и т. д.). Кроме того, в обратно-рассеянных электронах устанавливаются и менее значительно различающиеся по яркости фазы, которые не видны в оптическом микроскопе. Различная яркость фаз в данных условиях свидетельствует о различиях в их химическом составе, точнее в их среднем атомном номере. Таким образом, определенно выявляется неоднородное строение изучаемого материала. Все фазы являются многокомпонентными и могут быть разделены по сочетанию компонентов на две группы: а) Pb—Cu—Bi—S и б) Ag—Cu—Pb—Bi—S.

При измерениях ускоряющее напряжение было равно 25 кВ. Анализ Cu и S велся по линии K $\phi$ -серии; Ag — по L $\alpha$ -серии и Pb и Bi — по M $\alpha$ -серии. В качестве эталонов использовались химически чистые медь, серебро, висмут и химически проанализированный галенит из Тетюхе. В связи с небольшими размерами фаз (в ряде случаев соизмеримых с диаметром зонда) для большей надежности применялся комбинированный метод анализа с использованием самописца и подсчетом количества импульсов за единицу времени на счетном устройстве. Образец с помощью специального мотора двигался со скоростью 10—20 мк в минуту, чтобы под неподвижным зондом проходили все фазы структуры. Все это позволило с достаточной точностью фиксировать на самописце разницу в химическом составе отдельных участков и проводить неоднократный подсчет импульсов. Для увеличения количества замеров сканирование

и измерение импульсов для наиболее мелких участков производилось многократно. Результаты подсчетов импульсов на счетном устройстве соответствовали анализу кривых самописца, что свидетельствует об однородном строении каждой фазы. Введение поправок при расчете концентраций проводилось методом гипотетического состава и последовательных приближений (Батырев, Рыдник, 1970).

### Полученные результаты

При просмотре шлифов в обратно-рассеянных электронах были выделены участки с особенно большим количеством фаз и интересными их соотношениями.

На одном из участков (табл. I, а) по яркости, а следовательно и по составу, различаются пять фаз: I — самая светлая в виде тонкоигольчатых выделений (шириной до 6 мк); II — несколько более темная, содержащая пластинчатые выделения I фазы и образующая с ними графическую структуру (фиг. 1); III — серая, образующая каемку и непосредственно примыкающая ко второй фазе; IV — темно-серая, слагающая центральную полосу; V — черные тонкие иглы, заключенные в IV фазе и образующие решетку (табл. I, б).

Химические анализы показали, что все пять фаз характеризуются одним и тем же набором элементов (Cu, Pb, Bi, S), но содержат их

Результаты рентгеновского микроанализа сульфосолей

Элементы	Анализ 1 (фаза I)			Анализ 2 (фаза I)			Анализ 3 (фаза I)			Анализ 4 (фаза II)		
	%	Атомные количества	отношение атомных количеств	%	атомные количества	отношение атомных количеств	%	атомные количества	отношение атомных количеств	%	атомные количества	отношение атомных количеств
Cu	0,5	79	0,8	1,0	157	0,7	1,9	299	0,6	3,7	582	1,2
Pb	0,5	24	0,2	1,6	77	0,3	4,1	198	0,4	11,6	560	1,2
Bi	81,9	3919	38,0	82,0	3923	16,8	76,9	3679	7,4	66,3	3172	6,8
S	18,1	5645	54,8	17,5	5458	23,3	18,6	5801	11,7	17,8	5551	12
Сумма	101,0			102,1			101,5			99,4		
Формула	$(Cu_{0,8}Pb_{0,2}) \times BiS_2 \cdot 18,5Bi_2S_3$			$(Cu_{0,7}Pb_{0,3}) BiS_2 \times 7,9Bi_2S_3$			$Cu_{0,4}Pb_{0,4}Bi_{7,6}S_{12}$			$Cu_{1,2}Pb_{1,2}Bi_{6,8}S_{12}$		

Элементы	Анализ 5 (фаза II)			Анализ 6 (фаза VI)			Анализ 7 (фаза III)			Анализ 8 (фаза VII)		
	%	атомные количества	отношение атомных количеств	%	атомные количества	отношение атомных количеств	%	атомные количества	отношение атомных количеств	%	атомные количества	отношение атомных количеств
Cu	3,9	614	1,3	4,1	645	1,4	5,3	834	1,8	5,3	834	1,8
Pb	11,9	574	1,2	12,7	613	1,3	16,6	801	1,7	16,6	801	1,7
Bi	67,8	3244	6,8	65,4	3129	6,7	60,6	2900	6,3	61,1	2923	6,3
S	18,0	5613	11,8	17,7	5520	11,8	17,6	5489	12	17,7	5520	12
Сумма	101,6			99,9			100,1			100,7		
Формула	$Cu_{1,2}Pb_{1,2}Bi_{6,8}S_{12}$			$Cu_{1,3}Pb_{1,3}Bi_{6,7}S_{12}$			$Cu_{1,8}Pb_{1,8}Bi_{6,2}S_{12}$			$Cu_{1,8}Pb_{1,8}Bi_{6,2}S_{12}$		

Результаты рентгеновского микроанализа сульфосолей (окончание)

Элементы	Анализ 9 (фаза III)			Анализ 10 (фаза III)			Анализ 11 (фаза IV)			Анализ 12 (фаза V)		
	%	атомные количества	отношение атомных количеств	%	атомные количества	отношение атомных количеств	%	атомные количества	отношение атомных количеств	%	атомные количества	отношение атомных количеств
Cu	5,7	897	1,9	5,7	897	1,9	4,2	661	0,9	5,0	787	0,9
Pb	17,3	835	1,8	18,1	873	1,8	0,9	43	0,1	2,5	121	0,1
Bi	61,8	2957	6,2	61,8	2957	6,2	73,1	3498	5	71,4	3416	4
S	17,6	5489	11,5	17,9	5582	11,7	18,2	5676	8,1	18,2	5676	6,8
Сумма	102,3			103,5			96,4			97,1		
Формула	$\text{Cu}_{1,8}\text{Pb}_{1,8}\text{Bi}_{6,2}\text{S}_{12}$			$\text{Cu}_{1,8}\text{Pb}_{1,8}\text{Bi}_{6,2}\text{S}_{12}$			$(\text{Cu}_{0,9}\text{Pb}_{0,1})\text{BiS}_2 \cdot 2\text{Bi}_2\text{S}_3$			$(\text{Cu}_{0,9}\text{Pb}_{0,1})\text{BiS}_2 \cdot 1,5\text{Bi}_2\text{S}_3$		

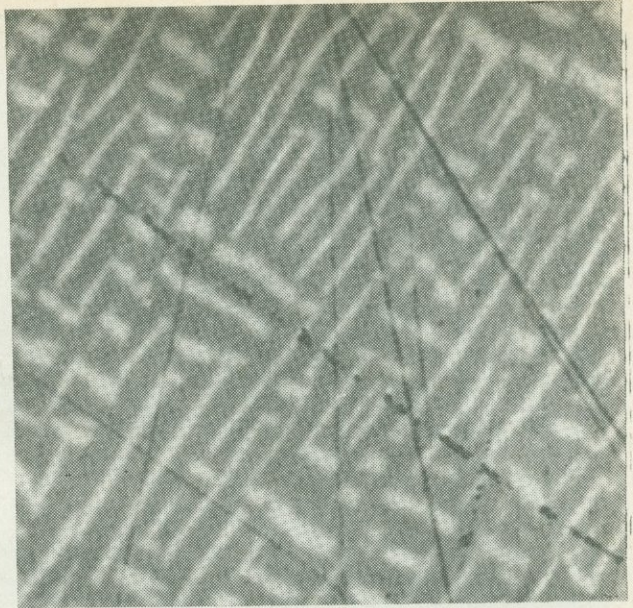
Элементы	Анализ 13 (фаза IX)			Анализ 14 (фаза X)			Анализ 15 (фаза VIII)		
	%	атомные количества	отношение атомных количеств	%	атомные количества	отношение атомных количеств	%	атомные количества	отношение атомных количеств
Cu	7,4	1165	2,5	3,7	582	1,2	2,3	362	0,8
Ag	6,6	612	1,3	7,4	686	1,4	9,1	844	1,8
Pb	7,9	381	0,8	1,5	72	0,2	1,2	58	0,1
Bi	61,9	2942	6,3	70,4	3368	7	70,2	3359	7
S	16,4	5114 (5683)*	12	16,9	5270 (5755)*	12	16,9	5270 (5700)*	12
Сумма	100,8			99,9			99,7		
Формула	$(\text{Cu}_{2,5}\text{Ag}_{1,3}\text{Pb}_{0,1})_{3,9} \cdot (\text{Bi}_{6,3}\text{Pb}_{0,7})_7\text{S}_{12}$			$(\text{Cu}_{1,2}\text{Ag}_{1,4}\text{Pb}_{0,2})_{2,8}\text{Bi}_7\text{S}_{12}$			$(\text{Cu}_{0,8}\text{Ag}_{1,8}\text{Pb}_{0,1})_{2,7}\text{Bi}_7\text{S}_{12}$		

\* Цифры в скобках соответствуют сере, рассчитанной по валентности катионов.

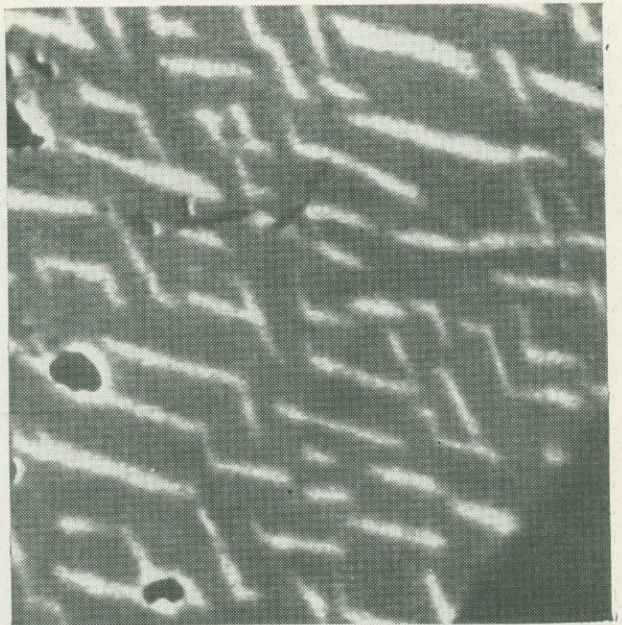
в разных количествах: Cu 0,5—5,7, а Pb 0,5—18,1%. По соотношению меди и свинца фазы, обнаруженные в этом участке, разбиваются на две подгруппы. К первой относятся фазы, в которых количество меди коррелируется с содержанием свинца. По составу они приблизительно соответствуют начальным членам ряда висмутинов—айкинит: фаза I близка к висмутину (ан. 3), II — к гладиту (ан. 4, 5), III — к линдстрёмиту (ан. 7). Вторую подгруппу составляют две фазы (IV и V), в составе которых содержание меди заметно превалирует над содержанием свинца, т. е. корреляции между ними не наблюдается. Эти фазы не имеют себе аналогов среди известных минералов и названы нами условно «медистыми висмутинами», так как содержание свинца в них незначительно (0,9 и 2,5%). Поскольку они ясно различимы по химическому составу и образуют совместно структуру распада, один из них обозначен нами как «медистый висмутин А» (фаза IV, ан. 11), другой — как «медистый висмутин В» (фаза V, ан. 12).

В целом преобладают фазы, соответствующие гладиту и линдстрёмиту. «Медистые висмутины» развиты лишь в виде довольно редких обособлений. Характерно, что вокруг этих обособлений другие фазы

Фиг. 1. Графическая структура сростаний висмутина (фаза I, ан. 1 — светлое) и гладита (фаза II — темное), увел. 480



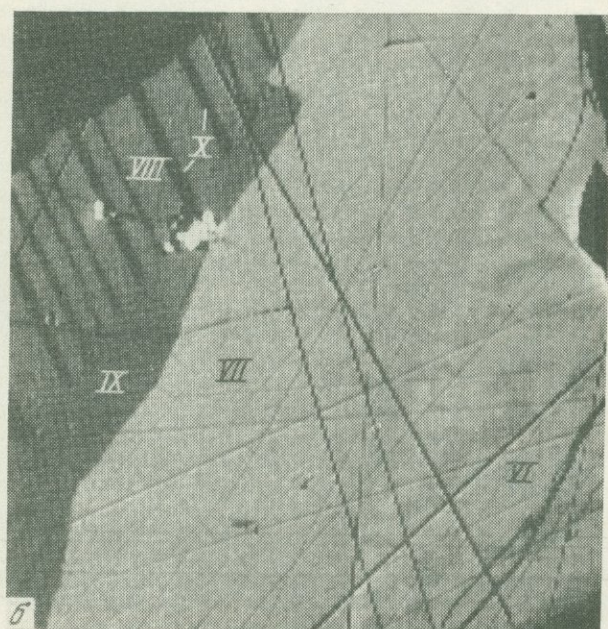
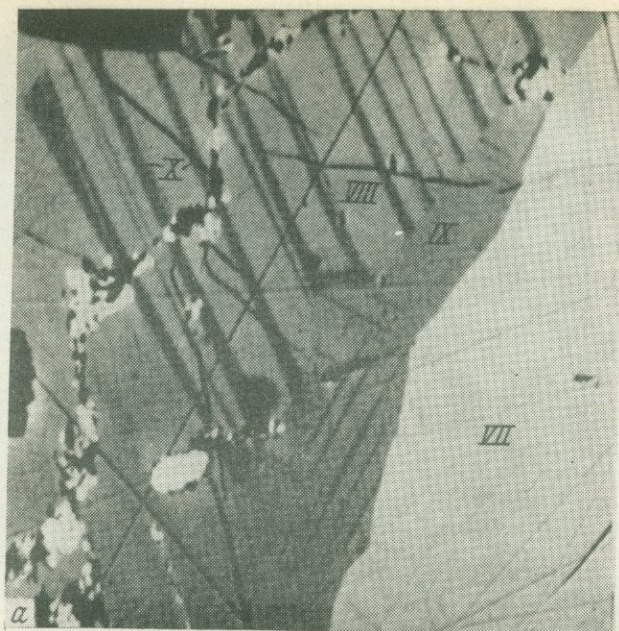
Фиг. 2. Решетчатая структура сростаний висмутина и гладита: светлые иглы — висмутин (фаза I, ан. 1), темная основная масса — гладит (фаза II); увел. 1020



располагаются зонами, границы которых точно повторяют общий контур обособления (табл. II, а).

Сходные тонкоигольчатые выделения висмутина в гладите наблюдаются и в других участках (фиг. 2), причем висмутин иногда содержит меньшее количество свинца и меди (ан. 2). Интересно, что между этими двумя фазами в тех же шлифах встречаются и обратные соотношения: висмутин (ан. 1) образует основную массу, а включения представлены гладитом.

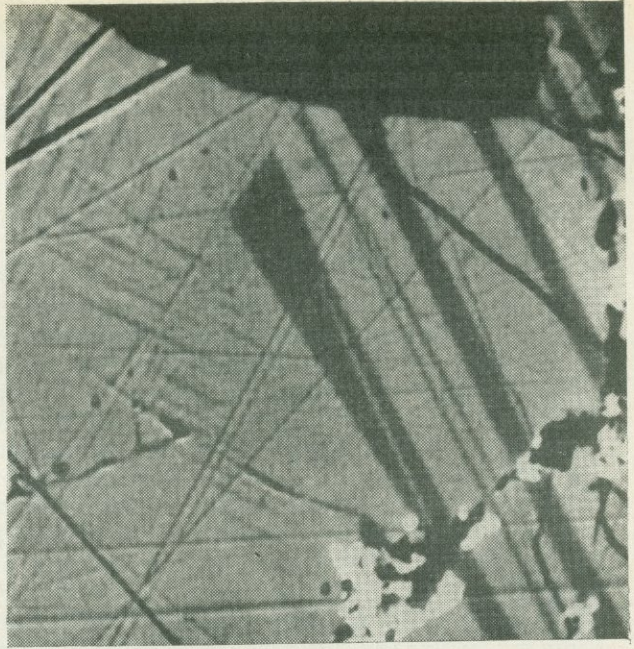
В следующем многофазном участке по яркости и составу выделяется также пять фаз (фиг. 3, а, б; 4). Самая яркая из них — фаза VI —



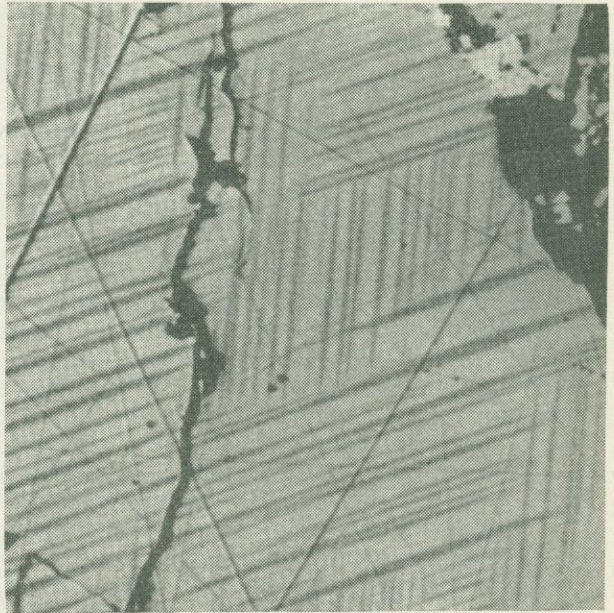
Фиг. 3. Распределение пяти фаз состава  $\text{Cu-Pb-B-S}$  или  $\text{Ag-Cu-Pb-Bi-S}$ ; VI — гладит (ан. 6); VII — линдстрёмит (ан. 7); серебросодержащие фазы: VIII — (ан. 15), IX — (ан. 13). X — (ан. 14); ярко-белые пятна — самородный висмут; черные пятна — нерудные. Увел. 240

отмечается в виде пятен и полос; фаза VII — несколько темнее с пятнами и полосами VI фазы или однородна; фаза VIII — серая основная масса, с тонкими (2—20 мк) полосами очень темной X фазы; фаза IX — промежуточная по яркости между фазами VIII и X, местами в ней наблюдаются темные параллельные полосы, видимо, X фазы.

Так же как в предыдущем случае наличие всех перечисленных фаз подтверждается химическими анализами. По качественному составу выделяются две группы минералов: 1)  $\text{Cu-Pb-Bi-S}$  и 2)  $\text{Ag-Cu-Pb-Bi-S}$ . Первую группу составляют фазы VI и VII, которые близки, соответственно, гладиту (ан. 6) и линдстрёмиту (ан. 8) (пятнисто-



Фиг. 4. Соотношение участков полосчатой и тонкорешетчатой структур (деталь фиг. 3, а); увел. 480



Фиг. 5. Решетчатые срастания серебросодержащих минералов (темные иглы — фаза X; светлая основная масса — фаза VIII); увел. 240

полосчатое срастание гладита с линдрёмитом отмечалось также и в другом шлифе (табл. II, б, ан. 9, 10). Во вторую группу входят VIII, IX и X фазы с различным содержанием указанных пяти компонентов (ан. 13, 14, 15). Их принадлежность к минеральным видам будет нами рассмотрена ниже. Полосчатая структура серебросодержащих фаз VIII и X постепенно переходит в решетчатую структуру (фиг. 5). Как показали наблюдения при больших увеличениях, участки с решетчатой структурой наблюдаются также и в основной массе зерен с полосчатым

строением (фиг. 4). Из-за весьма малых размеров (порядка 0,1—0,2 мк) проанализировать компоненты подобных структур не удалось.

Таким образом, изображения в обратно-рассеянных электронах и химические анализы свидетельствуют о том, что в изученных образцах присутствует по крайней мере восемь заметно отличающихся по составу минеральных фаз, которые находятся в сложных и разнообразных структурных соотношениях.

### Обсуждение результатов

Группа минералов, состоящих из Cu, Pb, Bi и S. Сульфовисмутиды свинца и меди привлекали к себе внимание многих исследователей. До последнего времени на основании работ К. Йоханссона (Johansson, 1924), Ф. Викмана (Wickman, 1954) и К. Падеры (Paděra, 1956) допускалось существование непрерывного ряда с изоморфизмом Pb — Bi и вхождением Cu (в связи с незначительным размером ионного радиуса) в тетраэдрические пустоты структуры. Однако в 1968 г. Э. Велин (Welin, 1968) путем монокристалльной съемки доказал прерывистость изоморфизма в этом ряду. Для трех образцов состава линдстрёмита, хаммарита и рецбаниита было установлено наличие сверхструктур, отличающихся параметром *a*. Э. Велином, а затем П. Муром (Mooge, 1968) выведена еще целая серия возможных сверхструктур и указан химический состав соответствующих соединений.

К сожалению, выделения большинства изученных нами минеральных фаз настолько малы, что не было возможности провести их монокристалльную съемку и изучить их какими-либо количественными минералогическими методами. Порошкограммы даже крайних членов ряда отличаются большим сходством (Бородаев, Мозгова, 1970), а мы имели дело с близкими по составу фазами. В связи с этим в своих выводах мы вынуждены базироваться только на результатах определений химического состава минералов; это же относится и к двум другим группам.

В группе сульфовисмутидов свинца и меди было известно шесть минералов — висмутин, айкинит и четыре промежуточных члена ряда. Кроме того, Э. Велином был описан еще один минерал промежуточного состава  $Cu_2Pb_2Bi_8S_{15}$  или  $Cu_{1,60}Pb_{1,60}Bi_{6,40}S_{12}$ . По одиннадцати анализам на микрозонде, даже в очень незначительном интервале составов — от висмутина до линдстрёмита, помимо общепризнанных двух членов (висмутин — ан. 1—2, фаза I, гладит — ан. 6, фаза II) устанавливаются промежуточные члены, состав которых удовлетворительно пересчитывается на предложенную Э. Велином формулу —  $Cu_xPb_xBi_{8-x}S_{12}$  и ближе всего соответствует составу предсказанных им минералов —  $Cu_{0,40}Pb_{0,40}Bi_{7,60}S_{12}$  (ан. 3, фаза I),  $Cu_{1,20}Pb_{1,20}Bi_{6,80}S_{12}$  (ан. 5 и 6, фаза II) и  $Cu_{1,78}Pb_{1,78}Bi_{6,22}S_{12}$  (ан. 7—10, фаза III).

Наблюдающиеся в шлифах закономерные сростания всех проанализированных минералов с разными количественными содержаниями одних и тех же компонентов, очевидно, могут трактоваться как структуры распада твердых растворов; именно так аналогичные структуры оценивает Э. Велин (Welin, 1968). Эти структуры свидетельствуют об отсутствии непрерывной изоморфной смесимости в рассматриваемом ряду при пониженных температурах.

Таким образом, исследования данной группы минералов на электронном зонде подтверждают выводы Э. Велина и П. Мура о существовании изоморфного прерывистого ряда висмутинов — айкинит.

Если рассмотренные выше фазы удовлетворяют признанной схеме изоморфизма, согласно которой Cu и Pb находятся в эквивалентных количествах, то в фазах IV и V — «медистых висмутинах» (анализы 11

и 12) — свинца в 7—10 раз меньше, чем меди. Возможно, это свидетельствует о какой-то другой схеме изоморфизма или о том, что данные фазы представлены минералами иной структуры.

Группа минералов, в состав которых входят Ag, Cu, Pb, Bi и S. В данной группе до последнего времени достоверно не было установлено ни одного минерала. Открытый в 1924 г. Э. Шэнноном (Shannon, 1924) бенжаминит —  $Pb(Cu, Ag)Bi_2S_4$  — оказался смесью айкинита и ближе неопределенного серебряного минерала, за которым Э. Наффилд предложил сохранить название бенжаминит (Nuffield, 1953).

В 1966 г. Э. Наффилдом и Д. Харрисом (Nuffield, Harris, 1966) в образцах из Нордмарка (Швеция) и Е. Каруп-Мёллером (Karup-Møller, 1966) в образцах из Гренландии был обнаружен новый минерал берриит —  $Pb_3Bi_7(Ag_{1,5}Cu_{3,5})S_{16}$ . Почти одновременно Э. Ф. Минцер (1967) в рудах Адрасмана (Карамазарские горы) установил минерал, который на основании близости данных рентгеновского микроанализа к химическим анализам Шэннона он отнес к бенжаминиту, и приписал ему формулу  $(CuAg)_2Pb_2Bi_4S_9$ . Наличие двух минералов — сходного качественного состава — берриита и бенжаминита позволило Э. Ф. Минцеру высказать предположение о существовании ряда минералов с различным соотношением одних и тех же компонентов. Судя по результатам химического анализа все три выявленные нами минерала также попадают по набору компонентов в эту группу и представляют, видимо, ее мало-свинцовистые члены (количество свинца в них колеблется от 1 до 8%). Поскольку структуры сростаний этих серебросодержащих минералов аналогичны описанным выше структурам сростаний сульфовисмутидов свинца и меди, можно полагать, что природа их одинакова, т. е. и в данном случае они являются продуктами распада твердых растворов, свидетельствующих о прерывистом характере изоморфизма.

## Выводы

1. В группе сульфовисмутидов свинца и меди, наряду с известными минеральными видами имеются четыре минерала промежуточного состава. Структуры распада твердых растворов подтверждают отсутствие неограниченной смесимости в изоморфном ряду висмутинов — айкинита.

2. Обнаружены три новых пятикомпонентных (Ag—Cu—Pb—Bi—S) минерала, также образующих структуры распада твердых растворов и относящихся к одному ряду минералов с колеблющимися соотношениями компонентов.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность Ф. В. Чухрову, передавшему в их распоряжение столь интересные образцы, без чего настоящее исследование не могло бы быть выполнено, а также И. Д. Борнеман за весьма ценные советы при обсуждении данного материала.

## ЛИТЕРАТУРА

- Батырев В. А., Рыдник В. И. О количественном рентгеноспектральном микроанализе многокомпонентных систем. — Заводская лаборатория, № 6, 1970.
- Бородаев Ю. С., Мозгова Н. Н. Изоморфный ряд висмутинов — айкинита. — Вестн. Моск. ун-та, 1970, серия IV, геол., № 1.
- Минцер Э. Ф. Бенжаминит —  $(Cu, Ag)_2Pb_2Bi_4S_9$ . — Докл. АН СССР, 1967, т. 174, № 3.
- Чухров Ф. В., Сендерова В. М., Янченко М. Т. О содержании свинца и меди в висмутивах из Северо-Коунрадского месторождения. — Труды Мин. музея АН СССР, 1961, вып. 2.

- Johansson K. H.* Bidrag till Glandhammergruvornas mineralogie. Arkiv kemi, 1924, bd. 9, N 8.
- Karup-Møller S.* Berryite from Greenland. — Canad. Mineralogist, 1966, v. 8, pt A.
- Moore P. B.* A classification of sulfosalt structures derived from the structure of aikinite. — Amer. Mineralogist, 1967, v. 52, N 11—12.
- Nuffield E. W.* Benjaminite. — Amer. Mineralogist, 1953, v. 38, N 5—6.
- Nuffield E. W., Harris D. S.* Studies of mineral sulpho-salts: XX. Berryite, a new species. Canad. Mineralogist, 1966, v. 8, pt 4.
- Padera K.* Beitrag zur Revision der Mineralien aus der Gruppe von Wismutglanz und Aikinit. — Chem. d. Erde, 1956, Bd. 18, H. 1—2.
- Shannon E. V.* Benjaminite—a new sulfosalt mineral of the klaprotholite group. — U. S. Nat. Mus. Proc., 1924, v. 65, art. 24.
- Welin E.* Notes on the mineralogy of Sweden. 5. Bismuth-bearing sulphosalts from Gladhammar, a revision. — Arkiv mineralogi och geol., 1968, bd. 4, N 5.
- Wickman F.* The crystal structure of aikinite, Cu, Pb, Bi, S<sub>3</sub>. Arkiv mineralogi och geol., 1954, bd. 1, N 16.

# НЕОДНОРОДНОСТЬ ТИТАНОМАГНЕТИТА

(магнетит-ульвёшпинелевый распад)

О. А. Богатиков, Р. В. Боярская, О. В. Карпова

Титаномагнетиты большинства изверженных горных пород не являются однородными минералами, а состоят из двух или более минеральных фаз, находящихся в тесном срастании. Даже в микроскопически гомогенном титаномагнетите под электронным микроскопом выявляется неоднородность. Такая неоднородность является результатом распада первично гомогенного минерала, образовавшегося при высокой температуре. Примером этого является магнетит-ульвёшпинелевый распад.

В отраженном свете ульвёшпинель имеет темно-бурый цвет, который обычно темнее цвета магнетита. Пластинки ульвёшпинели в магнетите  $\parallel (100)$  магнетита, в отличие от ильменита, пластинки которого  $\parallel (111)$ . Пластинки ильменита по ульвёшпинели погасают под углом к направлению их удлинения (Ramdohr, 1953).

Синтетическая железо-титановая шпинель впервые получена Т. Бартом и Е. Позняком (Barth, Posnjak, 1932). В природных условиях она обнаружена только много лет спустя и была названа ульвёшпинелью ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ ) по местности Сёдра Ульвё (Mogensen, 1946). Известны находки ульвёшпинели в Скэргаардской интрузии в Гренландии (Vincent, 1960), в тешенитовом силле Нового Южного Уэльса в Австралии (Wilkinson, 1957), в докембрийских анортозитах Шму-Лейк, в Канаде (Vincent et al., 1957), в железо-титановых рудах гор Ямаска в Канаде (Nickel, 1958) и др.

Анализ данных из различных месторождений СССР и других стран указывает на то, что ульвёшпинель отнюдь не является редким минералом, а содержится во многих титаномагнетитах базитовых и щелочных массивов. Однако диагностика ее связана с большими трудностями даже при использовании микроскопов с высокой разрешающей способностью. В некоторых случаях о наличии ульвёшпинели в титаномагнетитах можно судить по данным химических анализов.

При первично-магматической кристаллизации ульвёшпинель может образоваться и быть стабильной, если нет избытка  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Иначе вместо ульвёшпинели должны образоваться магнетит и ильменит:  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeTiO}_3$ .

При вторичных изменениях железо-титановых руд в качестве дополнительной фазы появляются гематит или маггемит, которые неравновесно сосуществуют с ульвёшпинелью. При пересчете данных анализов если точно не известен фазовый состав титаномагнетита, обычно все окисное железо (даже если присутствует гематит или маггемит) рассматривается как входящее в магнетит. Этим самым уменьшается избыток закисного железа, который мог бы служить указанием на присутствие в титаномагнетите ульвёшпинели. Таким образом, в присутствии вторичных гематита или маггемита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) при пересчете данных анализов количество ульвёшпинели будет занижено, а если ее и без того мало, то ульвёшпинель вообще не может быть установлена расчетным путем. Это обстоятельство надо иметь в виду при изучении в той или иной степени измененных титаномагнетитов.

Параметры элементарной ячейки ульвёшпинели и магнетита очень

близки и не являются надежным диагностическим признаком. Рентгенометрически ульвёшпинель в титаномагнетите можно установить только по слабому раздвоению линий на порошкограмме, так как по рассеивающей способности атомы Fe и Ti отличаются очень незначительно. Это раздвоение не всегда обнаруживается даже при прецизионной съемке. Параметр элементарной ячейки ульвёшпинели не является постоянным и зависит от количества в ней магнетита в твердом растворе, а также от присутствия других элементов, в том числе магния; последний уменьшает параметр ячейки ульвёшпинели и сближает его с параметром ячейки магнетита (Akimoto, 1957; Barth, Posnjak, 1932). Согласно различным авторам,  $a_0$  ульвёшпинели колеблется от 8,40 Å (магнетитовая ульвёшпинель) до 8,54 Å (синтезированная железистая ульвёшпинель).

По диаграмме, составленной С. Акимото (Akimoto, 1957), содержание магнетита и ульвёшпинели в твердом растворе довольно точно определяется по точкам Кюри. Однако чистая ульвёшпинель не является ферромагнитной и магнитными методами ее присутствие не устанавливается. Более надежные сведения о наличии ульвёшпинели в титаномагнетитах могут быть получены с помощью электронного микроскопа. Как показали В. С. Мясников и Р. В. Боярская (1965), титаномагнетиты интрузивных горных пород практически негомогенны, ульвёшпинель в них отчетливо выявляется при электронномикроскопическом изучении. Поскольку этот метод применяется для изучения Fe-Ti окисных минералов далеко не всегда, в большинстве титаномагнетитов даже хорошо изученных основных и щелочных массивов ульвёшпинель пропускается.

### Особенности ульвёшпинели из различных регионов СССР

На территории СССР ульвёшпинель известна на Кольском полуострове, Урале, в Восточной Сибири (Алтае-Саянская складчатая область), на п-ове Таймыр; совсем недавно ульвёшпинель (в значительной части замещенная ильменитом) обнаружена в карбонатитовых массивах (Чернышева, Гармашев, 1969). Ульвёшпинель встречается только в очень тесном срастании с магнетитом (магнетит-ульвёшпинелевый распад); парагенетически она связана с породами дифференцированных основных и щелочных комплексов.

П. Рамдором (Ramdohr, 1953) ульвёшпинель была определена в титаномагнетитах Денежкина Камня и Качканара на Урале. Е. И. Семенов (1959) обнаружил ее в титаномагнетите Хибинского массива на Кольском полуострове.

В нашем распоряжении имелись титаномагнетиты с ульвёшпинелью из различных регионов. Их исследование позволило сделать некоторые общие выводы о характере неоднородности титаномагнетитов щелочных и основных пород.

Кольский полуостров. Кроме апатит-нефелиновых и ийолитуртитовых пород Хибинского массива (Семенов, 1959) ульвёшпинель в титаномагнетитах известна и в других районах Кольского полуострова.

Детальное изучение ульвёшпинели, содержащейся в сплошном титаномагнетите из оливинита Лесной Сопки на Кольском полуострове, проведено А. И. Цветковым, В. С. Мясниковым, Н. И. Щепочкиной, Н. А. Матвеевой (1965), В. С. Мясниковым и Р. В. Боярской (1965). Количество ульвёшпинели в этом титаномагнетите, по данным пересчета химического анализа, составляет 30%. При магнитометрическом исследовании титаномагнетита (Институт физики Земли им. О. Ю. Шмидта АН СССР) установлены две магнитные фазы, имеющие точки Кюри

190—200 и 500°. Первая фаза с  $a_0=8,46 \text{ \AA}$ , согласно диаграмме С. Акимото, по составу соответствует твердому раствору магнетита (40%) в ульвёшпинели (60%). Вторая фаза относится к магнетиту с 10% ульвёшпинели в виде твердого раствора ( $a_0=8,40 \text{ \AA}$ ).

После нагревания титаномагнетита на воздухе вследствие окисления железа ульвёшпинель дала новую фазу — твердый раствор ильменита в гематите.

Титаномагнетит из Лесной Сопки, образующий густую вкрапленность в оливините, по пересчету данных химического анализа содержит 22% ульвёшпинели (таблица). В результате магнитометрического измерения обнаружено, что вкрапленный титаномагнетит по сравнению со сплошным имеет более сложный состав: было установлено три фазы с точками Кюри 100° (70% ульвёшпинели и 30% магнетита), 300° (40% ульвёшпинели и 60% магнетита) и 575° (почти чистый магнетит). Сложный состав имеет и титаномагнетит из рудного пегматита Лесной Сопки; точки Кюри 50, 110—120 и 543° свидетельствуют о существенно ульвёшпинелевом составе продуктов распада твердого раствора. Размер элементарной ячейки  $a_0=8,54 \text{ \AA}$  этого титаномагнетита близок к таковому ульвёшпинели.

В месторождении Африканда на Кольском полуострове ульвёшпинель установлена электронномикроскопическим и термомагнитным исследованиями в титаномагнетите из мелилитита, оливинита, пироксенита и порфириовидного оливинита. Титаномагнетит из мелилитита имеет точки Кюри 500 и 290° (60% ульвёшпинели и 40% магнетита), титаномагнетит из пироксенита 550 и 250° (равные содержания ульвёшпинели и магнетита). Для титаномагнетита из порфириовидного оливинита характерны три точки Кюри 550, 370 и 135—150°; точка Кюри 370°, по-видимому, принадлежит твердому раствору ряда ильменит — гематит.

При оптическом и электронномикроскопическом изучении (Мясников, Боярская, 1965) ульвёшпинель обнаружена и в некоторых титаномагнетитах Хибинского массива (образцы М. Н. Соколовой).

Позднее О. Б. Дудкиным (1968) описана ульвёшпинель из пород ийолит-уртитовой серии Хибинского массива; она образует характерные структуры распада твердого раствора в магнетите, хорошо заметные при увел. 1000. По дифрактограммам титаномагнетитов определены параметры двух фаз соответственно 8,388  $\text{\AA}$  и 8,452  $\text{\AA}$ .

Неоднородное строение титаномагнетита из оруденелого пироксенита Сальных тундр отмечалось Е. Б. Метером и др. (1969); в этом титаномагнетите ульвёшпинель и магнетит образуют структуры распада твердого раствора, различимые при увел. 600 без иммерсии.

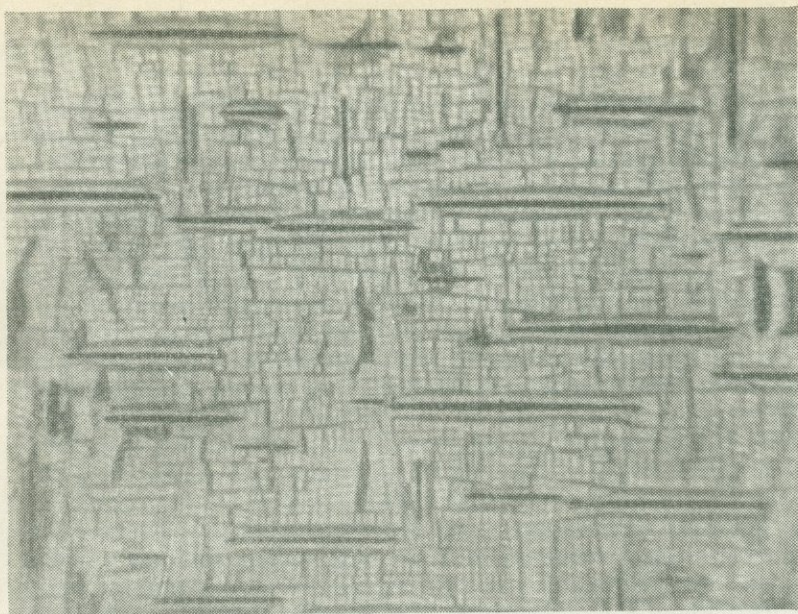
Приведенные данные указывают на широкое распространение ульвёшпинели в титаномагнетитах Кольского полуострова. Характерной ее особенностью является различное содержание растворенного магнетита. Наименьший размер выделений ульвёшпинели — сотые доли микрона (в мелилититах); некоторые выделения различимы при увел. 500—600. Структурный рисунок ульвёшпинели в титаномагнетитах из различных пород и руд при общем сходстве имеет и характерные особенности. Количество ульвёшпинели, по данным пересчета химических анализов, составляет 9—44% (см. табл.). Образование ее происходило в восстановительных условиях, с чем согласуется наличие в породах района углеводородистых соединений.

Урал. Помимо руд, в которых ульвёшпинель была отмечена П. Рамдором (Ramdohr, 1953), В. Г. Фоминых (Фоминых и др., 1965) обнаружил этот минерал в титаномагнетитах месторождений Малый Куйбас и Волковское, генетически связанных с породами габбрового комплекса. В месторождении Малый Куйбас ульвёшпинель образует сравнительно крупные пластинчатые прорастания с магнетитом по

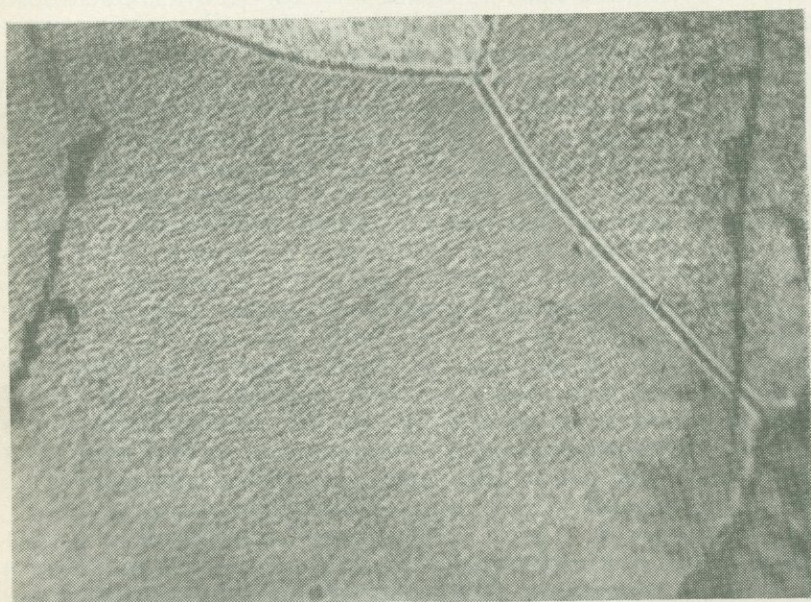
Химические анализы титаномагнетитов, содержащих ульвёшпинель (вес. %)

Компоненты	Кольский полуостров										Урал				Восточная Сибирь						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
SiO <sub>2</sub>	—	0,50	0,25	Следы	Следы	0,25	—	0,15	0,88	1,33	—	1,44	0,19	1,28	—	—	—	—	—	—	3,12
TiO <sub>2</sub>	18,00	17,36	13,00	10,80	9,63	9,23	13,16	14,80	16,87	12,23	12,11	12,20	8,28	12,5	21,67	18,86	15,39	12,23	17,39	14,47	39,14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,00	—	0,73	2,64	2,00	1,75	1,49	0,50	1,66	1,10	3,86	3,86	2,92	0,48	—	—	—	—	—	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,86	39,29	47,52	50,52	51,97	51,93	47,34	47,96	36,82	39,83	45,77	43,21	51,17	49,5	28,51	22,61	38,80	37,62	41,90	45,34	0,61
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	0,70	Следы	—	0,25	—	—	—	—	0,03	0,02	Следы	0,32	—	—	—	—	—	—	—
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	0,60	0,23	0,50	0,57	0,84	0,10	0,06	0,04	0,60	0,37	1,15	0,40	0,07	—	—	—	—	—	—
FeO	41,04	39,73	28,47	28,50	34,34	31,61	30,14	31,25	39,39	36,29	30,55	34,77	33,46	34,10	44,10	35,29	30,57	27,40	28,58	30,60	49,72
MgO	2,40	1,66	8,85	7,54	0,35	4,90	6,89	5,08	0,57	0,50	3,65	3,38	1,76	1,04	1,40	—	—	—	—	—	0,85
MnO	—	1,27	0,08	0,10	1,54	0,10	0,14	0,12	3,57	2,58	0,56	0,21	—	0,24	—	—	—	—	—	—	0,55
CaO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	не обн.	0,06	0,25	—	—	—	—	—	—	—	1,95
С у м м а	99,30	99,81	100,20	100,33	100,33	100,59	100,00	99,96	99,82	99,90	97,13	99,52	99,18	99,86	95,75	76,86	84,76	77,25	87,87	90,43	95,94
Магнетит	50	53	65	67	70	72	63	62	51	51	61	59	72	66	40	38	57	58	39	52	0,6
Ильменит	15	15	4	6	17	3	11	23	12	33	23	10	14	27	16	32	43	40	46	40	56,8
Ульвёшпинель	33	32	30	22	9	21	23	14	34	14	8	23	8	6	44	30	—	—	—	—	43,0
Шпинель	2	—	1	5	4	4	3	1	3	2	8	8	6	1	—	—	—	—	—	—	—
Гематит	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	15	8	—

1 — из апатитового тела, Кукисвумчорр, аналитик В. А. Молева (Семенов, 1959); 2 — из уррита, Юкспор, аналитик Т. Ф. Корзухина (Семенов, 1959); 3 — из оливинита (сплошной рудный прожилок), Лесная Сопка, аналитик В. А. Молева (Мясников, Боярская, 1965); 4 — из оливинита (вкрапленный титаномагнетит), Лесная Сопка; данные авторов, аналитик В. А. Молева; 5 — из рудного пегматита, Лесная Сопка, аналитик В. А. Молева (Мясников, Боярская, 1965); 6 — из мелилитита, Африканда; аналитик В. А. Молева (Мясников, Боярская, 1965); 7 — из оливинита, то же; 8 — из порфиroidного оливинита; аналитик В. А. Молева (Мясников, Боярская, 1965); 9 — из ювита, Хибинский массив (Дудкин, 1968); 10 — из уррита, Хибинский массив, то же; 11 — из габбро, Малый Куйбас; данные авторов, аналитик Н. И. Степанова; 12 — из габбро, Малый Куйбас; аналитик В. А. Рудницкая (Фоминных и др., 1965); 13 — из габбро, Волковское месторождение; аналитик К. С. Городецкая (Фоминных и др., 1965); 14 — из габбро, Копанское месторождение (Латыш, 1966); 15 — из косвита, Кизирский массив, данные авторов, аналитик Н. И. Степанова; 16 — из косвита, то же; 17 — из меланогаббро, то же; 18 — из меланогаббро, то же; 19 — из габбро, Патыйский массив; данные авторов, аналитик Н. И. Степанова; 20 — из габбро, Патыйский массив, то же; 21 — из Лысанского массива (Глазунов, Кузьмин, 1962)



Фиг. 1. Ульвёшпинель (серое) и нерудная шпинель (черное) — решетчатая структура распада в магнетите (светлое). Полиров. шлиф; увел. 1000 (с иммерсией); Малый Куйбас



Фиг. 2. Структура распада ульвёшпинели (светлое) в магнетите (темное). Полиров. шлиф. протравленный HCl, увел. 320; Кизирский массив

(100). При этом пространство между крупными пластинками занимает решетка из более тонких ульвёшпинелевых пластинок. Нами ульвёшпинель в титаномагнетите из Малого Куйбаса отчетливо наблюдалась при увел. 1000 с иммерсионными объективами (фиг. 1).

В титаномагнетитах Волковского месторождения ульвёшпинель встречается редко в виде очень тонких пластинчатых выделений длиной

менее 1 *мк*. Пересчет химического анализа указывает на небольшой избыток FeO. Параметр ячейки ульвёшпинели: Малый Куйбас  $a_0 = 8,52 \text{ \AA}$ , Волковское месторождение  $a_0 = 8,50 \text{ \AA}$ .

По данным термомагнитных исследований, проведенных в Институте физики Земли АН СССР, точка Кюри титаномагнетита из сплошной руды месторождения Малый Куйбас характерна для магнетита, т. е. ульвёшпинель в данных образцах не является ферромагнитной.

И. К. Латышем (1966) описана ульвёшпинель из массивной руды Копанского расслоенного габбрового массива. Размер выделений ульвёшпинели не превышает 1—2 *мк*; по пересчету данных химического анализа, содержание ульвёшпинели в титаномагнетите составляет около 6%. Нахождение ее в рудах Копанского месторождения является крайне редким, так как в большинстве случаев ульвёшпинель в рудах этого типа превращена в ильменит с сохранением первичного структурного рисунка.

Восточная Сибирь (Алтае-Саянская складчатая область). Ульвёшпинель в этом регионе известна в Кизирском, Патынском, Лысанском и других дифференцированных габброидных массивах. Fe-Ti окислы в троктолитах (1—2%) и в феррогаббро (10—15%) Кизирского массива присутствуют в виде неравномерной вкрапленности (аксессуарный тип). В рудных дифференциатах габброидной магмы наблюдаются скопления Fe-Ti окислов (до 25—40%) с характерной сидеронитовой структурой (аккумуляционный тип). В выделениях того и другого типа Fe-Ti окислы представлены как свободным ильменитом, так и титаномагнетитом со структурой распада твердого раствора; однако ульвёшпинель надежно устанавливается только в рудных дифференциатах.

В таблице приведены химические анализы аксессуарных и аккумуляционных титаномагнетитов, пересчеты которых указывают на значительное содержание ульвёшпинели в титаномагнетите рудных дифференциатов. И действительно в протравленном HCl полированном шлифе даже при увеличении порядка 300 обнаруживается отчетливая решетка ульвёшпинели (фиг. 2). Характерная особенность титаномагнетита рудных дифференциатов — обеднение его ванадием по сравнению с вкрапленным титаномагнетитом. Это объясняется, по-видимому, тем, что ванадий в решетке титаномагнетита замещает трехвалентное железо.

Для титаномагнетита из рудных дифференциатов З. В. Шароной в магнитометрической лаборатории Института физики Земли АН СССР определены точки Кюри (обр. 15 — 550°, обр. 16 — 530°), характерные для магнетита. Низкотемпературные точки Кюри не установлены; следовательно, ульвёшпинель в исследованных образцах является неферромагнитной, т. е. не содержит в твердом растворе магнетита.

В Патынском массиве в Горной Шории рудные габброиды с ульвёшпинелью образуют горизонты различной мощности в оливиновых и нормальных габбро (Никольская, 1961). Микроскопическое изучение титаномагнетитов из Патынского массива позволило установить большое разнообразие структурно-морфологических взаимоотношений магнетита, ильменита и ульвёшпинели. Часто в виде очень тонкой вкрапленности в титаномагнетите обнаруживается магнезиальная шпинель. При работе с иммерсией (увел. 950) отчетливо видно, что изотропные коричневатые пластинки ульвёшпинели как бы футляром окружают выделения шпинели в магнетите (обр. 19). Ширина пластинок ульвёшпинели соизмерима с шириной пластинок шпинели (0,02—0,04 *мм*). Пространство между сравнительно крупными пластинками заполнено мельчайшими пластинками, образующими тонкий рисунок. Продукты распада в титаномагнетите распределены довольно равномерно и содержатся как в крупных, так и в наиболее мелких зернах. Самые мелкие зерна часто

характеризуются отчетливым коричневатым оттенком окраски и, как правило, однотипной структурой распада (тончайшая однородная, по-видимому, ульвёшпинелевая сеточка).

Титаномагнетит, особенно в рудных дифференциатах, подвергся частичному замещению гематитом (иногда до полных псевдоморфоз); местами по краям зерен и около трещин наблюдается ильменит.

Пересчет химических анализов титаномагнетитов из Патынского массива указывает на отсутствие ульвёшпинели (см. таблицу). Более того, для титаномагнетитов характерен избыток окисного железа, которое в соответствии с материалами микроскопических наблюдений пересчитано на гематит. Эти данные показывают, что наличие ульвёшпинели не всегда обнаруживается в результате химического анализа, даже в тех образцах, в которых этот минерал установлен при микроскопических исследованиях. Магнитометрическое исследование двух химических анализированных образцов подтверждает присутствие в них ульвёшпинели. Оба образца оказались трехфазными с точками Кюри: а) обр. 20—150, 410 и 575°, б) обр. 19—200, 410 и 575°. Самая низкотемпературная точка Кюри соответствует на диаграмме С. Акимото твердому раствору, содержащему 30% магнетита и 70% ульвёшпинели, а самая высокотемпературная — чистому магнетиту.

В Лысанском месторождении (Восточный Саян) титаномагнетит с ульвёшпинелью содержится в виде вкрапленности в габбро и серпентините; пересчет данных химического анализа указывает на фазовый состав: ильменита 34, магнетита 60 и ульвёшпинели 6% (частично окислена); в рудах Лысанского месторождения отмечены продукты распада твердого раствора, содержащие ильменит (56%) и ульвёшпинель (43%) (Глазунов, Кузьмин, 1962). Это, пожалуй, единственное известное нам проявление природного ильменит-ульвёшпинелевого распада, хотя при экспериментальном исследовании системы  $\text{FeO}-\text{TiO}_2$  Н. И. Щепочкиной (1958) околнута небольшая область твердых растворов ульвёшпинель — ильменит при содержании  $\text{TiO}_2$  около 40%, что очень близко к составу природного твердого раствора (см. табл.).

### Результаты электронномикроскопических исследований

Электронномикроскопическое изучение описанных выше образцов проводилось на приборах В-413А (Тесла) и ЦЭМ-100 методом одноступенчатых угольных реплик с поверхности химически протравленных шлифов и сколов. В качестве травителя использовалась концентрированная соляная кислота; время травления определялось экспериментально и составляло от нескольких секунд до нескольких минут в зависимости от состава образцов.

Ниже приводится сводное описание разнообразных морфологических типов распада ульвёшпинели в магнетите в породах и рудах различных регионов Советского Союза.

Изучение титаномагнетита из пород Кольского и Таймырского полуостровов позволило установить во всех образцах, включая и микроскопически однородные, наличие тончайших структур распада (Мясников, Боярская, 1965; Боярская, Горшков, 1966). В некоторых образцах, казавшихся гомогенными даже при самых больших светооптических увеличениях (до 2400 раз) размер выделений магнетита составлял 0,1—0,2 мк, а ширина разделяющих их перемычек ульвёшпинели 0,1—0,05 мк. На табл. I, а приводится электронная микрофотография реплики с протравленного скола титаномагнетита из месторождения Лесная Сопка (обр. 3), на которой видны две фазы: 1) магнетит — протравленные участки квадратной или прямоугольной формы, плоскость

скола близка к (100); 2) ульвёшпинель — полосы, разделяющие первые участки.

Еще более тонкие структуры распада обнаружены в титаномагнетитах из оливинитов п-ва Таймыр (табл. I, б): размер выделений магнетита в этом образце составляет 0,0п мк.

Для фигур травления титаномагнетита из Лесной Сопки и с п-ова Таймыр характерно относительное однообразие в пределах больших площадей. Рисунок «сетки», обусловленный наличием в образцах двух фаз, почти не осложнен дополнительными деталями; отклонения от средних значений размеров фаз наблюдаются редко. В титаномагнетитах из мелилитита (Африканда, обр. 6) аналогичные двухфазные участки чередуются с однородными, которые имеют неправильную форму и размер 0,5 мк. Последние представлены минералом, на который выбранный травитель не оказывает действия — ульвёшпинелью или ильменитом. Содержание этих минералов, по данным пересчета химических анализов, достаточно велико (см. таблицу). Если учесть, что количество ульвёшпинели в пластинках, разделяющих выделения магнетита, подсчитанное по площади, занятой минералом, находится в соответствии с данными химических анализов, то однородные участки можно рассматривать как сложенные ильменитом.

К числу оптически однородных титаномагнетитов, оказавшихся под электронным микроскопом двухфазными, принадлежат и образцы (обр. 8) из порфириовидного оливинита месторождения Африканда. По В. С. Мясникову (Мясников, Боярская, 1965), тончайшая сеточка распада твердого раствора в отдельных участках шлифа, особенно по его краям, около трещин или включений оливина различима при больших светооптических увеличениях. С помощью электронного микроскопа была выявлена типичная картина распада магнетит — ульвёшпинель с размером выделений магнетита 0,2—0,4 мк, причем у границы зерен размер его выделений достигает 0,5—0,8 мк и более. В титаномагнетитах из рудного пегматита того же месторождения наряду с тонкими (около 0,1—0,2 мк), пересекающимися почти под прямым углом видна система более широких пластинок, наклоненных к первым под углом 45° (табл. I, в). Интересно отметить, что при изучении этих образцов в световом микроскопе В. С. Мясниковым (увел. 1400) в них установлены своеобразные пертитовидные тонкие изогнутые тельца, определенные как ильменитовые. Химические анализы также свидетельствуют о значительном содержании ильменита в образцах (ульвёшпинели 9%, ильменита 17%). Можно сделать вывод, что титаномагнетит состоит из трех фаз: магнетита (затравленные прямоугольники), ульвёшпинели (система тонких пластинок) и ильменита (система более толстых пластинок).

Примерно такая микроструктура была обнаружена и в титаномагнетитах из пироксенитов Африканды и уртитов Юкспора в Хибинах. Как и в титаномагнетитах из рудного пегматита, размер выделений магнетита в этих образцах составляет 0,5—0,8 мк, а ширина пластинок ульвёшпинели — 0,2—0,3 мк.

В другом образце (обр. 1) титаномагнетита из Хибинского массива (см. табл.) выявлена структура распада твердого раствора с более мелкими выделениями магнетита (0,2—0,3 мк) и ульвёшпинели (0,1—0,012 мк). Помимо указанных фаз на электронной микрофотографии были отчетливо видны незатравленные волнообразные полосы, совпадающие по направлению с диагональю квадратных сечений зерен магнетита. Не исключено, что они принадлежат выделениям ильменита, содержание которого в рассматриваемом образце (обр. 1) по данным химических анализов составляет 15%. Волнообразные полосы наблюда-

лись и при изучении других титаномагнетитов с высоким содержанием ильменита.

При всем различии картин микроструктуры охарактеризованные выше титаномагнетиты очень сходны. Гораздо сложнее и многообразнее оказалось строение титаномагнетитов из Патынского массива в Кузнецком Алатау. Эти титаномагнетиты представляют агрегаты кристаллов (1—3 *мм*), которые по-разному взаимодействуют с травителем и имеют различное микростроение. Например, в одном образце (обр. 19, см. табл.) различимы зерна двух типов: одни хорошо травились и в них можно было уже в световом микроскопе заметить некоторую неоднородность, другие — оставались гомогенными и не травились. В электронном микроскопе в зернах первого типа обнаружены картины двойного распада (табл. I, *г*). Наряду с типичной для распада магнетит — ульвёшпинель «сеточкой» с размером выделений магнетита около 0,5 *мк*, на снимке можно видеть крупные незатравленные пластинки, направление вытянутости которых совпадает с диагональю квадратов. Очевидно, именно эти крупные пластинки, а не магнетит-ульвёшпинелевый распад создают наблюдаемую после травления неоднородность зерен, так как продукты тонкого распада не могут быть обнаружены при светооптических увеличениях из-за малых размеров их выделений. В гомогенных зернах того же образца выявлены очень тонкие структуры магнетит-ульвёшпинелевого распада с размером выделений отдельных фаз 0,0 $n$  *мк* (табл. II, *а*). В зернах этого типа наблюдалось большое количество включений округлой или прямоугольной формы размером 0,2 *мк*; судя по положительному рельефу, включения не подверглись травящему воздействию соляной кислоты. Учитывая, что по оптическим данным титаномагнетит из этого образца содержит Al-Mg шпинель, можно предположить, что включения принадлежат этому минералу.

В некоторых образцах (обр. 17) из Кизирского массива содержатся зерна титаномагнетита с различной микроструктурой. Наиболее типичны из них структуры распада с тонкими (0,0  $n$ —0,01 *мк*) пластинками и более широкими (0,2—0,3 *мк*) длинными пластинами, ориентированными под углом 45° относительно первых, с утолщениями (узелками) размером 1 *мк* и более. Тонкие и более широкие пластинки, вероятно, принадлежат ильмениту, возникшему в результате окисления за счет ульвёшпинели. Ильменит частично подвергся собирательной перекристаллизации с образованием узелков. Интересно отметить, что по данным пересчета химических анализов в обр. 17 ульвёшпинель отсутствует (см. табл.), но под электронным микроскопом можно было установить небольшое количество зерен (размером в несколько микрон) с типичной структурой магнетит-ульвёшпинелевого распада. В других образцах (обр. 16 и обр. 18) из Кизирского массива (Восточный Саян) (табл. II, *б—г*) встречены широкие (до 0,  $n$  *мк*) пластинки, пересекающиеся под углом 60°, которые, по данным световой оптики, принадлежат ильмениту; иногда наблюдаются более мелкие выделения пластинчатой фазы, возможно ульвёшпинели. Мелкие пластиночки обнаружены и в других участках шлифа, где крупные выделения ильменита отсутствуют. Ориентировка мелких пластиночек по (100) типична для выделений ульвёшпинели. Размер выделений магнетита в этих участках сильно меняется. Количество участков и зерен со структурой магнетит-ульвёшпинелевого распада в разных образцах (обр. 16 и обр. 18) вполне согласуется с данными пересчетов химических анализов (см. таблицу).

Наибольшее многообразие картин распада твердого раствора удалось наблюдать при изучении титаномагнетитов из апатитового косявита Кизирского массива (обр. 15). Наряду с типичными для магнетит-ульвёшпинелевого распада картинами, в которых контуры выделений магнетита после травления имеют вид параллелограммов и треугольни-

ков, наблюдаются своеобразные мозаичные или паркетовидные узоры (табл. III, *a—г*). Более крупные выделения состоят из параллельных пластиночек (0,2—0,4 мк), одни из которых травятся (магнетит), а другие — нет (ульвёшпинель). В протравленных шлифах в световом микроскопе неоднородность выявлялась не во всех зернах, что можно объяснить очень малой величиной выделений магнетита и ульвёшпинели. Возможно, наличие структур распада двух типов свидетельствует о двухстадийном выделении фаз, которое могло быть связано со вторичным нагревом габброидов при более позднем внедрении больших масс сиенитов (Богатилов, 1966). Локальное повышение температуры могло привести к частичному перераспределению элементов внутри зерен титаномагнетита и при последующем остывании — к вторичному распаду вторично гомогенных участков. Помимо паркетовидного узора в образцах титаномагнетита на фоне обычной структуры распада встречаются своеобразные «дворики» в форме прямоугольников или параллелограммов. Величина этих двориков в 5—6 раз превышает величину выделений магнетита такой же формы; они состоят из параллельных чередующихся пластиночек двух фаз — травимой и нетравимой в кислоте. Подобные дворики наблюдались ранее В. С. Мясниковым при светооптическом изучении титаномагнетитов из Хибинского массива (Мясников, Боярская, 1965).

Таким образом, в результате электронномикроскопических исследований удалось установить, что во всех титаномагнетитах из разных пород, включая и оптически гомогенные, имеются структуры распада твердого раствора магнетит — ульвёшпинель. В тех титаномагнетитах, в которых по данным световой микроскопии содержатся выделения ильменита, устанавливаются структуры распада двух типов — магнетит-ильменитового и магнетит-ульвёшпинелевого.

### Генетические особенности магнетит-ульвёшпинелевого распада

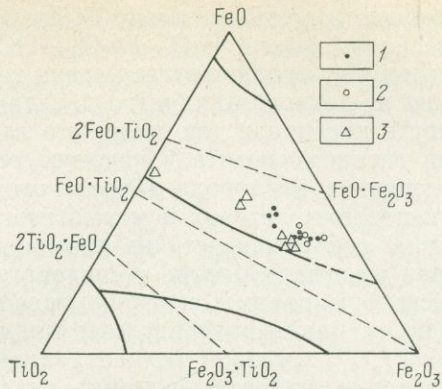
Магнетит и ульвёшпинель при высоких температурах образуют твердые растворы с полной смесимостью. Температура кристаллизации смеси колеблется в пределах 1470—1500°, температура распада 500—600° (начало при 750°), эвтектика при содержании около 40%  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  (Grieve, White, 1939).

В некоторых природных образованиях содержание ульвёшпинели в титаномагнетите значительно превышает эвтектическое. Так, в титаномагнетите из гиперстен-оливинового габбро Скэргаардской интрузии (Гренландия) содержание ульвёшпинели достигает 49,82% (Vincent et al., 1957). Из советских месторождений наиболее обогащены ульвёшпинелью титаномагнетиты из апатитовых руд Кукисвумчорра (33%), титаномагнетиты из ювита Хибинского массива (34%) и титаномагнетиты Кизирского массива (44%).

Количество ульвёшпинели как будто возрастает в породах, наиболее обогащенных титаном (Таберг в Швеции, Африканда, Кизирский массив и др.). Однако, как отмечает И. Ферхуген (Verhoogen, 1962), общее содержание титана в породе еще не определяет нахождения в ней тех или иных минералов титана. Заметная часть его может входить в силикатные минералы: некоторые пироксены содержат до 5%  $\text{TiO}_2$ , керсутиты (титанистые роговые обманки) до 7—8%  $\text{TiO}_2$ , биотиты до 12%  $\text{TiO}_2$ . Следовательно, при относительно высоком общем содержании титана в горной породе практически весь он может содержаться в силикатах. То же самое можно сказать и о железе. Распределение железа и титана между силикатной и Fe-Ti-окисной фазами зависит от многих условий, в первую очередь от физико-химических особенностей

Фиг. 3. Трехкомпонентная диаграмма  $TiO_2 - FeO - Fe_2O_3$ . Пунктиром показаны серии твердых растворов:  $2FeO \cdot TiO_2 - FeO \cdot Fe_2O_3$  (ульвёшпинель-магнетитовая);  $FeO \cdot TiO_2 - Fe_2O_3$  (ильменит-гематитовая);  $2TiO_2 \cdot FeO - Fe_2O_3 \cdot TiO_2$  (псевдобрукитовая)

Составы природных титаномагнетитов, содержащих ульвёшпинель из различных районов: 1 — Кольский полуостров; 2 — Урал; 3 — Восточная Сибирь



системы. Вхождение железа и титана в силикаты может изменить отношение  $Fe : Ti$  в окислах и оказать существенное влияние на фазовый состав титаномагнетита.

Тройная система  $FeO - Fe_2O_3 - TiO_2$  и входящие в нее частные двойные системы изучены еще недостаточно. Это объясняется сложностью эксперимента с компонентами переменной валентности. В природных условиях в этой системе, возможно, появляется четвертый компонент  $Ti_2O_3$ , присутствие которого доказано в силикатах (Цветков, 1951), рутиле (Чесноков, 1960) и сплавах (Боровский и др., 1967). Поскольку в присутствии  $Fe^{3+}$  трехвалентный титан обычными химическими и физическими методами определить невозможно, мы практически не имеем сведений о возможности вхождения трехвалентного титана в  $Fe-Ti$ -окисные минералы. Если трехвалентный титан в титаномагнетитах присутствует, то можно ожидать появление новой минеральной фазы.

К настоящему времени в системе  $FeO - Fe_2O_3 - TiO_2$  надежно установлено образование твердых растворов трех серий: псевдобрукитовой (ромбической), гематит-ильменитовой (тригональной) и магнетит-ульвёшпинелевой (кубической) (фиг. 3). Возможно существуют также ильменит-ульвёшпинелевые и магнетит-ильменитовые твердые растворы.

А. Баддингтон (Buddington et al., 1955) высказано предположение, что состав титаномагнетита зависит целиком от температуры и мало зависит от давления. Действительно, в генетическом ряду гнейс — гранит — габбро-диабаз — базальт содержание  $TiO_2$  в титаномагнетите возрастает независимо от количественного соотношения в нем молекул ульвёшпинели и ильменита. Вместе с тем, как отмечал А. Баддингтон, в дифференцированных габброидных интрузиях иногда наблюдается обратная картина — с падением температуры количество  $TiO_2$  в титаномагнетите возрастает. Так, в среднем габбро Скэргаардской интрузии содержание  $TiO_2$  в титаномагнетите составляет около 16%, а в более позднем фаялитовом феррогаббро — от 19 до 28%. В японских андезитах во вкрапленниках титаномагнетита количество  $TiO_2$  не превышает 13%, в то время как в микролитах оно повышается до 20% (Buddington et al., 1955). В акцессорном титаномагнетите из габбро Кизирского массива количество  $TiO_2$  колеблется в пределах 5—16%, а в титаномагнетите рудных прожилков, секущих габброиды того же массива, оно достигает 26% (Богатиков, 1966).

Е. Винсент и Р. Филлипс (Vincent, Phillips, 1954) пришли к выводу, что появление в рудной фракции ульвёшпинели и ильменита зависит целиком от окислительно-восстановительных реакций, но не зависит от температуры кристаллизации; это подтверждается различным содержанием  $TiO_2$  в титаномагнетитах соседних слоев габбро дифференцированных массивов, близких по температуре образования.

Позднее экспериментально было установлено (Lindsley, 1966), что равновесие в системе  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  зависит от температуры и от активности кислорода; подтверждено также, что равновесие магнетит — ильменит не зависит от общего давления. Влияние общего давления на активность кислорода так мало, что им можно пренебречь при использовании титаномагнетита в качестве геотермометра.

Активность кислорода зависит от многих факторов, в том числе и от концентрации летучих в магматическом расплаве. На высокую концентрацию некоторых летучих компонентов в магме, особенно фтора и фосфора, указывали многие исследователи. Так, в долине Тысячи дымов на Аляске фумаролами ежегодно выносятся 1 250 000 т соляной кислоты и 200 000 т плавиковой кислоты магматического происхождения (Фишер, 1954). С высокой концентрацией летучих компонентов связано формирование апатитосодержащих титаномагнетитовых руд Кизирского габбро-сиенитового плутона (Богатиков, Лебедев, 1964). Преимущественно ульвёшпинелевому составу рудной фракции в этих рудах по сравнению с аксессуарным титаномагнетитом соответствует высокая концентрация фторапатита. Высокие концентрации фторапатита характерны и для других мест, где обнаружена ульвёшпинель: Хибины, Лысан, Патын, Волковское месторождение, месторождения Швеции.

Следует добавить, что обогащение рудной фракции летучими, в частности фтором и фосфором, может явиться причиной несмесимости расплава и существенно влиять на распределение железа и титана между фазами (Фишер, 1954; Philpotts, 1967; Богатиков, 1966).

На основе многочисленных экспериментальных данных А. Баддингтон и Д. Линдслей (Buddington, Lindsley, 1964) пришли к выводу, что составы сосуществующих пар минералов (магнетит — ульвёшпинель и ильменит — гематит) могут служить индикаторами температуры и парциального давления кислорода. Однако температура кристаллизации габброидов, определенная по построенной ими диаграмме ( $700-800^\circ$ ), оказалась слишком низкой для магматической кристаллизации ( $1100-1200^\circ$ ). Несовпадение цифр названные авторы объясняют миграцией ильменита из титаномагнетита с образованием отдельных гранул при охлаждении. По нашему мнению, несовпадение геологических и экспериментальных данных, полученных А. Баддингтоном и Д. Линдслеем, можно объяснить и более поздними процессами окисления, переходом ульвёшпинели, растворенной в титаномагнетите, в ильменит.

Как отмечали многие исследователи, экспериментально полученная величина растворимости ильменита в магнетите слишком мала, чтобы объяснить образование ильмено-магнетитов при простом распаде. Взаимная растворимость магнетита и ульвёшпинели неограничена; поэтому было высказано предположение об образовании магнетит-ильменитовых сростаний при окислении ульвёшпинели. Возможность этого процесса была доказана экспериментально (Цветков и др., 1965).

Соотношения магнетита, ульвёшпинели и ильменита легко объяснимы с позиций кристаллохимии. Для ильменитовой решетки характерна гексагональная тесная упаковка атомов O; Fe и Ti находятся в октаэдрической координации. В ульвёшпинели атомы O расположены в кубической упаковке; атомы металлов находятся в тетраэдрической и октаэдрической координации. Кислородные слои эквивалентны друг другу в обеих структурах. Окисление  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  или твердого раствора  $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  не обязательно должно идти с сохранением решетки, хотя Е. Винсент (Vincent et al., 1957) предположил возможность образования кубического ильменита ( $\gamma\text{-FeTiO}_3$ ) по ульвёшпинели, т. е. инверсию симметрии ильменита. Все же существование кубического ильменита недоказано; кроме того, при переходе ульвёшпинели в ильменит последний сохраняет ориентировку ульвёшпинели в магнетите.

Под микроскопом в полированных шлифах переход ульвёшпинели в ильменит можно установить по смене буровато-розовой окраски белой и по неодновременному угасанию зерен в поляризованном свете; это характерно для титаномагнетитов Патына, Кизирского массива и др.

## Выводы

Ульвёшпинель широко распространена в природе. Она присутствует во многих титаномагнетитах, образуя структуры распада с магнетитом и очень редко с ильменитом. Выделение ульвёшпинели в виде самостоятельной фазы является одной из причин неоднородности титаномагнетитов.

Диагностика ульвёшпинели является крайне трудной, так как данные пересчета химических анализов на миналы в присутствии вторичного гематита или маггемита не всегда точно отражают фазовый состав титаномагнетитов. Большинство общепринятых физических методов также не дают возможности надежно установить присутствие ульвёшпинели. Это обстоятельство является причиной того, что нередко ульвёшпинель при изучении Fe-Ti-окисных минералов не отмечается.

Электронномикроскопические исследования позволяют выявить структуры тонкого распада в титаномагнетитах (включая оптически однородные) и установить различные морфологические типы выделений ульвёшпинели и других фаз.

Фазовый состав и магнитные свойства титаномагнетитов зависят от воздействия ряда факторов в период образования этих минералов: распределения железа и титана между силикатами и окислами, состава и количества газовой фазы (особенно P, F, Cl и S), активности кислорода, температуры, относительной скорости охлаждения, степени несмешиваемости расплава, диффузии железа и титана между минеральными фазами и т. д. Воссоздавая условия кристаллизации магмы по Fe-Ti окисным минералам, всегда необходимо иметь в виду возможное окисление первичных фаз как при охлаждении в присутствии магматических газов, так и на воздухе.

## ЛИТЕРАТУРА

- Богатилов О. А. Петрология и металлогения габбро-сиенитовых комплексов Алтае-Саянской области. Изд-во «Наука», 1966.
- Богатилов О. А., Лебедев А. П. О роли летучих компонентов в формировании апатит-содержащих титаномагнетитовых руд Кизирского габбро-сиенитового плутона. — Докл. АН СССР, 1964, т. 154, № 1.
- Боровский И. Б., Батырев В. А., Шатунова А. В. Исследование химической природы окисных включений титана в сплавах по рентгеновским эмиссионным спектрам. — Изв. АН СССР, 1967, серия физ., т. 31, № 6.
- Боярская Р. В., Горшков А. И. Электронномикроскопическое и микродифракционное изучение оптически однородного титаномагнетита с помощью ультратонких срезов. — Докл. АН СССР, 1966, 168, № 1.
- Глазунов О. М., Кузьмин А. М. Ульвёшпинель из титано-магнетито-ильменитовых Лысанских месторождений. Изв. Томск. гос. ун-та, 1962.
- Дудкин О. Б. К характеристике титаномагнетита щелочных пород Хибинского массива. — Материалы по минер. Кольск. п-ова, 1968, вып. 6.
- Латыш И. К. Ульвёшпинель в титаномагнетитах СССР. Конституция и свойства минералов. Респ. межвед. сб. 1966, вып. 1.
- Метер Е. Б., Яковлев Ю. Н., Виноградов Л. А. Ульвёшпинель в титаномагнетите из оруденелого пироксенита Сальных тундр. — Материалы по минер. Кольск. п-ова, 1969, вып. 6.
- Мясников В. С., Боярская Р. В. Некоторые особенности титаномагнетитов и электронное микроскопическое их исследование. — Геол. руд. местор., 1965, т. 7, № 5.
- Никольская Т. А. Ульвёшпинель в титаномагнетитах г. Патын. — Изв. Томск. политехн. ин-та 1961, т. 120.

- Семенов Е. И. Ульвёшпинель в титаномагнетитах Хибинского щелочного массива. — Труды Мин. муз. АН СССР, 1959, вып. 9.
- Фишер Р. Несмесимость расплавов, содержащих окислы тяжелых металлов, силикаты и фосфаты и значение несмесимости для геохимии и учения о рудных месторождениях. В сб. «Эксперим. исслед. в обл. петрограф. и рудообр.» ИЛ, 1954.
- Фоминых В. Г., Еремина М. В., Юников Б. А. Ульвёшпинель в титаномагнетитовых месторождениях Урала. — Труды ин-та геол. УФ АН СССР, 1965, вып. 70.
- Цветков А. И. Изоморфные замещения в группе бесщелочных пироксенов. — Труды ин-та геол. наук АН СССР, 1951, вып. 138.
- Цветков А. И., Мясников В. С., Шепочкина Н. И., Матвеева Н. А. О природе пластинчатых образований в титаномагнетитах. — Изв. АН СССР, серия геол., 1965, № 2.
- Чернышева Е. А., Гормашева Г. С. О титаномагнетитах из карбонатитов. — Геол. руд. местор. 1969, т. 11, № 3.
- Чесноков Б. В. О трехвалентном титане в эклогитах Южного Урала. — Геохимия, 1960, № 1.
- Шепочкина Н. И. Физико-химические исследования титанатов бария и железа. — Труды ИГЕМ АН СССР, 1958, вып. 11.
- Akimoto S. Magnetic properties of ferromagnetic oxide minerals as a basis of rock-magnetism. — *Advances Phys.*, quart. suppl. philos. mag., 1957, v. 6, N 23.
- Barth T. W., Posnjak E. Spinel structures: with and without variate atom equipoints. — *Z. Kristallogr. Mineral. Petrogr.*, Abt. A, 1932, Bd. 82.
- Buddington A. F., Lindsley D. H. Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents. — *J. Petrol.*, 1964, v. 5, N 2.
- Buddington A. F., Fahey J., Vlisidis A. Thermometric and petrogenetic significance of titaniferous magnetite. — *Amer. J. Sci.*, 1955, v. 253, N 9.
- Grieve I., White J. The system FeO — TiO<sub>2</sub>. — *J. Roy. Techn. Coll.*, v. 4, 1939, N 3.
- Lindsley D. H. Iron-titanium oxides. *Carnegie Inst. Washington Year-Book 1964—1965*, 1966, N 64.
- Mogensen F. A ferro-orthotitanate ore from Södra Ulvöen. — *Geol. fören. i Stockholm förhandl.*, 1946, bd 68, N 4.
- Nickel E. H. The composition and microtexture of an ulvöspinelmagnetite integrowth. — *Canad. Mineralogist*, 1958, v. 6, pt 2.
- Philpotts A. R. Origin of certain iron-titanium oxide and apatite rocks. — *Econ. Geol.*, 1967, v. 62, N 3.
- Ramdohr P. Ulvöspinel and its significance in titaniferous iron ores. — *Econ. geol.*, 1953, v. 48, N 8.
- Verhoogen I. Oxidation of iron-titanium oxides in igneous rocks. *J. Geol.*, 1962, v. 70, N 2.
- Vincent E. A. Ulvöspinel in the Skaergaard intrusion, Greenland. — *N. Jb. Mineral. Abh.*, 1960, Bd. 94.
- Vincent E. A., Phillips R. Iron-titanium oxide minerals in layered gabbros of the Skaergaard intrusion, East Greenland. — *Geochim. et cosmochim. Acta*, 1954, v. 6.
- Vincent E. A., Wright J. B., Chevallier R., Mathien S. Heating experiments on some natural titaniferous magnetites. — *Mineral. Mag.*, 1957, v. 31, N 239.
- Wilkinson I. F. G. Titanomagnetites from a differentiated teschenite sill. — *Mineral. Mag.*, 1957, v. 31.

# ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ В НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТАХ ХИБИНСКОГО МАССИВА

Б. Е. Боруцкий

## Геологическое положение рассматриваемых образований

Нефелиновые сиениты занимают 83,8% площади Хибинского массива. Щелочной полевым шпатом в них является главным породообразующим минералом, на долю которого приходится 45—65% объема породы. Представлен он исключительно пертитом с варьирующим химическим составом, меняющимся размерами обособлений калиевой и натриевой фаз и различным структурным их состоянием.

От периферии к центру массива выделяют следующие различия нефелиновых сиенитов: массивные хибиниты, грубозернистые трахитоидные хибиниты, собственно трахитоидные хибиниты, лавочорриты, трахитоидные фоййиты и массивные пироксеновые фоййиты. То, что они имеют магматическое происхождение, по-видимому, ни у кого не вызывает сомнения, но о последовательности их формирования существуют различные мнения.

Согласно последним представлениям (Зак, Каменев, 1964), уточняющим возрастную схему Н. А. Елисеева (Елисеев, Ожинский, Володин, 1939), хибинские нефелиновые сиениты возникли в два этапа, отделенные друг от друга внедрением пойкилитовых нефелиновых сиенитов (рисчорритов) и пород ийолит-уртитового ряда. В первый этап сформировались развитые по периферии массива массивные хибиниты, грубозернистые трахитоидные хибиниты и собственно трахитоидные хибиниты; во второй — лавочорриты, трахитоидные фоййиты и массивные пироксеновые фоййиты, слагающие центральную часть массива. В поддержку этой гипотезы приводятся главным образом структурно-геологические доказательства. Однако одновременность формирования нефелиновых сиенитов трудно объяснима. Ход эволюции кристаллизующейся магмы, при котором нормальные нефелиновые сиениты сменяются пойкилитовыми, а затем породами ийолит-уртитового ряда, после чего вновь внедряются нормальные нефелиновые сиениты, не находит удовлетворительного объяснения. Попытка разрешить это противоречие с помощью гипотезы о втором субвулкане в Хибинском массиве (Иванова, 1963) не представляется убедительной.

Многие исследователи продолжают поддерживать гипотезу Б. М. Куплетского (1937), рассматривавшего все нефелиновые сиениты как близкие по времени формирования производные нефелин-сиенитовой магмы, а пойкилитовые нефелиновые сиениты и ийолит-уртиты как более поздние образования, внедрившиеся вдоль кольцевого разлома в средней части массива.

Согласно представлениям И. П. Тихоненкова (1963), рисчорриты и ийолит-уртиты являются метасоматическими образованиями, возникшими при воздействии богатых калием гидротермальных растворов на первично-магматические нефелиновые сиениты. Вынесенный из этих пород натрий вызвал определенные изменения в отдельных участках нефелиновых сиенитов, вследствие чего в них возникли зоны региональной альбитизации.

Таким образом, можно ожидать, что различия в химическом составе, структурном состоянии и характере фазового распада хибинских щелочных полевых шпатов могут определяться различными геологическими факторами и, в первую очередь, условиями кристаллизации нефелиновых сиенитов и интенсивностью и направленностью процессов их постмагматического преобразования.

Наблюдения над составом залегающих в нефелиновых сиенитах пегматитов позволяют нам присоединиться к выводу И. П. Тихоненкова (1963), что во всех разностях пород развиты пегматиты одних и тех же типов, соответствующих определенным парагенезисам полевого шпата с тем или иным темноцветным минералом. Выделяются три главных типа пегматитов: 1 — арфведсонит-полевошпатовые, 2 — эгирин-авгито-полевошпатовые с крупнопризматическим пироксеном (эгирин-авгит или эгирин-диопсид), называемым «эгирином I генерации», и 3 — эгирин-полевошпатовые с мелкозернистым игольчатым пироксеном (почти чистый эгирин), так называемым «эгирином II и III генераций». Кроме того, мы условно выделяем еще существенно полевошпатовые пегматиты, которые, по-видимому, объединяют пегматитовые образования трех перечисленных выше типов с резко пониженным содержанием темноцветного компонента.

В чистом виде пегматиты указанных типов встречаются редко. Обычно в отдельных участках пегматитовых тел наблюдаются различные минеральные ассоциации с реакционными взаимоотношениями между входящими в них минералами. Эгирин-полевошпатовая ассоциация — более поздняя по отношению к эгирин-авгито-полевошпатовой и арфведсонит-полевошпатовой; в ряде пегматитов она сменяется эгирин-цеолитовой ассоциацией относительно низкотемпературной гидротермальной стадии. Широкое развитие эгирин-полевошпатовых жил в нефелиновых сиенитах позволяет предположить, что их формирование сопряжено с общим процессом кристаллизации остаточного магматического расплава — раствора или аутометасоматического преобразования пород, который проявился не только в отдельных пегматитовых телах, но и во всей толще материнских пород. Следствием этого же процесса, по-видимому, является возникновение в нефелиновых сиенитах мелкозернистого игольчатого эгирина, который частично представлен скелетными выделениями; они образовались, очевидно, в стесненных условиях роста и могут рассматриваться как метакристаллы.

Сопоставление особенностей щелочных полевых шпатов из пегматитов различных типов представляет интерес для суждения о направленности пегматитового процесса в Хибинском массиве.

## Методика

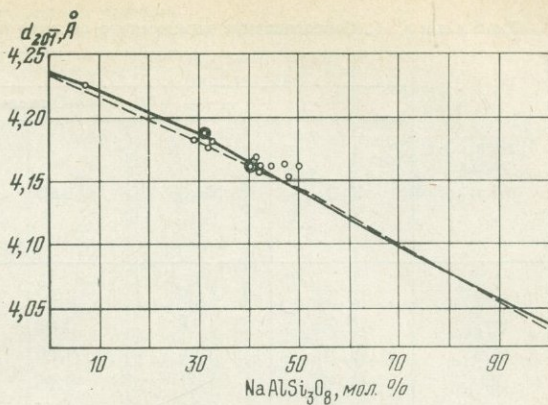
Стандартная методика исследования щелочных полевых шпатов разработана А. С. Марфуниным (1962). Однако при высоком содержании альбитовой фазы в пертитах мы сталкиваемся с определенными затруднениями в использовании стандартных методов, что потребовало применения особых приемов.

Вследствие широких колебаний оптических свойств и неоднородности структур распада в полевых шпатах из одной и той же разновидности пород Хибинского массива, а также из-за сложности его геологического расчленения изучение только опорных образцов недостаточно; поэтому для детального исследования было отобрано около 200 образцов из различных комплексов нефелиновых сиенитов и залегающих в них пегматитов, и полученные данные обработаны статистически.

Образцы из крупнозернистых пород и пегматитов отбирались, по-

Фиг. 1. Диаграмма для определения химического состава щелочных полевых шпатов по величине  $d_{20\bar{1}}$

Сплошная линия — кривая Таттла и Боуэна для серии неупорядоченных полевых шпатов, пунктирная — кривая Орвилля для серии микроклин — низкий альбит



Фиг. 2. Полисинтетически сдвойникованный альбит в пертитах после отжига (неполная гомогенизация); увел. 100, николи скрещены



возможности, из одного монокристалла полевого шпата, из мелкозернистых пород — из одного и того же штуфа. В некоторых кристаллах полевого шпата уже макроскопически можно наблюдать неоднородное внутреннее строение — участки с различной окраской (обр. 1143, 1323, 1535, 1564, 1566, 1575), неодинаковой степенью прозрачности, обусловленной различиями в характере фазового распада полевошпатового вещества (обр. 1045, 1064, 1134, 1627); в ряде случаев было найдено несколько генераций полевого шпата — порфиroyвые вкрапленники и основная масса породы (обр. 1575), резко различные по величине кристаллы полевого шпата, нарастающие на стенки полости с цеолитами (обр. 1524). В таких случаях материал отбирался с учетом неоднородности и изучался отдельно. После отборки под бинокулярной лупой и дробления до  $+0,25-0,10$  мм полевые шпаты подвергались электромагнитной сепарации и травились в слабой азотной кислоте (1 : 20). Электромагнитом извлекались мелкие включения игольчатого эгирина; в азотной кислоте растворялись не замеченные при отборке включения нефелина, рефлексы которого мешают при рентгеновских исследованиях, так как накладываются на отражения полевого шпата непосредственно в измеряемой области порошкограммы.

В полевых шпатах определялось содержание натриевого компонента в виде альбитовой фазы пертитов и содержание его в изоморфной форме в калишпатовой фазе пертитов (а также примесь калиевого компонента в альбитовой фазе). Суммарное содержание натриевого компонента в щелочном полевоом шпате, очевидно, позволяет судить об исходном составе минерала и может быть использовано для выяс-

Т а б л и ц а 1. Сопоставление химического состава пертитов по данным химических анализов

Номер образца	Данные химиче					
	Окислы, вес. %					
	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	BaO	CaO	SrO	Rb <sub>2</sub> O
0497	10,32	4,69	0,07	0,05	0,04	—
0375	11,95	3,18	0,03	—	0,021	—
0560	11,85	3,54	0,06	—	0,03	—
0606	11,40	3,41	0,09	—	0,021	—
0733	11,07	3,38	0,03	—	0,029	—
1045 (1)	8,60	5,33	0,24	0,001	0,121	0,024
1045 (2)	8,44	5,62	0,17	0,009	0,093	0,024
1134 (1)	9,96	4,56	0,32	0,030	0,160	0,024
1134 (2)	9,86	4,52	0,28	0,025	0,070	0,028
1131	11,54	3,75	—	0,43	0,01	—
1149	10,14	4,84	0,40	—	0,10	—
1161	8,86	5,48	—	0,59	0,01	—
1512	15,41	0,77	0,12	0,009	0,002	0,101
1065	9,97	4,91	0,11	—	0,20	—
1064 (1)	9,90	4,65	0,17	0,016	0,071	0,022
1064 (2)	9,23	5,00	0,17	0,011	0,055	0,025

Аналитики: Г. Е. Каленчук, С. И. Гудниенкова, А. И. Крылова, Л. П. Царева, А. И. Гусева, Максимальная относительная погрешность пламеннофотометрических определений: Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O — Цифрами (1) и (2) в скобках после номера образца выделены соответственно прозрачная и непрозрач

нения режима щелочей при парагенетическом анализе, а также в целях геотермометрии и для других специальных задач.

Суммарное содержание натриевого компонента определялось нами по методу Орвилля (Orville, 1958), предложившего сначала гомогенизировать пертит в одну фазу длительным нагреванием при температуре ниже кривой солидуса, а затем определять его состав по величине  $d_{(20\bar{1})}$ , как это описано Н. Боуэном и О. Таттлом (Bowen, Tuttle, 1950). Сухой непрерывный отжиг проводился нами при температуре  $1000 \pm 50^\circ$  в течение 70—200 час. Образцы (осколки размером 1—2 мм) в корундизовых тиглях помещались в силитовую печь партиями по 100 штук. Значительные колебания температуры в силитовой печи заставили вести отжиг при более низкой температуре и дольше по сравнению с рекомендуемым режимом (48 час. при  $1050^\circ$ ), так как попытка увеличить температуру привела к частичному оплавлению образцов, находящихся вблизи нагревательных стержней. Более длительный отжиг обусловлен также значительно более грубопертитовым характером большинства исследуемых образцов.

Последующие рентгенометрические измерения выполнены автором в рентгеновской лаборатории ИМГРЭ на диффрактометре УРС-50и на отфильтрованном Fe-излучении. Режим съемки: щели 1,0 : 1,0 : 0,25, счетчик Гейгера-Мюллера, регистрация на РС-4, IV-постоянная времени, шкала 1000 *имп/сек*, скорость вращения головки гониометра  $0,5^\circ/\text{мин}$ , препарат вращался. Применение железного излучения вместо медного позволило работать с большей точностью, так как интервал углов между отражениями (20 $\bar{1}$ ) альбитовой и калишпатовой фаз увеличивается

## и рентгенометрических определений по методу Орвилля

ских анализов					Рентгенометрические определения		Разница в содержании $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ по данным химических анализов и рентгенометрических определений
Компоненты, мол, %					$d(20\bar{1})$ гом., Å	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , мол. %	
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	$\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	$\text{RbAlSi}_3\text{O}_8$			
40,5	0,2	0,2	0,1	—	4,162	40,5	0,0
28,9	0,1	—	0,1	—	4,191	25,5	-3,4
31,0	0,1	—	0,1	—	4,188	27,5	-4,5
30,9	0,2	—	0,1	—	4,188	27,5	-3,4
32,0	0,1	—	0,1	—	4,176	33,0	+1,0
48,1	0,4	0,01	0,3	0,07	4,153	45,5	-2,6
50,2	0,3	0,04	0,3	0,07	4,161	41,0	-9,2
40,5	0,6	0,15	0,4	0,07	4,168	37,5	-3,0
40,4	0,5	0,13	0,2	0,08	4,162	40,0	-0,4
32,4	—	2,1	—	—	4,181	32,5	+0,1
42,0	0,7	0,4	—	—	4,158	42,5	+0,5
47,1	—	2,8	—	—	4,164	40,0	-7,1
7,0	0,2	0,04	0,0	0,30	4,225	5,0	-2,0
42,1	0,2	0,5	—	—	4,162	40,5	-1,6
41,2	0,3	0,08	0,2	0,07	4,165	39,5	-1,7
44,7	0,3	0,05	0,2	0,07	4,162	40,5	-4,2
							-2,6 среднее

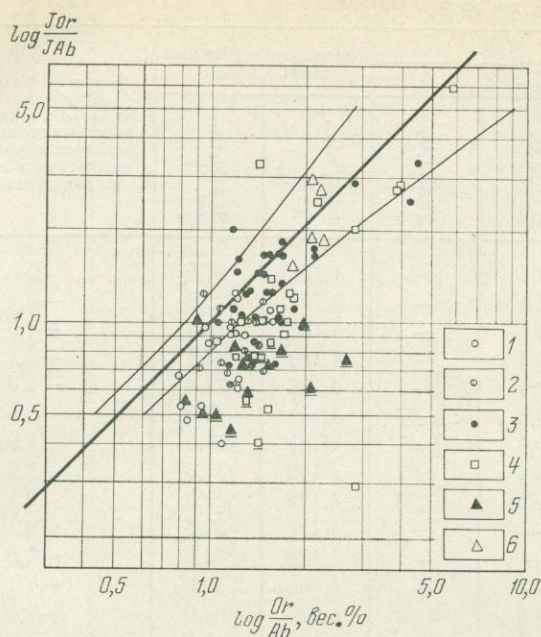
В. М. Некрасова.

5—10%,  $\text{Rb}_2\text{O}$  — 0,5—5%,  $\text{CaO}$  и  $\text{SrO}$  — 5—15%;  $\text{BaO}$  определялась весовым методом. ная фракция анализируемого материала.

до  $1,35^\circ 2\theta$  вместо  $1,07^\circ$  на  $\text{Cu}$ -излучении. В качестве внутреннего стандарта использовался  $\text{KBrO}_3$ , отражение  $(101)$  которого лежит вблизи  $(20\bar{1})$  полевых шпатов. Согласно Ф. М. Орвиллю,  $2\theta_{(101)\text{KBrO}_3}$  для  $\text{Cu}$ -излучения равно  $20,205 \pm 0,010^\circ$ . Для  $\text{Fe}$ -излучения это соответствует  $25,460^\circ$ . При расчетах использовались «Таблицы межплоскостных расстояний» Я. Л. Гиллера (1966),  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{\text{FeK}\alpha} = 1,93728 \text{ \AA}$ . Измеряемый участок диффрактограммы снимался трижды. Точность определений около 3 мол. %  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ .

Для тех же самых образцов определялась степень рентгеновской триклинности, поэтому имелась возможность ввести поправку на структурное состояние полевого шпата. Содержание альбитового компонента определялось по диаграмме, приведенной на фиг. 1. Сплошной линией на ней показана уточненная кривая Н. Боуэна и О. Таттла (Tuttle, Bowen, 1958) для серии синтезированных неупорядоченных щелочных полевых шпатов от санидина до высокого альбита; эта кривая несколько отличается от прежней кривой Н. Боуэна и О. Таттла (Bowen, Tuttle, 1950). Пунктиром нанесена кривая для серии низкотемпературных, упорядоченных щелочных полевых шпатов, полученных Ф. М. Орвиллем посредством ионного замещения в микроклине и альбите (Orville, 1967). Обе кривые приведены в молекулярных процентах альбитового компонента. В соответствии с величиной триклинности исследуемых образцов выбиралась та или иная кривая на диаграмме или проводилась интерполяция между ними.

О правильности рентгенометрических определений можно судить, сравнивая их с данными химического анализа. На той же диаграмме



Фиг. 3. Данные рентгенометрических определений суммарного химического состава пертитов из нефелиновых сиенитов Хибинского массива (диаграмма по Кюльмеру)

1 — массивные хибиниты; 2 — грубозернистые трахитоидные хибиниты; 3 — собственно трахитоидные хибиниты; 4 — лавочорриты; 5 — трахитоидные фойяиты; 6 — массивные пироксеновые фойяиты. Черточками выделены образцы, неполнота гомогенизации, в которых после отжига фиксируется по отражениям альбита на рентгенограммах. Тонкими линиями ограничен 10% — ный доверительный интервал.

показаны  $d_{(20\bar{1})}$  16 образцов пертитов, химический состав которых приведен в табл. 1. Характерно, что содержание  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  по рентгенометрическим определениям обычно ниже, чем по данным химических анализов, в среднем на 2—3 мол. %.

Аналогичные несоответствия отмечались и другими исследователями. И. Парсонз (Parsons, 1968) пришел к выводу, что правильность рентгенометрических измерений лимитируется, в первую очередь, полнотой гомогенизации пертита при отжиге. В некоторых шлифах, приготовленных из отожженного полевого шпата, нами действительно наблюдались в значительном количестве включения альбита. При сухом отжиге, по-видимому, совершенно не гомогенизируются лейстовый альбит, мелкозернистый альбит, выполняющий трещинки в зернах щелочного полевого шпата, и крупные обособления пертитового альбита (до  $0,1 \times 0,5$  мм) в том случае, если они полисинтетически sdвойникованы (размер индивидов  $0,01 \times 0,1$  мм, фиг. 2). Очевидно, что различия во взаимной ориентировке выделений альбита и калиевого полевого шпата являются препятствием для диффузионного перемещения щелочей в полевошпатовом блок-кристалле. Содержание альбита в негомогенизируемой форме в отдельных случаях настолько велико, что на диффрактограммах, снятых после отжига, присутствуют четкие отражения альбитовой фазы.

Таким образом, правильные результаты метод Орвилля дает, по-видимому, только в случае криптопертитов. Вместе с тем применение этого метода представляет определенный интерес, так как позволяет исключить при анализе чужеродные включения альбита, возникшие не вследствие собственно фазового распада, а иным путем — в результате захвата лейстового альбита при росте щелочного полевого шпата, метасоматического замещения его альбитом при альбитизации или особо интенсивной собирательной перекристаллизации продуктов распада в ходе автосоматического преобразования пород.

Для контроля использовался метод Кюльмера (Kuellmer, 1960), позволяющий оценить суммарный состав пертита по соотношению интенсивностей отражений  $(20\bar{1})$  калишпатовой и альбитовой фаз на диффрактограммах неотожженных образцов. Согласно Ф. Кюльмеру, существ-

вует следующая зависимость:

$$\log \frac{I_{(20\bar{1})}}{I_{(201)}} \frac{Or}{Ab} = -0,0026 + 1,0628 \log \frac{Or}{Ab + An},$$

где  $I$  — интенсивность отражения  $(20\bar{1})$  калиевого полевого шпата и альбита, а  $Or$ ,  $Ab$ ,  $An$  — содержания соответственно калишпатового, альбитового и анортитового компонентов, выраженные в вес.%. Для расчетов удобно пользоваться логарифмическими графиками (фиг. 3). Точность оценки состава пертитов по этому методу невысока ( $\sim 10\%$ ), но, в отличие от метода гомогенизации, определяется суммарное содержание любых выделений альбита, присутствующих в пределах блок-кристалла щелочного полевого шпата. Несоответствия между данными, полученными по методам Орвилля и Кюльмера, также указывают на наличие в исследуемых образцах негомогенизирующихся грубокристаллических форм альбита.

Содержание изоморфных примесей натриевого компонента в калишпатовой фазе пертитов и калиевого компонента в альбитовой фазе пертитов определялось по методу Боуэна и Таттла (Bowen, Tuttle, 1950). По техническим причинам было использовано отфильтрованное  $Cu$ -излучение. Условия съемки: 35 кв, 10 ма, щели 0,25 : 0,5 : 0,25, регистрация на РС-6, IV — постоянная времени, шкала 200 *имп/сек*, сцинтилляционный счетчик, кристалл  $NaJ(Tl)$ , ФЭУ-35, скорость вращения головки гониометра 0,5°/мин, препарат не вращался. Внутренний стандарт  $KVgO_3$  (Рентгеновская лаборатория ИГЕМ). Образец снимался дважды. Промер записи потенциометра велся с точностью  $\pm 0,1$  мм, что соответствует 0,004°  $\Theta_{Cu}$  или 0,0016 Å  $d_{(20\bar{1})}$  полевого шпата, однако смещение воспроизводимых пиков при повторной съемке достигало 0,2—0,3 мм; поэтому точность определения состава составляла около 4—5 мол.% альбитового или соответственно калишпатового компонента. Для контроля мы измеряли также угловые расстояния между рефлексами  $(20\bar{1})$  альбитовой и калишпатовой фаз на диффрактограммах, как это предложено А. С. Марфуниным (1962).

Примесь противоположного компонента в фазах пертита непосредственно характеризует степень распада полевошпатового твердого раствора.

Определение структурного состояния щелочных полевых шпатов проводилось оптическими и рентгенометрическими методами. Альбитовая фаза во всех случаях оказалась низкотемпературной структурной модификацией. В качестве величин, характеризующих степень упорядочения Al и Si в решетке калишпатовой фазы пертита; измерялись угол оптических осей 2 V, полная ориентировка оптической индикатрисы и степень рентгеновской триклинности.

Оптические измерения велись в ориентированных шлифах по стандартной методике, предложенной А. С. Марфуниным (1962), позволяющей измерить 2 V с ошибкой, не больше  $\pm 0,5$ —1°, а углы наклона осей оптической индикатрисы по отношению к полюсам спайности — с ошибкой, не больше  $\pm 1$ —2°. Так как хибинские щелочные полевые шпаты оптически неоднородны (Боруцкий, Козырева, 1968; Боруцкий, 1969), из каждого образца было приготовлено несколько ориентировочных шлифов, что позволило полнее выявить пределы колебаний оптических констант. Применение этой методики позволило впервые получить систематические данные о полной ориентировке оптической индикатрисы пертитовых полевых шпатах Хибинского массива. При работе обычным методом на столике Федорова этих данных получить нельзя, так как спайность по (010) в шлифах, изготовленных из хибинских полевых шпатов, проявляется крайне редко.

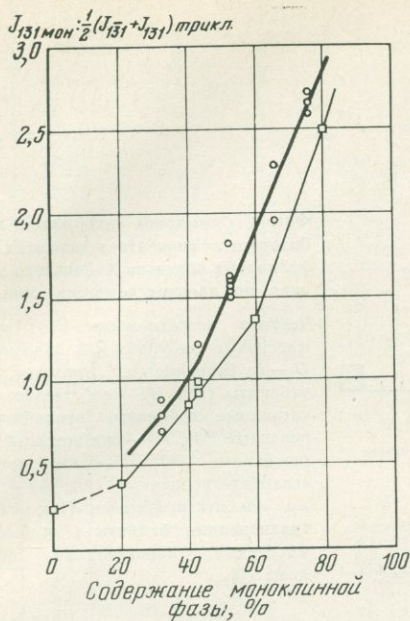
Опыт работы по указанной методике показал, что необходимо иметь в виду следующие источники ошибок. Во-первых, из пертитов нельзя приготавливать толстые шлифы, в которых трудно отыскать для измерения участок калиевого полевого шпата, свободный от «подложки» альбита; такая подложка искажает истинную ориентировку оптической индикатрисы в калиевом полевоом шпате. Приходится мириться с тем, что коноскопическая фигура не имеет идеальной четкости. Во-вторых, так как спайность по (010) в шлифах не видна, трудно проконтролировать правильность установки их наклона по оси  $H$  при измерении на столике Федорова. При изучении микропертитов мы использовали для этой цели плоскость срастания двойников в альбитовой фазе по альбитовому закону, так как в полевошпатовых блок-кристаллах плоскости (010) в калишпате и альбите должны совпадать. В-третьих, следы спайности по (001) в шлифе в ряде образцов изогнуты. Поэтому положение оптической индикатрисы, измеренное в разных участках шлифа относительно спайности, будет также повернуто на некоторый угол вокруг оси оптической системы по отношению к истинному ее положению. Действительно, если изогнутость плоскостей спайности не была замечена, в ряде случаев получалась «аномальная» оптическая ориентировка, которую можно привести в нормальное положение простым вращением вокруг центра сетки Вульфа. Это легко проверить для оптически моноклинических образцов, но труднее для триклинных. В качестве константы, выражающей степень оптической триклинности, мы использовали поэтому не угол  $Ng$  с  $\perp$  (010), а вычисляемый из полной оптической ориентировки угол погасания на (001). Для максимального микроклина этот угол равен  $16,5^\circ$ . Отсюда рассчитываемая для сопоставления с величиной рентгеновской триклинности оптическая триклинность  $\Delta_0$  равна  $0,066$  угла погасания на (001).

Степень рентгеновской триклинности  $\Delta_p$  определялась по методу Голдсмита и Лавеса (Goldsmith, Laves, 1954<sub>1</sub>)  $\Delta_p = 12,5 (d_{1\bar{3}1} - d_{131})$ . Однако в пертитах с высоким содержанием альбитовой фазы отражения (131) и (131) калишпата перекрываются отражения альбита или интерферируют с ними. Вследствие этого, мы предлагаем судить о степени их рентгеновской триклинности по величине  $\Delta_p$ , измеренной в гомогенизированных образцах после отжига.

При сухом отжиге пертитов структурное их состояние меняется в меньшей степени, чем фазовый состав (Goldsmith, Laves, 1954<sub>2</sub>); так для микроклина с небольшим содержанием натрия после отжига в течение 144 час. при  $1050^\circ$   $\Delta_p$  уменьшилась от 0,96 до 0,77 (на 20%), а у микроклин-пертита с 2,3%  $Na_2O$  (~20 мол. %  $NaAlSi_3O_8$ ) после 140 час. при  $1060^\circ$  — от 0,96 до 0,74 (на 23%), а после 169 час. — до 0,69 (на 34%). При более низкой температуре отжига  $\Delta_p$  меняется меньше.

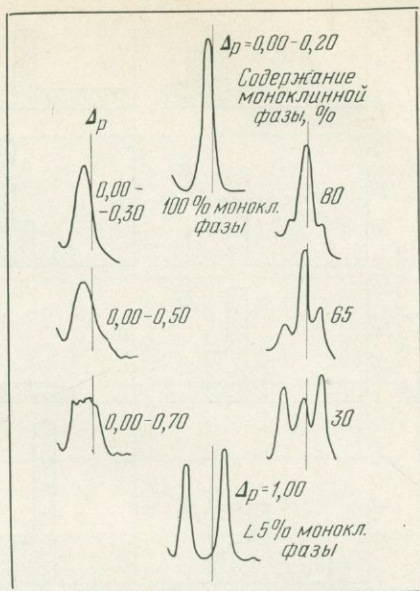
Мы полагаем, что для большинства микропертитов при наших условиях отжига степень рентгеновской триклинности занижена не более, чем на 15—20%. Это подтверждается следующими данными: за 160 час.  $\Delta_p$  существенно калиевого микроклина (обр. 1190 из ричесорритов) изменилась от 0,96—0,99 до 0,82 (на 16%), а  $\Delta_p$  микроклин-пертита с 3,38%  $Na_2O$ , что соответствует 33 мол. %  $NaAlSi_3O_8$  (обр. 0733), за 200 час. отжига уменьшилась от 0,99 до 0,82 (на 17%).

Учитывая эту величину поправки можно достаточно обоснованно судить о рентгеновской триклинности калишпатовой фазы микропертитов, содержащих до 30—40 мол. % альбитового компонента. Можно показать теоретически (этому посвящена специальная статья автора), что растворение в калиевом полевоом шпате 30% натриевого компонента должно привести к уменьшению  $\Delta_p$  примерно на 15%, растворение 40%  $NaAlSi_3O_8$  — соответственно на 30%, но при более высоком содержании альбитовой составляющей искажающее влияние ее на ве-



Фиг. 4. Диаграмма для определения содержания моноклинной «фазы» в структурно неоднородных калиевых полевых шпатах, исходя из соотношений интенсивностей отражений 131 моноклинной и триклинной калишпатовых фаз на дифрактограммах

Жирная линия — наши данные, тонкая — кривая, построенная по данным О. Б. Дудкина и Л. В. Козыревой (иные условия съемки)



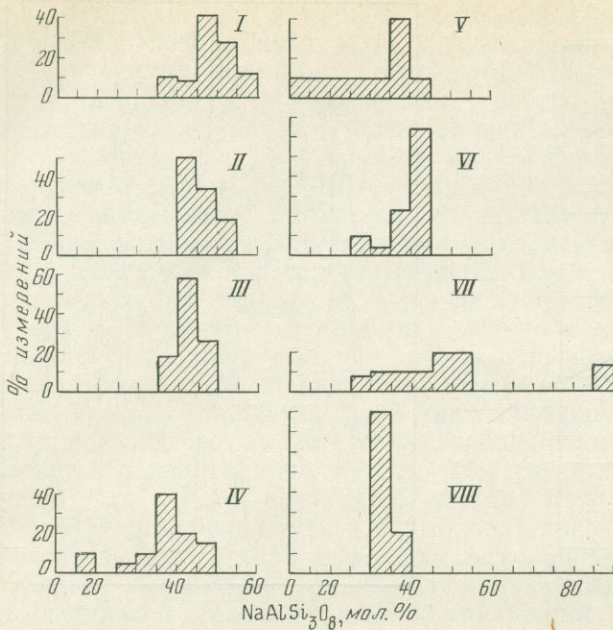
Фиг. 5. Характер рефлексов калишпатовой фазы на дифрактограммах в области  $37-39^\circ 2\theta$  FeK $\alpha$ ,

слева — широкие отражения, обусловленные постепенным изменением величины рентгеновской триклинности ( $\Delta_p$ ) в образце, справа — отражения структурно неоднородных калиевых полевых шпатов, в которых в различных соотношениях присутствуют моноклинная и триклинная фазы

личину  $\Delta_p$  резко возрастает. Существенное занижение  $\Delta_p$  мы имеем также при отжиге криптопертитов и субмикроскопических пертитов, гомогенизация которых происходит при меньших затратах тепловой энергии, а в случае ее избытка происходит частичное разупорядочивание Si и Al в решетке. По-видимому, именно этим объясняется низкое значение рентгеновской триклинности криптопертитов обр.1535, 1564, 1566, 1575 и некоторых других, которые, судя по величине угла оптических осей, относятся к модификации с упорядоченным распределением Si и Al.

При исследовании структурного состояния полевых шпатов была выявлена структурная неоднородность в монокристаллах в виде участков с величиной  $\Delta_p$  и  $\Delta_o$ , близкой к максимальному и минимальному их значению.

Для оценки рентгеновским путем количественного соотношения триклинной и моноклинной «фаз» в структурно-неоднородных образцах полевого шпата мы приготовили искусственные смеси микроклина с санидином в различных пропорциях и построили график зависимости соотношения интенсивностей рефлексов (131) моноклинной фазы и (131) и (131) триклинной фазы на дифрактограммах от их относительного содержания (фиг. 4); интенсивность (131) моноклинной фазы относилась к полусумме интенсивностей расщепленных отражений триклинной фазы. Мы полагаем, что таким путем можно оценить количественные соотношения между моноклинной и триклинной фазами в образце с точностью около 10%.

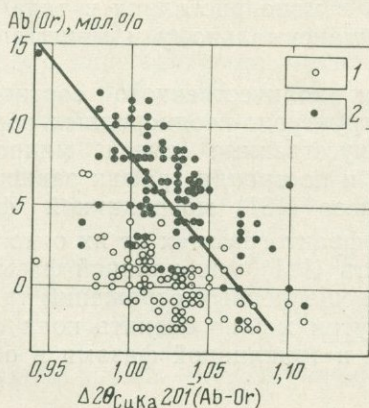


Фиг. 6. Суммарное содержание альбитового компонента в пертитах нефелиновых сиенитов Хибинского массива по данным гомогенизации

Частота встречаемости (%): I — массивные хибиниты (18 образцов); II — грубозернистые трахитоидные хибиниты (12); III — собственно трахитоидные хибиниты, неальбитизированные (14), IV — они же, альбитизированные (21); V — лявчорриты, неальбитизированные (10); VI — они же, альбитизированные (11); VII — трахитоидные фойяиты (15); VIII — массивные пироксеновые фойялиты (5)

В целях сокращения объема работы снималась только область измеряемых отражений. На фиг. 5 показан характер рефлексов калиевого полевого шпата в области  $37-39^\circ 2\theta_{Fe}$  (режим съемки как при исследованиях по методу Орвилля). Отражения альбитовой фазы отсутствуют. При расщеплении отражения (131)  $\Delta_p$  определялась по расстоянию между осевыми линиями рефлексов; для нерасщепленных отражений максимально возможное значение  $\Delta_p$  соответствует ширине рефлекса на высоте  $2/3$  от основания. Слева на фиг. 5 показаны широкие размытые отражения, обусловленные постепенным изменением степени триклинности от 0,00 до 0,70; справа — отражения структурно-неоднородных калиевых полевых шпатов, в которых в различных соотношениях сосуществуют моноклинная и триклинная фазы.

Характер двойникового калишпатовой и альбитовой фаз в пертитах исследовался по методике Дж. В. Смита и В. С. Маккензи (Smith, MacKenzie, 1955) по рентгенограммам качания вокруг оси  $b$ . Образцы были отпрепарированы из прозрачных шлифов и ориентировались так, чтобы плоскость (001) делила пополам угол качания, равный  $15^\circ$ .



Фиг. 7. Соотношение содержания изоморфной примеси калиевой и натриевой составляющих в альбитовой и калишпатовой фазах пертита с угловыми расстояниями между рефлексами (201) альбита и калишпата на диффрактограммах

1 — состав калишпатовой фазы; 2 — состав альбитовой фазы

Таблица 2. Химический состав и структурное состояние щелочных полевых шпатов из нефелиновых сиенитов Хибинского массива

№ п/п	Номер образца	Суммарный состав пертита					Изоморфная примесь в фазах пертита					Рентгеновская триклинность			Угол оптических осей, 2V	Угол погасания на	
		по методу Орвилля			по методу Кюльмера		К-фаза		Na-фаза		$\Delta 2\Theta_{Cu, град}$ (201) Ab—(201) Or	d <sub>r</sub> моноклинной фазы	d <sub>r</sub> триклинной фазы	содержание моноклинной фазы, %		(001)	(010)
		d(201) <sup>o</sup> гом., А	Ab., мол. %	время отжига в часах	J(201) Or J(201) Ab	Ab, мол. %	d(201) <sup>o</sup> А	Ab, мол. %	d(201) <sup>o</sup> А	Or, мол. %							
Массивные хибиниты																	
1	1538	4,167	39,0	70	1,00	50	4,226	6,0	4,029	0,0	1,04	0,00—0,42	—	—	60—73	1—2,5	7,5—8,5
2	1548	4,155	44,0	70	0,90	53	4,229	3,0	4,037	2,5	1,01	0,00—0,67	—	—	71—72	9	5
3	1535 (1)	4,145	49,0	70	0,65	60	4,225	6,0	4,034	1,0	1,01	0,00—0,50	—	—	78—82	0	12
4	1535 (2)				0,90	53	4,227	5,0	4,037	2,5	1,01						
5	1564 (1)	4,132	35,5	70	0,53	65	4,227	5,0	4,035	1,5	1,01	0,00—0,42	—	—	77—82	0	12
6	1564 (2)	4,166	39,5	70	1,11	47	4,229	3,5	4,027	0,0	1,07	0,00—0,48	—	—			
7	1566 (1)	4,130	56,0	70	0,67	59	4,226	6,0	4,035	1,5	1,01	0,00—0,42	—	—	83	0,5—2,5	11—11,5
8	1566 (2)	4,151	46,0	70	1,25	45	4,238	0,0	4,027	0,0	1,11	0,00—0,50	—	—			
9	1575 (1)	4,143	50,5	70	0,85	54	4,235	0,0	4,034	1,0	1,06	0,00—0,48	—	—	84—85	0	12,5—14
10	1575 (2)	4,141	51,0	70	0,95	51	4,231	2,5	4,026	0,0	1,09	0,00—0,38	—	—			
11	1575 (3)	4,135	54,5	70	0,48	67	4,221	8,5	4,028	0,0	1,02	0,0—0,46	—	—	80	0	10
12	1577	4,150	46,5	70	0,91	52	4,222	8,0	4,031	0,0	1,01	0,00—0,?	0,70	40—50	62—70	0	6—9
13	0417-III	4,150	46,5	70	0,95	51	4,227	5,0	4,037	2,5	1,00	0,00—0,54	—	—	59—62	1,5	8,5—9
14	0469-III	4,152	45,5	70	0,61	62	4,223	8,0	4,033	1,0	1,00	0,00—0,33	—	—	55—60	0—2	5—7
15	0477-III	4,140	51,5	70	0,53	65	4,227	3,5	4,032	0,5	1,03	0,00—0,96	—	—	—	—	—
16	0492-III	4,152	46,0	70	0,91	52	4,216	12,0	4,030	0,0	0,98	0,00—0,31	—	—	55—56	0	6
17	1015	4,154	45,0	160	0,65	60	4,225	6,5	4,032	0,5	1,02	0,00—0,38	—	—	58—60	0,5—1,5	8
18	1046	4,150	46,5	160	1,00	50	4,231	3,0	4,034	1,0	1,04	0,00—0,29	—	—	75	0,5	8,5—10
19	1050	4,153	45,5	160	1,20	45	4,226	6,0	4,029	0,0	1,04	0,00—0,28	—	—	78—82	0—1	11

Таблица 2 (продолжение)

№ п/п	Номер образца	Суммарный состав пертита					Изоморфная примесь в фазах пертита					Рентгеновская триклинность			Угол погасания на		
		по методу Орвилля			по методу Кюльмера		К-фаза		На-фаза			Угол оптической осей, 2V	(001)	(010)			
		d(201) гом., Å	Ab, мол. %	время от- жига в часах	J(201) Or J(201) Ab	Ab, мол. %	d(201), Å	Ab, мол. %	d(201), Å	Or, мол. %	$\Delta 2\theta_{Cu}^{\text{град}}$ (201) Ab—(201) Or				$\Delta\rho$ моноклин- ной фазы	$\Delta\rho$ триклинной фазы	содержание мо- ноклинной фа- зы, %
Грубозернистые трахитоидные хибиниты																	
20	1673	4,147	48,0	70	0,74	57	4,225	6,5	4,032	0,5	1,02	0,00—0,29	—	—	55—63	0	5—6
21	1695	4,141	51,5	70	1,25	45	4,228	4,5	4,037	2,5	1,01	0,00—0,40	—	—	58—66	0—3	5,5—10
22	1705	4,162	41,5	70	0,84	54	4,219	10,5	4,032	0,5	0,99	0,00—0,25	—	—	69—74	0	10
23	0917	4,153	45,5	160	0,63	61	4,228	4,5	4,033	1,0	1,03	0,00—0,34	—	—	59—62	0—3	6—8
24	0923	4,157	43,5	160	1,00	50	4,218	11,0	4,029	0,0	1,00	0,00—0,33	—	—	55—64	1—3	5—7
25	1060	4,164	40,5	160	0,69	59	4,221	9,0	4,029	0,0	1,02	0,00—0,42	—	—	69—75	3—5	10—13
26	1075	4,149	47,0	160	0,69	59	4,229	4,0	4,033	1,0	1,03	0,00—0,32	—	—	57—62	0	7—8
27	1078	4,146	48,5	160	1,11	47	4,223	8,0	4,038	3,0	0,98	0,00—0,31	—	—	58—80	0—1,5	6—10
28	1302	4,164	40,5	160	1,18	46	4,223	4,5	4,029	0,0	1,03	0,00—0,37	—	—	52—69	0—4	5—6
29	1307	4,139	52,0	160	0,71	58	4,228	4,5	4,036	2,0	1,01	0,00—0,38	—	—	64—70	0	8—10
30	0919	4,161	42,0	160	1,00	50	4,223	8,0	4,028	0,0	1,03	0,00—0,33	—	—	72—80	0,5	9—10
31	1076	4,155	44,0	160	0,80	55	4,224	7,0	4,029	0,0	1,03	0,00—0,28	—	—	59—60	2,5—4	5—6
Собственно трахитоидные хибиниты																	
а) неальбитизированные																	
32	1544	4,157	43,5	70	1,25	45	4,218	10,0	4,030	0,0	0,99	0,00—0,55	—	—	55—59	2—4	5,5—7,5
33	1547	4,152	45,0	70	1,61	38	4,217	10,5	4,026	0,0	1,01	—	0,70	—	80—83,5	15—16	5—6,5
34	1615	4,155	44,5	70	1,05	49	4,225	6,0	4,029	0,0	1,04	0,00—0,63	—	—	60—65	2,5—3,5	7—8
35	1679 а	4,151	46,0	70	—	—	—	—	—	—	—	0,00—0,60	—	—	62—66	2,5—5,5	5—5,5
36	1681	4,160	40,5	70	1,65	38	4,222	8,0	4,033	1,0	1,00	—	0,65	—	75—80	11,5—14,5	3,5—5
37	1684	4,161	42,0	70	0,86	54	4,226	6,0	4,034	1,0	1,02	0,00—0,43	—	—	59—64	1,5—3	6,5—7,5

№ п/п	Номер образца	Суммарный состав пертита					Изоморфная примесь в фазах пертита					Рентгеновская триклинность			Угол погасания на		
		по методу Орвилля			по методу Кюльмера		К-фаза		На-фаза			$\Delta\rho$ моноклинной фазы	$\Delta\rho$ триклинной фазы	содержание моноклинной фазы, %	Угол оптических осей, 2V	(001)	(010)
		$d(20\bar{1})$ гом., Å	Ab, мол. %	время отжига в часах	$J(20\bar{1})$ Or	$J(20\bar{1})$ Ab	Ab, мол. %	$d(20\bar{1})$ , Å	Ab, мол. %	$d(20\bar{1})$ , Å	Or, мол. %						
38	1690	4,158	42,0	70	1,03	49	4,229	3,0	4,038	3,0	1,01	—	0,72	—	77—79	14	4,5
39	1691	4,167	38,0	70	1,54	40	4,223	7,0	4,031	0,0	1,01	0,00—0,2	0,56	35	66—73	4—9	6—8,5
40	1701	4,151	46,0	70	2,00	35	4,219	10,0	4,026	0,0	1,02	—	0,56	—	>80	—	—
41	1704	4,145	49,0	70	1,00	50	4,235	1,0	4,040	4,0	1,02	0,00—0,29	—	—	78—79	0	10—12
42	0916	4,168	37,5	160	1,00	50	4,224	6,0	4,027	0,0	1,04	0,00—0,2	0,75	25	69—79	5—9	4—7
43	0562	4,164	40,5	206	1,43	41	4,223	8,0	4,028	0,0	1,03	0,00—0,25	—	—	55—60	0	6—7
44	1783	4,164	40,5	70	1,43	41	4,223	8,0	4,031	0,0	1,01	0,00—0,25	—	—	54—68	—	—
45	1784	4,164	40,0	70	1,67	38	4,218	11,0	4,032	0,5	0,98	0,00—0,26	—	—	56—64	0—0,5	7—10
46	1683	4,151	46,0	70	0,62	62	4,236	0,0	4,034	1,0	1,07	—	—	—	78	12	6
47	1636	4,178	32,5	70	1,65	38	4,221	8,5	4,026	0,0	1,03	—	—	—	61—75	2—3,5	5—5,5

б) альбитизированные

48	1609	4,194	26,0	70	2,86	27	4,218	11,5	4,029	0,0	1,00	0,00—0,24	—	—	—	—	—
49	1361	4,171	37,5	70	1,34	43	4,226	6,0	4,027	0,0	1,05	0,00—0,30	—	—	54—69	0—2	7—10
50	1362	4,153	45,5	70	1,43	41	4,220	9,5	4,030	0,0	1,01	0,00—0,42	—	—	—	—	—
51	1539	4,182	32,0	70	1,71	38	4,227	5,5	4,032	0,5	1,03	0,00—0,29	—	—	61—64	0—0,5	7—9
52	1612	4,152	46,0	70	1,10	47	4,222	8,5	4,035	1,5	0,99	0,00—0,29	0,62	70	51—60	2	6
53	1139	4,164	40,0	160	1,25	45	4,233	1,0	4,037	2,5	1,03	0,00—0,36	0,71	60	72	1,5	5,5
54	1143 <sup>(1)</sup>	4,168	37,5	160	1,00	50	4,221	8,5	4,030	0,0	1,01	0,00—0,46	0,75	55	67—69	4	5
55	1143 <sup>(2)</sup>	4,171	37,5	160	—	—	—	—	—	—	—	0,00—0,31	0,75	70	69—73	0—5	8,5—10
56	1162	4,172	35,5	160	1,11	47	4,228	5,0	4,036	2,0	1,01	0,00—0,42	0,68	50	71—73	0,1—5	7—10

Таблица 2 (продолжение)

№ п/п	Номер образца	Суммарный состав пертита					Изоморфная примесь в фазах пертита					Рентгеновская триклинность			Угол оптических осей, 2V	Угол погасания на	
		по методу Орвилля			по методу Кюльмера		К-фаза		Na-фаза		$\Delta 2\theta_{Cu, град}$ (201) Ab—(201) Or	$\Delta\rho$ моноклинной фазы	$\Delta\rho$ триклинной фазы	содержание моноклинной фазы, %		(001)	(010)
		$d(201)$ , Å	Ab, мол. %	время отжига в часах	$J(201)_{Or}$ $J(201)_{Ab}$	Ab, мол. %	$d(201)$ , Å	Ab, мол. %	$d(201)$ , Å	Or, мол. %							
57	1371	4,204	19,0	70	2,50	30	4,225	6,5	4,025	0,0	1,11	0,00—0,28	0,83	60	53—60	1—3	4,5—6,5
58	0975	4,182	31,0	160	1,67	38	4,225	6,5	4,029	0,0	1,04	0,00—0,37	0,63	50	57—74	0—8,5	6—7
59	0754	4,168	37,5	206	1,67	38	4,231	2,5	4,041	4,0	1,00	0,00—0,33	0,67	55	—	—	—
60	1056	4,166	38,5	160	—	—	—	—	—	—	—	0,00—0,37	0,67	55	53—59	2—5	4—5
61	1020	4,167	39,0	160	1,25	45	4,230	3,0	4,027	0,0	1,07	0,00—0,54	—	—	60—66	0—4	5,5—8
62	1026	4,157	43,5	160	0,77	56	4,230	3,0	4,032	0,5	1,05	0,00—0,38	—	—	58—64	1—3	4—6
63	1030	4,158	43,0	160	—	—	—	—	—	—	—	0,00—0,67	—	—	57—63	0—4	6—6,5
64	0926	4,204	18,5	160	3,3	25	4,231	2,0	—	—	—	0,00—0,35	0,79	45	61—66	1,5—8,5	5—5,5
65	0903	4,158	43,0	206	0,83	55	4,228	4,5	4,032	0,5	1,03	0,00—0,33	—	—	70—76	1,5—6,5	5,5—6
66	0932	4,166	38,5	160	0,83	55	4,221	8,5	4,027	0,0	1,03	0,00—0,42	0,64	40	57—60	0,5—5	5,5—7
67	1123	4,155	43,5	160	1,25	45	4,227	5,0	4,030	0,0	1,04	0,00—0,38	0,66	50	—	—	—
68	1613	4,155	43,5	70	1,25	45	4,232	2,0	4,029	0,0	1,07	0,00—0,33	—	—	—	—	—

## Лявочорриты (среднезернистые эгириновые нефелиновые сиениты)

## а) неальбитизированные

69	1632	4,204	20,0	70	2,86	27	4,217	11,5	4,026	0,0	1,01	0,00—0,28	—	—	59—63	5,0—4	4,5—8
70	1626	4,168	37,5	70	1,11	47	4,229	3,0	4,032	0,5	1,04	0,00—0,2	0,73	40	56—78	1—6,5	4,5—5,5
71	1637	4,157	44,0	70	1,00	50	4,221	8,0	4,026	0,0	1,03	0,00—0,2	0,58	40	55—64	0—1	6,5—7
72	1399	4,173	36,0	70	1,25	45	—	—	—	—	—	0,00—0,29	—	—	51—57	0,5—2,5	4—7
73	1345	4,214	14,5	60	5,9	15	4,212	14,5	4,035	1,5	0,94	0,00—0,29	—	—	57—66	1—3	5—6,5
74	1343	4,191	25,5	160	0,29	77	4,216	10,0	4,026	0,0	1,01	0,00—0,2	0,90	40	66	0	6
75	1340	4,183	31,5	160	2,5	30	—	—	—	—	—	0,00—0,27	0,91	80	56—59	0—0,5	6

№ п/п	Номер образца	Суммарный состав пертита					Изоморфная примесь в фазах пертита					Рентгеновская триклинность			Угол погасания на		
		по методу Орвилля			по методу Кюльмера		К-фаза		На-фаза		$\Delta\theta_{Cu}$ , град (201) Ab - (201) Or	$\Delta\rho$ моноклинной фазы	$\Delta\rho$ триклинной фазы	содержание моноклинной фазы, %	Угол оптических осей, 2V	(001)	(010)
		$d(201)$ , Å	Ab, мол. %	время отжига в часах	$J(201) Or$	$J(201) Ab$	Ab, мол. %	$d(201)$ , Å	Ab, мол. %	Or, мол. %							
76	0444M	4,204	20,0	206	2,86	27	4,225	6,5	4,030	0,0	1,03	0,00—0,28	—	—	56—57	0—1	4—4,5
77	1389	4,168	36,5	70	1,00	50	4,229	3,0	4,026	0,0	1,08	—	0,82	—	81—83	10—13	5—6
78	1317	—	—	—	1,44	41	4,226	6,5	4,030	0,0	1,04	0,00—0,33	—	—	58—72	0	10
79	1318	4,167	39,0	70	1,37	42	4,224	8,0	4,029	0,0	1,04	0,00—0,32	—	—	57—62	0	8
80	1320	4,174	35,5	70	1,18	46	4,228	5,5	4,032	0,5	1,03	0,00—0,28	—	—	77—81	1—2	6—7
81	1321	4,145	49,0	70	0,87	54	4,228	5,5	4,036	2,0	1,01	0,00—0,32	—	—	80	1	9,5

б) альбитизированные

82	1319	4,162	39,5	160	0,53	66	4,221	7,5	4,026	0,0	1,03	—	1,04	—	58—72	0—13	4—8
83	1589	4,171	37,0	70	0,90	53	4,229	4,0	4,045	6,0	0,97	0,00—0,29	—	—	—	—	—
84	1592	4,155	44,0	70	0,77	56	4,218	10,5	4,030	0,0	1,00	0,00—0,50	—	—	58	0	7—8
85	1627 (1)	4,162	41,5	70	3,3	25	4,231	2,5	—	—	—	0,00—0,33	—	—	73—74	0,5—1	9—10
86	1627 (2)	4,164	40,5	70	1,00	50	4,223	8,0	4,036	2,0	0,99	0,00—0,38	—	—	61—62	0—3,5	5—8
87	1628	4,197	25,5	70	2,0	35	4,228	4,5	4,026	0,0	1,07	0,00—0,27	0,79	90	60—62	0—3	5—5,5
88	1337	4,176	35,0	160	—	—	—	—	—	—	—	0,00—0,38	—	—	69	8,5	5
89	1336	4,164	39,0	160	0,84	54	4,229	2,5	4,045	6,0	0,97	—	0,9	?	69	8,5	5
90	1323 (1)	4,156	44,0	160	0,77	56	4,238	0,0	4,029	0,0	1,10	0,00—0,49	—	—	68—76	0—1	7—10
91	1323 (2)	4,164	40,5	160	—	—	—	—	—	—	—	0,00—0,38	—	—	59—60	4—4,5	6,5—7
92	1640	4,155	43,5	70	0,56	64	4,225	5,0	4,039	3,0	0,98	перекрыты альбитом		57	0	6	
93	1335	4,162	41,5	160	0,40	70	4,227	4,0	4,029	0,0	1,08	перекрыты альбитом		57	0	6	

Таблица 2 (окончание)

№ п/п	Номер образца	Суммарный состав пертита					Изоморфная примесь в фазах пертита					Рентгеновская триклинность			Угол погасания на			
		по методу Орвилля			по методу Кюльмера		К-фаза		Na-фаза			$\Delta 2\theta_{Cu}$ , град (201) Ab-(201)Or	$\Delta\rho$ моноклинной фазы	$\Delta\rho$ триклинной фазы	содержание моноклинной фазы, %	Угол оптических осей, 2V	(001)	(010)
		$d(201)$ , Å	Ab., мол. %	время отжига в часах	$J(201)_{Or}$	$J(201)_{Ab}$	Ab., мол. %	$d(201)$ , Å	Ab., мол. %	$d(201)$ , Å	Or, мол. %						(001)	(010)
Трахитоидные фойяиты																		
94	1666	4,157	43,5	70	0,59	63	4,239	0,0	4,037	2,5	1,06	0,00—0,58	—	—	—	—	—	
95	1663	4,140	51,5	70	0,50	67	4,229	4,0	4,026	0,0	1,07	0,00—0,37	—	—	—	—	—	
96	1655	4,152	45,5	70	0,83	54	4,229	4,0	4,033	1,0	1,04	0,00—0,42	—	—	—	—	—	
97	1396	4,057	88,0	70	0,45	68	4,227	4,0	4,029	0,0	1,04	отражения альбита	—	—	59—64	—	—	
98	1395	4,134	54,5	70	0,55	64	4,225	6,5	4,029	0,0	1,04	0,00—0,38	—	—	71—73	9,5—12	4—6,5	
99	1325	4,155	44,0	160	0,74	57	4,225	6,0	4,030	0,0	1,03	—	0,67	—	75	—	—	
100	1332	4,150	46,5	160	0,45	68	4,229	3,0	4,030	0,0	1,05	есть триклинная фаза	—	—	60—69	—	—	
101	1333	4,188	27,0	160	0,75	57	4,227	4,0	4,030	0,0	1,04	перекрыты альбитом	—	—	—	—	—	
102	1334	4,176	33,5	160	0,98	50	4,226	5,0	4,033	1,0	1,02	есть триклинная фаза	—	—	64—72	4—12	5—6,5	
103	1001	4,168	37,5	160	0,80	55	4,235	0,0	4,036	2,0	1,05	есть триклинная фаза	—	—	—	—	—	
104	1166	4,145	49,0	160	0,51	67	4,228	4,0	4,037	2,5	1,01	0,00—0,48	—	—	—	—	—	
105	1324	4,178	32,5	160	0,61	62	4,227	4,5	4,033	1,0	1,02	перекрыты альбитом	—	—	—	—	—	
106	1757	4,059	87,5	70	—	—	—	—	—	—	—	линии альбита	—	—	—	—	—	
107	1393	4,164	39,5	70	0,73	58	4,228	3,5	4,030	0,0	1,05	перекрыты альбитом	—	—	55—74	3—12,5	5—9	
108	1762	4,138	52,5	70	1,00	50	4,226	6,0	4,032	0,5	1,03	0,00—0,42	—	—	—	—	—	
Массивные пироксеновые фойяиты																		
109	1326	4,185	31,0	160	2,65	29	4,225	6,5	4,034	1,0	1,01	0,00—0,29	—	—	54—57	2,5—5,5	8	
110	1327	4,181	32,5	160	1,86	36	4,225	6,5	4,035	1,5	1,00	0,00—0,21	—	—	56—62	1	8—9	
111	1328	4,186	30,5	160	1,82	36	4,223	8,0	4,034	1,0	1,00	0,00—0,28	—	—	62—67	0—2	9—11	
112	1329	4,181	32,5	160	2,9	27	4,223	8,0	4,027	0,0	1,04	0,00—0,20	—	—	57—61	0,5—1	9	
113	1330	4,174	35,5	160	1,5	40	4,223	8,0	4,029	0,0	1,02	0,00—0,21	—	—	52—61	0	7	

*Массивные хибиниты:* 1—12 — г. Северный Лявочорр, контакты массивных хибинитов с гнейсами: 1, 3, 4—апофизы в гнейсах, 2—среднезернистая пятнисто-окрашенная разность, 5, 6 — неравномернозернистая (0,5—6,0 см) разность, 7, 8 — грубозернистая (6—8 см) разность, 9—11 — порфиroidная разность, 12 — нормальная среднезернистая порода. Ц и ф р а м и в с к о б к а х в ы д е л е н ы: (1) — светлоокрашенные, зеленоватые участки зерен полевого шпата, (2) — темноокрашенные, коричневатые участки, (3) — основная масса порфиroidной породы; 13 — г. Хибинпахчорр, эндоконтактная разность; 14—16 — г. Юмьечорр, нормальная среднезернистая разность; 17—19 — г. Айкуайвентчорр: 17 — нормальная разность, 18 — на контакте с ксенолитом меланократовой жильной породы, 19 — грубозернистая разность.

*Грубозернистые трахитоидные хибиниты:* 20 — устье р. Часнаюк; 21 — г. Юмьечорр; 22 — выс. 1179 м; 23—24 — выс. 1037 м; 25 — г. Юмьечорр, на контакте с дайкой шонкинита; 26 — выс. 931 м; 27 — выс. 1073 м; 28—29 — г. Юмьечорр; жильные фации грубозернистых трахитоидных хибинитов: 30 — выс. 1037 м; 31 — выс. 931 м.

*Собственно трахитоидные хибиниты, неальбитизированные:* 32,33 — г. Северный Лявочорр; 34 — г. Путеличорр; 35—39 — г. Часночорр; 40, 41 — выс. 1179 м; 41 — на контакте с ромбен-порфирами; 42 — перевал Географов; 43 — г. Тахтарвумчорр, порфиroidная разность с зональными кристаллами полевого шпата; 44—45 — оз. Малый Вудьявр, скв. 557, соответственно 528 м и 934 м; 46 — г. Часночорр на контакте с ромбен-порфирами, ксеноморфный полевой шпат; 47 — левый приток р. Северный Лявойок, реликт трахитоидных хибинитов между лявочорритами и пироксеновыми рисчорритами.

*Альбитизированные разности:* 48 — Рестиныюн, на контакте с рисчорритами; 49—50 — г. Валехахк; 50 — мелкозернистая разность; 51 — перевал Северного Лявочорра; 52 — г. Путеличорр над оз. Пайкуньявр; 53 — перевал Чорргор; 54—56 — г. Часночорр восточнее пер. Чорргор, (1) — серый полевой шпат, (2) — зеленоватый полевой шпат; 57 — г. Кукисвумчорр в долине р. Вудьяврийок; катаклазированный полевой шпат на контакте с ийолит-уртитами; 58 — г. Петрелиуса; 59 — г. Тахтарвумчорр; 60 — г. Тахтарпор; 61—63 — 4-й восточный цирк Тахтарвумчорра; 64 — 3-й цирк Тахтарвумчорра; 65—66 — Тахтарвумчорр, штольни бывшего Молибденового рудника; 67 — перевал Географов; 68 — г. Путеличорр над оз. Пайкуньявр, жильная фация нефелинового сиенита.

*Лявочорриты, неальбитизированные:* 69 — северо-западный цирк Лявочорра; 70, 71 — левый приток р. Северный Лявойок; 72 — левый приток р. Вуоннемийок; 73—75 — левый приток р. Лявойок, 73 — пегматондная разность; 76 — г. Куэльпор; 77 — выс. 913 м; 78, 79 — северный цирк перевала Обманного; 80 81 — южный цирк перевала Обманного.

*Альбитизированные разности:* 82 — г. Валехахк; 83, 84 — г. Северный Суолуайв; 85—87 — северо-западный цирк Лявочорра, мелкозернистая разность, (1) — прозрачные участки кристаллов полевого шпата, (2) — непрозрачные; 88, 89 — среднее течение р. Лявойок; 90, 91 — правый приток р. Калийок, (1) — зеленоватые участки кристаллов, (2) — коричневатые; 92 — ущелье Рисчорра; 93 — перевал Партомчорра.

*Трахитоидные фойлиты:* 94 — перевал Южного Рисчорра; 95 — верхнее течение р. Каскасионюк; 96 — ущелье Рисчорра; 97, 98 — г. Ньюорпахк; 99 — водораздел р. Калийок и р. Майвальтайок; 100, 101 — верховья р. Майвальтайок; 102 — перевал Партомчорра; 103 — юго-западный цирк Ньюорпахка; 104 — 4-й левый приток р. Тулийок; 105 — долина р. Майвальтайок; 106 — левый приток р. Тулийок, жильная фация нефелинового сиенита; 107 — выс. 913 м; 108 — среднее течение правого притока р. Каскасионюк, эгирин-роговообманковая мелкозернистая разность трахитоидных фойлитов.

*Массивные пироксеновые фойлиты:* 109—113 г. Партомпорр, 112 — пегматондная разность

Таблица 3. Статистические данные о суммарном содержании натриевого компонента в пертитах из нефелиновых сиенитов Хибинского массива

Породы	Рентгенометрические данные по методу Орвилля, мол. %					Рентгенометрические данные по методу Кюльмера, мол. %				Различие в составе пертитов по методам Орвилля и Кюльмера		Данные химического анализа (по литературным данным), вес. %	
	пределы содержаний	число определений	средневзвешанное содержание	среднее квадратичное отклонение	Коэффициент вариации, %	пределы содержаний	средневзвешанное содержание	среднее квадратичное отклонение	коэффициент вариации, %	колебания	среднее	среднее содержание	число определений
Массивные хибиниты	39,0—56,0	18	48,5	5,5	11	45—65	55	7	12	1—16	7	53,7	3
Грубозернистые хибиниты	40,5—52,0	12	46,0	3,8	8	45—61	53,5	5,5	11	1,5—18	9	49,9	1
Трахитоидные хибиниты													
неальбитизированные	32,5—49,0	14	43,0	3,3	8	35—62	44,5	7,5	17	0,5—16	5,5	50,0	3
альбитизированные	18,5—47,0	21	38,0	8,3	22	25—56	43	8,5	20	0—16,5	6		
Лявочорриты													
неальбитизированные	14,5—49,0	10	30,5	9,6	31	15—54	42	12	29	0,5—13,5	6,5		
альбитизированные	25,5—44,0	11	39,5	4,7	12	25—70	53	13,5	26	9,5—28,5	16,5	52,7	8
Трахитоидные фойяиты	27,0—88,0	15	48,0*	9,8*	20*	50—68	60	6,5	11	2,5—30,0	16	57,1	10
Массивные пироксеновые фойяиты	30,5—35,5	5	33,5	2,0	6	27—40	33,5	5,5	16	2—5,5	4	52,3	4

\* без учета образцов с чрезвычайно высоким содержанием натриевого компонента (88 мол. %).

Съемка велась на неотфильтрованном медном излучении в камере диаметром 57,3 мм. Снимались только типовые образцы, в которых можно было ожидать различий в характере двойникования.

## Результаты изучения полевых шпатов

### *Щелочные полевые шпаты нефелиновых сиенитов*

В табл. 2 сопоставлены данные о суммарном химическом составе щелочных полевых шпатов из различных комплексов нефелиновых сиенитов Хибинского массива, полученные по методам Орвилля и Кюльмера, данные о составе фаз пертита и константы, характеризующие структурное состояние калишпатовой фазы. Результаты статистической обработки этих данных показаны на фиг. 6—10 и в табл. 3 и 4. Они позволяют сделать следующие обобщения.

Согласно литературным данным (Куплетский, 1931; Махлаев, 1946; Козырева, 1967; Галахов, 1968) содержание натриевого компонента в пертитовых полевых шпатах из нефелиновых сиенитов массива варьирует в широких пределах (40—66 вес. %  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), но средний состав полевых шпатов из сравниваемых пород близок (50—57 вес. %  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ). Эти расчеты основываются на 30 химических определениях. Рентгенометрические данные (около 100 измерений) не согласуются с ними. Они свидетельствуют о последовательном обогащении полевых шпатов калием при переходе от пород, развитых в краевой части массива, к породам, слагающим центральную его часть (от хибинитов к фойяитам), за исключением пертитов из альбитизированных разностей нефелиновых сиенитов (трахитоидных фойяитов и альбитизированных льявочорритов). Это следует из сопоставления результатов, полученных как по методу Кюльмера, так и по методу Орвилля. В конечном итоге, полевой шпат в массивных пироксеновых фойяитах по сравнению с полевым шпатом из массивных хибинитов в среднем обогащен калишпатовой составляющей примерно на 20 мол. %.

Причина различия определений по методам Кюльмера и Орвилля обсуждалась выше. Сопоставление цифр, полученных этими методами (фиг. 3), показывает, что в доверительном интервале  $\pm 10\%$  лежит немногим более 40% изученных образцов; точки для остальных образцов ложатся ниже кривой Кюльмера. Это свидетельствует о том, что в пертитах практически всех разностей нефелиновых сиенитов Хибинского массива присутствуют грубокристаллические выделения альбита, не гомогенизирующиеся при отжиге. По статистическим данным (табл. 3), в пертитах из нормальных нефелиновых сиенитов присутствует в среднем около 6—7 мол. % такого альбита; в альбитизированных разностях пород содержание его возрастает в среднем до 16 мол. %.

Наибольшая неоднородность в составе полевых шпатов (средние квадратичные отклонения и коэффициенты вариации см. в табл. 3), определенном по методу Орвилля, наблюдается в альбитизированных трахитоидных хибинитах, льявочорритах и трахитоидных фойяитах, то есть либо в альбитизированных разностях нефелиновых сиенитов, либо в нефелиновых сиенитах, залегающих между альбитизированными породами и рихчорритами, рассматривавшимися И. П. Тихоненковым как продукты калиевого метасоматоза в Хибинском массиве. Согласно данным, полученным методом Кюльмера, наибольшая неоднородность состава пертитов наблюдается тоже в альбитизированных трахитоидных хибинитах и льявочорритах.

Таким образом, химический состав пертитовых полевых шпатов отражает историю формирования нефелиновых сиенитов Хибинского массива. Обогащение щелочных полевых шпатов калием согласуется с пред-

Таблица 4. Статистические данные о содержании натриевого компонента в калишпатовой и калиевого компонента в альбитовой фазе пертитов нефелиновых сиенитов Хибинского массива (мол. %)

Породы	Na—компонент в калишпатовой фазе				K—компонент в альбитовой фазе				Число определений
	пределы содержания	среднеарифметическое содержание	среднее квадратичное отклонение	коэффициент вариации, %	пределы колебаний содержания	среднеарифметическое содержание	среднее квадратичное отклонение	коэффициент вариации, %	
Массивные хибиниты	0,0—12,0	5,0	2,9	59	(—2,5*)—2,5	0,5	1,6	318	19
Грубозернистые хибиниты	4,5—11,0	7,0	2,4	34	(—1,5)—3,0	0,5	1,5	308	12
Трахитоидные хибиниты									
неальбитизированные	0,0—11,0	7,0	3,3	48	(—2,5)—4,0	0,5	2,1	412	15
альбитизированные	1,0—11,5	5,0	2,9	59	(—2,0)—4,0	0,5	1,8	349	18
Лявочорриты									
неальбитизированные	3,0—14,5	7,0	3,5	50	(—2,5)—2,0	0,0	1,8	—	11
альбитизированные	0,0—10,5	4,5	3,5	77	(—2,5)—6,0	1,0	3,4	342	10
Трахитоидные фойяиты	(—2,0)—6,5	4,0	1,6	41	(—2,5)—2,5	0,5	1,4	280	14
Массивные пироксеновые фойяиты	6,5—8,0	7,5	0,8	11	(—2,0)—1,5	0,5	1,4	284	5

\* Для некоторых образцов по кривой Боуэна и Таттла получаются отрицательные значения.

полагаемой последовательностью образования пород и, по-видимому, свидетельствует либо об изменении соотношения щелочей в кристаллизующейся магме, либо о заметном падении температуры ее кристаллизации. Повышенное содержание натриевого компонента в полевых шпатах из трахитоидных фойяитов и альбитизированных разновидностей лявочорритов несомненно связано с явлениями натриевого метасоматоза. В полевом шпате этих пород присутствует максимальное количество грубокристаллических выделений альбита, замещающих калиевый полевой шпат. В альбитизированных нефелиновых сиенитах и породах, залегающих среди метасоматических образований, наблюдаются наибольшие колебания в составе пертитов, что, по-видимому, связано с повышенной, но неодинаковой степенью постмагматического изменения в различных участках пород. Характер этого изменения несколько различен: в одних разностях нефелиновых сиенитов (фойяитах) имело место замещение калиевого полевого шпата альбитом (пертиты «замещения», «шахматный» альбит), в других (лявочорриты, частично трахитоидные хибиниты) — интенсивная собирательная перекристаллизация продуктов фазового распада и местами вынос натриевой составляющей в полости (интерстиционный и прожилковый альбит).

Таким образом, мы полагаем, что в Хибинском массиве можно выделять две группы нефелиновых сиенитов: неизменные породы — массивные и грубозернистые хибиниты и массивные пироксеновые фойяиты и породы, в значительной степени претерпевшие постмагматическое преобразование — трахитоидные хибиниты, лявочорриты и трахитоидные фойяиты.

Л. Л. Солодовниковой (1937) установлено, что количество альбитовых вростков в микропертитах из нефелиновых сиенитов Хибинского массива меньше, чем это следует из пересчета химических анализов. Согласно ее подсчетам, в калишпатовой фазе пертитов должно содержаться 10—15% изоморфного альбитового компонента в хибинитах и 2—6% — в фойяитах. По Л. В. Козыревой (1967), сопоставлявшей данные химических анализов с суммарным составом пертитов, определенным по методу Кюльмера, в калишпатовой фазе пертитов находится 6—12% изоморфного альбитового компонента.

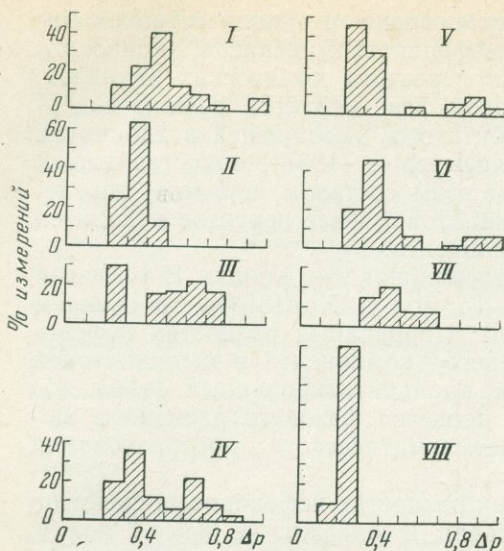
Полученные автором цифры подтверждают эти данные. В калиевой фазе пертитов содержится до 10—15 мол.%  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , в среднем 5—7 мол.%. Характерно, что в неальбитированных разностях нефелиновых сиенитов содержание натриевого компонента в калишпатовой фазе пертитов несколько выше, чем в альбитизированных (табл. 4); это свидетельствует о продолжении процесса фазового распада в щелочных полевых шпатах в ходе постмагматического преобразования пород.

Альбитовая фаза пертитов во всех разностях нефелиновых сиенитов является более чистой, чем калишпатовая, и содержит не более 6 мол.%  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , в среднем 0,5 мол.%. Поэтому содержания изоморфной примеси натрия в калишпатовой фазе пертитов будут несколько заниженными, а содержания примеси калия в альбитовой фазе завышенными, если использовать для оценки степени распада твердых растворов угловые расстояния между рефлексами (201) альбита и калиевого полевого шпата на рентгенограммах (Марфунин, 1962).

Результаты статистической обработки данных о степени рентгеновской триклинности калишпатовой фазы пертитов, представленные на фиг. 8, показывают, что она различна для неизменных нефелиновых сиенитов и нефелиновых сиенитов, подвергшихся постмагматическому преобразованию. Наименьшая степень рентгеновской триклинности калишпатовой фазы характерна для пертитов из грубозернистых трахитоидных хибинитов ( $\Delta_p$  0,00—0,42, в среднем 0,34) и массивных пироксеновых фойяитов ( $\Delta_p$  0,00—0,29, в среднем 0,24). Калишпатовая фаза пертитов в этих породах представлена почти исключительно моноклинной модификацией. В щелочных полевых шпатах из нефелиновых сиенитов, подвергнувшихся постмагматическому преобразованию, произошло существенное изменение структурного состояния калиевой фазы. Так, для полевых шпатов из неальбитизированных трахитоидных хибинитов только 30% измерений дают величину  $\Delta_p$  0,20—0,40; остальные 70% измерений указывают на более высокую степень рентгеновской триклинности 0,55—0,75. Введение поправки на занижение степени триклинности при отжиге позволяет характеризовать калишпатовую фазу этих образцов как промежуточный и максимальный микроклины. Аналогичные структурные модификации калиевого полевого шпата наблюдаются в микропертитах из альбитизированных трахитоидных хибинитов, лавочорритов и трахитоидных фойяитов.

Своеобразной особенностью пертитов из измененных нефелиновых сиенитов является также структурная неоднородность калишпатовой фазы; моноклинная структурная модификация с  $\Delta_p$  0,20—0,40 сосуществует с промежуточным или максимальным микроклином в разных участках одного и того же монокристалла, что указывает на интенсивное Si/Al-упорядочение, но не в объеме всего кристалла, а в отдельных его участках. Такой эффект, по-видимому, свидетельствует о крайне неравномерной гидротермальной обработке пород в процессе их изменения.

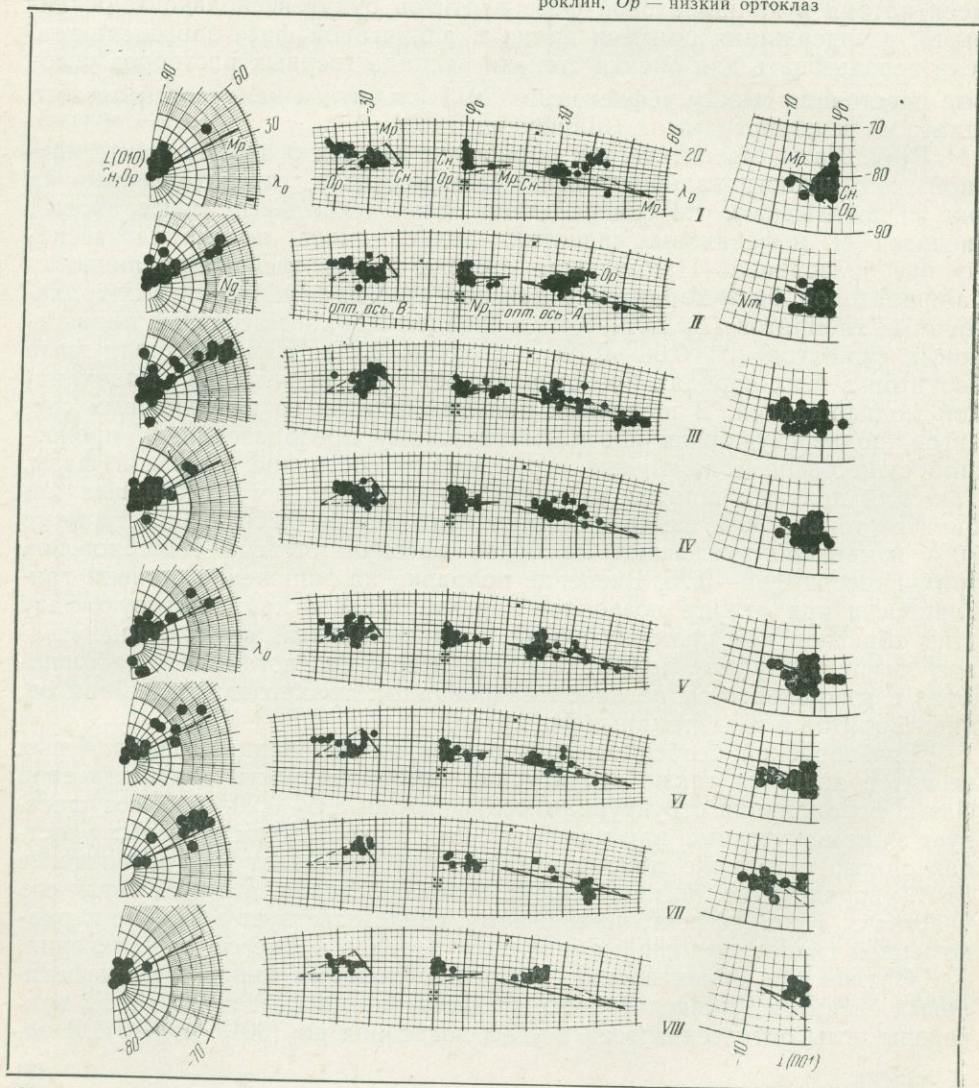
Оптическая ориентировка щелочных полевых шпатов из нефелиновых сиенитов Хибинского массива показана на фиг. 9. В табл. 2 приведены углы оптических осей и углы погасания на (001) и (010). В за-

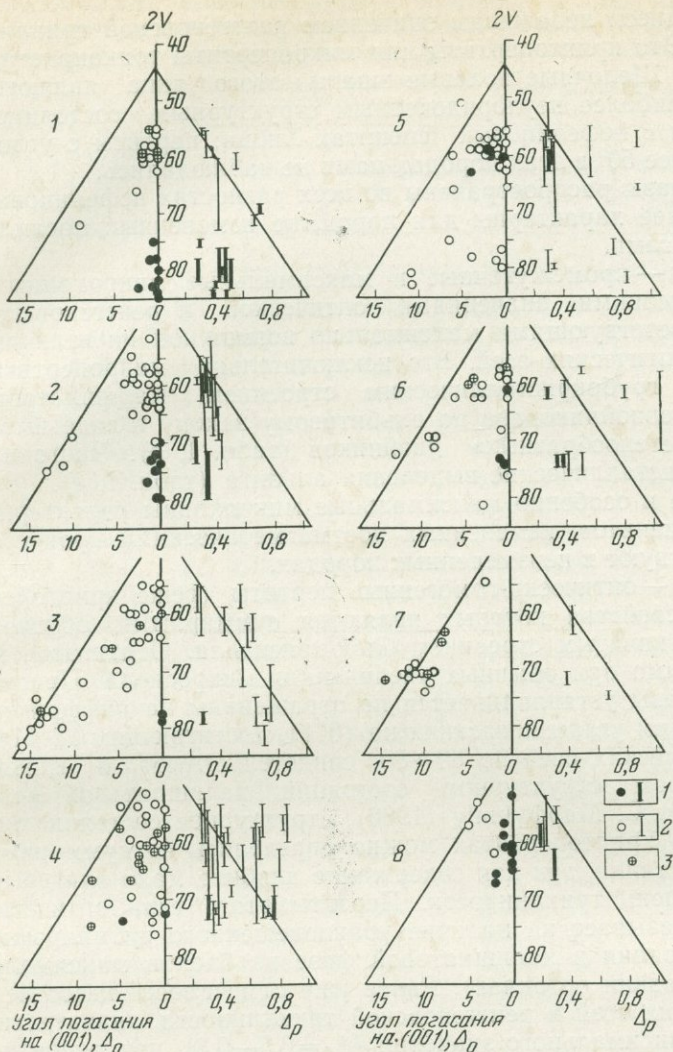


← Фиг. 8. Степень рентгеновской триклинности калишпатовой фазы пертитов в нефелиновых сиенитах Хибинского массива  
Условные обозначения те же, что на фиг. 6

Фиг. 9. Ориентировка оптической индикатрисы в калишпатовой фазе пертитов из нефелиновых сиенитов Хибинского массива

I — массивные хибиниты; II — грубозернистые трахитоидные хибиниты; III — собственно трахитоидные хибиниты, неальбитизированные; IV — они же альбитизированные; V — лавочорриты, неальбитизированные; VI — они же, альбитизированные; VII — трахитоидные фойиты, VIII — массивные пироксеновые фойиты. Положительное направление углов Бекке:  $\varphi$  — вправо от вертикального диаметра сетки Вульфа,  $\lambda$  — вверх от горизонтального диаметра. Координаты полюсов спайности:  $\perp (010)$   $\varphi = -90$ ,  $\lambda = 90$ ,  $\perp (001)$   $\varphi = 0$ ,  $\lambda = -90$ . Треугольниками обозначены границы возможных положений осей оптической индикатрисы калиевого полевого шпата, по А. С. Марфунину;  $Сн$  — санидин,  $Мр$  — микроклин,  $Ор$  — низкий ортоклаз





Фиг. 10. Сопоставление рентгеновской и оптической триклинности с углом оптических осей в щелочных полевых шпатах из нефелиновых сиенитов Хибинского массива. Последовательность пород та же, что на фиг. 9. Треугольниками ограничены возможные пределы колебаний величины триклинности для соответствующих углов оптических осей калиевого полевого шпата, по А. С. Марфунину

1 — свойства оптических гомогенных перитов и криптоперитов; 2 — свойства микроперитов; 3 — свойства крупоперитовых образований с полисинтетически сдвоенным «шахматным» альбитом

висимости от размера выделений калиевой и натриевой фазы эти константы либо выражают суммарные свойства полевошпатового блок-кристалла (в оптически-гомогенных пертитах), либо характеризуют свойства калишпатовой фазы пертита (в микропертитах). На фиг. 10 степень рентгеновской и оптической триклинности сопоставлена с величиной угла оптических осей.

Полученные данные показывают, что в нефелиновых сиенитах Хибинского массива присутствуют щелочные полевые шпаты трех структурно-оптических типов.

Первый тип — высокие ортоклазы с  $2V$   $55-65^\circ$ , оптически моноклинные или с небольшими отклонениями от моноклинной симмет-

рии, характеризующиеся небольшим значением рентгеновской триклинности (табл. I, б). Это криптопертиты или микропертиты тонкокристаллического строения. Щелочные полевые шпаты этого типа являются образованиями с наиболее неупорядоченным структурным состоянием калишпатовой фазы в нефелиновых сиенитах Хибин; пертиты с углом оптических осей менее  $50^\circ$  в этих породах нами не наблюдались.

Высокие ортоклазы распространены во всех разностях нефелиновых сиенитов, но наиболее характерны для пород, не измененных постмагматическими процессами.

Второй тип — промежуточные и максимальные микроклины с  $2V=65-83^\circ$  и с высокими значениями оптической и рентгеновской триклинности, соответствующими максимально возможной их величине для данного угла оптических осей. Это исключительно микропертиты, главным образом, с грубокристаллическим строением. Калишпатовая фаза, как правило, сдвойникова по альбитовому закону в виде вытянутых по [001] «веретенообразных» двойников (табл. I, в). Часто наблюдаются грубокристаллические выделения альбита (табл. I, г).

Промежуточные и особенно максимальные микроклины характерны для нефелиновых сиенитов, измененных постмагматическими процессами, и редко присутствуют в неизмененных породах.

Третий тип — оптически-гомогенные пертиты (реже криптопертиты), оптические свойства которых являются суммарными, обусловленными тонкопластинчатым строением блок-кристалла. Пертитовое их строение не различимо при обычных увеличениях микроскопа. Присутствие альбитовой фазы устанавливается по отражениям на диффрактограммах и по большим углам погасания на (010), достигающим  $12-14^\circ$ . Большие углы оптических осей до  $80-85^\circ$  свидетельствуют о максимально упорядоченном структурном состоянии калишпатовой фазы пертита. Согласно А. С. Марфунину (1962), структурное состояние калишпатовой фазы в криптопертитах можно определять по суммарным свойствам блок-кристалла, так как содержание альбита мало влияет на величину  $2V$  и степень триклинности. Пертиты этого типа оптически моноклинны, что указывает на наличие уравновешенного субмикроскопического двойникового в калишпатовой фазе из блоков максимального микроклина (низкий ортоклаз). Ранее уже отмечалось несоответствие угла оптических осей и рентгеновской триклинности, значительно отличающейся от максимального значения ( $\Delta_p=0,5-0,3$ ), что, вероятно, вызвано значительным изменением структурного состояния при отжиге в столь тонкодисперсных пертитовых образованиях.

Содержание альбитовой фазы в этих щелочных полевых шпатах достигает  $50-60$  мол.%; до  $8-10$  мол.% альбитового компонента входит в калишпатовую фазу пертита в виде изоморфной примеси. Для этих образований характерна также неоднородность состава в отдельных частях зерен, устанавливаемая макроскопически по изменению окраски полевого шпата; в светло-зеленоватых участках обособления альбитовой фазы более крупнокристаллические и содержится их в среднем на  $10$  мол.% больше, чем в участках с коричневой окраской.

До сих пор такой тип щелочных полевых шпатов в породах Хибинского массива, по-видимому, не был известен. Своеобразие этих образований в несоответствии между процессом Si/Al-упорядочения и характером фазового распада; в данных условиях, очевидно, отсутствовали факторы, приводящие к заметной собирательной перекристаллизации продуктов распада. Возможно, полевые шпаты такого типа наблюдаются только в нефелиновых сиенитах, не измененных постмагматическими процессами. Они развиты главным образом в грубозернистых трахитоидных хибинитах и массивных хибинитах вблизи контакта массива с вмещающими породами или их ксенолитами в нефелиновых сиенитах.

Таблица 5. Химический состав и структурное состояние щелочных полевых шпатов из пегматитов нефелиновых сиенитов Хибинского массива

№ п/п	Номер образца	Суммарный состав пертита по методу Орвилля		Рентгеновская триклинность			Время отжига в часах
		$d(20\bar{1})$ гом., Å	Ab, мол. %	$\Delta_p$ моноклинной фазы	$\Delta_p$ триклинной фазы	содержание моноклинной фазы, %	
Арфведсонит-полевошпатовые пегматиты							
1	1045 (1)	4,153	45,5	0,00—0,25	—	—	160
2	1045 (2)	4,161	41,0	0,00—0,42	0,79	70	160
3	1061	4,154	45,0	0,00—0,77	—	—	160
4	1062	4,149	47,5	0,00—0,67	—	—	160
5	1063	4,151	46,0	0,00—0,71	—	—	160
6	1064 (1)	4,165	39,5	0,00—0,18	—	—	160
7	1064 (2)	4,162	40,5	0,00—0,?	0,67	40	160
8	0853	4,187	28,0	0,00—0,38	0,63	50	206
9	0341	4,195	23,5	0,00—0,29	0,87	60	206
10	0985	4,153	45,0	0,00—0,83	—	—	160
11	0981	4,155	44,0	0,00—0,50	—	—	160
12	0983	4,157	43,5	0,00—0,58	—	—	160
13	0987	4,153	45,0	0,00—0,79	—	—	160
14	0325	4,149	47,0	0,00—0,38	—	—	206
15	0655	4,189	25,0	0,00—0,?	0,83	30	206
16	0733	4,176	33,0	0,00—0,27	0,82	30	206
17	0901	4,199	21,0	0,00—0,38	0,69	50	206
18	0925	4,183	29,0	0,00—0,?	0,71	35	160
19	0961	4,198	20,0	0,00—0,?	0,82	25	160
20	1131	4,181	32,5	0,00—0,26	0,86	80	160
21	1134 (1)	4,168	37,5	0,00—0,38	0,8	60	160
22	1134 (2)	4,162	40,0	0,00—0,81	—	—	160
23	1140	4,161	41,0	0,00—0,71	—	—	160
24	1740	4,146	48,5	0,00—0,38	—	—	70
25	1754	4,140	51,5	0,00—0,40	—	—	70
Эгирин-авгито-полевошпатовые пегматиты							
26	1551a	4,144	50,0	0,00—0,42	—	—	70
27	1541	4,162	41,0	0,00—0,46	—	—	70
28	0850	4,154	44,5	0,00—0,58	—	—	206
29	0815	4,164	40,5	0,00—0,27	0,65	70	206
30	0824	4,159	42,0	0,00—0,40	0,62	55	206
31	1782	4,171	37,0	0,00—0,29	0,67	70	70
32	0622	4,139	52,0	0,00—0,46	—	—	206
33	1158	4,178	33,0	0,00—0,34	0,71	65	160
34	1161	4,164	40,0	0,00—0,63	—	—	160
35	0624	4,166	38,5	0,00—0,58	—	—	206
36	1149	4,158	42,5	0,00—0,38	0,67	60	160
37	1151	4,158	43,0	0,00—0,33	—	—	160
38	0632	4,157	43,5	0,00—0,26	—	—	206
39	1154	4,171	37,0	0,00—0,45	—	—	160
Эгирин-полевошпатовые пегматиты							
40	1085	4,222	6,5	—	0,82	—	160
41	1551	4,155	44,0	0,00—0,?	0,65	20—30	70

Таблица 5 (продолжение)

№ п/п	Номер образца	Суммарный состав пертита по методу Орвилля		Рентгеновская триклинность			Время отжига в часах
		$d(20\bar{1})$ гом., Å	Ab, мол. %	$\Delta_r$ моноклинной фазы	$\Delta_r$ триклинной фазы	содержание моноклинной фазы, %	
42	1578	4,188	25,5	—	0,95	—	70
43	1305	4,208	14,5	—	0,92	—	160
44	0606	4,188	27,5	0,00—0,29	0,90	55	206
45	0598	4,188	26,0	0,00—0,29	0,77	30	206
46	0811	4,184	29,5	0,00—0,25	0,78	55	206
47	0409	4,161	40,5	—	0,54	—	206
48	0424	4,206	15,5	—	0,93	—	206
49	0830	4,203	17,0	0,00—0,?	0,93	10	206
50	0840	4,199	20,0	0,00—0,?	0,82	30	206
51	0841	4,206	16,0	0,00—0,?	0,88	10	206
52	0842	4,220	7,5	0,00—0,?	0,91	10	206
53	0375	4,191	25,5	0,00—0,28	0,86	55	206
54	0464	4,198	20,0	—	0,94	—	206
55	0497	4,162	40,5	0,00—0,25	0,89	40	206
56	0570	4,189	27,0	0,00—0,25	0,65	65	206
57	0426	4,202	17,5	0,00—0,25	0,94	15—20	206
58	1024	4,214	12,5	0,00—0,?	0,81	40	160
59	1031	4,198	20,0	—	0,88	—	160
60	1017	4,185	27,5	—	0,83	—	160
61	0385	4,206	15,5	—	0,97	—	206
62	1524 (1)	4,222	6,5	—	1,00	—	70
63	1524 (2)	4,214	11,0	—	1,00	—	70
64	1512	4,225	5,0	—	0,94	—	70
65	0900	4,203	19,0	0,00—0,38	0,78	40	206
66	0909	4,181	30,5	0,00—0,27	0,77	50	206
67	0944	4,205	17,5	0,00—0,?	0,78	40	160
68	0904	4,182	30,5	0,00—0,24	0,75	65	206
69	0906	4,185	29,5	0,00—0,?	0,75	40	206
70	0939	4,191	25,0	0,00—0,?	0,77	30	160
71	0957	4,193	22,5	—	0,90	—	160
72	1097	4,183	29,5	0,00—0,?	0,73	35	160
73	0927	4,214	11,0	—	0,94	—	160
74	0579	4,206	17,0	0,00—0,29	0,71	50	206
75	0573	4,187	26,5	0,00—0,?	0,86	30	206
76	1300	4,174	34,5	0,00—0,42	0,75	60	160
77	1142	4,181	31,5	0,00—0,37	0,79	45	160
78	0849	4,213	13,5	0,00—0,23	0,69	55	206
79	0560	4,188	27,5	0,00—0,27	0,87	65	206
80	0998	4,207	17,5	0,00—0,32	0,70	75	160
81	1400	4,179	33,5	0,00—0,28	0,71	75—85	70
82	1338	4,175	33,0	—	0,88	—	160
83	1344	4,213	15,0	0,00—0,33	—	—	60
84	1339	4,178	32,5	0,00—0,29	0,96	55	160
85	0446M	4,200	18,5	0,00—0,?	0,93	30	206
86	1671	4,173	34,0	—	0,75	—	70
87	1639	4,162	40,0	0,00—0,?	0,67	30	70
88	1741	4,178	31,5	0,00—0,?	0,77	20—25	70
89	1116	4,194	22,5	—	0,86	—	160

Таблица 5 (окончание)

№ п/п	Номер образца	Суммарный состав пертита по методу Орвилля		Рентгеновская триклинность			Время отжига в часах
		$d(20\bar{1})_{\text{А}}$ гом.,	Ab, мол. %	$\Delta\rho$ моноклинной фазы	$\Delta\rho$ триклинной фазы	содержание моноклинной фазы, %	
Существенно полевошпатовые пегматиты							
90	1303	4,159	41,5	0,00—0,2	0,59	30	160
91	0919Б	4,179	30,5	0,00—0,2	0,78	15	160
92	0921	4,183	28,5	0,00—0,2	0,78	20	160
93	0616	4,152	45,5	0,00—0,63	—	—	206
94	0639	4,177	34,5	0,00—0,29	—	—	206
95	0447	4,172	34,5	0,00—0,2	0,81	25	206
96	0551	4,219	8,0	—	0,95	—	206
97	0574	4,186	28,5	0,00—0,30	0,81	45	206
98	0755	4,179	30,0	0,00—0,2	0,82	25	206
99	0933	4,157	43,5	0,00—0,54	—	—	160
100	0915	4,167	37,5	0,00—0,2	0,75	20	160
101	0584	4,201	22,0	0,00—0,21	—	—	206
102	1346	4,199	22,5	0,00—0,25	—	—	70
103	1342	4,204	20,5	0,00—0,28	—	—	160
104	1165	4,151	45,5	0,00—0,2	0,60	40	160

*Арфведсонит-полевошпатовые пегматиты. В массивных хибинитах:* 1, 2 — г. Айкуайвентчорр, (1) — прозрачные участки кристаллов полевого шпата, (2) — непрозрачные. *В грубозернистых трахитоидных хибинитах:* 3—7 — г. Юмьечорр: 3—4 — среднезернистая разность 5 — крупнозернистая разность на контакте с дайкой шонкинита, 6, 7 — ксенолиты в шонкинитовой породе. (1) и (2), соответственно, прозрачные и непрозрачные участки зерен. *В трахитоидных хибинитах:* 8 — г. Часночорр; 9—11 — Западный перевал Петрелиуса, пегматиты постшонкинитового возраста; 12—16 — г. Петрелиуса: 12 — шпировидные выделения в породе, 13 — пегматоидные прожилки в породе, 14 — реликты полевого шпата в альбитизированном пегматите, 15, 16 — гигантское пегматитовое тело; 17, 18 — г. Тахтарвумчорр, штольни бывшего Молибденового рудника; 19 — г. Тахтарвумчорр, Верхняя «ловчорритовая» жила; 20—23 — перевал Чорргор: 20 — пегматит на контакте с дайкой шонкинита, 21, 22 — ксенолиты полевого шпата в шонкинитовой породе, (1) и (2) соответственно прозрачные и непрозрачные участки зерен. *В трахитоидных фойюитах:* 24 — цирконный отрог г. Кукисвумчорр; 25 — левый приток р. Тулийок, ксенолиты полевого шпата в мончикитовой дайке.

*Эгирин-авегито-полевошпатовые пегматиты. В массивных хибинитах:* 26 — г. Северный Лявочорр пятнистоокрашенный полевой шпат. *В трахитоидных хибинитах:* 27 — перевал Северного Лявочорра; 28 — г. Часночорр, жила, пересекаемая дайкой шонкинита; 29, 30 — северный цирк г. Петрелиуса; 31 — оз. Малый Вудьявр, скв. 557, 517 м; 32—39 — 2-й восточный отрог Часночорра, пегматит, секущий контакт хибинитов с рихчорритами: 32—34 — полевой шпат из участка пегматита в рихчорритах, 35 — из участка с мелкозернистым апатитом, 36—39 — из участка пегматита в хибинитах.

*Эгирин-полевошпатовые пегматиты. В массивных хибинитах:* 40 — г. Юмьечорр, пегматитовая жила с эвдиалитом, лопаритом и нептунитом; 41 — г. Северный Лявочорр, пятнистоокрашенный полевой шпат; 42 — там же, полевошпат-эгириновая жила. *В грубозернистых трахитоидных хибинитах:* 43 — правый приток р. Лутнеманийок, пегматит с эвдиалитом, энigmatитом и кристаллами натролита в пустотках. *В трахитоидных хибинитах:* 44 — г. Часночорр, полевошпато-эгириновая жила; 45 — г. Юдичвумчорр, пегматит с эвдиалитом и энigmatитом; 46 — северный цирк г. Петрелиуса, пегматит с эвдиалитом и энigmatитом; 47—52 — г. Юдичвумчорр: 47—50 — пегматиты с эвдиалитом и лампрофиллитом, 51, 52 — полевошпато-эгириновые жилы; 53—56 — г. Петрелиуса, пегматиты с эвдиалитом; 57 — г. Тахтарвумчорр, пегматит с эвдиалитом; 58, 59 — 3-й цирк Тахтарвумчорра, пегматит с ринкитом; 60—2-й восточный цирк Тахтарвумчорра, пегматит с эвдиалитом; 61—64 — Западный перевал г. Петрелиуса: 61 — пегматитовое тело внутри выхода малинит-порфира, постшонкинитового возраста, участки с эгирином, 62—63 — эгирин-полевошпатовый уступ с натролитом в пегматите арфведсонит-полевошпатового типа, постшонкинитового возраста, (1) — крупнозернистая разность, (2) — мелкозернистая разность, 64 — полевой шпат из цеолитового гнезда в ассоциации с натролитом, анальцимом, шизолитом, апофиллитом, флюоритом и анкилитом в арфведсонит-полевошпатовом пегматите постшонкинитового возраста; 65—69 — г. Тахтарвумчорр-штольни бывшего Молибденового рудника, эгирин-полевошпатовые участки пегматитовых жил; 70, 71 — г. Тахтарвумчорр, Верхняя «ловчорритовая» жила, эгирин-полевошпатовые участки;

Очевидно, что химический состав и структурное состояние щелочных полевых шпатов пегматитов определяются условиями их кристаллизации, последующей перекристаллизацией или замещением и превращениями при региональных постмагматических процессах, захватывающих пегматиты вместе с вмещающей породой. Рассмотреть влияние какого-либо из этих процессов в чистом виде в Хибинском массиве не представляется возможным, так как в неизмененных разностях нефелиновых сиенитов пегматиты встречаются редко; главным образом они распространены в гидротермально измененных породах.

Изученные полевые шпаты в основном представляют пегматиты трахитоидных хибинитов, однако приводимые для сравнения данные о полевых шпатах из пегматитов других пород показывают, что установленные закономерности можно распространить на все пегматитовые образования в нефелиновых сиенитах массива.

Суммарное содержание натриевого компонента в пертитах пегматитов разных типов показано в табл. 5, а статистически обработанные результаты — в табл. 6 и в виде гистограмм на фиг. 11. Полученные данные подтверждают вывод других исследователей о том, что полевой шпат пегматитов Хибинского массива в целом богаче калием, чем полевой шпат вмещающих пород (Воробьева, 1937). Оказалось, однако, что степень обогащенности полевого шпата калием зависит от типа пегматита: состав его в эгирин-авгито-полевошпатовых и арфведсонит-полевошпатовых пегматитах близок к составу полевого шпата вмещающих нефелиновых сиенитов, в то время как в эгирин-полевошпатовых пегматитах полевой шпат обычно существенно калиевый. Параллельно с обогащением пертитов калишпатовым компонентом увеличивается неоднородность

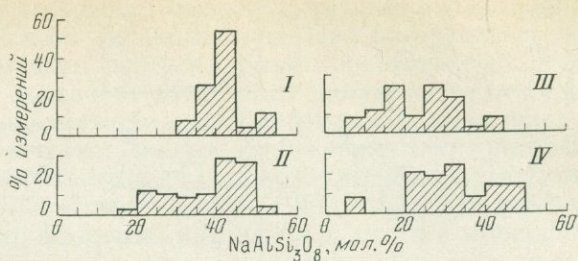
Окончание

72 — 3-й цирк г. Тахтарвумчорр, полевошпат-арфведсонит-эгириновая жила; 73 — 3-й цирк Тахтарвумчорра, пегматит с ринкитом; 74—75 — г. Петрелиуса, пегматит с эвдиалитом; 76 — Средний Поачвумчорр, арфведсонит-эгирин-полевошпатовая жила с эвдиалитом и энigmatитом постшонкинтового возраста; 77 — перевал Чорргор, полевошпат-эгириновые прожилки в породе; 78 — г. Часнорчорр, полевошпат-эгириновый прожилок в породе; 79 — г. Петрелиуса, полевошпат-эгириновая жила; 80 — «Ййолитовый отрог» г. Коашва, полевошпат-эгириновый прожилок в породе. В лавочорритах: 81 — левый приток р. Вуоннеийок, пегматит с эвдиалитом, энigmatитом, лампрофиллитом и ферсманитом; 82 — долина р. Лявойок, пегматит со сфеном; 83—84 — первый левый приток р. Лявойок, полевошпат-эгириновая жила; 85 — г. Куэльпор; 86 — перевал Умбозерский, эгирин-полевошпатовые участки пегматита арфведсонит-полевошпатового типа в альбитизированной породе; 87 — ущелье Рисчорра, пегматит с арфведсонитом и эвдиалитом. В трахитоидных фойюитах: 88 — Цирконовый отрог Кукисвумчорра, эгирин-полевошпатовые участки в пегматите арфведсонит-полевошпатового типа; 89 — левый приток р. Вуоннеийок, альбитизированный пегматит с эвдиалитом, рамзантом и лопаритом.

Существенно полевошпатовые пегматиты. В грубозернистых трахитоидных хибинитах: 90 — г. Юмьчорр, эвдиалит-полевошпатовое обособление; 91 — выс. 1037 м, пегматит с эвдиалитом и энigmatитом на контакте с нефелин-полевошпатовым порфиром; 92 — там же, мелкозернистая разность полевого шпата в ассоциации с эвдиалитом, лампрофиллитом и ринкитом. В трахитоидных хибинитах: 93 — г. Индичвумчорр, ксенолиты пегматоидного полевого шпата в шонкинтовой дайковой породе; 94 — левый приток р. Петрелиуса, ксенолиты пегматоидного полевого шпата в шонкинтовой дайковой породе; 95 — г. Тахтарвумчорр, пегматит с эвдиалитом и энigmatитом; 96, 97 — г. Петрелиуса; 98 — г. Тахтарвумчорр, эвдиалит-энigmatитовое обособление; 99 — г. Тахтарвумчорр, штольня бывшего Молибденового рудника, пегматит с эвдиалитом и энigmatитом; 100 — перевал Географов, эвдиалит-энigmatитовое обособление; 101 — Восточный перевал г. Петрелиуса. В лавочорритах: 102 — левый приток р. Лявойок, полевошпатовый прожилок в мелкозернистой породе; 103 — там же, пегматит с эвдиалитом и энigmatитом. В трахитоидных фойюитах: 104 — 4-й левый приток р. Тулийок, пегматит на контакте с меланократовой жильной породой.

Фиг. 11. Суммарное содержание альбитового компонента в пертитах из пегматитов в нефелиновых сиенитах Хибинского массива

I — эгирин-авгит-полевошпатовые пегматиты; II — арфведсонит-полевошпатовые пегматиты; III — эгирин-полевошпатовые пегматиты; IV — существенно полевошпатовые пегматиты



их состава в различных пегматитовых телах, относящихся к одному типу (см. коэффициенты вариации в табл. 6).

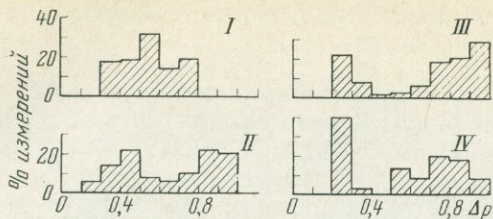
Обогащение полевого шпата эгирин-полевошпатовых пегматитов калием, по-видимому, нельзя объяснить увеличением концентрации этого элемента в растворах в позднюю стадию пегматитового процесса, так как совместно с полевым шпатом кристаллизовалась значительная масса щелочного пироксена с высоким содержанием натриевой составляющей и натриевые цирконо- и титано-силикаты (эвдиалит, ринкит, лампрофиллит, рамзаит, лопарит). Вероятно, уменьшение доли натриевого компонента в полевом шпате этих пегматитов вызвано существенным снижением температуры кристаллизации.

Степень рентгеновской триклинности полевых шпатов пегматитов разных типов (табл. 5, гистограммы на фиг. 12) также различна. Условно можно выделять высокие ортоклазы с  $\Delta_p=0,2-0,4$ , промежуточные ортоклазы и микроклины с  $\Delta_p=0,4-0,9$  и максимальные микроклины с  $\Delta_p=0,9-1,0$ . В эгирин-авгито-полевошпатовых и арфведсонит-полевошпатовых пегматитах высокие ортоклазы составляют 35—40%, в остальных случаях калишпатовая фаза пертитов оказалась промежуточным ортоклазом или микроклином, максимальные микроклины не наблюдались. В пегматитах эгирин-полевошпатового типа на долю высоких ортоклазов приходится всего 28% измерений, промежуточных ортоклазов и микроклинов — 45% измерений, а в 27% — калишпатовая фаза оказалась максимальным микроклином. Таким образом, щелочные полевые шпаты в эгирин-полевошпатовых пегматитах являются наиболее упорядоченными.

В пегматитах также наблюдаются структурно-неоднородные полевые шпаты с различной величиной рентгеновской триклинности в разных участках монокристалла. Однако в эгирин-авгито-полевошпатовых и арфведсонит-полевошпатовых пегматитах присутствуют либо однородные высокие ортоклазы, либо структурно-неоднородные полевые шпаты с постепенным или резким переходом от высокого ортоклаза к промежуточному ортоклазу и микроклину (для первых  $\Delta_p=0,00-0,63$ , для вторых —  $0,00-0,81$ ), но нет однородных микроклинов; в эгирин-полевошпатовых пегматитах, наоборот, присутствуют либо однородные микро-

Таблица 6. Статистические данные о содержании натриевого компонента в пертитах различных типов пегматитов нефелиновых сиенитов Хибинского массива,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  мол. %.

Типы пегматитов	Пределы содержания	Средневзвешенное содержание	Среднеквадратичное отклонение	Коэффициент вариации %	Число определений
Эгирин-авгито-полевошпатовый	33,0—52,0	42,0	5,4	13	14
Арфведсонит-полевошпатовый	20,0—51,5	38,0	10,5	28	25
Эгирин-полевошпатовый	5,0—44,0	23,5	9,5	41	50
Существенно полевошпатовый	8,0—45,5	30,5	10,6	35	15



Фиг. 12. Степень рентгеновской триклинности калишпатовой фазы пертитов в пегматитах разных типов. Условные обозначения те же, что на фиг. 11

клины, либо структурно-неоднородные полевые шпаты с резким переходом от высокого ортоклаза к промежуточному и максимальному микроклину, но совершенно нет гомогенных высоких ортоклазов.

Можно заключить, что щелочные полевые шпаты, образующиеся в заключительную стадию пегматитового процесса, наиболее обогащены калием и характеризуются наиболее упорядоченным структурным состоянием калишпатовой фазы. Вместе с тем сохранение в калишпатовой фазе участков с более неупорядоченным структурным состоянием свидетельствует о возникновении триклинной формы не путем непосредственной кристаллизации микроклина, а в результате глубоких превращений в твердом состоянии (упорядочение, собирательная перекристаллизация продуктов фазового распада, частичный вынос из полевошпатовых блок-кристаллов натриевого компонента). Измерение на гониометре хорошо образованных кристаллов из пустот в цеолитовых гнездах эгирин-полевошпатовых пегматитов показывает, что они имеют моноклинную морфологию, и подтверждает тем самым, что полевой шпат пегматитов кристаллизовался только в моноклинной форме.

#### *Двойникование в хибинских щелочных полевых шпатах*

Типичные рентгенограммы качания пертитовых полевых шпатов Хибинского массива, снятые по методу Смита и Маккензи, приведены в табл. II. Раздвоение рефлексов на них в направлении, перпендикулярном слоевым линиям, указывает на двойникование выделений калиевой и натриевой фаз пертита по альбитовому закону, вдоль слоевых линий — по периклиновому закону. В каждой группе пятен рефлексы калишпатовой фазы находятся ближе к центру рентгенограммы, чем отражения альбитовой фазы. Так как съемка велась на неотфильтрованном излучении, аналогичные группы пятен лежат на  $\beta$ -слоевых линиях.

Проведенные исследования показали, что в породах Хибинского массива преобладают микропертиты с альбитовым двойникованием в альбитовой и калишпатовой фазах пертита (табл. II, а). Если содержание натриевой составляющей невелико, то отражения альбитовой фазы на рентгенограммах отсутствуют (табл. II, б). Величина расщепления пятен подтверждает достаточно высокую степень рентгеновской триклинности в микропертитах.

Альбитовое двойникование в хибинских полевых шпатах можно наблюдать под микроскопом, так как индивиды двойников довольно крупные. Для пертитов с высоким содержанием альбита характерны «веретенообразные», вытянутые в направлении [001], двойники, в альбитовой фазе, как правило, полисинтетические (табл. I, в). Для пертитов с небольшим содержанием натриевого компонента характерны своеобразные двойники «шахматного» типа, рассмотренные нами ранее для существенно калиевых полевых шпатов (Боруцкий, Козырева, 1968; Боруцкий, Семенов, 1969). «Шахматный» тип двойников представляет, таким образом, частный случай альбитового двойникования в калишпатовой фазе.

Менее распространены в Хибинском массиве щелочные полевые шпаты с альбит-периклиновым типом двойникования. Они наблюдались нами только в оптически-гомогенных пертитах и криптопертитах. На рентгенограммах качания таких образцов (табл. II, в) наблюдается отчетливое крестообразное расщепление отражений альбитовой фазы параллельно и перпендикулярно слоевым линиям; отражения калишпатовой фазы не расщеплены, что свидетельствует о моноклинном неупорядоченном ее состоянии. Согласно Ф. Лавесу (Laves, 1952) такой тип двойникования указывает на то, что фазовый распад имел место в моноклинном щелочном полевошпате вследствие превращений в твердом состоянии.

Альбит-периклиновое двойникование исследовалось нами на примере полевого шпата из ксенолитов в дайковой породе. На г. Юмъчорр дайка шонкинит-порфира пересекает залегающее в грубозернистых трахитоидных хибинитах крупное пегматитовое тело арфведсонит-полевошпатового состава. Жильная порода содержит в виде ксенолитов обломки кристаллов полевого шпата, нефелина, арфведсонита и эвдиалита. Полевой шпат в пегматите (№ 1065) является микроклин-микрпертитом; содержащим 40,5 мол.%  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ . Аналогичный полевой шпат (№ 1064-2) наблюдается и в ксенолитах, но в некоторых участках его зерен присутствует оптически гомогенный пертит, местами совершенно прозрачный с иризацией в голубых тонах (№ 1064(1)). Согласно данным гомогенизации, он имеет такое же содержание альбитового компонента (39,5 мол.%  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), но пертитовое строение его не различимо под световым микроскопом. Электронномикроскопическое изучение этого образца, выполненное О. Е. Поповой с протравленного парама HF скола, выявило наличие двух фаз с различным рельефом в виде узких выклинивающихся пластинок длиной около 10 мк (табл. I, а). Структура оптически-гомогенного пертита, таким образом, аналогична строению микрпертитов, наблюдаемому под световым микроскопом.

Возможно, что сохранение тонкокристаллического пертитового строения, в данном случае, обусловлено «консервацией» полевого шпата в плотной дайковой породе, предохранившей его от воздействия гидротермальных растворов. Также не исключено, что образование оптически-гомогенного пертита является результатом природного отжига, вызванного внедрением щелочно-габброидной магмы.

Некоторые исследователи отмечали наличие в хибинских микроклинах микроклиновой решетки (Воробьева, 1937; Иванова, 1963). Согласно Ф. Лавесу (Laves, 1952), если микроклиновая решетка является частным случаем альбит-периклинового двойникования типа «М», с общей двойниковой осью  $b^*$ , ее присутствие свидетельствует об образовании микроклина вследствие упорядочения моноклинного калиевого полевого шпата в твердом состоянии.

По-видимому, в хибинских полевых шпатах микроклиновая решетка встречается крайне редко. Нами она наблюдалась только в одном пегматите эгирин-полевошпатового состава, залегающем в трахитоидных хибинитах на г. Петрелиуса (табл. I, д). Согласно данным, полученным методом гомогенизации, в этом полевошпате (обр. № 0570) содержится 27 мол.% альбита, а калишпатовая фаза является структурно-неоднородной (65% высокого ортоклаза с  $\Delta\rho = 0,00-0,25$  и 35% промежуточного микролина с  $\Delta\rho = 0,65$ ). На рентгенограмме качания присутствуют нерасщепленные размытые рефлексы калиевого полевого шпата, свидетельствующие о преобладании в образце моноклинного структурного состояния, и слабые отражения натриевой фазы в альбитовом двойниковом положении. Структурное состояние калиевой фазы пертита указывает на то, что фазовый распад имел место в моноклинном щелочном полевошпате. Однако либо двойникование продуктов распада по ка-

кой-то причине происходило не по альбит-периклиновому, а по альбитовому закону, либо альбит-периклиновые двойники подвергались последующей перекристаллизации.

Двойникование продуктов распада по периклиновому закону в пертитовых полевых шпатах Хибинского массива не наблюдалось.

Кроме двойников распада в пертитах Хибинского массива обычны двойники роста по карлсбадскому и бавенскому законам. Статистические данные о их распространении показывают, что карлсбадские двойники наиболее распространены в трахитоидных нефелиновых сиенитах; бавенские двойники, напротив, встречаются чаще в породах с массивной текстурой. Альбитовые двойники роста, наличие которых свидетельствовало бы о кристаллизации полевого шпата в триклинной форме, в Хибинском массиве не наблюдались.

## Выводы

1. Высокое содержание альбитовой составляющей в щелочных полевых шпатах Хибинского массива затрудняет их исследование по стандартной методике и требует применения специальных приемов; предлагается определять суммарный химический состав пертитов и степень рентгеновской триклинности калишпатовой фазы после гомогенизации образцов путем сухого отжига.

2. В процессе образования пород и пегматитов Хибинского массива происходит последовательное обогащение полевых шпатов калием; в нефелиновых сиенитах содержание калишпатовой составляющей увеличивается от массивных и грубозернистых трахитоидных хибинитов к массивным пироксеновым фойяитам, в пегматитах — от эгирин-авгито-полевошпатовых и арфведсонит-полевошпатовых пегматитов к эгирин-полевошпатовым пегматитам.

3. В соответствии с характером изменения нефелиновых сиенитов постмагматическими процессами можно выделить две группы пород: неизменные разности — массивные и грубозернистые трахитоидные хибиниты и массивные пироксеновые фойяиты и разности, измененные в большей или меньшей степени, — собственно трахитоидные хибиниты, лавчорриты и трахитоидные фойяиты. В неизменных породах развиты преимущественно высокие ортоклаз-криптопертиты, в измененных породах — микроклин-микропертиты с грубозернистыми выделениями альбита. Специфические оптически-гомогенные пертиты с упорядоченной калишпатовой фазой наблюдаются в неизменных нефелиновых сиенитах на контакте с вмещающими породами или их ксенолитами; своеобразие этих полевых шпатов связывается с ассимиляцией осадочно-метаморфизованных пород щелочной магмой.

4. Структурное состояние калишпатовой фазы в полевых шпатах пегматитов нефелиновых сиенитов Хибинского массива меняется в зависимости от парагенезиса с темноцветными и другими минералами; наиболее упорядоченными являются полевые шпаты в ассоциации с эгирином и цеолитами, менее упорядоченными — в ассоциации с эгирин-авгитом или арфведсонитом.

5. Характер двойников распада и роста свидетельствует об отсутствии в породах Хибинского массива микроклинов, кристаллизовавшихся непосредственно в триклинной форме; упорядоченное структурное состояние полевых шпатов является результатом превращений в твердом состоянии.

6. Неоднородность химического состава, структур распада, характера двойникования продуктов распада в блок-кристаллах и структурного их состояния в пределах отдельных монокристаллов щелочных полевых

шпатов Хибинского массива является следствием превращений в твердом состоянии; исследование этой неоднородности дает возможность выявить первоначальное состояние минерала и воссоздать историю его последующих преобразований.

Автор глубоко благодарен сотрудникам рентгеновской лаборатории ИМГРЭ Ю. А. Пятенко и В. Б. Александрову за возможность работы на рентгеновском дифрактометре, заведующему термической лабораторией ИГЕМ АН СССР Г. О. Пилюяну за предоставление оборудования для высокотемпературного отжига и сотруднику рентгеновской лаборатории ИГЕМ АН СССР Н. И. Органовой за помощь в съемке рентгенограмм по методу монокристалла.

## ЛИТЕРАТУРА

- Боруцкий Б. Е. К типоморфизму щелочных полевых шпатов Хибинского массива. В сб.: Типоморфизм минералов. Изд-во «Наука», 1969.
- Боруцкий Б. Е., Козырева Л. В. Некоторые минералогические особенности полевых шпатов из ийолит-уртитов Хибинского массива. — Материалы по минерал. Кольск. п-ова, 1968, вып. 6.
- Боруцкий Б. Е., Семенов Е. И. Полевые шпаты щелочного массива Илимаусак. — Труды Мин. муз. АН СССР, 1969, вып. 19.
- Воробьева О. А. Группа полевых шпатов. Микроклин. Анортотлаз. Альбит. В сб.: Минералы Хибинских и Ловозерских тундр. Изд-во АН СССР, 1937.
- Галахов А. В. Состав породообразующих калинатовых полевых шпатов в связи с химизмом и последовательностью формирования щелочных пород Хибинского массива. — Материалы по минерал. Кольск. п-ова, 1968, вып. 6.
- Гиллер Я. Л. Таблицы межплоскостных расстояний. Изд-во «Недра», 1966.
- Елисеев Н. А., Ожинский И. С., Володин Е. Н. Геологическая карта Хибинских тундр. — Труды Ленингр. геол. упр., 1939, вып. 19.
- Зак С. И., Каменев Е. А. Новые данные о геологии Хибинского щелочного массива. — Сов. геология, 1964, № 7.
- Иванова Т. Н. Апатитовые месторождения Хибинских тундр. Госгеолтехиздат, 1963.
- Козырева Л. В. Нефелин-полевошпатовые парагенезисы в породах Хибинского щелочного массива. — Материалы по минерал. Кольск. п-ова, 1967, вып. 5.
- Куплетский Б. М. Материалы к изучению хибинских полевых шпатов. — Зап. Минерал. об-ва, 1931, ч. 60, вып. 1.
- Куплетский Б. М. Петрографический очерк Хибинских тундр. В сб. «Минералы Хибинских и Ловозерских тундр». Изд-во АН СССР, 1937.
- Марфунин А. С. Полевые шпаты — фазовые взаимоотношения, оптические свойства, геологическое распределение. — Труды ИГЕМ АН СССР, 1962, вып. 78.
- Махлаев В. Г. К вопросу о химическом составе калинатовых полевых шпатов в щелочных горных породах Хибинских тундр. — Докл. АН СССР, 1946, т. 53, № 5.
- Солодовникова Л. Л. Полевые шпаты Хибинских тундр. — Труды Ленингр. общ. естествоисп., 1937, т. 66, вып. 1.
- Тихоненков И. П. Нефелиновые сиениты и пегматиты Хибинского массива и роль постмагматических явлений в их формировании. Изд-во АН СССР, 1963.
- Bowen N. L., Tuttle O. F. The system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{H}_2\text{O}$ . — J. Geol., 1950, v. 58, N 5.
- Goldsmith J. R., Laves F. Potassium feldspars structurally intermediate between microcline and sanidine. — Geochim. et cosmochim. acta, 1954, v. 6.
- Goldsmith J. R., Laves F. The microcline—sanidine stability relations. — Geochim. et cosmochim. acta, 1954, v. 5.
- Kaellmer F. J. X-ray intensity measurements on perthitic materials. II. Data from natural alkali feldspars. — J. Geol., 1960, v. 68, N 3.
- Laves F. Phase relations of the alkali feldspars. II. The stable and pseudo-stable phase relation in the alkali feldspars system. — J. Geol., 1952, v. 60, N 6.
- Orville P. M. Feldspar investigations. — Carnegie Inst. Washington, Year-Book, 1958, v. 57.
- Orville P. M. Unit-cell parameters of the microcline—low albite and the sanidine—high albite solid solution series. — Amer. Mineralogist, 1967, v. 52, N 1—2.
- Parsons I. Homogeneity in alkali feldspars. — Mineral. Mag., 1968, v. 36, N 282.
- Smith J. V., MacKenzie W. S. The alkali feldspars. 2. A simple X-ray technique for study of alkali feldspars. — Amer. Mineralogist, 1955, v. 40, N 7—8.
- Tuttle O. F., Bowen N. L. Origin of granite in the light of experimental studies in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{H}_2\text{O}$ . — Mem. Geol. Soc. America, 1958, v. 74.

# ОБ ОСОБЕННОСТЯХ СОСТАВА И СТЕПЕНИ ОДНОРОДНОСТИ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ЛОМОНОСОВИТА ИЗ ХИБИНСКОГО МАССИВА

М. Н. Соколова, Н. И. Забавникова, Е. С. Рудницкая, Н. И. Органиова

Группа ломоносовита включает своеобразные титаносиликаты Na, в состав которых входят фосфор (ломоносовит) или  $H_2O$  (мурманит), или фосфор и  $H_2O$  одновременно (беталомоносовит). Это очень редкие минералы, известные только в двух массивах Кольского полуострова — Ловозерском и Хибинском. Однако они широко распространены в Ловозерских тундрах, где и были обнаружены впервые (Гуткова, 1930; Герасимовский, 1950; Семенов и др., 1964; Герасимовский, Казакова, 1962). До сих пор оставался невыясненным ряд вопросов, связанных с их составом и соотношениями внутри группы. Нет единых формул, подтвержденных как химическими, так и рентгеновскими исследованиями. Наличие различных количеств фосфора в ловозерском мурманите явилось основанием для утверждения, согласно которому ломоносовит и мурманит являются крайними членами ряда с промежуточными разностями переменного состава (Борнеман-Старынкевич, 1946; Еськова, 1959; Власов, Кузьменко, Еськова, 1959; Семенов, 1964).

При изучении минералов группы ломоносовита из Хибин основное внимание было уделено уточнению состава и выяснению характера вхождения в них фосфора, особенно в связи с находкой беталомоносовита. Вопрос о существовании промежуточных членов группы, как оказалось, тесно связан с проблемой однородности мурманита. Данные новых химических анализов минералов группы ломоносовита приведены в табл. 1.

## Генетические особенности минералов группы ломоносовита

Рассматриваемые минералы распространены в Хибинском массиве, главным образом в районе апатитовых месторождений, где они присутствуют в породах различных комплексов: ломоносовит и мурманит — в рудной апатитоносной толще и подстилающих ее ийолит-уртитях, беталомоносовит — в ризорритах кровли.

Ломоносовит и мурманит встречаются на различных горизонтах апатитовых месторождений Кукисвумчорр, Юкспор и Расвумчорр в пегматитах в обогащенных апатитом породах и ийолит-уртитях — трахитоидных ийолитах, массивных уртитях, мельтейгитах (Дорфман, 1962; Соколова и др., в печати). Ломоносовит является первичным минералом пегматитов, а мурманит — вторичным по ломоносовиту (в участках гидротермального и гипергенного изменения).

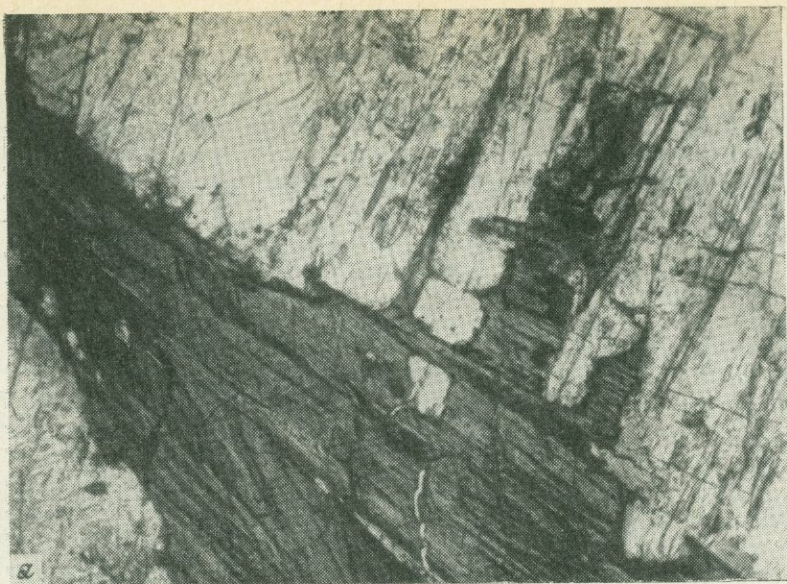
Характерно, что ломоносовит в различных пегматитах макроскопически одинаков. Он образует темно-коричневые пластинчатые выделения, обычно среди агрегатов микроклина, эгирина-авгита, нефелина и лампрофиллита. В противоположность этому, мурманит различен по цвету и характеру выделений. Чаще всего встречается желтовато-коричневый слюдоподобный мурманит, реже — светло-фиолетовый пластинчатый. Необычного вида розовато-белые мелкочешуйчатые выделения мурманита с перламутровым блеском слагают тонкий (до 1 см) прожилок в

Т а б л и ц а 1. Химический состав и физические свойства минералов группы ломоносовита

Компо- ненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	14,03	8,26	3,40	3,12	0,28	—	14,86	14,55	14,34
SiO <sub>2</sub>	23,58	24,45	29,43	22,68	30,31	31,24	25,22	26,07	25,71
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,14	—	1,48	0,8	0,20	—	0,12	0,30	—
TiO <sub>2</sub>	25,13	—	36,22	36,74	33,52	30,40	27,64	28,77	28,42
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,95	4,2	1,00	3,57	5,92	6,56	1,17	1,18	1,60
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	0,04	—	—	—	0,56	0,012	0,02	—
ZrO <sub>2</sub>	0,49	—	0,13	0,20	2,28	1,62	0,54	0,71	0,78
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,48	0,84	1,97	3,05	1,38	2,96	3,87	2,75	4,00
FeO	1,22	—	—	—	—	—	0,16	—	—
MgO	0,42	1,10	0,29	0,80	0,16	0,64	0,37	0,36	0,37
Li <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	0,018	—	—
MnO	1,31	—	0,51	2,26	2,27	2,38	0,78	0,35	0,39
CaO	2,00	5,04	4,38	7,72	1,38	3,16	3,04	2,68	2,00
BaO	0,59	—	—	0,8	—	—	—	—	—
Na <sub>2</sub> O	26,60	16,35	12,91	8,66	11,23	8,64	16,19	17,63	17,88
K <sub>2</sub> O	0,02	0,38	1,32	1,36	0,80	0,62	0,35	0,40	0,12
Rb <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	0,13**	—	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	He обн.	—	3,99	4,28	4,74	5,37	4,95	3,80	—
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,38	3,40	2,41	3,09	4,87	6,13	He обн.	0,70	—
П.п.п.	—	4,03	—	—	—	—	—	—	4,53
F	0,59	—	0,64	0,89	0,74	—	0,64	0,43	—
—O=F <sub>2</sub>	99,93 0,25		100,08 0,27	100,02 0,37	100,04 0,31	100,28	99,94 0,27	100,73 0,19	99,34
Сумма Удель- ный вес	99,68 3,12	2,94	99,81 2,97	99,65 2,84	99,73 2,85	2,78	99,67	100,54 2,905	
Содержание ре- ликтового ломоно- совита (мол.%) *		59	24	22	2	—		—	
2V°	46—52		75—80	62—70		50—75		27—36	
Цвет	Темно- корич- невый	Се- ребри- сто- жел- тый	Розова- то-бе- лый	Светло- корич- невый	Светло- фиолето- вый		Светло-желтый		
Харак- тер вы- делений	Пла- стинча- тый	Мелкочешуй- чатый		Чешуй- чатый	Пластинчатый				
Аналитик	Н. И. Забавникова				Т. А. Бурова		Н. И. Забавникова		

1 — ломоносвит, Расвумчорр, Хибинь; 2 — 5 — мурманит с реликтами ломоносвита: 2 — Карнасурт, Ловозеро, 3 — Расвумчорр, Хибинь, 4 — Кукисвумчорр, там же, 5 — Кедыкверпахк, Ловозеро; 6 — мурманит, Сентгисчорр, там же (Борнеман, 1946); 7—9 — беталомоносвит, Расвумчорр, Хибинь; 7, — состав до обработки водой, 9 — состав после обработки водой образца ап. 8.

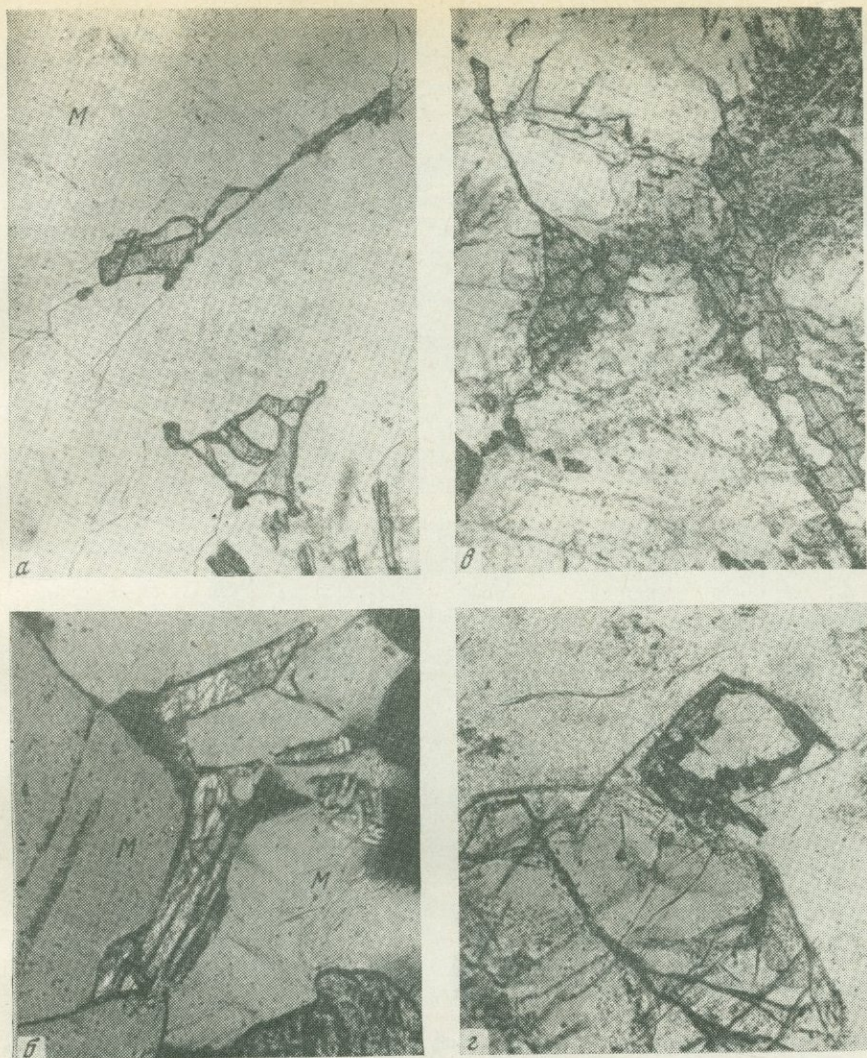
\* Рассчитано по содержанию P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. \*\* Определено еще 0,0007% Cs<sub>2</sub>O и 0,0007% SrO.



Фиг. 1. Формы выделения ломоносовита и мурманита из месторождения Кукисвумчорр, увел. 30; без анализатора

*a* — ломоносавит (темный) в калиевом полевом шпате (светлый); *б* — мурманит (серый, неоднородный) в натролизитированном нефелине (светлый); в мурманите — мелкие черные включения керита и игольчатые кристаллы эгирина

массивном уртите месторождения Расвумчорр. В маломощной апофизе полевошпат-гакманит-натролитовой жилы месторождения Кукисвумчорр был найден пластинчатый темно-бурый ломоносавит (фиг. 1, *a*), в различной степени замещенный светлым желтовато-коричневым слюдоподобным мурманитом (фиг. 1, *б*). Изменение ломоносавита начинается с краев зерен и вдоль трещинок. На начальной стадии замещения образуется тончайшая сетка мурманита, ясно выделяющаяся в темном ломоносавите (табл., *a*). При более глубоком изменении ломоносавит замещается мурманитом, в котором остаются лишь реликты



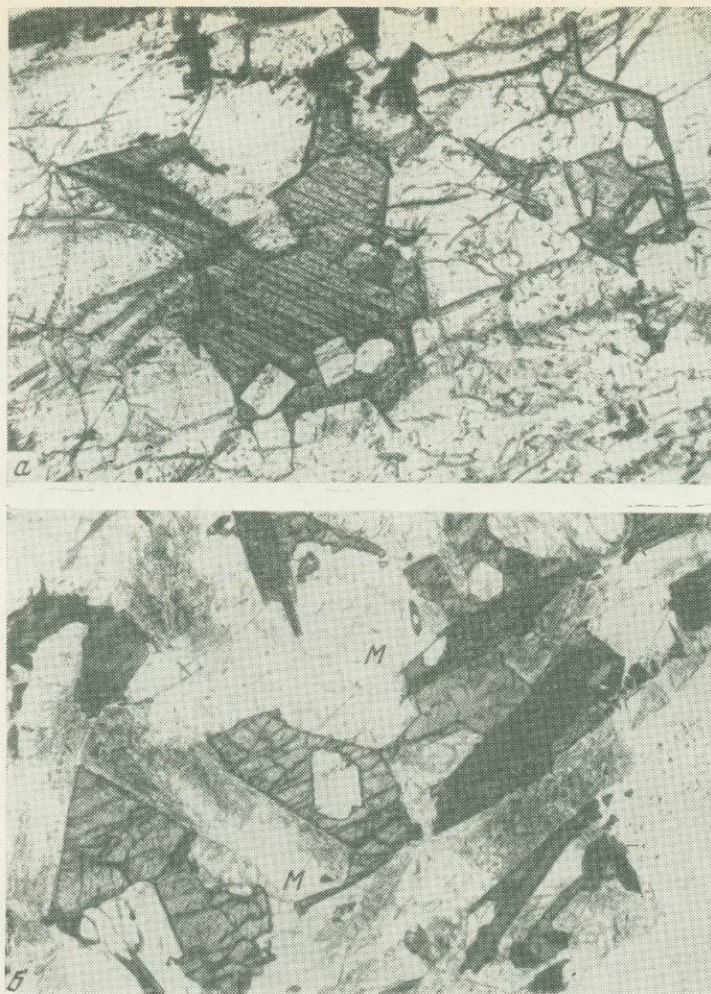
Фиг. 2. Выделения беталомоносита (темно-серый, трещиноватый) в пегматите

*а, б* — по трещинам в микроклине; *в, г* — на границе кристаллов нефелина (нижняя часть) и микроклина; *а, в, г* — увел. 46, без анализатора; *б* — увел. 150, николи скрещены

исходного минерала (табл., *б*). Встречаются и внешне однородные образцы мурманита без видимых реликтов ломоносовита.

Беталомоносвит обнаружен только на месторождении Расвумчорр в маломощных (до 25 см) микроклин-арфведсонитовых пегматитовых жилах среди рисчорритов (пойкилитовых нефелиновых сиенитов) и в самих рисчорритах, вблизи от их контакта с апатито-нефелиновыми породами (Соколова, 1960; Соколова и др., 1971). Беталомоносвит развит среди выделений микроклина, арфведсонита, лампрофиллита вместе с дельхайелитом, щербаковитом, вадеитом, ловозеритом.

Как в пегматитах, так и во вмещающих породах, беталомоносвит чаще всего находится в микроклине и наблюдается в нем вдоль тончайших трещинок (фиг. 2, *а, б*), вдоль границ его зерен (фиг. 2, *б*) или по границе с пойкилитовыми включениями нефелина (фиг. 2, *в — г* и фиг. 3).



Фиг. 3. Беталомоносвит (темно-серый, трещиноватый) в агрегате микроклина, нефелина и арфведсонита; из рисчоррита месторождения Расвумчорр; увел: а — 46; б — 20; без анализатора

Этот редкий титаносиликат образует пластинчатые выделения и несовершенные кристаллы бледно-желтого цвета размером от долей миллиметра до 3 см. В шлифах наблюдаются причудливые, иногда футляровидные скелетной формы зерна беталомоносвита; это же свойственно и другим ассоциирующимся с беталомоносвитом минералам — ваденту, щербаковиту, ловозериту. Среди рыхлых агрегатов гизингерита, пользующихся в отдельных участках жил значительным развитием, встречаются хорошо образованные кристаллы беталомоносвита размером от долей миллиметра до 5 мм, иногда до  $15 \times 12 \times 3$  мм (табл., д).

Рассматриваемые титаносиликаты возникали в различные периоды минералообразования: ломоносвит — в пегматитовой, беталомоносвит — в метасоматический, мурманит — в гидротермальный этап, а частично — при гипергенных изменениях пород. Выделения ломоносвита и беталомоносвита пространственно разобщены, образовались, очевидно, в несколько различных условиях. Между мурманитом и ломоносвитом установлена тесная генетическая связь.

## Состав и степень однородности мурманита и фосфорсодержащих промежуточных членов группы ломоносита

Как известно, из ломоносита фосфат натрия легко вымывается водой, в результате чего образуется мурманит (Борнеман-Старынкевич, 1946). С кристаллохимических позиций (Халилов, Макаров, 1966) эти особенности были объяснены пространственной обособленностью натрий-фосфатных сеток в структуре ломоносита, а также структурной близостью ломоносита и мурманита.

Для решения вопроса о вхождении фосфора в мурманит представляют интерес данные о выщелачивании фосфора из ломоносита водой. Для получения мурманита из ломоносита использован ловозерский ломоносит (фракция — 0,25 + 0,1 мм) из пегматита долины р. Чинглысуай: он обрабатывался водой при комнатной температуре в течение года с еженедельной сменой воды. В результате опыта, условия которого указаны ранее (Забавникова, 1967), на поверхности зерен ломоносита и по трещинкам в нем образовалось хрупкое чешуйчатое вещество серебристо-желтого цвета, содержащее около 7%  $P_2O_5$ . На его порошкограмме имеются линии ломоносита и мурманита (табл. 2). По данным анализа, этот продукт выщелачивания содержит 51 мол. % мурманита и 49 мол. % ломоносита (реликтового). Пересчет анализа на составляющие минералы и вывод химической формулы мурманита приведены в табл. 3. Кривая нагревания и кривая потери веса полученного продукта занимают промежуточное положение между соответствующими кривыми ломоносита и мурманита (фиг. 4, а). Эндотермические эффекты при 750 и 880°, отвечающие точкам плавления мурманита и ломоносита, подтверждают двухфазовый характер продукта выщелачивания ломоносита.

С использованием различных методов были изучены природные образцы ломоносита, мурманита и так называемых «промежуточных разновидностей».

ИК-спектры поглощения (фиг. 5) позволили различить каждый из этих минералов в отдельности и в их смесях: в ИК-спектре ломоносита имеется ряд максимумов (1070, 1045, 990, 870 и 760  $см^{-1}$ ), которые отсутствуют в ИК-спектре мурманита с минимальным содержанием фосфора. Эти максимумы, осложняющие основную полосу поглощения, характерную для титаносиликата (935  $см^{-1}$ ), определяются колебаниями фосфатного аниона, входящего в состав ломоносита. Некоторые из них имеются в спектрах поглощения мурманитов, содержащих фосфор, и в спектре продукта выщелачивания ломоносита (2 на фиг. 5). Двухфазовый характер природных фосфорсодержащих мурманитов (наличие в них реликтов первичного ломоносита) подтверждается их повышенным удельным весом (табл. 1 и 4).

Как следует из анализа ИК-спектров поглощения искусственных смесей ломоносита и мурманита (фиг. 6), присутствие в мурманите ломоносита может быть установлено по характерному для последнего максимуму 1070  $см^{-1}$ , который проявляется достаточно отчетливо при содержании в смеси 20% ломоносита (фиг. 6, 2). При увеличении содержания ломоносита интенсивность максимума 1070  $см^{-1}$  возрастает и проявляются другие, свойственные ломоноситу максимумы — 990, 870, 760  $см^{-1}$  (при содержании ломоносита 50% и выше). ИК-спектры природных мурманитов с различным содержанием реликтового ломоносита хорошо согласуются со спектрами искусственных смесей соответствующего состава (см. фиг. 6).

Для правильной рентгеновской диагностики реликтов ломоносита в мурманите были сняты порошкограммы искусственных смесей ломоносита и мурманита. Как известно (Семенов и др., 1961), мурманит дает

Т а б л и ц а 2. Межплоскостные расстояния минералов группы ломоносовита

1*		2		3		4		8		9			
Ломоносовит		Продукт выщелачивания ломоносовита **		Мурманит*** с реликтами ломоносовита						Беталомоносовит (14,55% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )			
(14,03% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		(6,92% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		(8,26 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		(3,40% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		(0,28% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		в естественном состоянии		после нагревания до 700°	
I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å
7	14,08(001)	6	14,23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	4	13,21	—	—	7	13,38	—	—
—	—	9	11,73	7	11,66	9	11,81	10	11,44(001)	—	—	—	—
—	—	1	8,30	—	—	1	8,81	—	—	—	—	—	—
1	6,99	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	6,99
—	—	6	5,83	4	5,92	4	5,75	7	5,72(002)	—	—	—	—
6	5,44	3	5,46	—	—	—	—	—	—	—	—	2	5,55
1	4,68(003)	1	4,60	1	4,77	—	—	—	—	1	4,58	4	4,68
4	4,26	8	4,25	8	4,38	1	4,21	4	4,21	—	—	—	—
4	4,12	2	4,13	—	—	—	—	—	—	2	4,11	—	—
1	3,91	4	3,79	2	3,89	3	3,81	7	3,82(003)	4	3,86	2	3,91
1	3,64	—	—	—	—	—	—	—	—	2	3,73	—	—
7	3,55	4	3,50	2	3,47	1	3,48	1	3,46	10	3,50	8	3,56
1	3,42	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	4	3,18	2ш	3,15	3	3,16	2	3,18	—	—	—	—
6	3,11	2	3,10	—	—	—	—	—	—	7	3,10	4	3,13
1	3,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	2,95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	2,92	9	2,89	8	2,95	10	2,87	10	2,88(004)	—	—	—	—
10	2,84(005)	10	2,82	2	2,82	1	2,83	1	2,79	10	2,81	—	—
7	2,74	2	2,75	8	2,73	—	—	—	—	—	—	—	—
8	2,68	6	2,67	—	—	1	2,68	1	2,68	—	—	8	2,68
8	2,60	3	2,60	—	—	—	—	—	—	5ш	2,60	3	2,62
3	2,51	2	2,50	—	—	1	2,51	1	2,51	—	—	1	2,51
2	2,42	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	2,37	—	—	—	—	—	—	—	—	4ш	2,34	4	2,37
2	2,28	—	—	0,5	2,31	2	2,31	4	2,31(005)	—	—	1	2,27
4	2,22	—	—	2	2,16	—	—	1	2,10	2р	2,20	1	2,22
6	2,07	—	—	—	—	—	—	—	—	2шр	2,05	4	2,07
4	2,01	1	1,99	—	—	—	—	—	—	6	2,00	3	2,03
1	1,969	1	1,941	2	1,952	—	—	—	—	—	—	2	1,959
—	—	—	—	—	—	1	1,922	1	1,928(006)	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,898	6	1,898
1	1,842	1	1,851	2	1,848	2	1,844	1	1,842	—	—	6	1,847
7	1,780	—	—	7	1,778	—	—	—	—	—	—	7	1,784
7	1,763	—	—	—	—	2	1,770	1	1,770	3	1,758	—	—
—	—	—	—	1	1,731	—	—	1	1,726(007)	3	1,723	—	—
1	1,701	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	1,704
6	1,677	7	1,686	—	—	—	—	—	—	2	1,656	7	1,676
5	1,637	—	—	—	—	—	—	1	1,640	—	—	4	1,638
5	1,603	—	—	7	1,612	2	1,602	4	1,602	—	—	4	1,613
6	1,580	—	—	—	—	—	—	—	—	6	1,584	4	1,584
1	1,540	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1,548	—	—
4	1,517	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,528
6	1,483	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1,500	1	1,493
—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,416	1	1,429	—	—
1	1,389	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 2 (окончание)

1*		Продукт выщелачивания ломоносавита**		2		3		4		8		9			
Ломоносавит				Мурманит*** с релитками ломоносавита								Беталомоносавит (14,55% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )			
(14,03% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		(6,92% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		(8,26 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		(3,40% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		(0,28% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		в естественном состоянии		после нагревания до 700°			
I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å		
1	1,377	—	—	—	—	—	—	1	1,378	—	—	—	—		
3	1,351	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1,353		
6	1,335	—	—	—	—	—	—	1	1,342	2	1,332	2	1,337		
3	1,307	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1,310	—	—		
2	1,279	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,278	1	1,279		
3	1,258	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,261		
1	1,232	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,235	—	—		
3	1,209	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,215		
1	1,170	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	1,171		
1	1,151	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
4	1,133	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	1,134		
4	1,115	—	—	—	—	—	—	—	—	4	1,116	2	1,116		
1	1,093	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1,047	—	—		

Условия съемки: Fe-излучение,  $2R=57,3$  мм,  $d=0,6$  мм.

\* Номера порошкограмм соответствуют номеру химического анализа (см. табл. 1).

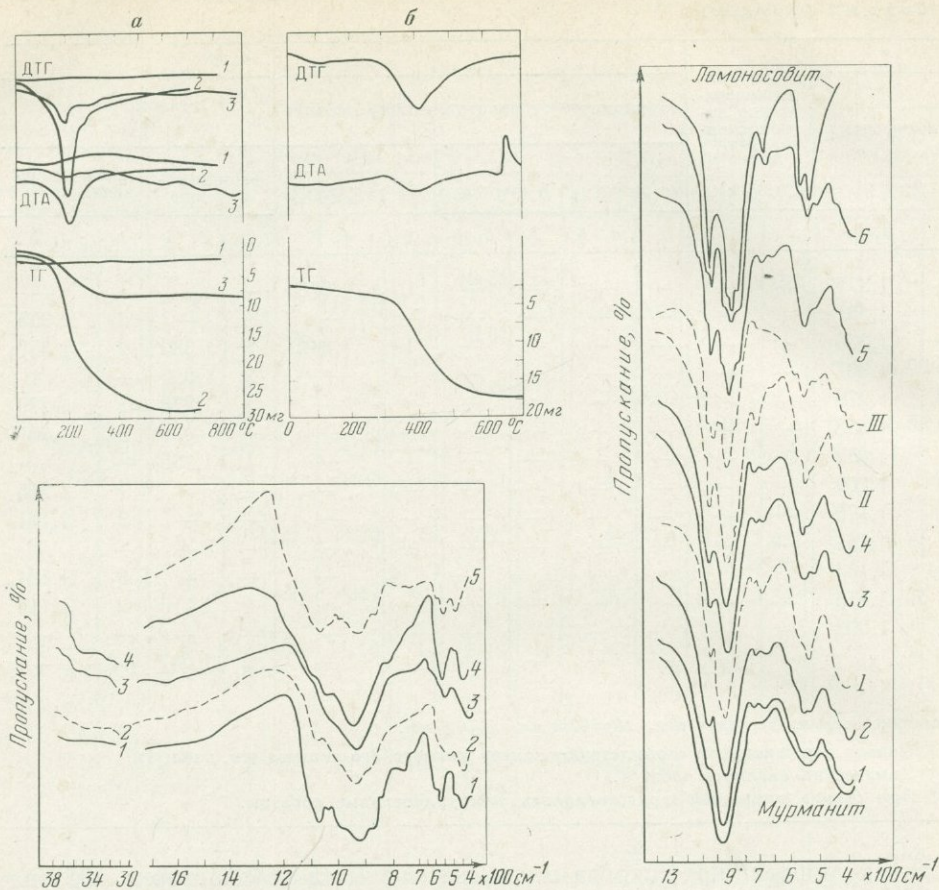
\*\* Химический анализ в табл. 4.

\*\*\* При съемке мурманита приготавливались текстурированные образцы.

богатую линиями порошкограмму только после слабой растирки образца; при обычном способе приготовления минерал теряет кристалличность. На снимках мурманита имеются широкие линии, среди которых по интенсивностям выделяются рефлексы типа (001) (см. табл. 2). Ломоносавит при обычном способе приготовления препаратов дает на порошкограмме большое число четких линий; среди них оказывается возможным выделить базальные рефлексы — этому способствует небольшая степень преимущественной ориентировки (см. табл. 2).

Рентгенограммы искусственных смесей показывают, что благодаря упомянутым особенностям порошкограмм составляющих минералов, присутствие ломоносавита достаточно хорошо можно заметить уже при его 5%-ном содержании. Самая сильная линия ломоносавита с индексом (005) и  $d=2,834$  Å находится вблизи мурманитового рефлекса (004) с  $d=2,87$  Å. По мере увеличения содержания ломоносавита на порошкограмме проявляются и другие его линии. При равном содержании ломоносавита и мурманита появляется рефлекс (001) ломоносавита с  $d=14,068$ ; при большем содержании ломоносавита его линии маскируют более диффузные линии мурманита.

Таким образом, при диагностике естественных смесей при относительно малом содержании ломоносавита определяющим должен быть его рефлекс (005). Это проверено на порошкограммах природных образцов и продукта выщелачивания ломоносавита, на которых рядом с линией (004) мурманита обнаруживается очень слабый рефлекс (005) ломоносавита (см. табл. 2). При аналогичном содержании ломоносавита в искусственной смеси соответствующая линия ломоносавита значительно интенсивнее. По-видимому, это объясняется различной степенью обособления ломоносавита в природных и искусственных смесях:



Фиг. 4. Термограммы

*a* — ломоносовита (1), мурманита (2), ломоносовита после обработки водой (3); *б* — беталомоносовита

Фиг. 5 ИК-спектры поглощения ломоносовита до обработки водой (1), ломоносовита после обработки водой (2), мурманита (3), беталомоносовита (4) и беталомоносовита после нагревания до 700° (5)

Фиг. 6. ИК-спектры поглощения искусственно приготовленных смесей ломоносовита с мурманитом (сплошные линии) и природных образцов с различным содержанием ломоносовита и мурманита (пунктирные линии)

Содержание ломоносовита в смесях (вес. %): 1—10; 2—20; 3—30; 4—50; 5—70; 6—90; содержание реликтового ломоносовита в природных образцах: I—24% (анализ 3, табл. 1); II—около 50% (ан. 2, табл. 1); III—около 60% (ан. 2, табл. 1)

во внешне однородных природных образцах реликты ломоносовита в мурманите очень малы (для исследования отбирался материал без видимых реликтов ломоносовита). На рентгенограмме природного образца с 50% ломоносовита имеется сильная линия (005); после более слабого растирания этот образец дал еще ряд линий ломоносовита.

У природных образцов фосфорсодержащих мурманитов (по сравнению с искусственными смесями соответствующего состава) на порошкограммах относительная интенсивность некоторых линий (4,36; 1,787; 1,612) выше, чем у мурманита. Наиболее вероятно, что это вызвано отсутствием значительной преимущественной ориентировки у мурманитовой составляющей; это подтверждается и отсутствием текстурированности

в препаратах мурманита. Таким образом, рентгеновское исследование подтверждает установленное другими методами присутствие реликтов ломоносовита в фосфорсодержащем мурманите.

В прозрачных шлифах реликты ломоносовита в мурманите практически неразличимы вследствие близости оптических свойств обоих минералов в проходящем свете и сохранения мурманитом ориентировки ломоносовита. В полированных шлифах минералы отличаются один от другого, что позволяет наблюдать структуры замещения ломоносовита мурманитом. Под электронным микроскопом (использовался метод угольных реплик) их не удается различить видимо вследствие близости морфологических особенностей.

Для выявления реликтов ломоносовита в мурманите может быть использовано и различие некоторых физических свойств этих минералов, в том числе твердости, определенной методом микровдавливания (табл. 3).

Т а б л и ц а 3. Сравнительная характеристика минералов группы ломоносовита

	Ломоносовит	Беталомоносовит	Мурманит
Характер выделения	Таблитчато-пластинчатые, тонкопластинчатые, чешуйчатые	Пластинчатые, таблитчатые, кристаллы	Тонкопластинчатые, чешуйчатые
Сингония	Триклинная	Триклинная	Моноклинная или триклинная
Параметры элементарной ячейки (Халилов, Макаров, 1966)	$a_0=5,40$ ; $c_0=7,03$ $c_0=14,65$ $\alpha=100^\circ 00'$ $\beta=96^\circ 00'$ $\gamma=89^\circ 00'$	$a_0=5,40$ ; $b_0=7,00$ : $c_0=14,60$ $\alpha=103^\circ 58'$ $\beta=95^\circ 06'$ $\gamma=89^\circ 00'$	$a_0=5,45$ ; $b_0=7,00$ $c_0=11,94$ $\alpha=96^\circ 00'$ $\beta=100^\circ 00'$ $\gamma=88^\circ 55'$
Спайность	Совершенная по (001)	Совершенная по (001), средняя по (012)	Весьма совершенная по (001)
Излом	Неровный	Неровный	Неровный
Твердость	3—4; по микровдавливанию 377—412 кг/мм <sup>2</sup> (Семенов, 1964)	4; по микровдавливанию 286—329 кг/мм <sup>2</sup>	2—3; по микровдавливанию 49—75 кг/мм <sup>2</sup> (Семенов, 1964)
Удельный вес	3,11—3,13	2,90—2,95	2,77—2,85
Рентгеновская плотность	3,08	2,89	2,67
Блеск	Стеклообразный, в изломе жирный	Стеклообразный, в изломе жирный	Металлоидный, перламутровый
Плеохроизм: по Ng	Темно-коричневый до густо-фиолетового	Отсутствует	Розовато-коричневый и светло-бурый
Nt	Желтовато-коричневый		Розовато-серый
Np	Желтый до бледно-желтого		Бледно-розовый
Дисперсия оптических осей	$r > v$	$r > v$	$r > v$
2V°	(—) 46—56	(—) 27—36	(—) 50—80°
Формула	$\text{Na}_3\text{Ti}_4\text{Si}_4(\text{O}, \text{F})_{18} \cdot 2\text{Na}_3\text{PO}_4$	$\text{Na}_3\text{Ti}_4\text{Si}_4(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{18} \cdot \text{Na}_3\text{H}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Na}_3\text{Ti}_4\text{Si}_4(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{18} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Нахождение в природе	Первичный минерал пегматитов	Метасоматический минерал	Гидротермальный или гипергенный минерал

Несмотря на то что для химических анализов отбирался внешне однородный мурманит, во всех исследованных образцах содержалось различное количество фосфора. Как пример мурманита без фосфора, в табл. 2 приведен анализ ловозерского минерала (обр. 6), выполненный Т. А. Буровой. Все анализы мурманита, содержащего фосфор, рассчитываются на смесь мурманита и ломоносовита, для которых приняты следующие формулы (Соколова и др., в печати):

Ломоносовит . . .  $\text{Na}_9\text{Ti}_4\text{Si}_4\text{P}_2(\text{O},\text{F})_{26}$  или  $\text{Na}_3\text{Ti}_4\text{Si}_4(\text{O},\text{F})_{18} \cdot 2\text{Na}_3\text{PO}_4$

Мурманит . . . .  $\text{Na}_3\text{Ti}_4\text{Si}_4\text{O}_{17} \cdot \text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Как показало изучение многих образцов, содержание реликтов ломоносавита в мурманите меняется в широких пределах (см. табл. 1). Состав же самого мурманита довольно постоянен.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что вариации в составе различных образцов мурманита, в которых химическими анализами устанавливается фосфор, объясняются их неоднородностью и присутствием остатков незамещенного ломоносавита. Рассмотренный пример относится к широко распространенному в природе проявлению неоднородности минеральных выделений, возникающей при процессах изменения или замещения минералов. Неоднородность фосфорсодержащих образцов мурманита затушевывается близостью многих свойств ломоносавита и мурманита, что вызывало долгое время неправильное толкование природы и взаимоотношений этих двух минералов. Двухфазовый характер выделений, принимавшихся ранее за фосфорсодержащий мурманит и «промежуточные разности», может выявляться с помощью методов рудной микроскопии, ИК-спектроскопии и рентгеновского анализа. Однако при малых содержаниях ломоносавитовой фазы (менее 10%) чувствительность рентгеновского метода и ИКС недостаточны. В таких случаях наиболее надежным является метод химического анализа, позволяющий по содержанию фосфора определять даже очень малые примеси ломоносавита в мурманите.

### Об особенностях состава беталомоносавита

Найденный сравнительно недавно в Ловозерских и Хибинских тундрах беталомоносавит содержит  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и по свойствам близок к ломоносавиту (табл. 4). Ломоносавит и беталомоносавит представляют редкие двойные соли, в которых на одну титаносиликатную молекулу приходится две фосфатные. Хотя последние в ломоносавите и беталомоносавите несколько различны по составу, параметры элементарной ячейки этих минералов одинаковы (см. табл. 3). В структуре ломоносавита и беталомоносавита фосфатные молекулы образуют своеобразные натрий-фосфатные сетки между трехслойными титаносиликатными пакетами (Халилов, Макаров, 1966).

Пространственная обособленность натрий-фосфатных сеток в структуре ломоносавита обуславливает чрезвычайную легкость выщелачивания из минерала фосфора и натрия. Максимальное количество фосфора, извлеченного из ломоносавита при обработке водой, составляет 70% от его первоначального содержания в исходном минерале (9% из 12,8%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Однако в противоположность ломоносавиту, фосфор из беталомоносавита выщелачивается очень медленно и в незначительном количестве. Так за 6 месяцев из ломоносавита (фракция 0,25+0,1 мм) перешло в раствор 2%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 3,3%  $\text{Na}_2\text{O}$ , а из беталомоносавита той же фракции всего 0,4%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 0,5%  $\text{Na}_2\text{O}$ . В табл. 1 приведены анализы беталомоносавита до и после обработки водой. При сильном измельче-

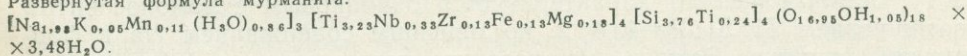
Таблица 4. Химический и минеральный состав продукта, полученного после обработки водой ломоносовита

Компоненты	Данные химического анализа, %		Минералы-компоненты смеси		Пересчет состава мурманита на формулу*		
	исходный ломоносвит, р. Чингдусуй, Ловозеро	продукт выщелачивания ломоносавита	ломоносвит	мурманит	атомные количества (a)	число атомов в формульной единице ( $\frac{a}{626}$ )	валентность катионов (WR)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	12,84	6,92	6,92	—	2365	3,76 } 4,00	15,04
SiO <sub>2</sub>	24,07	27,21	13,00	14,21			
TiO <sub>2</sub>	24,43	30,50	13,19	17,31	2166	0,24 } 3,23	13,88
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,00	4,34	1,62	2,72	205		
ZrO <sub>2</sub>	2,10	2,13	1,13	1,00	81	0,13 } 4,00	0,52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,39	1,93	1,29	0,64	80		
MgO	0,58	0,76	0,31	0,45	112	0,18	0,36
CaO	0,80	0,25	0,43	—	5009 8 = 626		
MnO	3,17	2,18	1,71	0,47	66	0,11 } 2,14	0,22
Na <sub>2</sub> O	26,19	17,93	14,09	3,84	1239		
K <sub>2</sub> O	—	0,09	—	0,09	29	0,05 } 3,00	-0,05
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> }	0,26	3,49	0,14	5,97	6626		
Сумма	99,73	99,78					34,95

Число анионов в формуле — 18  
 количество кислорода — 16,95  
 OH — 1,05

Расчет количества H<sub>2</sub>O. Так как общее число атомов Н по анализу равно 10,58, а на (H<sub>2</sub>O) и (OH) приходится 3,63 (0,86 × 3 + 1,05), то на H<sub>2</sub>O остается 6,96 атомов Н (10,58 — 3,63), следовательно, число молекул H<sub>2</sub>O = 3,48 (6,96 : 2).

Развернутая формула мурманита:



\* За основу пересчета принималась сумма [Si] + [Ti] = 8, количества О и OH определялись по валентности катионов, (H<sub>2</sub>O) — как дополнение группы [Na] до 3 (Борнеман-Старынкевич, 1964).

Таблица 5. Данные о выщелачивании фосфора из беталомоносавита и ломоносавита, %

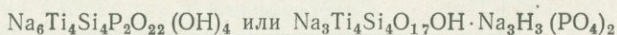
Минералы	Исходный образец	После обработки водой при комнатной температуре				После двухчасового кипячения очень тонкого порошка
		фракция - 0,5 + + 0,25 мм	очень тонкий порошок			
			одна неделя	две недели	три недели	
Беталомоносавит в естественном состоянии	14,5	14,0	13,3	12,1	11,3	13,5
Беталомоносавит, прокаленный до 700°	15,2	15,1	14,9	14,1	14,1	14,8
Ломоносавит	13,7	11,8	8,6	7,3	3,8	10,2

нии образцов интенсивность выщелачивания несколько возрастает, но она все же гораздо меньше, чем при обработке ломоносовита (табл. 5). Не меняет картины и предварительное прокаливание образца. При нагревании выщелачивание фосфора из беталомоносовита также очень слабое, что не согласуется с данными предыдущих исследований (Герасимовский, Казакова, 1962). В опытах с тонким порошком минерала, ввиду трудности отделения твердой фазы от раствора, определенное  $P_2O_5$  производилось в образце, обработанном водой, а не в фильтрате.

Трудность выщелачивания фосфора и натрия из беталомоносовита указывает на то, что состав натрий-фосфатных сеток в нем несколько иной по сравнению с ломоносовитом; по-видимому, они более прочно связаны с титаносиликатной основой структуры минерала. Прочность фосфатного слоя в беталомоносовите объясняется, возможно, водородными связями, наличие которых установлено во многих кислых солях, в том числе и в фосфатах, а также в некоторых слоистых силикатах (Уэллс, 1948; Маленков, 1962; Пиментал, Мак-Клеллан, 1964).

Выделение воды из беталомоносовита происходит при более высокой температуре, чем из мурманита (см. фиг. 4). Примечательно, что после полного обезвоживания минерала при  $670^\circ$  отмечается резкий экзотермический скачок, не сопровождающийся изменением веса. Как показало рентгеновское исследование, он отражает структурное превращение: на порошковой диаграмме появляются линии ломоносовита, а некоторые линии беталомоносовита исчезают (см. табл. 2). ИК-спектр беталомоносовита (см. фиг. 5) характеризуется интенсивной полосой с максимумом около  $935\text{ см}^{-1}$  (как у ломоносовита и мурманита) и менее четкими полосами поглощения при  $1090$ ,  $1030$ ,  $800\text{ см}^{-1}$ . В спектре прокаленного образца, при сохранении основной полосы поглощения, наблюдается ряд полос, которые в ИК-спектре ломоносовита связаны с колебаниями фосфатного аниона —  $1070$ ,  $1045$ ,  $990$  и  $870\text{ см}^{-1}$ . Однако по интенсивности этих полос и общей форме кривой поглощения прокаленный беталомоносовит отличен от ломоносовита. Все это показывает, что структурное превращение беталомоносовита вызвано лишь некоторым изменением характера фосфатной составляющей; она становится более близкой, но не полностью аналогичной таковой ломоносовита.

Как следует из пересчета химических анализов (Соколова и др., 1971), беталомоносовит характеризуется одинаковым с ломоносовитом соотношением  $Ti:Si:P=4:4:2$ , но меньшим содержанием  $Na$  в формульной единице. Если в ломоносовите вещество натрий-фосфатного слоя представляет ортофосфат натрия —  $Na_3PO_4$ , то в беталомоносовите, вероятно, его место, занимает двойной безводный фосфат натрия —  $Na_2HPO_4 \cdot NaH_2PO_4$  или  $Na_3H_3(PO_4)_2$ ; существование такой соли, кристаллизующейся при  $60$  и  $100^\circ$ , установлено при исследовании системы  $Na_2O-P_2O_5-H_2O$  (Wendrow, Kobe, 1954). Приведенные данные позволяют принять для беталомоносовита следующую формулу:



Приведенные данные показывают, что состав и физические свойства характеризуются значительным постоянством у образцов беталомоносовита из различных пегматитовых жил и вмещающих их рихсчорритов. Таким образом, несмотря на сходство с ломоносовитом, беталомоносовит является вполне самостоятельным минеральным видом, а не разновидностью ломоносовита, как предполагалось (Семенов и др., 1961). Это позволяет говорить о существовании в природе двух фосфорсодержащих титаносиликатов — ломоносовита и беталомоносовита.

## Выводы

1. Между ломоносовитом и мурманитом, имеющими близкий состав и относящимися к одному структурному типу, промежуточные члены отсутствуют. Фосфорсодержащие мурманиты представляют собой смеси мурманита и ломоносовита с переменным количественным соотношением их в разных образцах.

2. Беталомоносовит является самостоятельным минеральным видом, отличающимся от ломоносовита по составу и, по-видимому, по структурным особенностям.

3. Состав и свойства каждого из минералов группы ломоносовита находятся в зависимости от условий их образования. Фосфорсодержащие члены группы — ломоносовит и беталомоносовит — первичные минералы. Ломоносовит — минерал пегматитового процесса; беталомоносовит образовался в ходе метасоматического преобразования пегматитов и вмещающих пород и генетически он не связан с ломоносовитом. Наиболее поздним является мурманит — водный бесфосфатный минерал, возникший при гидротермальном и частично при гипергенном изменении ломоносовита; замещение ломоносовита мурманитом вызывало образование смесей этих минералов.

## ЛИТЕРАТУРА

- Борнеман-Старынкевич И. Д.* О химической природе мурманита. В сб. «Вопросы минералогии, геохимии и петрографии». Изд-во АН СССР, 1946.
- Борнеман-Старынкевич И. Д.* Руководство по расчету формул минералов. Изд-во «Наука», 1964.
- Власов К. А., Кузьменко М. В., Еськова Е. М.* Ловозерский щелочной массив. Изд-во АН СССР, 1959.
- Герасимовский В. И.* Ломоносовит — новый минерал. — Докл. АН СССР, 1950, т. 70, № 1.
- Герасимовский В. И., Казакова М. Е.* Беталомоносовит. — Докл. АН СССР, 1962, т. 142, № 3.
- Гуткова Н. Н.* Новый титаносиликат-мурманит из Ловозерских тундр. — Докл. АН СССР, серия А, 1930, № 27.
- Дорфман М. Д.* Минералогия пегматитов и зон выветривания в ийолит-уртитях г. Юкпор Хибинского массива. Изд-во АН СССР, 1962.
- Еськова Е. М.* О минералах группы ломоносовита — мурманита. — Труды ИМГРЭ, Изд-во АН СССР, 1959, вып. 2.
- Забавникова Н. И.* Обработка водой минералов группы ломоносовита. В сб. «Методы химического анализа и химический состав минералов. Изд-во «Наука», 1967.
- Маленков Г. Г.* Геометрия построек из молекул воды в структурах кристаллогидратов. — Журн. структ. химии, 1962, т. 3, № 2.
- Пиментал Дж., Мак-Клеллан О.* Водородная связь. Изд-во «Мир», 1964.
- Семенов Е. И.* Группа ломоносовита — мурманита. В сб. «Минералогия редких элементов». Изд-во «Наука», 1964, т. 2.
- Семенов Е. И., Органова Н. И., Кухарчик М. В.* Новые данные о минералах группы ломоносовита — мурманита. — Кристаллография, 1961, вып. 6.
- Соколова М. Н.* Минералогическое изучение пегматитов промышленных апатитовых месторождений Хибин. В сб. «Авторефераты работ сотрудников ИГЕМ АН СССР за 1958—1959 гг.» Изд-во ИГЕМ АН СССР, 1960.
- Соколова М. Н., Забавникова Н. И., Рудницкая Е. С.* Новые данные о составе ломоносовита и мурманита. — Труды Мин. музея АН СССР, вып. 22 в печати.
- Соколова М. Н., Забавникова Н. И., Рудницкая Е. С., Яковлевская Т. А.* Особенности беталомоносовита из Хибинского массива. — Изв. АН СССР, 1971, серия геол. № 3.
- Уэллс А. Ф.* Строение неорганических веществ. ИЛ, 1948.
- Халилов А. Д., Макаров Е. С.* Кристаллохимия минералов группы мурманита — ломоносовита. — Геохимия, 1966, № 3.
- Wendrow B., Kobe K. A.* The alkali orthophosphates. Phase equilibria in aqueous solution. — Chemical Reviews, 1954, v. 54, N 6.

# О НЕОДНОРОДНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В БИОТИТАХ ГРАНИТОИДОВ КУРАМИНСКОГО ХРЕБТА

Н. А. Озерова, И. П. Лапутина, Н. Х. Айдиньян

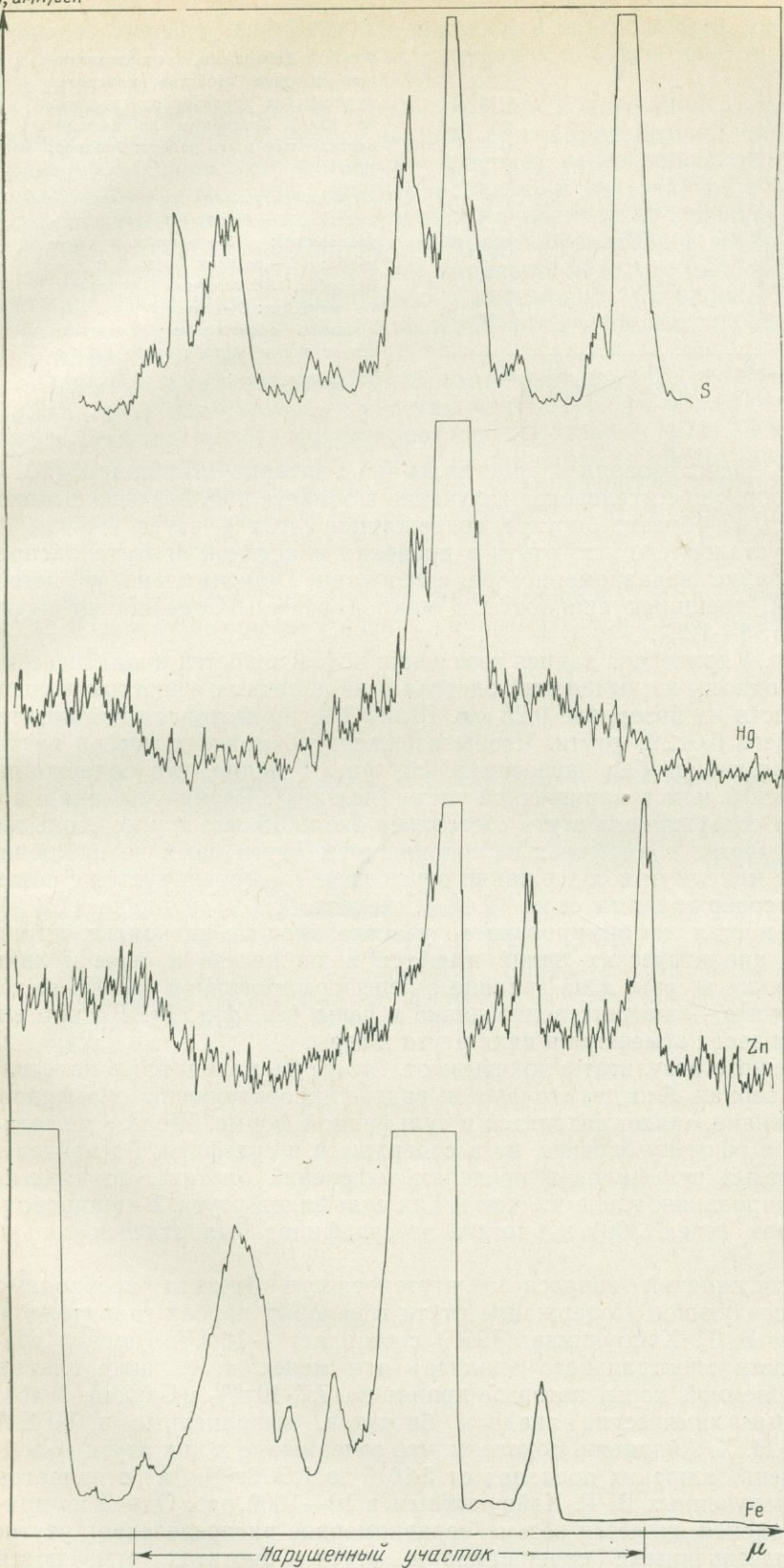
По данным Б. Г. Хайруллина (1969), биотиты пород монцонитоидной гранодиорит-адамеллитовой формации (С<sub>2</sub>—С<sub>3</sub>) Ангренского плато Кураминского хребта обогащены ртутью ( $1 \cdot 10^{-3}$ —0,3%). Основная масса ее выделяется из биотитов при температуре выше 500°. На основании этих данных Б. Г. Хайруллин предположил, что значительная часть ртути в биотитах содержится в атомарном состоянии и что концентрация ее происходила в высокотемпературную стадию кристаллизации изверженных пород.

Вопрос о форме вхождения ртути в эти биотиты является принципиальным, позволяющим делать генетические выводы о наличии или отсутствии магматической специализации гранитоидов Ангренского плато в отношении ртути. Учитывая это, мы изучили распределение ртути и сопутствующих ей элементов в биотитах этих пород с помощью рентгеновского микроанализатора «Камека». Из сопутствующих элементов были изучены цинк, железо и сера; надо отметить, что рассматриваемые биотиты чрезвычайно «загрязнены» элементами-примесями (таблица). Запись интенсивности рентгеновского излучения элементов производилась самопишущим потенциометром. Скорость движения образца под зондом — 65 мк/мин, а диаграммной ленты — 50 мм/мин. Измеренная интенсивность аналитических линий (HgL $\alpha$ , FeK $\alpha$ , SK $\alpha$ , ZnK $\alpha$ ) была получена при напряжениях 30 кV для ртути и 20 кV для остальных

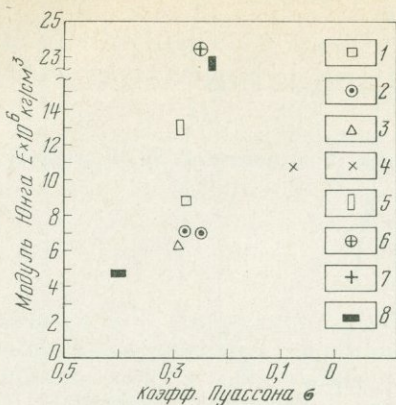
Результаты спектрального анализа биотита (аналитик Р. В. Кортман, ИГЕМ АН СССР)

Элемент	Содержание, %	Чувствительность определения, %	Элемент	Содержание, %	Чувствительность определения, %
Be	$1 \cdot 10^{-4}$		Cu	$5 \cdot 10^{-3}$	
As	—	$1 \cdot 10^{-2}$	Cd	—	$1 \cdot 10^{-3}$
Te	—	$1 \cdot 10^{-2}$	Ag	—	$1 \cdot 10^{-4}$
Sc	—	$1 \cdot 10^{-3}$	Na	$8 \cdot 10^{-1}$	
P	$2 \cdot 10^{-1}$		Zn	$\sim 1 \cdot 10^{-2}$	
Sb	—	$3 \cdot 10^{-3}$	Ti	$8 \cdot 10^{-1}$ ( $\sim 1\%$ )	
Ta	—	$1 \cdot 10^{-2}$	Co	$3 \cdot 10^{-3}$	
Tl	—	$1 \cdot 10^{-3}$	Ni	$2 \cdot 10^{-3}$	
Mn	$1 \cdot 10^{-1}$		Zr	$1 \cdot 10^{-2}$	
Pb	$1 \cdot 10^{-3}$		Mg	$\sim 3\%$	
Sn	$< 1 \cdot 10^{-3}$		Si	n <sup>+</sup>	
Nb	$2 \cdot 10^{-3}$		Al	n <sup>-</sup>	
W	—	$5 \cdot 10^{-3}$	Fe	n <sup>+</sup>	
Ga	$2 \cdot 10^{-3}$		Cr	$2 \cdot 10^{-3}$	
Ge	—	$1 \cdot 10^{-3}$	Ca	$5 \cdot 10^{-1}$	
In	—	$2 \cdot 10^{-3}$	Sr	—	$1 \cdot 10^{-2}$
Bi	—	$1 \cdot 10^{-3}$	Ba	$3 \cdot 10^{-2}$	
Mo	$3 \cdot 10^{-4}$		La	$2 \cdot 10^{-3}$	
V	$2 \cdot 10^{-2}$		Ce	—	$3 \cdot 10^{-2}$
Li	$1,5 \cdot 10^{-2}$		Y	$5 \cdot 10^{-2}$	

$J, \text{имп/сек}$



Фиг. 1. Концентрационные кривые элементов (S, Hg, Zn и Fe) в «нарушенном» участке зерна биотита



Фиг. 2. Диаграмма, характеризующая упругие свойства минералов кураминских гранитоидов (построена Ю. А. Розановым по данным, приведенным в его работе, Розанов, 1971).

Породообразующие минералы: 1 — андезин; 2 — биотит (по двум направлениям); 3 — ортоклаз; 4 — кварц; 5 — роговая обманка; 6 — пироксен. Акцессорные минералы: 7 — магнетит; 8 — апатит. Условное обозначение 7 соответствует знаку вертикального столбика на диаграмме

элементов. Использовались кристаллы-анализаторы: LiF, кварц (10П) и РЕТ. Фоновое рентгеновское излучение в области аналитических линий измерялось на образце биотита, содержащем  $2 \cdot 10^{-5}\%$  ртути.

Было установлено, что ртуть в пределах пластинок биотита распределена крайне неравномерно; ее содержание максимально у границ выделений, трещинок спайности и микродефектов. Содержания ртути составляют 5—12%.

На фиг. 1 приведена запись измерения интенсивностей аналитических линий по одному из выделений биотита с нарушенным участком в средней его части на интервале 0,25 мм. Шлиф был приготовлен из биотита, содержащего 0,012% ртути. Чтобы избежать возможных потерь ртути, шлифы готовились без нагревания. На фиг. 1 видно, что содержание ртути максимально в нарушенной части (до 12%). Размер участка с повышенным содержанием ртути составляет около 15 мк; другие столь же крупные участки с аномальным содержанием ртути нами не наблюдались. Этот максимум в содержании ртути хорошо коррелируется с повышенными содержаниями серы (2,4%), железа (1,5%) и цинка (1,8%). В других местах деформированного участка биотита на кривых интенсивностей аналитических линий имеются пики железа и серы и пики железа, цинка и серы, а на границе с недеформированной частью выделения биотита, — соответственно цинка и серы (см. фиг. 1). На кривых для других зерен отмечаются пики ртути и серы.

Полученные результаты показывают, что ртуть находится в кристаллических зернах биотита только в виде микровключений сульфидов. Цинк, очевидно, также находится в сульфидной форме. Железо не только входит в решетку биотита, но и содержится в сульфиде. Распределение нертутных сульфидов в пределах выделений биотита, по данным микрозондирования, такое же как и для сульфидов ртути. В полированных шлифах (увел. 300) в биотите из сульфидов был отмечен только пирит.

При обсуждении вопроса о ртутоносности биотита необходимо отметить следующее. Содержание ртути в валовых пробах гранитоидов, по данным Б. Г. Хайруллина (1969) составляет  $1 \cdot 10^{-6}\%$  (предел чувствительности спектрального анализа) или менее, т. е. ниже кларка ртути для земной коры, который принят за  $7,7 \cdot 10^{-6}\%$  (Сауков, 1946). Контрольные химические анализы биотитов, выполненные в ИГЕМ АН СССР Н. Х. Айдиньян, показали, что содержание в них ртути колеблется в очень широких пределах от  $2 \cdot 10^{-6}$  до  $1,5 \cdot 10^{-2}\%$  и отличается от цифр, полученных В. Г. Хайруллиным в 10—1000 раз. Одной из причин расхождения является весьма неравномерное распределение ртути; наряду с повышенными содержаниями ртути в биотитах отмечаются

и низкие, меньше кларковых. По единичным определениям, проведенным нами, содержание ртути в других минералах довольно низкое (в роговой обманке  $6 \cdot 10^{-7}\%$ , в апатите —  $4 \cdot 10^{-6}\%$ ).

Приведенные данные о низком валовом содержании ртути в гранитоидах и чрезвычайно неравномерном ее распределении в биотитах при сульфидной форме ее выделений в зернах этого минерала позволяют предполагать, что ртуть концентрировалась в биотитах не в магматическую стадию кристаллизации, а в постмагматический период. Интересно отметить, что среди акцессорных минералов гранитоидов, из которых отобран изученный биотит, встречены киноварь, золото с 0,7% ртути (Хайруллин, 1969), пирит, молибденит и антимонит (Козлова, Рыбалова, 1965), что свидетельствует о проявлении в гранитоидах гидротермальных процессов.

Причины приуроченности микровключений ртутных сульфидов именно к биотиту недостаточно выяснены. Одной из них может быть способность биотита легко деформироваться (Розанов, 1971). Как следует из фиг. 2, при относительно небольших нагрузках среди рассматриваемого комплекса минералов Кураминских гранитоидов хрупкие деформации развиваются прежде всего в биотите, в трещиноватых участках которого локализуются пирит, сульфиды ртути и, по-видимому, сфалерит.

Авторы приносят искреннюю признательность В. Г. Хайруллину и Р. Г. Юсупову за предоставление образцов для исследования.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Айдиньян Н. Х. Определение малых количеств ртути в природных объектах. — Труды ИГЕМ АН СССР, 1960, вып. 46.
- Козлова П. С., Рыбалова Э. К. Геологическое положение и особенности петрографического и химического состава верхнепалеозойских интрузивных комплексов среднего течения р. Ангрэн (Средняя Азия). В сб. «Геология и геохимия гранитных пород». Изд-во «Наука», 1965.
- Розанов Ю. А. Роль физико-химических свойств горных пород в формировании эндогенных месторождений полезных ископаемых. Изд-во «Недра», 1971.
- Сауков А. А. Геохимия ртути. — Труды ИГЕМ АН СССР, 1946, вып. 78.
- Хайруллин В. Г. К вопросу о специализации гранитоидов на ртуть (на примере монцитонидной гранодиорит-адамеллитовой формации — С<sub>2</sub> — С<sub>3</sub> — Кураминского хребта). Материалы IV Всесоюзн. петрогр. совещ. Изд-во АН Азерб. ССР, Баку, 1969.

# О ПРИРОДЕ НЕКОТОРЫХ ЦИНКОВЫХ ГЛИНОК И ЦИНАЛЬСИТА

Ф. В. Чухров, Б. Б. Звягин, А. И. Горшков,  
Л. П. Ермилова, Е. С. Рудницкая

В зоне окисления месторождений, первичные руды которых содержат сфалерит, уже давно установлены силикаты цинка — виллемит и гемиморфит. В 1927 г. появилась статья Г. Сезаро (Cesaro, 1927) о новом минерале — фрепонтите — силикате цинка и алюминия; природа этого минерала позже не была уточнена специальными исследованиями. В 1946 г. К. Росс (Ross, 1946) опубликовал описание соконита — цинково-алюминиевого монтмориллонита. Один из авторов настоящей статьи (Чухров, 1956) под названием цинальсита описал цинково-алюминиевый силикат, для порошкограмм которого характерен сильный и четкий базальный рефлекс около 7,3 Å; этот минерал был установлен в цинковых глинках из ряда месторождений СССР. В том же году появилась работа Ж. Эскевена (Esquevin, 1956), содержащая данные об искусственно полученном «цинковом бертьерине», который по рентгеновским данным практически не отличается от цинальсита.

В ряде месторождений встречаются полиминеральные глинки с существенным количеством цинальсита. Их особенностями являются плотное сложение и неспособность размокать в воде с образованием пластичной массы. Макроскопически они однородны. Окраска глинок от белой до красновато-бурой, твердость 2,5—3.

Под микроскопом все цинковые глинки обнаруживают тонкоагрегатное строение. Цинальсит под микроскопом характеризуется различной величиной зерен; многие из них с трудом различимы при самых больших увеличениях. Двуосный, отрицательный;  $2V$  небольшой;  $n_{ср} = 1,57—1,59$ ;  $n_g - n_p$  до 0,010. Помимо цинальсита в некоторых из них различим лишь минерал из группы слюд. Использование метода вытяжек показало, что в цинковых глинках отсутствуют минералы свободного глинозема и свободного кремнезема (Чухров, 1956). В настоящей статье приводятся новые данные о цинальсита и минеральном составе цинковых глинок. Изученные образцы собраны авторами или получены от других лиц, которым здесь выражается глубокая признательность.

## Химический состав цинковых глинок

Данные химических анализов ряда цинковых глинок приведены в ранее опубликованных работах (Чухров, 1956; Газизова, 1963). Содержание некоторых компонентов в изученных авторами глинках приведено в табл. 1.

Таблица 1. Содержание некоторых окислов в существенно цинальситовых глинках

Месторождение	ZnO	MgO+CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Литературные источники
Акджал	32,10—37,99	1,72—2,55	8,88—9,96	2,10—3,70	30,70—35,0	0,03—0,96	Чухров, 1956
Ачисай	31,21	1,68	16,48	0,13	34,35	0,06	То же
Алмалык	36,00	2,89	14,60	1,34	26,60	0,20	»
Базар-Тюбе	39,20	0,98	16,00	следы	29,52	—	Данные авторов
Гульшад	39,7	1,2	14,2	1,0	28,1	—	Газизова, 1963

Данные химических анализов наиболее обогащенных цинальситом цинковых глинок говорят о вхождении в этот минерал существенных количеств алюминия и указывают на близость его к фрепонтиту, который С. Кайер и С. Энэн (Caillière, Henin, 1963) отнесли к группе бертьеринов — минералов с каолинито-серпентиновой структурой, отличающихся преобладанием  $R^{2+}$  над  $R^{3+}$  в октаэдрических позициях. Для состава фрепонтита характерно молекулярное отношение  $ZnO:Al_2O_3:SiO_2 = 4:1:3$ , что при допущении замещения части кремния в тетраэдрических позициях алюминием, соответствует формуле  $Zn_4Al[AlSi_3]O_9(OH)_8$ , согласно которой заселение октаэдров в двухэтажных слоях является промежуточным между диоктаэдрическим и триоктаэдрическим, а изоморфные замещения  $Zn \rightarrow Al$ ,  $Si \rightarrow Al$  вызывают избыточный отрицательный заряд, компенсирующийся за счет вакансий среди положений атомов О. Искусственно полученные цинковые бертьерины Ж. Эскевена также содержат Al как в октаэдрических, так и в тетраэдрических позициях (в последних алюминий замещает приблизительно один из четырех атомов кремния, как и в фрепонтите). Возможность вхождения значительных количеств этого элемента в структуру цинальсита не вызывает сомнения; это подтверждается и высоким содержанием алюминия в «цинковых бертьерилах», синтезированных Эскевеном. В связи с тем, что в цинковых глинках есть примеси других минералов, химические анализы не дают возможность вывести формулу цинальсита и установить пределы содержания в нем отдельных компонентов. По той же причине кривые нагревания цинковых глинок являются очень сложными (Чухров, 1956). При нагревании цинальситовых глинок до  $500^\circ$  линии (001) и (002), отвечающие базальной периодичности с  $7\text{Å}$ , исчезают. В интервале  $600\text{--}700^\circ$  формируется цинковая шпинель — ганит ( $n=1,627$ ). После прокаливания при  $1000^\circ$  образца из Акджала образовалась смесь ганита с виллемитом, тогда как образец из Базар-Тюбе дал картину силлиманита (данные С. И. Берхин). Эти различия, вероятно, обусловлены фазовым составом цинковых глинок.

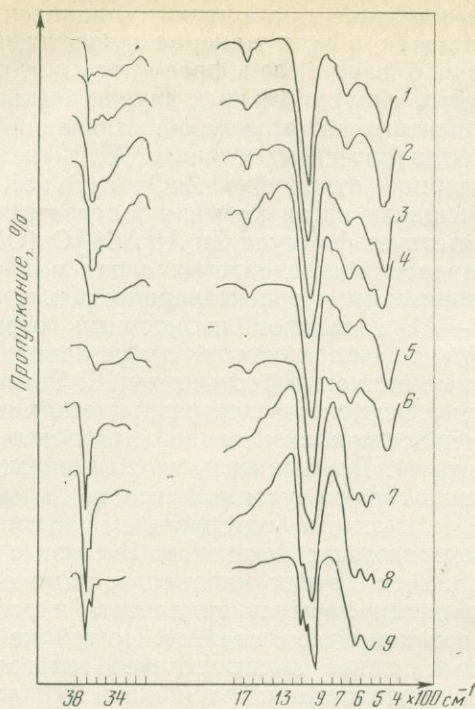
### Инфракрасные спектры цинковых глинок

Спектры поглощения (см. график) цинковых глинок из Акджала, Алмалыка, Базар-Тюбе, Гульшада и Майданшаха содержат следующие полосы. Около  $1010\text{ см}^{-1}$  — основная полоса поглощения;  $665\text{ см}^{-1}$  — полоса средней интенсивности; около  $470\text{ см}^{-1}$  — полоса большой интенсивности (характерна для триоктаэдрических слоистых силикатов);  $1650$  и  $3440\text{ см}^{-1}$  — полосы небольшой до средней интенсивности (обусловлены молекулярной водой);  $3640\text{--}3610\text{ см}^{-1}$  — полосы от слабой до средней интенсивности (обусловлены гидроксилами в структуре слоистых силикатов).

Аналогичные особенности инфракрасного спектра характерны для ортошамозита (ортобертьерина) из месторождения Кутна Гора в Чехословакии, который имеет формулу  $(Mg_{1,06}Ca_{0,06}Fe_{3,60}^{2+})(Al_{0,71}Fe_{0,46}^{3+})(Si_{3,02}Al_{0,98})O_{10}(OH)_8$  Novak et al, 1956). Это свидетельствует и о том, что в цинковых глинках из перечисленных выше месторождений содержится минерал с бертьерин-серпентиноподобной структурой.

По наличию в спектре сильной полосы  $470\text{ см}^{-1}$  цинальситовые глинки сходны с серпентинами. Максимумы в области призмы  $LiF$  ( $3640\text{--}3610\text{ см}^{-1}$  у цинковых глинок и  $3660\text{--}3620\text{ см}^{-1}$  у серпентинов) говорят о близких энергиях водородных связей тех и других.

Согласно спектрам поглощения инфракрасных лучей, цинковая глинка из Ачисая имеет признаки, свойственные диоктаэдрическим слоистым силикатам — каолинитам и галлуазитам. Для нее характерны полосы:



Инфракрасные спектры: существенно цинальситовых глинок

(1 и 3 — Акджал, 2 — Гульшад, 4 — Базар-Тюбе, 5 — Майданшах), ортошамозита из Чехословакии (6) и серпентинов Урала (7, 8, 9)

около  $1030\text{ см}^{-1}$  — основная полоса поглощения (с дополнительным максимумом  $910\text{ см}^{-1}$ );  $470$  и  $535\text{ см}^{-1}$  — полосы большой интенсивности (характерны для диоктаэдрических силикатов); около  $1640$  и  $3420\text{ см}^{-1}$  — полосы соответственно средней и слабой интенсивности (обусловлены молекулярной водой);  $3640$  и  $3700\text{ см}^{-1}$  — полосы соответственно большой и средней интенсивности (обусловлены гидроксильными группами в структуре слоистых силикатов).

### Данные электронной микроскопии и дифракции электронов

В электронномикроскопических суспензионных препаратах существенно цинальситовых глинок в большинстве случаев господствующими являются частицы неправильной формы. Согласно базальным отражениям (001) в картинах микродифракции от загнутых краев, эти частицы представлены цинальситом, монтмориллонитом (соконитом) и гидрослюдой; некоторые препараты являются практически мономинеральными цинальситовыми (табл. 1, а). В цинковой глинке из Ачисая содержится довольно много частиц галлуазита (табл. 1, б), в меньшем количестве галлуазит обнаруживается в цинковой глинке из Базар-Тюбе и Майданшаха. В бурых цинковых глинках из Акджала различимы также мелкие удлиненные частицы, которые, возможно, представляют гидрогётит (табл. 2).

По данным электронограмм от текстур основным минералом изученных цинковых глинок является цинальсит; наиболее обогащены им цинковые глинки из Гульшада, Алмалыка, Базар-Тюбе и Майданшаха. В цинковых глинках из Ачисая и Алмалыка обнаруживается примесь монтмориллонитового минерала (соконита); в цинковой глинке из Ачисая, Базар-Тюбе и Майданшаха содержится примесь галлуазита; послед-

Таблица 2. Минеральный состав цинковых глинок по данным электронной микроскопии и электронографии

Минералы	Акджал	Гульшад	Алмалык	Ачисай	Базар-Тюбе	Майдан-шах
Цинальсит	Много	Очень много	Очень много	Около 50%	Очень много	Очень много
Гидрослюда	»		Отдельные чешуйки			
Монтмориллонит (соконит)	До 2%	До 8%	Около 3%			Около 1%
Каолинит (?)	До 3—5%					
Галлуазит	Иногда отдельные трубки			Около 50%	Около 10%	До 4%
Хризотил	Отдельные трубки, иногда до 1%	Отдельные трубки	Около 1%			Доли %
Гидрогётит (?)	Отдельные частицы					

ний обнаружен также в цинковой глинке из Акджала. В цинковых глинках из Акджала устанавливается слюдоподобный минерал, что согласуется с повышенным содержанием в них калия.

Электронограммы от текстур однозначно показали, что цинальсит имеет серпентиноподобную структуру, то есть состоит из триоктаэдрических двухэтажных слоев. Наиболее определенные выводы оказались возможным сделать по электронограммам, полученным с ускоряющим напряжением 400 кВ, поскольку характеризующие их особенности (расположение рефлексов и распределение интенсивностей) представлены значительно более четко, чем в обычных электронограммах. Они позволили выяснить особенности расположения слоев в структуре цинальсита, определяющие принадлежность исследованных образцов к определенным политипным разновидностям серпентиноподобных минералов.

Согласно теории политипии серпентинов (Звягин и др., 1966), для них возможны 12 независимых (не идентичных и не энантиоморфных) структур, в которых относительные смещения и ориентировки слоев чередуются упорядоченно. В зависимости от периода чередования слоев и симметрии они подобно политипным модификациям слюд обозначаются 1М, 1Т, 2Н и т. д. Если упомянутые последовательностью слоев структуры неупорядоченно, то образуемые последовательностью слоев структуры не имеют строгого периода повторяемости. Поскольку, однако, возможные смещения кратны  $b/3$ , а различия ориентировок кратны  $\pi^2/6$ , то эти структуры не являются полностью беспорядочными и их называют полубеспорядочными. Это, в частности, проявляется в том, что в электронограммах от текстур лишь рефлексы с индексом  $k \neq 3n$  становятся диффузными и, перекрываясь, образуют непрерывные эллипсы, тогда как на рефлексах с  $k = 3n$  отмечаемые нарушения упорядоченности не сказываются и они остаются резкими и четкими. В зависимости от расположения и интенсивности рефлексов полубеспорядочные структуры подразделяются на четыре группы или типа, условно обозначаемые А, В, С, D. На четыре группы подразделяются и упомянутые 12 упорядоченных политипных структур, так как они характеризуются теми же особенностями рефлексов с  $k = 3n$ , что и полубеспорядочные структуры. Это означает, что структуры, принадлежащие одной группе, различаются лишь

координатами  $y$  соответственных атомов, причем возможные различия  $\Delta y = \pm 1/3$ . В частности, такие структуры характеризуются одинаковыми проекциями на плоскость  $ac(xoz)$ , поскольку для таких проекций различия координаты  $y$  несущественны. В структурах разных групп обязательно имеются группы соответственных атомов, различающихся также и координатами  $x$ , при равенстве координат  $z$ .

Элементарные ячейки политипов групп А и В являются однослойными — прямоугольными (тип А) или косоугольными (тип В). Для типов С и D характерны двуслойные прямоугольные ячейки; электронограммы их отличаются по интенсивности рефлексов с  $k=3n$ .

Указанные особенности определяются взаимным расположением слоев и могут не зависеть от морфологии кристаллов и изгиба слоев в структуре, которые обычно служат основой для подразделения серпентинов. Существенно отметить, что в одном и том же кристалле, например в трубчатой частице хризотила, может быть несколько типов расположения слоев (А+В; 1Т+2М<sub>1</sub> и т. д.) и в разных количественных соотношениях. Диагностика этих модификаций (особенно если резко преобладает одна из них) наиболее легко осуществляется электронографическим методом, так как соответствующие этим модификациям рефлексы непосредственно фиксируются в их естественной последовательности на эллипсах электронограмм от текстур (в зависимости от индексов и с характерными относительными интенсивностями).

При использовании рентгеновского метода дифракционными признаками цинальситов служат прежде всего базальные отражения с  $d_{001} \approx 7,3 \text{ \AA}$  и рефлекс 060 с  $d = b/6 \approx 1,543 \text{ \AA}$ . Для модификаций А, кроме того, характерен интенсивный рефлекс 201 при  $d \approx 2,50 \text{ \AA}$ , который может наблюдаться и при малом содержании в образце этой модификации, а также несколько менее интенсивные рефлексы 202, 203 при  $d = 2,14$  и  $1,78 \text{ \AA}$ . Присутствие модификаций В проявляется интенсивным рефлексом  $\bar{2}02$ , при  $d \approx 2,40 \text{ \AA}$ , который, к сожалению, перекрывается базальным отражением 003. Рефлексы  $\bar{2}03$ ,  $\bar{2}04$  менее интенсивны и менее надежны.

В табл. 3 приведены определенные по электронограммам от текстур элементарные ячейки и структурные типы цинальситов, содержащихся в изученных авторами цинковых глинках. Из данных этой таблицы следует, что параметры  $a$ ,  $b$  элементарной ячейки цинальситов из различных месторождений очень близки; в свою очередь это может рассматривать-

Т а б л и ц а 3. Структурная характеристика цинальситов и ортошамозита

Месторождения	Параметры элементарной ячейки			Серпентиновые структурные группы
	$a$	$b$	$c$	
Акджал, обр. 1	5,31	9,19	7,3	А $\approx$ В
» обр. 2	5,32	9,22	7,3	А $\approx$ В
» обр. 3	5,30	9,18	7,3	А+В
Алмалык	5,33	9,23	7,3	В+А
Ачисай	5,31	9,21	7,3	В+А
Гульшад	5,31	9,21	7,3	В+А
Базар-Тюбе	5,31	9,19	7,3	В, А
Майданшах	5,31	9,22	7,33	В+А, 1М+1Т
То же	5,31	9,19	7,3	В+А
Кутна Гора (ортошамозит)	5,37	9,30	7,3	А+В

Значения  $\beta$ , которые относятся к структурному типу В политипной модификации 1М, равны: у цинальсита  $104^\circ$ , у ортошамозита —  $103^\circ 30'$ . В кристаллах возможны многократные чередования зон типов А, В. Модификации (А, В, 1Т, 1М) перечислены в порядке преобладания; примерно равное содержание указано знаком  $\approx$ .

ся как указание на близость их состава, а следовательно — на выделение из растворов с близким соотношением цинка, алюминия и кремния. Модификации А и В, возможно, образуют срастания типа синтактических, подобно тому, как это имеет место в хризотилах.

Как следует из данных табл. 2, в существенно цинальситовых глинках из некоторых месторождений содержится хризотил (до 1%). По данным микродифракции он преимущественно является клинохризотилом, а в одном образце цинковой глинки из Майданшаха представлен ортохризотилом. Для выделений этого минерала характерны трубчатые частицы, длина которых достигает 1 мк.

### Соотношение цинальсита с другими слоистыми силикатами с каолинит-серпентиновой структурой

В настоящее время среди слоистых силикатов, структура которых состоит из двухэтажных слоев (минералы с каолинит-серпентиновой структурой) различают: а) диоктаэдрические минералы — каолинит, накрит, диккит, галлуазит; б) триоктаэдрические минералы — серпентины; в) минералы промежуточного состава между диоктаэдрическими и триоктаэдрическими — кронстедтит, амезит. Для каолиновых минералов характерно ничтожное проявление изоморфных замещений. Три основных триоктаэдрических силиката группы серпентина — хризотил, лизардит и антигорит отличаются по составу. Для них характерны ограниченные изоморфные замещения как в октаэдрических ( $Mg \rightarrow Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Al^{3+}$ ), так и в тетраэдрических ( $Si \rightarrow Al, Fe^{+}$ ) позициях (Page, 1968). В бертьеринах изоморфизм как в октаэдрических, так и в тетраэдрических позициях проявляется весьма широко; по составу минералы этой группы занимают промежуточное положение между серпентинами и каолинитами.

Как справедливо подчеркнул Р. Юэл (Jouell, 1958), изоморфные смеси, которые бы непрерывно связывали крайний алюминиевый член — каолинит (галлуазит) с его средними членами — бертьеринами — отсутствуют. Цинальсит по параметрам элементарной ячейки близок как к серпентинам, так и к бертьеринам; по составу он сходен с бертьеринами и может рассматриваться как алюминицево-цинковый бертьерин. Весьма существенно, что цинальситы, будучи глинистыми минералами, восполняют пробелы в классификации глинистых минералов (триоктаэдрических разновидностей минералов из двухэтажных слоев).

Попытки синтезировать чисто цинковый серпентин окончились неудачей (Roy D., Roy R., 1954); продукты синтеза обычно представляли гемиморфит, хотя в аналогичных условиях для магния и никеля получены серпентиновые фазы. Так как ионные радиусы магния (0,66 Å), никеля (0,69 Å) и цинка (0,74 Å) близки, то отсутствие чисто цинковых серпентинов обусловлено электронным строением атомов, занимающих октаэдрические позиции: у цинка электронный уровень  $3d$  заполнен целиком, у магния — не заполнен. В отличие от магния и никеля, которые обнаруживают тенденцию к шестерной координации в минералах, для цинка наиболее характерна четверная координация в его собственных минералах (Neumann, 1949; Ведеполь, 1965). Однако это не исключает вхождение цинка в серпентины, которое установлено несколькими авторами. Наиболее высокое содержание цинка (до 7,25%  $ZnO$ ) отмечено для серпофита из Кургашиканка (Средняя Азия), который образует выделения в серпентинизированном доломите (Голованов, 1960). Как следует из наших данных, цинк может входить в минералы с серпентин-каолинитовой структурой наряду с значительным количеством алюминия.

Общей формуле цинальсита можно придать вид  $Zn_5Al(AlSi_3) \times O_{10}(OH)_8$ . Соединение аналогичного типа с магнием вместо цинка  $Mg_5Al(AlSi_3)O_{10}(OH)_8$  синтезировали Д. Рой и Р. Рой (Roy D., Roy R., 1954), которые назвали его алюмосерпентином.

### О генезисе цинальсита

Для суждения о генезисе цинальсита могут быть использованы результаты экспериментов по его синтезу и данные о его нахождении в природе.

Синтез существенно цинковых слоистых силикатов был задачей многолетних исследований Ж. Эскевена (Esquevin, 1956, 1957). Этот автор при обычных температурах и атмосферном давлении получил алюминиево-цинковые слоистые силикаты со структурой как монтмориллонитового, так и каолинит-серпентинового типа. Он делает следующие выводы из экспериментов: 1) алюминиево-цинковые слоистые силикаты образуются только из разбавленных растворов (из концентрированных растворов выделяются виллемит и гемиморфит); 2) образование существенно цинковых слоистых силикатов более легко происходит в нейтральных растворах, чем в щелочных. При pH 7 и отношении в растворе  $Al : Si = 1$  и более образуется только цинальсит, а при отношении  $Al : Si$  менее 1 и той же величине pH наряду с цинальситом образуется цинковый монтмориллонит; чем ниже отношение  $Al : Si$  в растворах, тем меньше из них выделяется цинальсита и тем больше — цинкового монтмориллонита.

Таким образом, из экспериментов Ж. Эскевена следует, что весьма важной предпосылкой для образования цинальсита является высокое отношение  $Al : Si$  в растворах.

Обратимся теперь к условиям нахождения в природе цинальсита и соконита (табл. 4).

Имеющихся данных достаточно для заключения о преимущественном образовании цинковых глинок при гипергенном изменении цинковых и свинцово-цинковых руд, залегающих в карбонатных породах или по соседству с ними; с достаточным основанием можно говорить о большей распространенности цинальсита в сравнении с соконитом.

Цинковые глинки принадлежат к минералам поздних стадий формирования зоны окисления и выделяются из растворов с нейтральной или почти нейтральной реакцией; такие растворы являются весьма разбавленными. Как следует из экспериментальных данных, карбонатная среда и значительное разбавление растворов весьма благоприятны для образования цинково-алюминиевых слоистых силикатов. Большая распространенность цинальсита в сравнении с соконитом может быть объяснена тем, что при указанных условиях могут существовать растворы с достаточно высоким отношением  $Al : Si$ , которое является предпосылкой образования цинальсита. При pH 5—7 та или иная часть алюминия выделяется в осадок вследствие гидролиза, отношение  $Al : Si$  в растворах понижается. Поэтому нейтральная реакция должна способствовать образованию соконита (пример — соконит в пегматитах Кольского полуострова). В растворах с существенно кислой реакцией в зоне гипергенеза глинистые минералы вообще не образуются вследствие довольно быстрой полимеризации кремнезема. Весьма важно также, что количество алюминия, переходящего в растворы зоны гипергенеза, зависит от характера исходных минералов. Очевидно, что при выветривании силикатов, которые содержат мало алюминия, его количество в растворах может быть пониженным, а это должно способствовать преимущественному образованию соконита в сравнении с цинальситом (пример — скар-

Таблица 4. Условия нахождения и характеристика цинковых глинок

Месторождения	Вмещающие породы	Главные первичные рудные минералы	Гипергенные минералы — спутники цинковых глинок	Литературные источники	Главные минералы	Авторы
Ачисай	Известняки	Галенит, сфалерит	—	Готман, 1937	Галлуазит, цинальсит; $n_{\text{CP}} = 1,556 - 1,569$	Ф. В. Чухров, Б. Б. Звягин, А. И. Горшков, Л. П. Ермилова, Е. С. Рудницкая
Акджал	То же	Сфалерит, галенит	Более ранние: смитсонит и псидомелан-вад; более поздние — гемиморфит, гидрочинкит, кальцит	Чухров, 1956	Цинальсит, слюдоподобный минерал; $n_{\text{CP}} = 1,56 - 1,58$	То же
Центральный Казахстан	Скарны, скарнированные известняки	Галенит, сфалерит	Более поздние: опал, халцедон, окислы железа и марганца.	Гинзбург, Витовская, 1956	Сокоцит; $n'_g = 1,564$ ; $n'_p = 1,551$ (по Гинзбургу и Витовской)	И. И. Гинзбург, И. В. Витовская
Гульшад	Известняки, известково-кремнистые сланцы и др.	Пирит, галенит, сфалерит и др.	—	Газизова, 1963	Цинальсит; $n'_g = 1,588$ ; $n'_p = 1,567$	К. С. Газизова, Ф. В. Чухров с соавторами
Алмалык	Известняки	Галенит, сфалерит	Вульфенит, форнасит и др.	Чухров, 1956	Цинальсит; $n_{\text{CP}} = 1,576$	Ф. В. Чухров с соавторами
Кандара	Известняки с линзами глин	Галенит, пирит, сфалерит	Более ранние: гётит, гидрогётит	Кулиев, 1959	Сокоцит; $n = 1,570$	А. Кулиев
Базар-Тюбе	Известняки	Галенит, сфалерит	Галлуазит, аллофан	Кулиев, устное сообщ.	Цинальсит; $n'_p = 1,578$	Ф. В. Чухров с соавторами
Майданшах	То же	То же	—	Кулиев, устное сообщ.	Цинальсит; $n_{\text{CP}} = 1,578$	То же
Кураминский хребет	Известняки в контакте с сиенит-порфирами	Галенит, сфалерит, пирит и др.	Галлуазит, англезит, смитсонит, окислы железа	Протодяконова, 1955	Сокоцит; $n = 1,578$	З. М. Протодяконова
Рудный Алтай	Песчано-известково-глинистые сланцы, известковистые алевролиты, известняки, мергелистые сланцы и др.	Галенит, сфалерит, пирит и др.	Более ранние: ярозит, церуссит, смитсонит; более поздние: геррерит, церуссит, малахит, розазит, кальцит и др.	Болгов, 1957	Детально не изучены; $n = 1,534 - 1,558$	—
Восточное Забайкалье	Карбонатные породы с глинистыми сланцами, аргиллитами	Галенит, сфалерит и др.	Более ранние: каламин, гидрогётит, смитсонит	Дубинина, Корнилович, 1959	Сокоцит; $n'_g \sim 1,576$ ; $n'_p \sim 1,567$	В. Н. Дубинина и М. А. Корнилович
Ярославское месторождение	Известняки и известково-глинистые сланцы	Сфалерит и др.	Гемиморфит, гидрогётит	Финько, 1963	Сокоцит; $n'_g = 1,569$ ; $n'_p = 1,560$	В. И. Финько
Ловозерский щелочной массив	Пегматиты нефелиновых и содалитовых сиенитов	Сфалерит	—	Семенов, 1956	Сокоцит $n_g = 1,55$ ; $n_p = 1,53$	Е. И. Семенов
Альтенберг	Известняки и доломиты, частью в контакте со сланцами	Галенит, пирит	Каламин	Дана, 1920	Цинково-алюминиевый силикат, детально не изучен; примеси — гемиморфит, слюдоподобный и хлоритоподобный минералы	J. S. Dana
Цинковые месторождения США	Известняки и др. породы	Пирит, сфалерит, галенит	—	Ross, 1946	Сокоцит	C. S. Ross

ны и скарнированные известняки некоторых свинцово-цинковых месторождений Центрального Казахстана).

Помимо соконитов, представляющих цинково-алюминиевые глины ряда монтмориллонитов, в месторождении Батыстау (Центральный Казахстан) обнаружен цинковый член этой группы — цинксилит —  $Zn_3(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$  (Смолянинова и др., 1960). Электронографическое изучение подтвердило его принадлежность к группе монтмориллонитов (сметкитов). Характерная особенность цинксилита — четкие контуры его частиц в электронномикроскопических препаратах; ИК-спектр этого минерала очень близок к спектру сапонита. Для цинксилита характерна слабая упорядоченность структуры. Эта особенность минерала согласуется с характеристикой искусственного слоистого цинкового силиката, который по Д. Рой и Ф. Мампону (Roy, Mumpton, 1956), синтезируется с трудом и является плохо окристаллизованным минералом монтмориллонитового типа. Причиной плохой окристаллизованности крайнего цинкового члена ряда монтмориллонитов названные авторы считают кристаллохимическое своеобразие ионов цинка, определяющее отчетливо выраженную тенденцию к четверной координации с кислородом. Трудность получения искусственного аналога цинксилита привела Д. Рой и Ф. Мампона к допущению о возникновении соконитов путем замещения катионов ранее образовавшегося монтмориллонита (в октаэдрических и тетраэдрических позициях). Однако данные экспериментов Ж. Эскевена свидетельствуют о возможности образования соконитов путем непосредственного отложения из растворов. Не исключено образование цинксилита, который (Смолянинова и др., 1960) слагает псевдоморфозы по диопсиду, по магнезиальному монтмориллониту (сапониту или стивенситу), заместившему диопсид.

### Выводы

В зоне окисления многих месторождений встречаются цинковые глинки, содержащие значительное количество цинальсита — алюминио-цинкового силиката с серпентино-каолинитовой структурой; его ближайший аналог — бертьерин. Вероятная формула цинальсита  $Zn_5Al(AlSi_3)O_{10}(OH)_8$ . Образованию его благоприятствует щелочная реакция растворов. При понижении содержания алюминия в растворе вместе с цинальситом выделяется соконит; при недостатке цинка в растворах наряду с цинальситом образуется галлуазит или каолинит, а при несколько повышенном содержании калия, возможно, минерал из группы слюд. Существенно цинальситовые глинки относятся к поздним минеральным образованиям зоны окисления месторождений, первичные руды которых содержат сфалерит.

## ЛИТЕРАТУРА

- Болгов Г. П. Каолинит, галлуазит. В кн. «Минералогия полиметаллических месторождений Рудного Алтая», 1957, т. 2.
- Ведеполь К. X. Геохимический обзор распределения цинка. В сб.: Проблемы геохимии. Изд-во «Наука», 1965.
- Газизова К. С. О цинксоде из месторождения Гульшад в Центральном Казахстане. В сб. «Кора выветривания». 1963, вып. 5.
- Гинзбург И. И., Витовская И. В. Сокоцит в коре выветривания свинцово-цинковых месторождений Центрального Казахстана. В сб. «Кора выветривания». 1956, вып. 5.
- Голованов И. М. Цинксодедержавший серпофит — новая разновидность серпофита. — Докл. АН УзбССР, 1960, № 5.
- Готман Я. Д. Минералогическое изучение цинковых руд окисленной зоны месторождения Ачисай. — Минер. сырье, 1937, № 5.
- Дубинина В. Н., Корнилович М. А. Сокоцит в зоне окисления полиметаллических месторождений Восточного Забайкалья. — Материалы к минерал. местор. пол. ископ. ВСЕГЕИ, 1959, вып. 26, серия минерал.
- Звягин Б. Б., Мищенко К. С., Шитов В. А. Исследование полиморфных разновидностей серпентиноподобных минералов методом дифракции электронов. В сб. «Физич. методы исслед. минерал. и осад. пород», 1966.
- Кулиев А. Сауконит из Кугитангского хребта. — Труды Ин-та геологии АН Туркм. ССР, 1959, т. 2.
- Смольянинова Н. Н., Молева В. А., Органова Н. И. Новый безалюминиевый член ряда монтмориллонит — сокоцит. — Докл. к собр. Межд. комис. по изуч. глин. Изд-во АН СССР, 1960.
- Протодьяконова З. М. О сауконите Кураминского хребта. — Труды Ср.-Аз. политехн. ин-та, 1955.
- Семенов Е. И. Сокоцит в щелочных пегматитах. В сб. «Кора выветривания». 1956, вып. 2.
- Финько В. И. Сокоцит из коры выветривания Ярославского оловорудного месторождения в Приморском крае. В сб. «Кора выветривания». 1963, вып. 5.
- Чухров Ф. В. О цинковых глинках из месторождения Акджал в Казахстане. В сб. «Кора выветривания», 1956, вып. 2.
- Чухров Ф. В. О глинистых минералах зоны гипергенеза сульфидных месторождений. В сб. «Материалы по геол. минерал. и исполъз. глин в СССР». Изд-во АН СССР, 1958.
- Brindley G. W. The crystal structure of some chamosite minerals. — Mineral. Mag., 1951, v. 29.
- Caillère S., Hènin S. Minéralogie des Argilles. — Masson et C<sup>ie</sup>, Paris, 1963.
- Češaro G. Sur la fraipontite, silicate basique hydraté de zinc et d'aluminium. — Ann. Soc. Géol. Belg., 1927, t. 50, N 4.
- Dana J. S. The system of mineralogy. N. Y. — London, 1920.
- Esquevin J. Synthèse de la berthierine zincifère. — C. r. Acad. sci. Paris, 1956.
- Esquevin J. Sur la composition mineralogique des moresnétites et l'existence probable d'une nouvelle phyllite zincifère. C. r. Acad. sci. Paris, 1957.
- Faust G. T. Thermal analysis and X-ray studies of saucanite and of some zinc minerals of the same paragenetic associations. — Amer. Mineralogist, 1951, v. 36, N 11—12.
- Neumann H. Notes on the mineralogy and geochemistry of zinc. — Mineral. Mag., 1949, v. 28, N 205.
- Novák F., Vtelenský J., Losert J., Kupka F., Valchaz Z. Orthochamosit z rudních žil v Kaňku u Kutné Hory — nový specifický minerál. Sborn. k osmedesat. akad. Fr. Slavika. Naklad. Českoslov. Akad. Ved, 1956.
- Page N. I. Chemical differences among the serpentine "polimorphs". — Amer. Mineralogist, 1968, v. 53, N 1—2.
- Ross C. S. Saucanite — a clay mineral of montmorillonite group. — Amer. Mineralogist, 1946, v. 31, N 9—10.
- Roy D. M., Roy R. An experimental study of the formation and properties of synthetic serpentines and related layer silicate minerals. — Amer. Mineralogist, 1954, v. 39, N 11—12.
- Roy D. M., Mumpton F. A. Stability of minerals in the system ZnO — SiO<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O. — Econ. Geol., 1956, v. 51, N 5.
- Youell R. F. Isomorphous replacement in the kaolin group of minerals. — Nature, 1958, v. 181, N 4608.

## О СМЕСЯХ ТРИПУГИИТА И ГИДРОСЕРВАНТИТА ИЗ ТЕРЕКСАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Л. Б. Шлайн, О. Г. Унанова, А. С. Анисимова

В окисленных сурьмяных рудах Терексайского месторождения в Средней Азии в смеси с гидросервантитом встречен редкий железисто-сурьмяный гипергенный минерал — трипугиит.

Впервые трипугиит описан Э. Гуссаком и Т. Прайором (Hussak, Prig, 1897); первая находка минерала сделана в Трипуги (Бразилия). Новые данные о трипугиите из Бразилии и Мексики были опубликованы Б. Мейсоном и К. Виталиано (Mason, Vitaliano, 1953), а также Е. Тавора (Tavara, 1955). В 1968 г. Ю. А. Синицына кратко описала трипугиит из месторождения Джижикрут в Средней Азии.

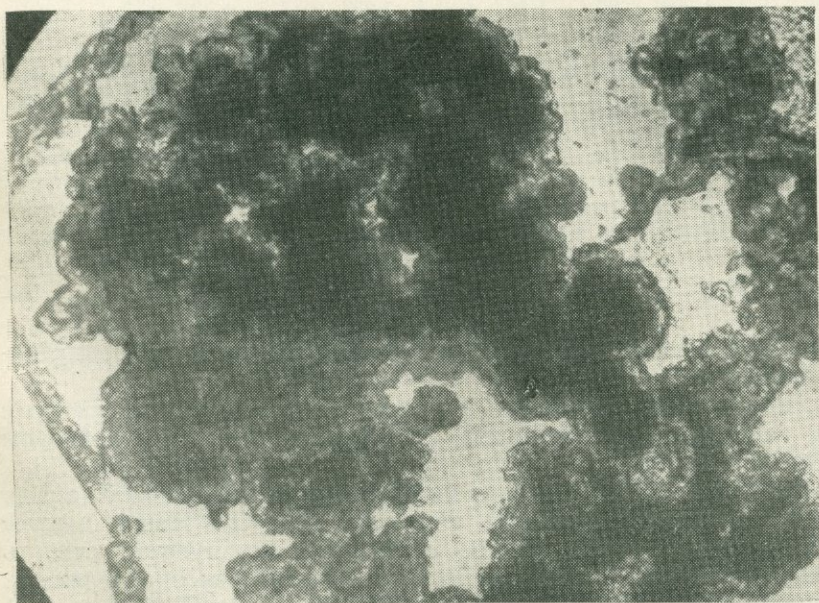
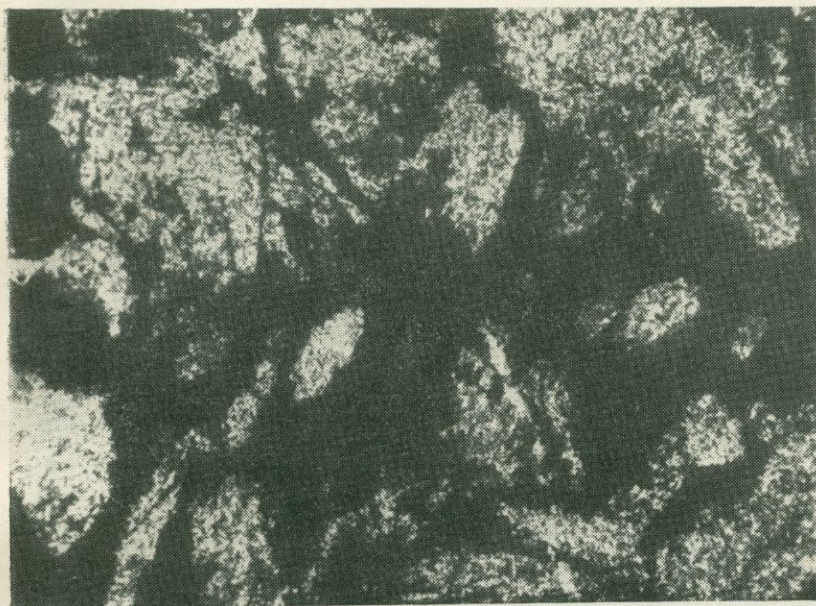
В Терексайском месторождении трипугиит вместе с гидросервантитом образуют небольшие скопления (4—7 мм) или тончайшие прожилковидные выделения в кремнистой брекчии. Агрегаты названных минералов имеют мелкозернистое сложение, темно-коричневый или бурый цвет, стеклянный блеск. В тонких осколках они просвечивают, под бинокуляром кажутся однородными, но неравномерноокрашенными; электромагнитны; удельный вес, определенный методом гидростатического взвешивания, составляет 5,03.

Некоторые выделения трипугиита и гидросервантита окружены ярко-желтой каймой, состоящей главным образом из стибиконита. Под микроскопом скопления трипугиита и гидросервантита имеют неправильную форму (фиг. 1); реже эти минералы напоминают псевдоморфозы по антимониту. Встречаются также псевдоморфозы трипугиита по ярозиту. Окраска смеси минералов в шлифе крайне неравномерна: на темно-желтом или буроватом фоне наблюдаются темно-бурые, иногда с красноватым оттенком пятна. В трипугиито-гидросервантитовых агрегатах имеются трещинки, около которых вещество имеет темно-бурю окраску. Отдельные участки обладают более светлой окраской, они прозрачны, в них отчетливо проявляется анизотропия с высоким двупреломлением и агрегатным угасанием. В более темноокрашенных участках анизотропия маскируется. Показатель преломления темноокрашенных (прозрачных под бинокуляром) осколков, определенный в фосфорных жидкостях, равен 1,96 и близок к показателю преломления гидросервантита (2,08). Порошкограммы для микроколичеств вещества, полученные А. С. Анисимовой для бурого прозрачного в шлифах материала, имеют линии трипугиита и гидросервантита. Наиболее темноокрашенный (до почти черного в шлифе) и частично прозрачный материал по порошкограмме близок к трипугииту; более светлое бурое прозрачное вещество по порошкограмме близко к искусственному аналогу гидросервантита окислу  $Sb_2O_4$  (табл. 1). Наблюдения под микроскопом показали, что в тесной ассоциации с трипугиитом и гидросервантитом находятся гипс (часто выполняет мелкие пустотки в массе этих минералов) и ярозит. Последний полностью или частично замещен трипугиитом (фиг. 2). Это подтверждено порошкограммой, на которой имеются линии трипугиита и ярозита. У некоторых псевдоморфоз по ярозиту периферическая часть сложена трипугиитом, а внутренняя — гипсом (фиг. 3).

Формула трипугиита до сих пор точно не установлена. Вопрос о форме нахождения железа в трипугиите является дискуссионным. По дан-

ным Г. Прайора (Hussak, Prior, 1897), железо находится в закисной форме; этот автор предлагает для трипуггита формулу  $Fe_2Sb_2O_7$ . В. Мейсон (Mason, Vitaliano, 1953) и И. Гакил (Gakiel, Malamud, 1969), считая, что железо находится в окисной форме, предлагают формулу  $FeSbO_4$ .

И. Гакил (Gakiel, Malamud, 1969) окисную форму железа в трипуггите установил методом Мессбауэра. Однако минерал, для которого был



Фиг. 1. Гидросервантит-трипугитовые агрегаты (черное) в кварце (светлое); увел. 46, без анализатора

Фиг. 2. Структура замещения ярозита (серое) трипугитом (черное); увел. 46, без анализатора

Т а б л и ц а 1. Межплоскостные расстояния сурьмяных минералов и их смесей

Бурый про- зрачный		Темно-бурый, частично прозрачный		Трипугит (Mason, Vi- taliano, 1953)		Светло-бурый прозрачный		Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (ASTM, 1960)		Гидросерван- тит из Тере- ксийского месторожде- ния	
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
				20	4,23			9	4,46		
6	3,47	2	3,68								
6	3,32	10	3,27	100	3,28	4	3,41	33	3,45	7	3,40
10	3,10	2	3,10			10	3,08	100	3,07	2	3,24
8	2,98	2	(2,85)			7	2,97	45	2,94	10	3,03
4	2,67					1	2,69	25	2,65	9	2,94
5	2,60	9	2,56	90	2,56			7	2,47	7	2,65
1	2,44					1	2,43	17	2,40	7	2,41
		3	2,35	30	2,32						
1	2,26	3	2,25	20	2,24			11	2,23		
				10	2,08					2	2,06
		2	(1,998)			2	1,967			3	1,973
3	1,880	3	1,894			3	1,875	25	1,862	9	1,869
						1	1,825			4	1,800
3	1,790	3	1,815			2	1,785	20	1,781	8	1,783
7	1,731	9	1,720	90	1,72			20	1,723	6	1,725
						4	1,699	11	1,697	5	1,686
3	1,657	4	1,653	50	1,64	1	1,637	11	1,636	6	1,639
										1	1,592
		4	(1,532)	30	1,52	1	1,547			1	1,535
2	1,478	4	1,475	40	1,47	4	1,483	13	1,487	3	1,490
								11	1,469	4	1,472
1	1,437					4	1,437	9	1,431	8	1,433
2	1,388	7	1,386	20	1,39	2	1,388	—	—	1	1,383
1	1,340	1	1,390	30	1,38	1	1,334	7	1,325	7	1,324
1	1,286	2	1,284	10	1,28	1	1,295				
						1	1,257			8	1,256
										4	1,230
		3	1,186	20	1,19					3	1,203
		1	1,164	10	1,16					8	1,161
4	1,120	3	1,120	20	1,12	2	1,114				
				10	1,09						
4	1,060	7	1,060	20	1,06	2	1,059			4	1,098
										10	1,060

получен мессбауэровский спектр, по-видимому, является не трипугитом, а флайолотитом.

Данные, полученные методом Мессбауэра, хорошо согласуются с химическим анализом флайолотита, опубликованным Б. Мейсоном (Mason, Vitaliano, 1953).

Х. Штрунц (Strunz, 1966), исходя из близости рентгеновских данных трипугита и тапиолита, приводит формулу FeSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Наши данные также недостаточны, чтобы вопрос о формуле трипугита считать окончательно решенным, так как валентность железа не определялась.

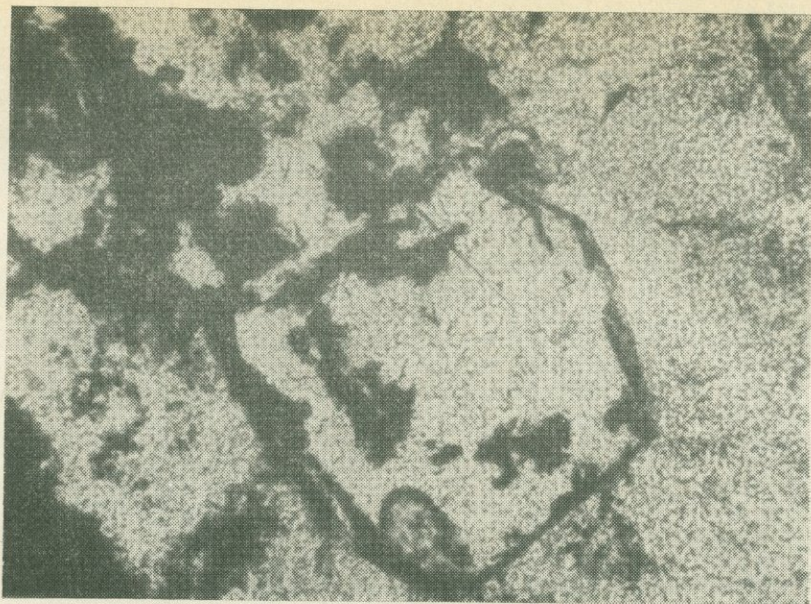
Химический анализ темно-бурого вещества выполнен О. Г. Унановой из навески 100 мг. Анализ подтвердил данные о неоднородности вещества: часть его быстро растворилась в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а для растворения остальной части потребовалось длительное время (5 суток). Легко раствори-

Таблица 2. Межплоскостные расстояния трипуггита по ярозиту

Псевдоморфоза трипуггита по ярозиту		Трипуггит (Mason, Vitaliano, 1953)		Ярозит из Терексайского месторождения	
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
4	5,06			8	5,16
2	4,25	20	4,23		
7	3,66			5	3,66
10	3,30	100	3,28		
5	3,08			10	3,08
1	2,95			3	2,98
4	2,83			4	2,83
10	2,57	90	2,56		
1	2,29	40	2,32		
1	2,24	20	2,24		
1	2,14	10	2,08		
1	1,986			7	1,979
4	1,905				
4	1,826			7	1,817
9	1,714	90	1,72		
2	1,647	50	1,64		
2	1,536	30	1,52		
1	1,506			4	1,510
1	1,475	40	1,47		
		20	1,39		
7	1,381	30	1,38		
		10	1,28		
2	1,186	20	1,19		
4	1,056	10	1,16		

Таблица 3. Результаты химических анализов темно-бурого вещества

Компоненты	%	Молекулярные количества
Трудно растворимая часть (трипуггит с примесью кварца)		
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	26,00	0,081
FeO	6,62	0,092
SiO <sub>2</sub>	2,54	
Сумма	35,16	
Легко растворимая часть (состоит из 46,47% гидросервантита и 11,33% сенар монтита)		
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,32	0,110
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	23,48	0,072
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,06	0,025
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	1,34	0,074
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	3,40	0,188
Сумма	64,60%	



Фиг. 3. Псевдоморфоза трипугнита (темное) и гипса (светлое) по ярозиту; увел. 70, без анализатора

мая и трудно растворимая части анализировались отдельно (табл. 3). Из-за недостатка материала закись железа не определялась.

Железо легко растворимой части вещества условно принято нами за  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Трудно растворимая часть вещества принадлежит собственно трипугниту, что подтверждено рентгеновскими данными.

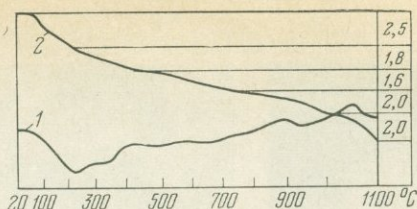
Входящее в трипугнит железо пересчитано на  $\text{FeO}$ ; отношение молекулярных количеств  $\text{FeO}:\text{Sb}_2\text{O}_5$  равно 1,13:1,00, т. е. близко отвечает формуле  $\text{FeSb}_2\text{O}_6$ . Это согласуется с данными Х. Штрунца (Strunz, 1966), указывающими на близость трипугнита по структуре к тапиолиту. Состав растворимой части анализированного материала пересчитывается на гидросервантит, сенармонтит и гидроокислы железа; все эти минералы обнаружены оптически, а гидросервантит и рентгеновским методом. О присутствии сенармонтита, кроме того, говорит наличие в темно-буром веществе растворимой в винной кислоте  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

В связи с тем, что анализировался неоднородный материал, говорить о вхождении воды в отдельные минералы можно только руководствуясь косвенными соображениями. Учитывая, что содержание гидросервантита составляет около 50%, а содержание воды в нем колеблется от 3 до 5%, примерно 2% воды можно отнести к составу гидросервантита. Остальное ее количество, по-видимому, связано с гидроокисью железа; не исключена возможность вхождения небольшого количества воды в трипугнит.

Таблица 4. Данные рентгеновского микроанализа сурьмяных минералов (%)

Характер вещества	Темно-бурый		Светло-бурый
Fe	7,3—3,0	3,0—10,5	1,1
Sb	64—72	68,4—59	72
Pb	0,23—0,2—0,3	0,55—0,6—0,55—1	
Zn	0,2—0,3—0,4	0,5—0,7—1	0,14

Фиг. 4. Дифференциальная кривая нагревания (1) и кривая потери веса (2) смеси трипугита и гидросервантита



Таким образом, анализированный материал содержит (в вес. %): трипугита 32,62, гидросервантита 46,47, сенармонтита 11,33 и гидроксида железа 6,80;  $\text{SiO}_2$  в анализированном веществе представлен кварцем.

Кривые нагревания и потери веса для темно-бурого вещества были получены в термической лаборатории ВСЕГЕИ в Ленинграде из навесок по 10 мг. На дифференциальной кривой имеется эндотермический прогиб при 220°, обусловленный удалением части воды; вся вода выделяется до температуры 450°С. При 1050°С на кривой появляется небольшой экзотермический пик (фиг. 4).

Темно-бурое вещество было проанализировано на рентгеновском микроанализаторе «Камека» в МГУ под руководством Г. И. Ронами; были получены данные (табл. 4) о составе вещества двух зерен темно-бурого цвета и одного светло-бурого зерна.

Анализируя данные, приведенные в табл. 4, можно видеть неравномерное распределение железа, а следовательно, неравномерное распределение трипугита и гидросервантита в смесях. Содержание железа в темно-бурых зернах в пересчете на  $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  (в соотношении 3:2) в среднем равно 7,80, т. е. несколько ниже, чем по данным химического анализа. Содержание  $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  в светло-бурых зернах не превышает 1,6%; в них трипугит присутствует в очень небольшом количестве. Наиболее ранним по времени образования минералом в темно-буром материале является сенармонтит; трипугит выделялся позднее; частично совместно с гидросервантитом он замещал сенармонтит.

Наиболее поздним из гипергенных сурьмяных минералов, ассоциирующихся с трипугитом, является стибиконит, который замещает трипугит и гидросервантит с образованием светлой каймы около их агрегатов.

Макроскопически трипугит среди светлоокрашенных гипергенных сурьмяных минералов резко выделяется темной окраской. Возможно, что трипугит в отдельных сурьмяных месторождениях принимался за другие гипергенные минералы, содержащие значительное количество железа. Все темно-бурые и бурые скопления сурьмяных минералов в окисленных рудах следует проверять на присутствие в них трипугита. Предварительная диагностика трипугита может быть осуществлена по совокупности рентгеновских, спектральных и оптических данных.

## ЛИТЕРАТУРА

- Синицына Ю. А. О находке трипугита в зоне окисления Джижикрутского месторождения. — Зап. Всес. минер. об-ва, 1968, ч. 97, вып. 2.  
 Gakiel U., Malamud M. On the valence of iron in tripuhyite: mossbauer study. — Amer. Mineralogist, 1969, v. 54, N 1—2.  
 Hussak E., Prior G. On tripuhyite, a new antimonate of iron, from Tripuhy, Brazil. — Min. Mag., 1897, v. 11, N 53.  
 Mason B., Vitaliano C. I. The mineralogy of antimonyoxides and antimonates. — Min. Mag., 1953, 30, N 221.  
 Strunz H. Mineralogische Tabellen, 1966.  
 Tavora E. Anais Acad. Brasil. cien., 1955, v. 27, N 1.

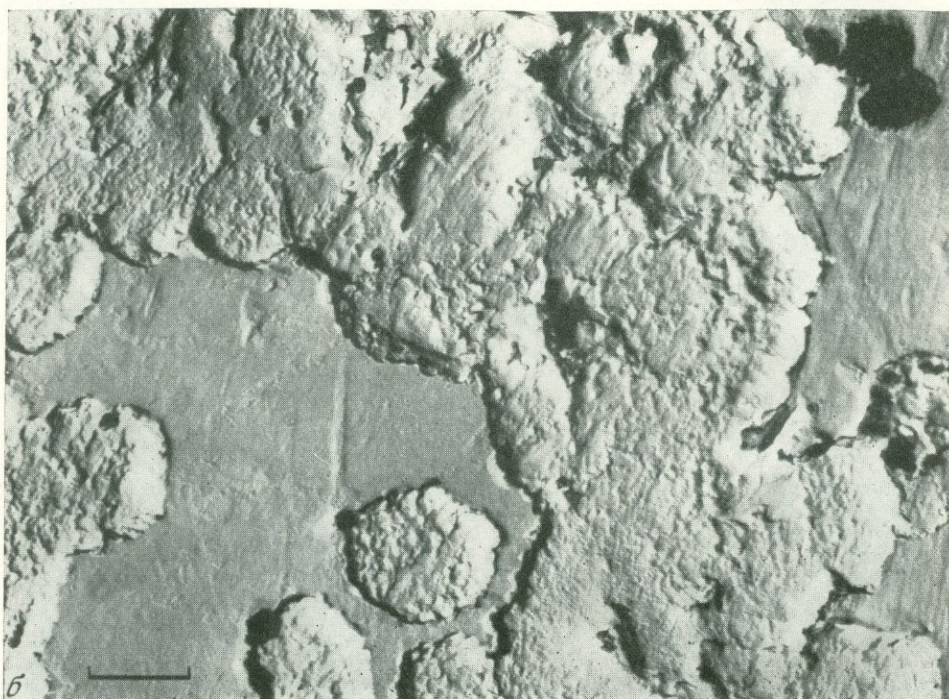
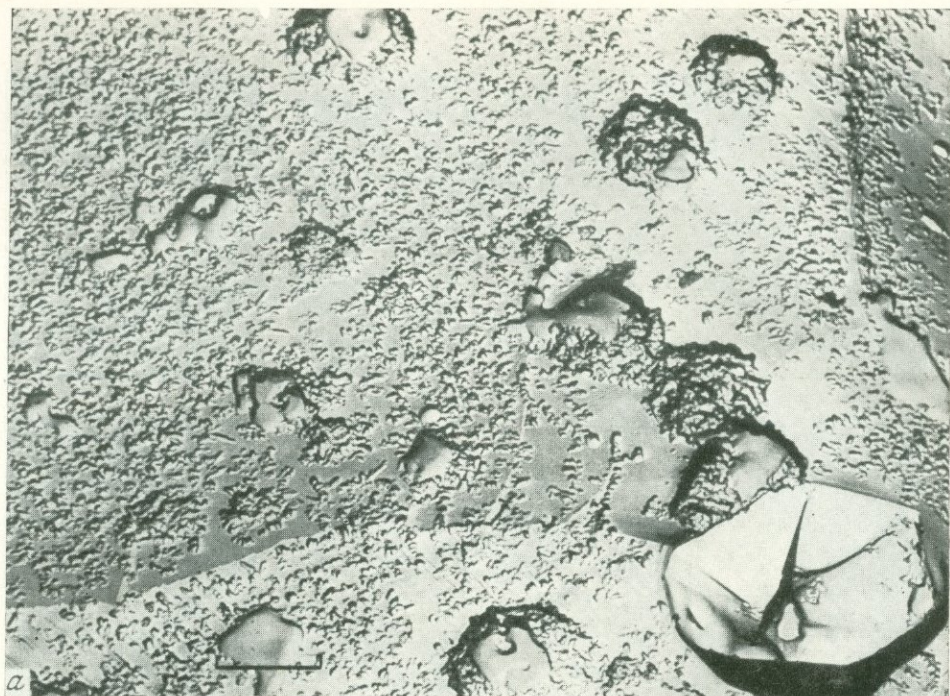
ТАБЛИЦЫ  
I—XXIV



Таблица I.

Строение тонких минеральных смесей

*a* — микро неоднородность медмонта — смесь хризотоллы (удлиненные частицы) и мусковитовой слюды (листочки) (Чухров и др., 1969); микродифракционные картины: *б* — от хризотоллы, *в* — от слюды; *г* — кристаллическая смесь анатаза (основная масса) и барита (включения), угольная реплика (Дорфман и др., 1963)



**Таблица II.**

**Неоднородность кварца, выявленная репликами с поверхности сколов**

*a* — белого оптически однородного; *b* — черного непрозрачного (округлые включения — настуран; черное — частицы, извлеченные на реплики)

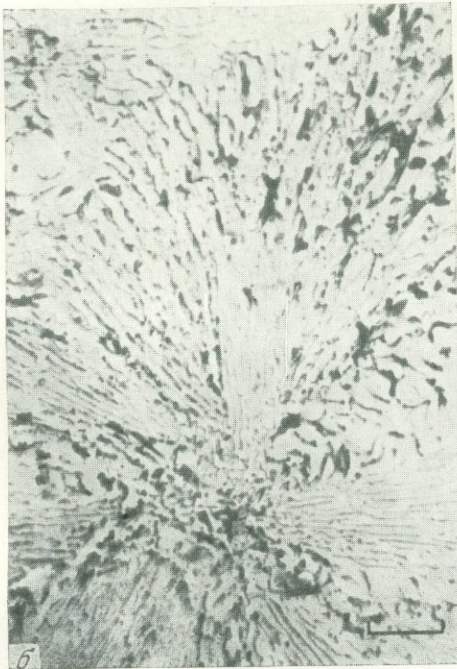
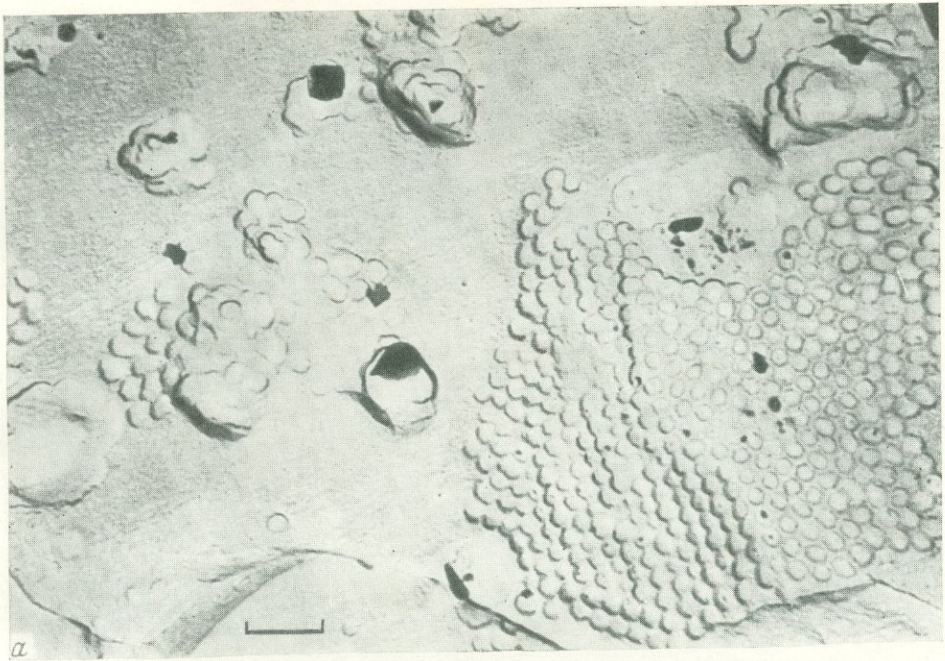


Таблица III.

Неоднородность кварца и стекловатого липарита

*a* — микронеоднородность кварца из выветрелых кварцитов; реплика со скола; *б* — неоднородность стекловатого липарита, протравленного HF — сферолит в однородном липаритовом стекле; *в* — участок микропегматоидного строения, реплика с излома (Митрейкина, 1969)

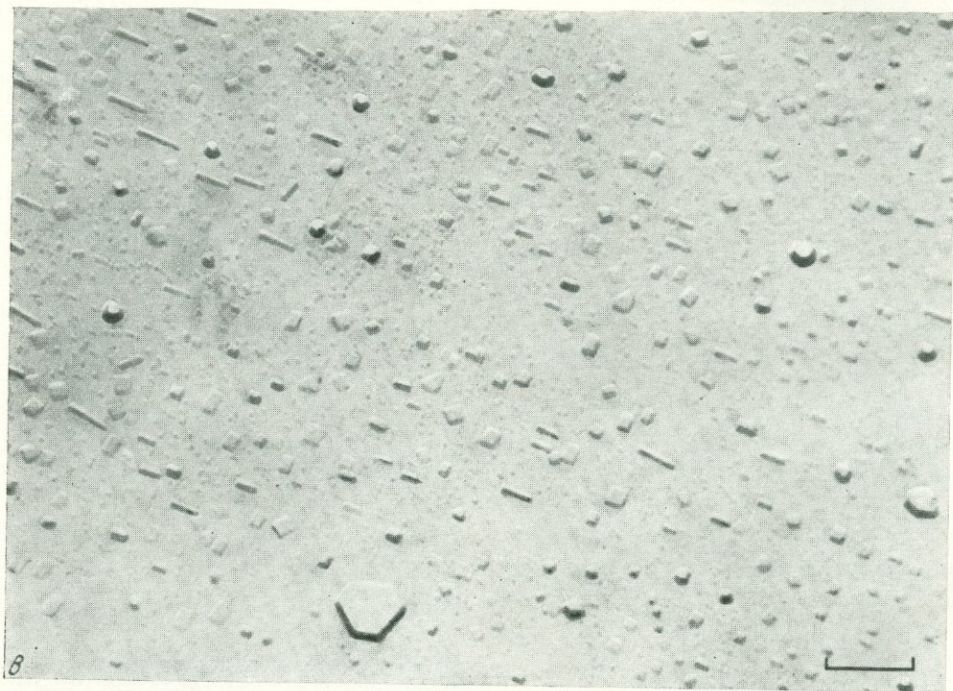
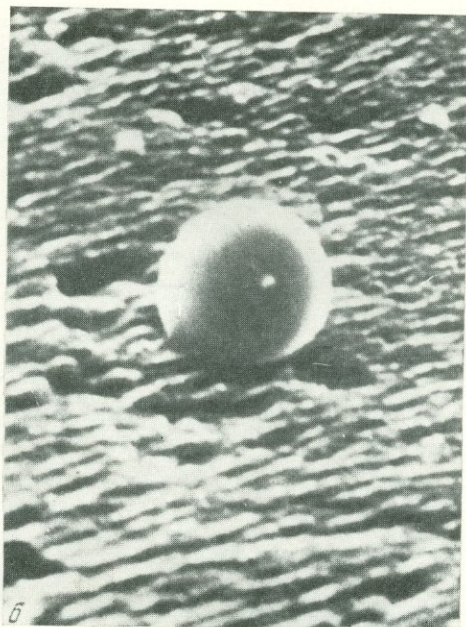


Таблица IV.

**Формы микрочастиц на грани кристалла алмаза и на сколе кристалла кварца**

*a* — шаровидные кристаллы синтетического алмаза, выращенные на протравленной кислородом поверхности грани природного алмаза; электронная микрофотография, полученная на приборе «Стереоскан»; увел. 800; *б* — деталь предыдущей микрофотографии; увел. 3000 (Дерягин и др., 1969); *в* — неоднородность внутреннего строения кристалла кварца, установленная на его сколах автодекорированием; частицы разной формы и размеров выявляют разные активные центры (Васильев, 1970)

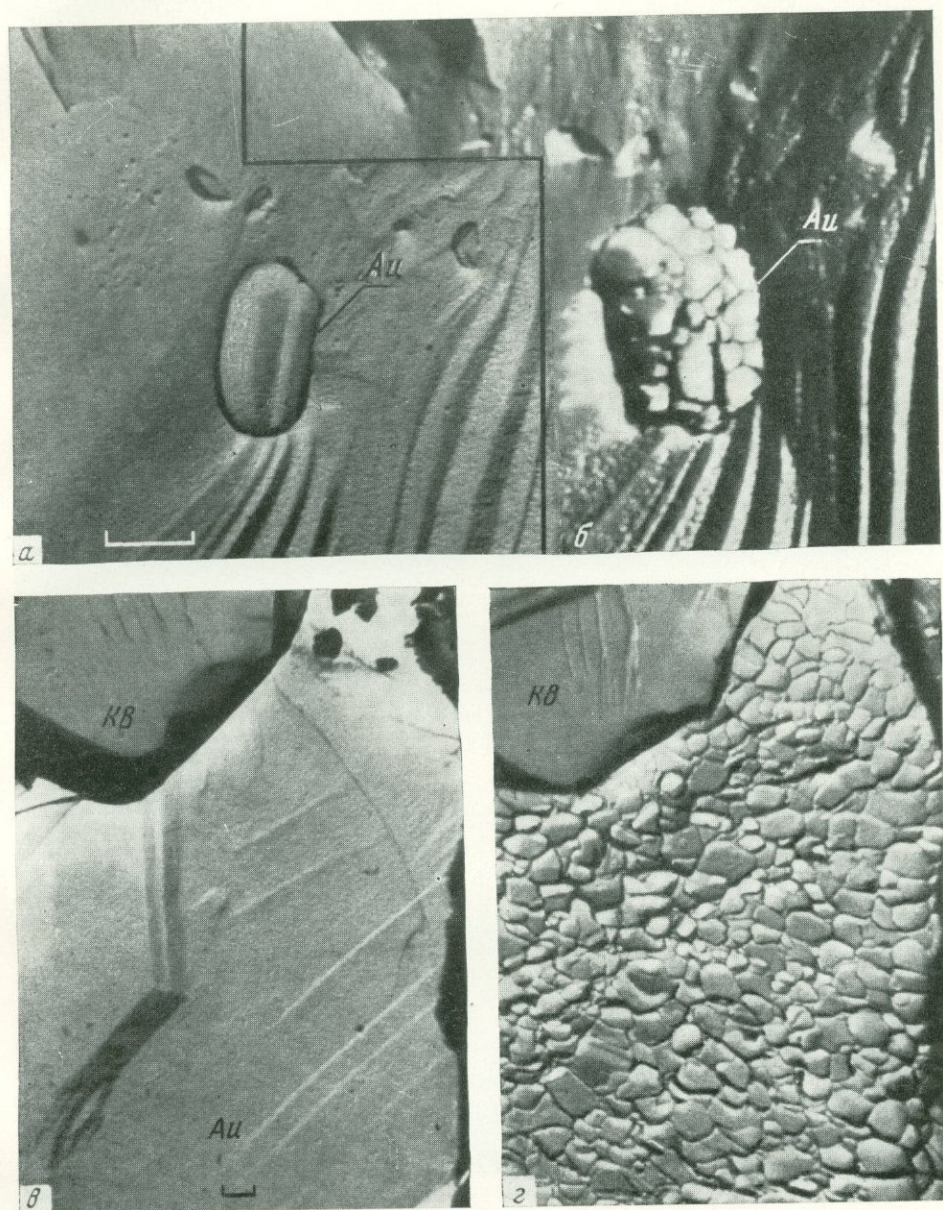
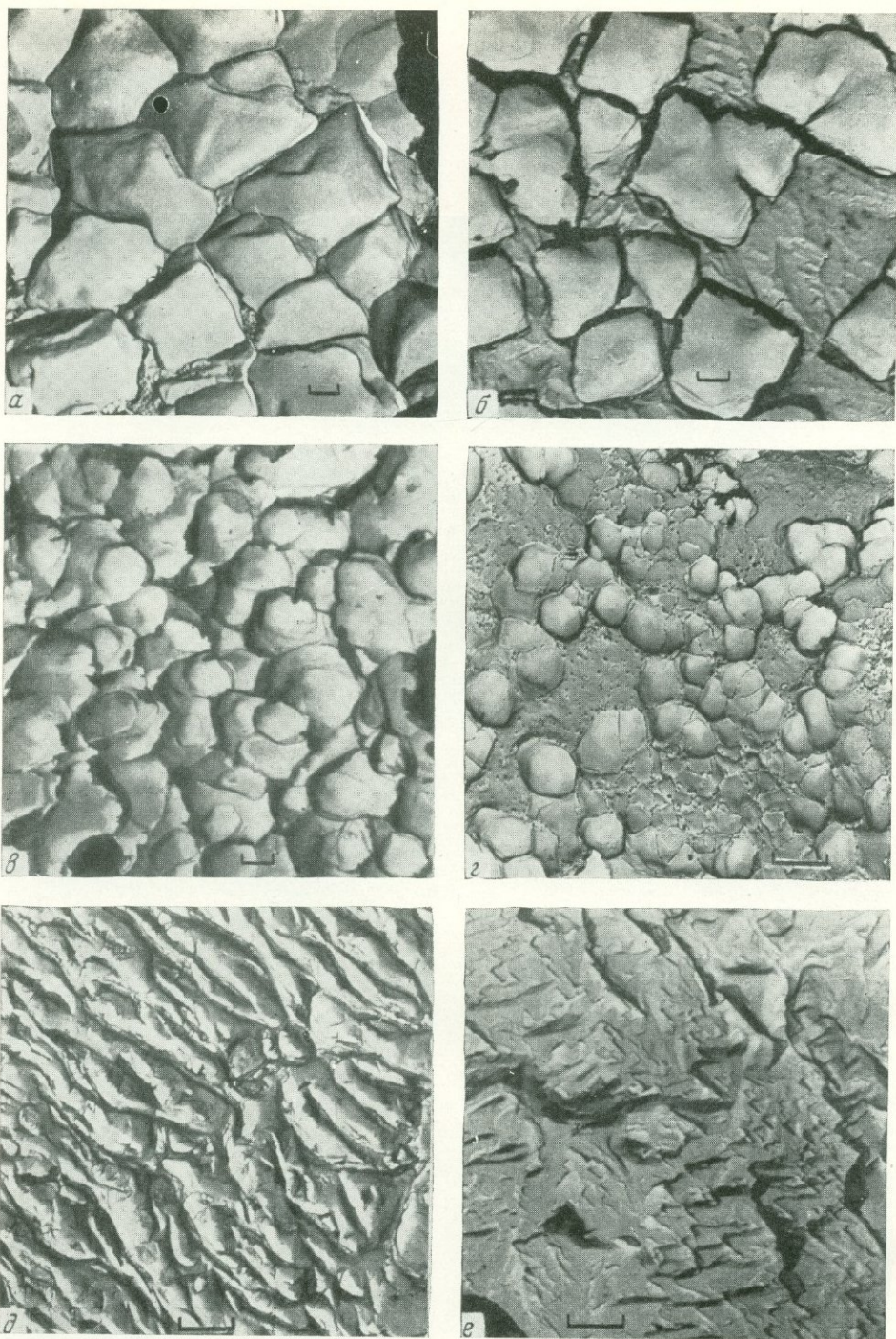


Таблица 1.

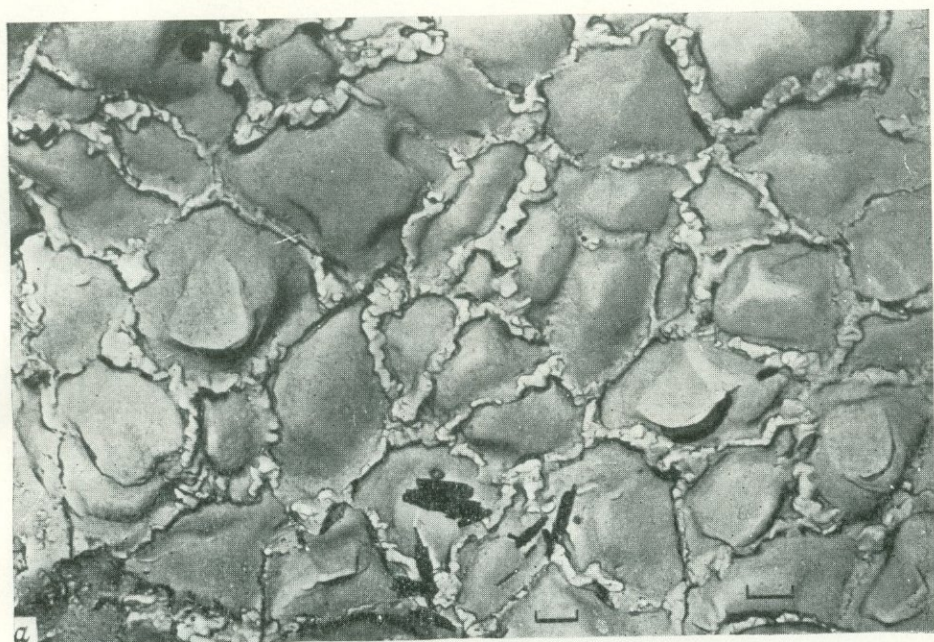
Золото из Агатовского месторождения, прицельные целлюлозно-угольные реплики со сколов: левые снимки — до травления, правые — после травления царской водкой  
а, б — кристалл; в, г — неправильное выделение золота; по границам зерен золота «гребенчатые» зоны блоков (правая и средняя часть золотины). Темно-серое (Кв) — кварц



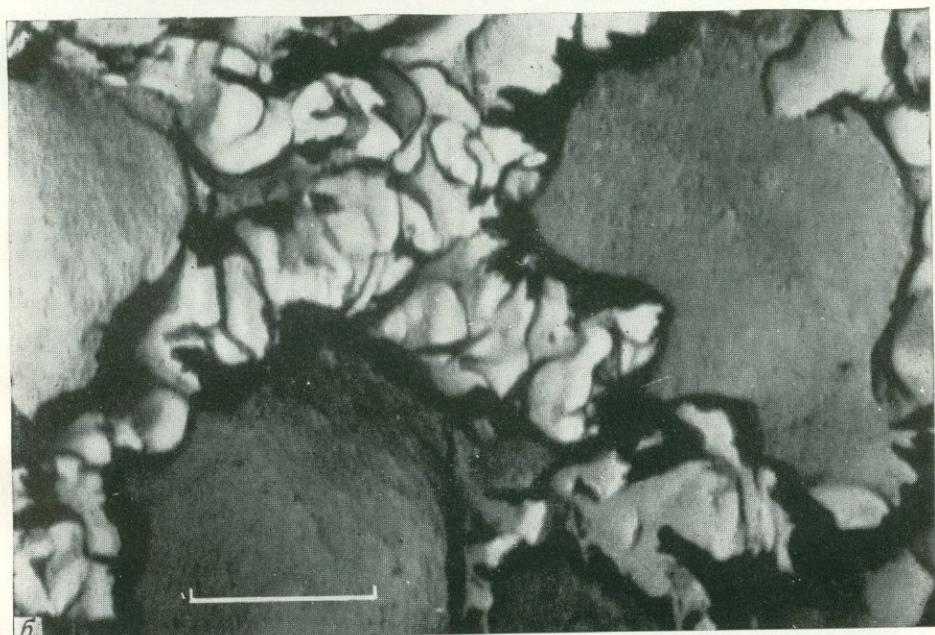
Т а б л и ц а II.

Особенности блокового строения золота из различных месторождений

*a* — Агатовское; *б* — Белая гора; *в* — Бaleyское; *г* — деталь блоковой структуры золота из Агатовского месторождения (цепочковидная группировка блоков); *д* — Советское; *е* — Ответное. Целлюлозно-угольные реплики с поверхностей золотин, протравленных царской водкой



а



б

Таблица III.  
 Прожилковидные межблоковые обособления низкопробного золота (светлое) в более высокопробном (серое), месторождение Агатовское.

а — расположение и формы выделений низкопробного золота; б — их внутреннее строение (деталь первого снимка). Целлюлозно-угольные реплики; золото протравлено царской водкой

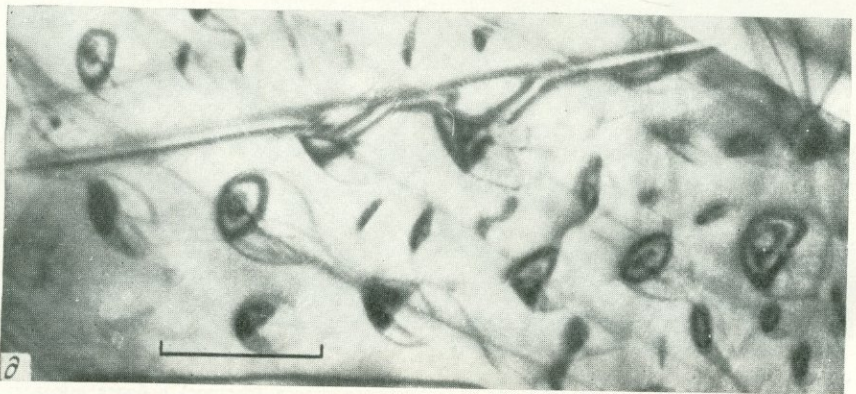
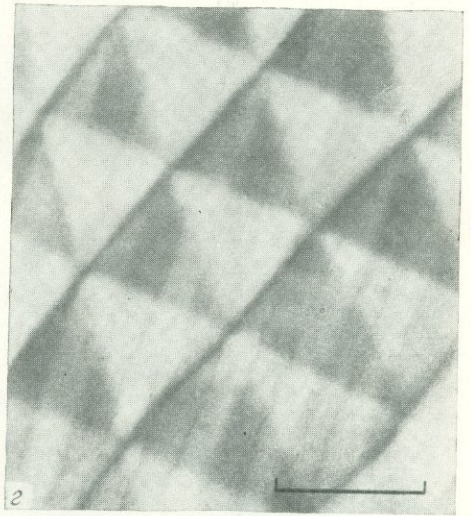
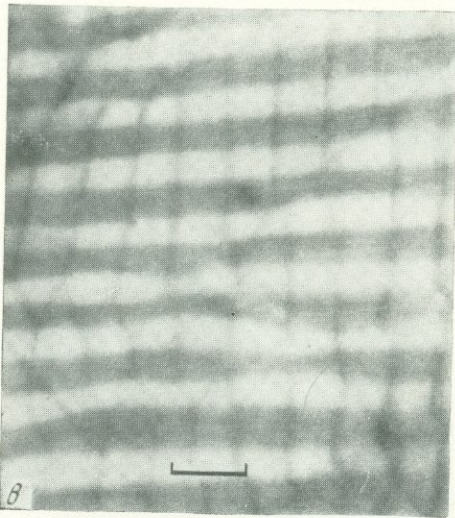
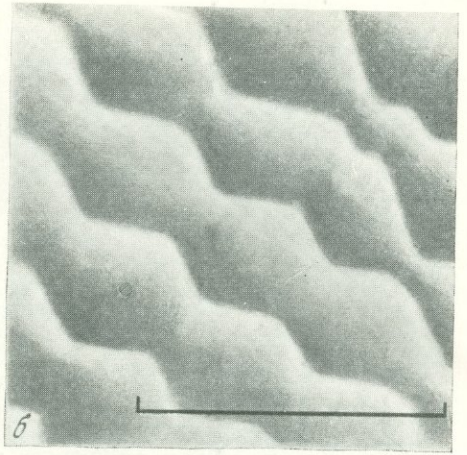
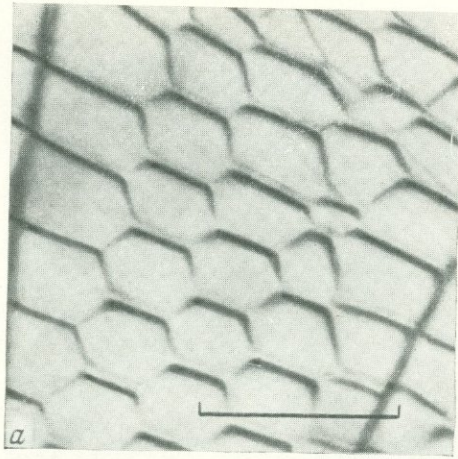


Таблица I.

Дислокации и крупные линзовидные поры в молибдените

*a* — все дислокации в контрасте; *б* — одна система дислокаций выведена из контраста; *в* — полосы дефектов упаковки, образованные частичными дислокациями; *г* — сетка, образованная частичными дислокациями; *д* — экстинкционные контуры от линзовидных пор

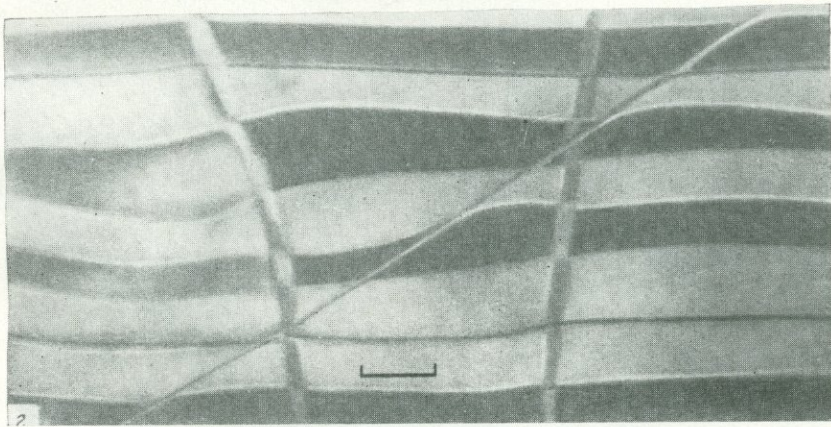
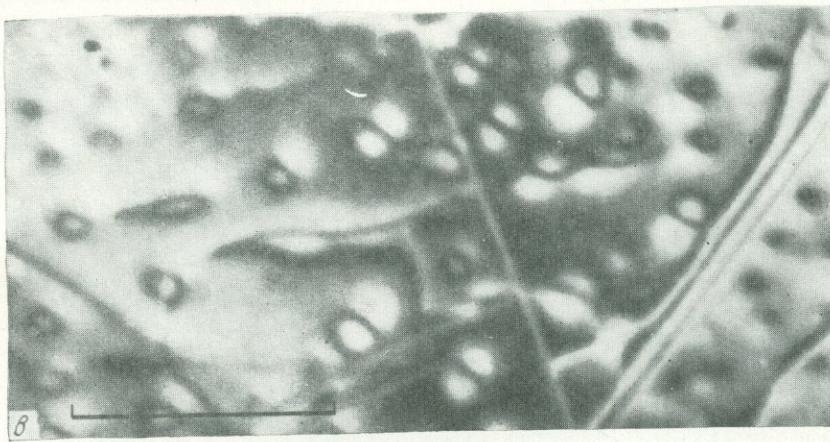
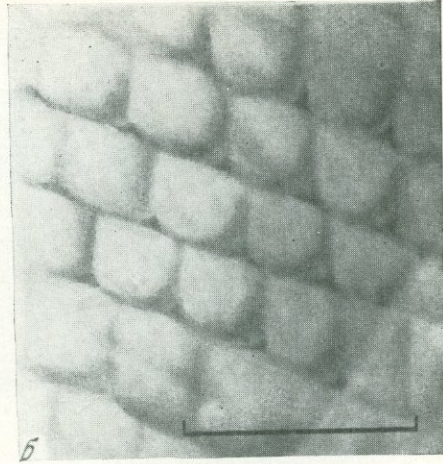
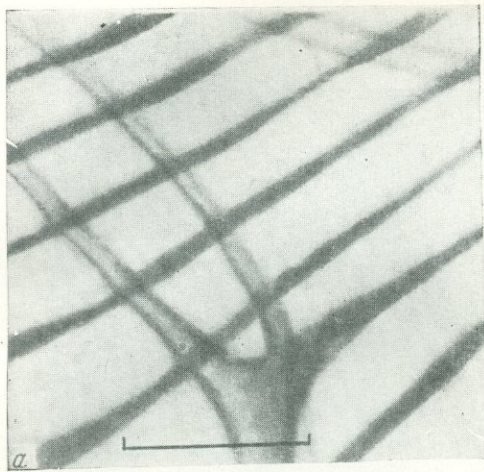
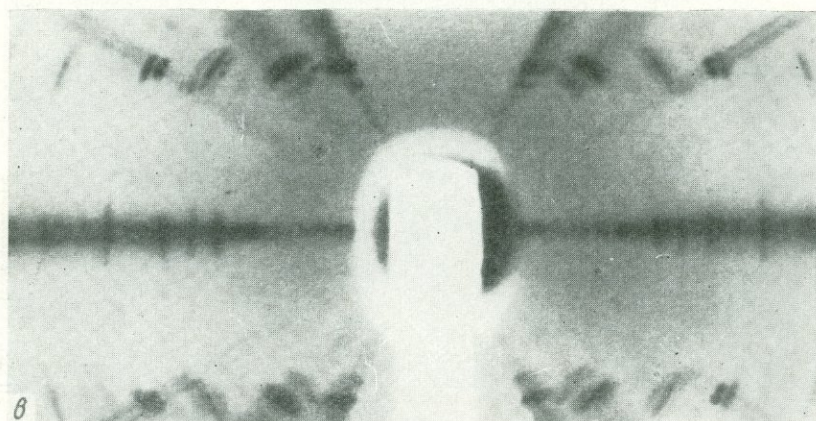
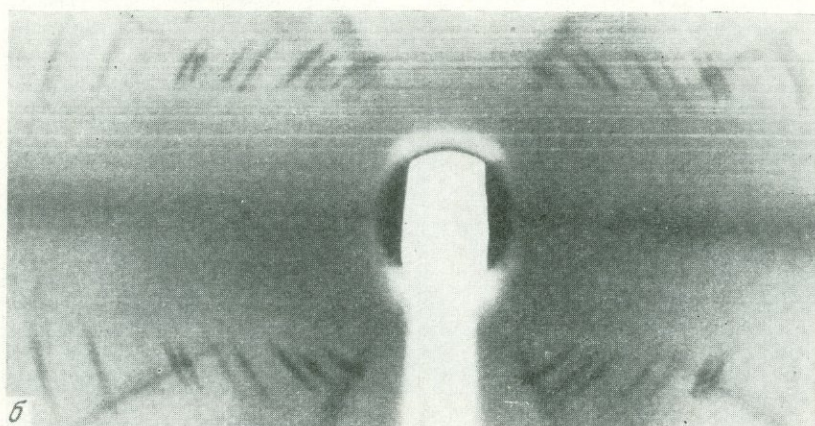
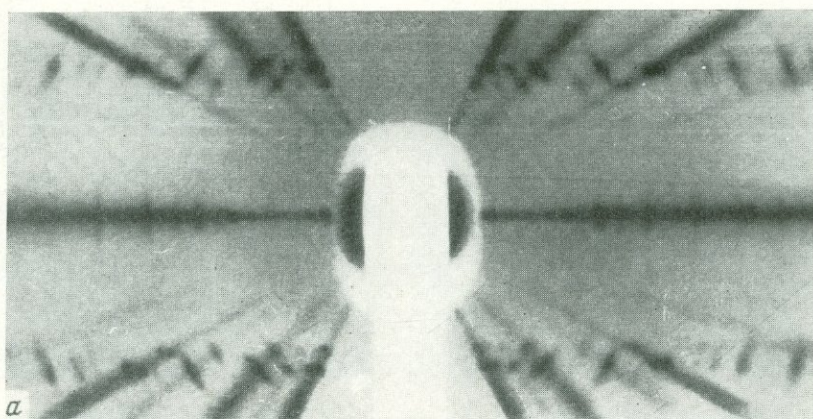


Таблица II.

Дислокации и мелкие включения в молибдените

*а* — частичные дислокации, образующие области с высокой энергией дефекта упаковки; *б* — фрагмент сетки, образованной частичными дислокациями; *в* — дифракционный контраст от мелких включений; *г* — расщепленные и нерасщепленные дислокации



Рентгенограммы вращения кристалла молибденита

а — модификация 2H; б — модификации 3R; в — сростка модификаций 2H+3R

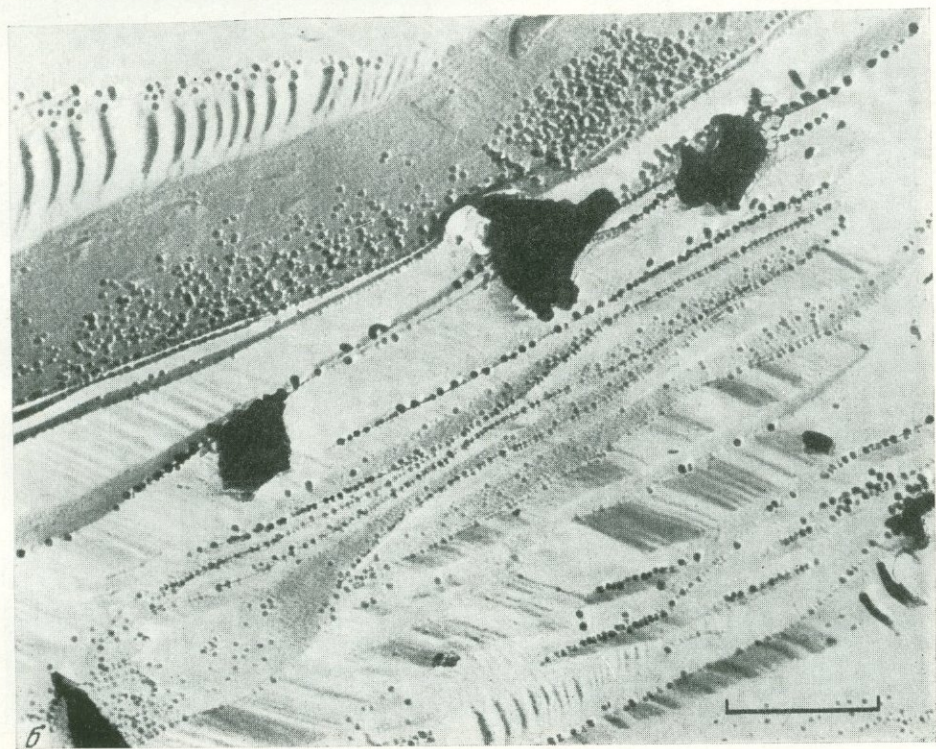
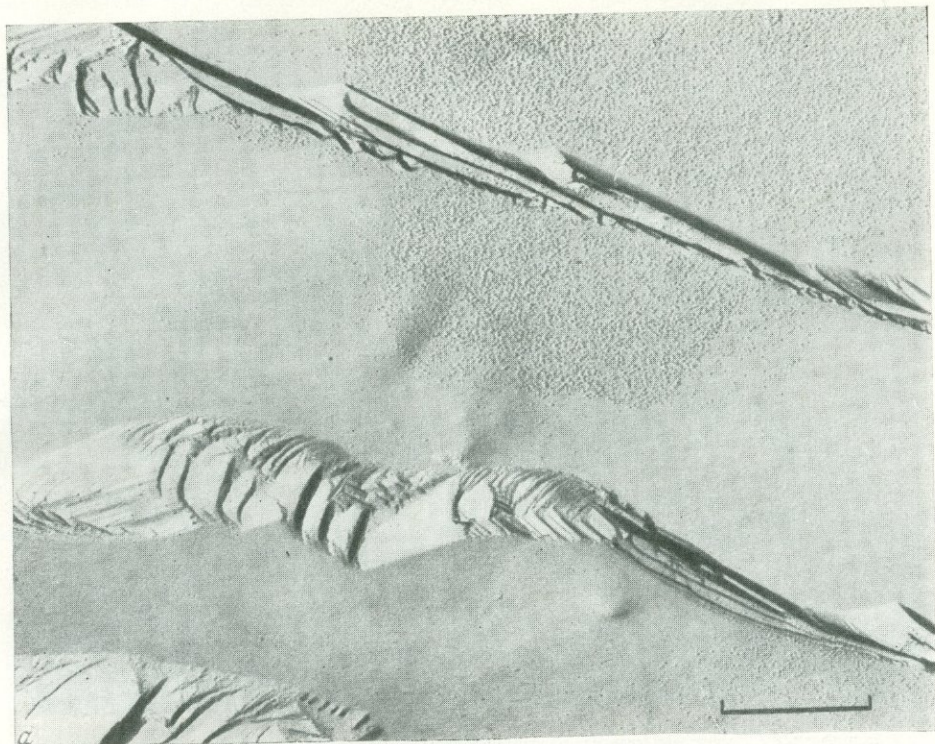


Таблица I.

Эмульсиевидные включения в сфалерите. Реплики со сколов, месторождение Алдакачан, обр. 14  
*a* — локальные скопления тончайших включений; *b* — изометричные частицы декорируют ступеньки  
скола сфалерита

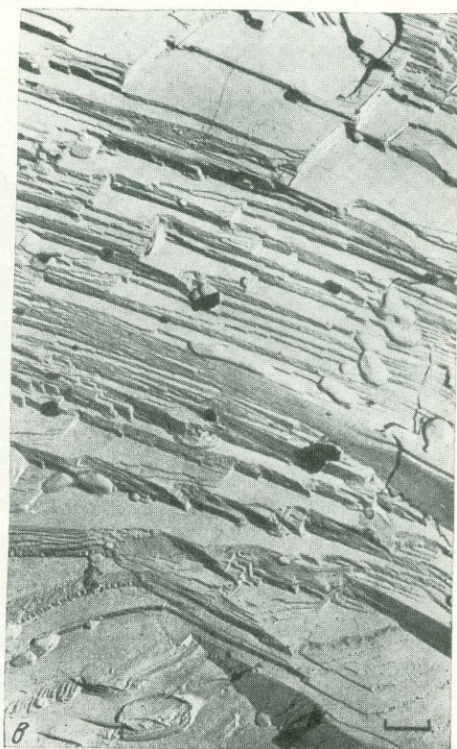
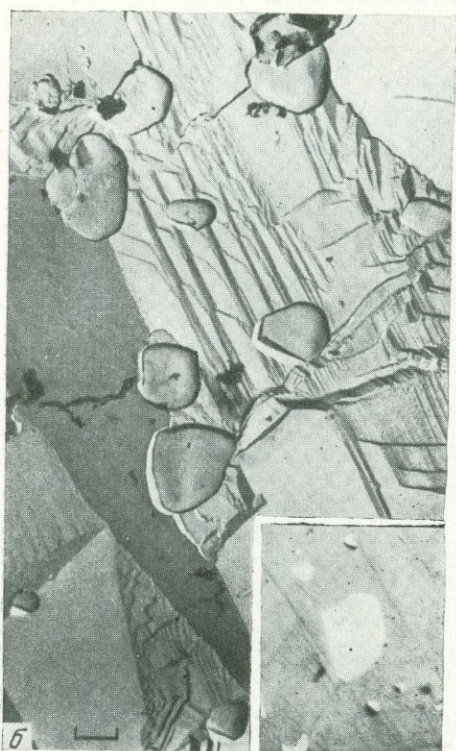
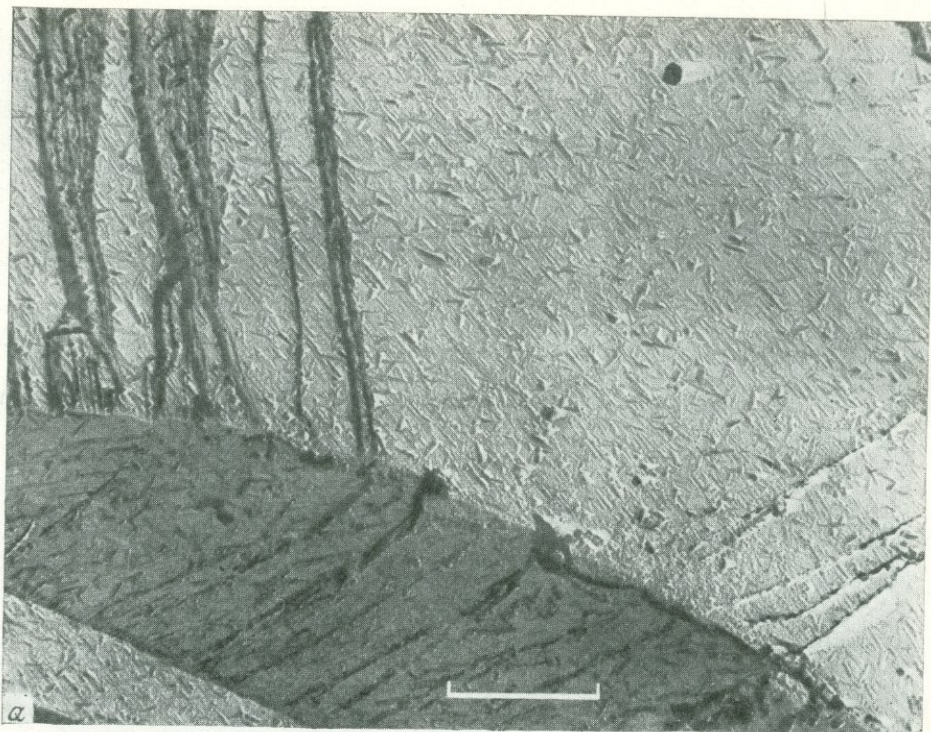


Таблица II.

Формы микровключений в сфалерите. Реплики со сколов, месторождение Шерловая гора

*a* — игольчатые кристаллы на сколах черного сфалерита, обр. 6; *б* — изометричные кристаллы, обр. 6; на врезке — включения халькопирита; *в* — каплевидные частицы

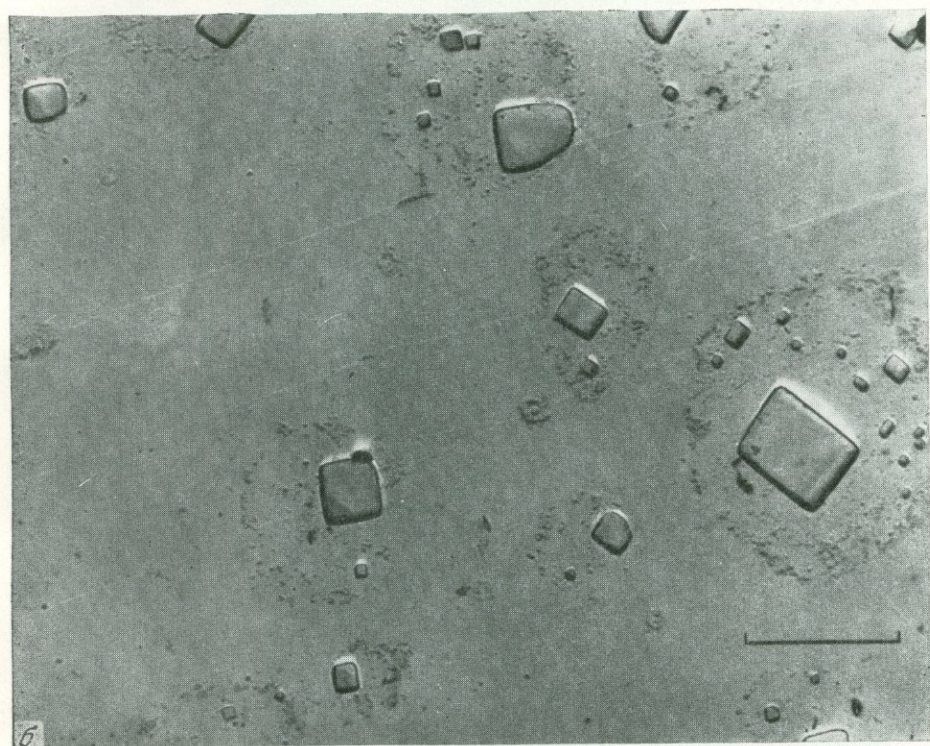
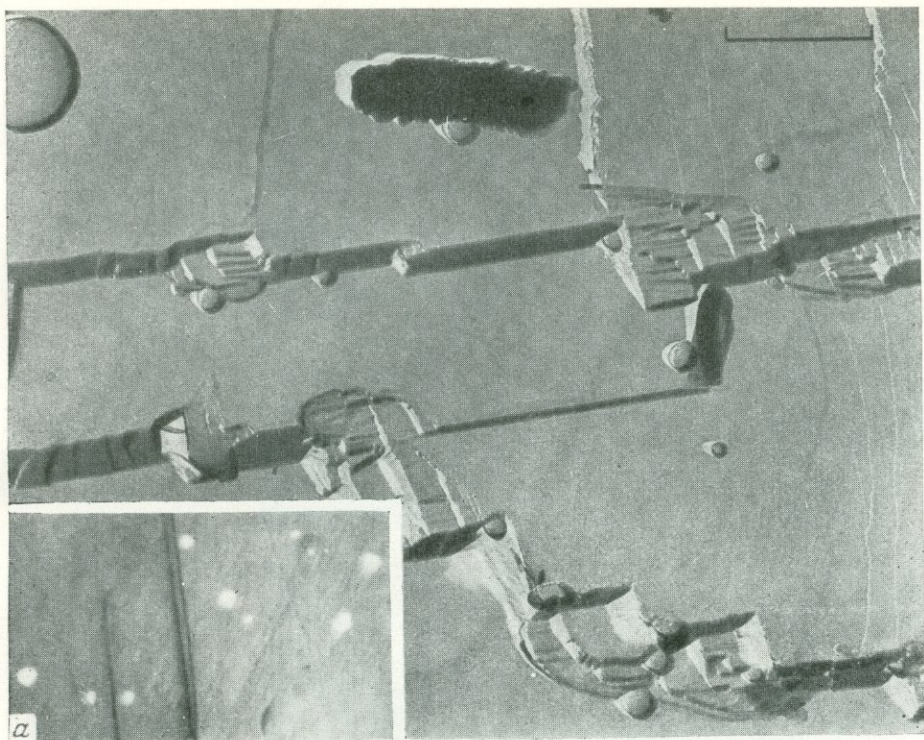
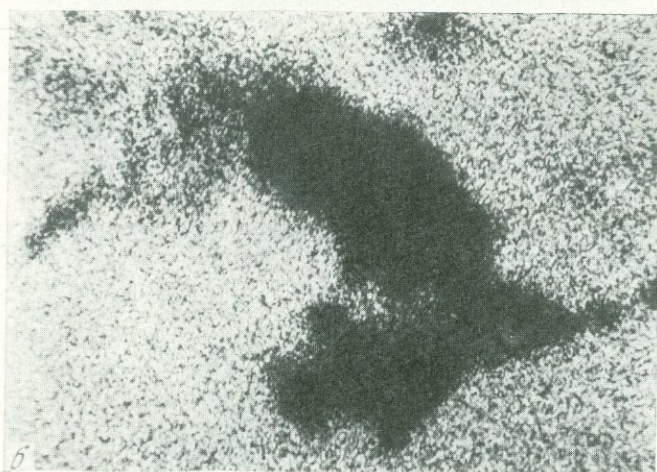
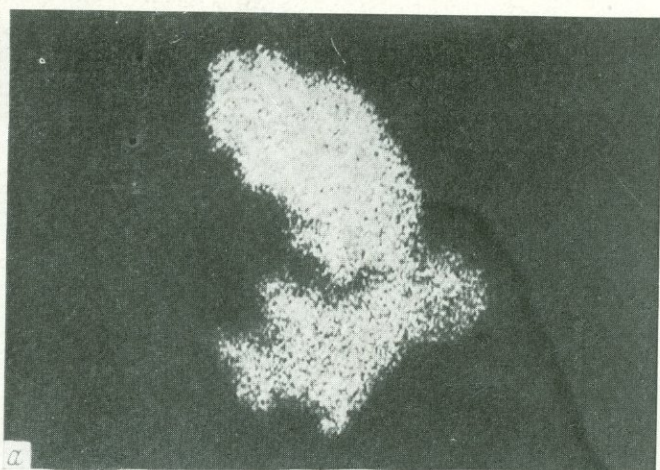


Таблица III.

Особенности расположения микровключений в сфалерите. Реплики со сколов, месторождение Хап-черанга

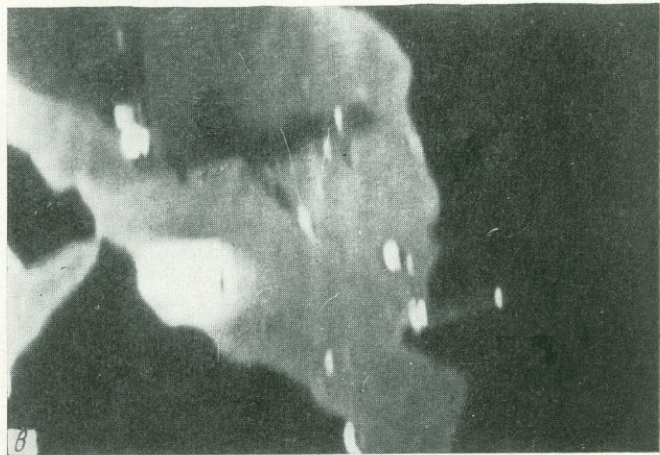
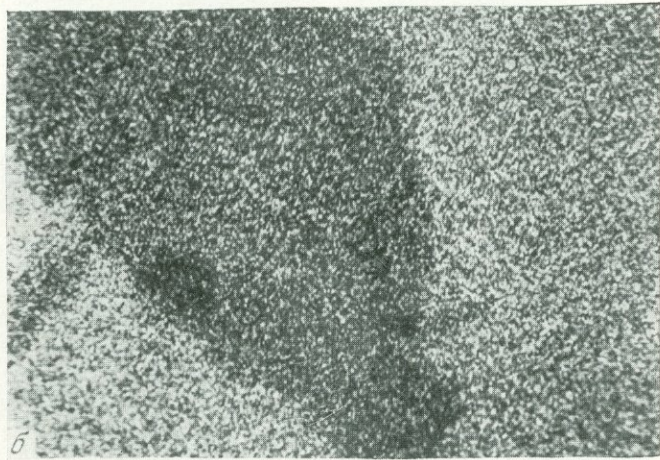
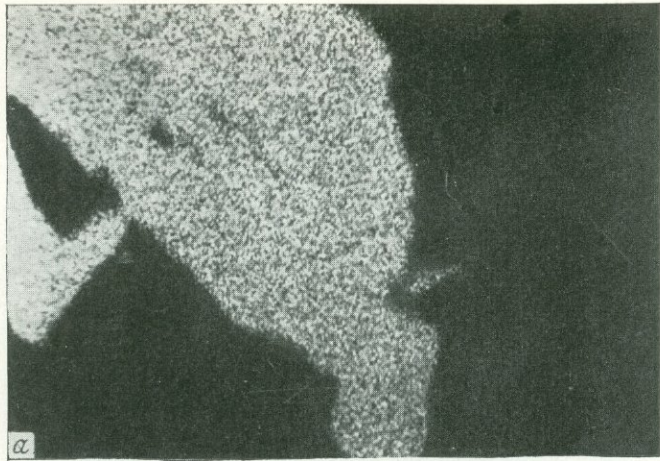
*a* — дисковидные включения расположены вдоль ступенек скола; на врезке — участок шлифа того же сфалерита с включениями халькопирита; увел. 1000, с иммерсией; обр. 9; *б* — включения кристаллов окружены мелкой эмульсиевидной вкрапленностью, обр. 13



**Таблица I.**

**Неоднородность галенита в рентгеновских лучах**

*a* — распределение серебра на участке  $100 \times 100$  мк; *б* — распределение свинца на том же участке; виден контур включения минерала с высоким содержанием серебра; *в* — снимок того же участка в поглощенных электронах; увел. 400



**Таблица II.**  
**Неоднородность галенита в рентгеновских лучах**  
*a* — распределение сурьмы на участке  $200 \times 200$  мк; *б* — распределение свинца на том же участке; *в* — контур включения минерала, содержащего серебро и свинец; *в* — снимок того же участка в поглощенных электронах; увел. 400

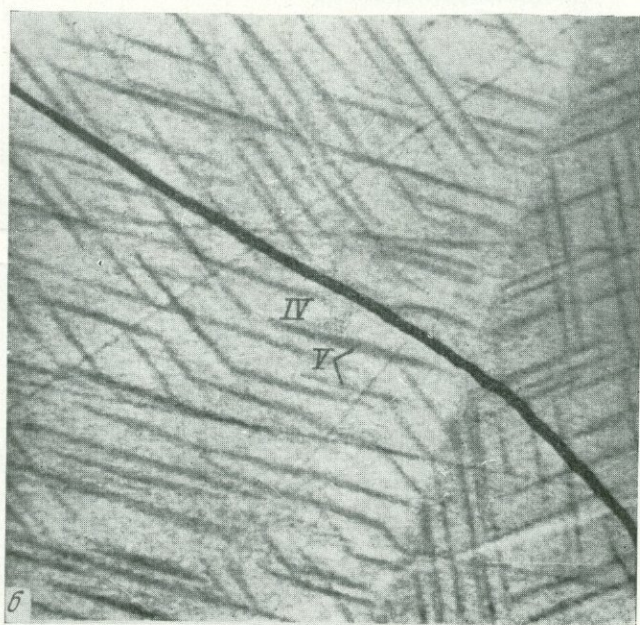
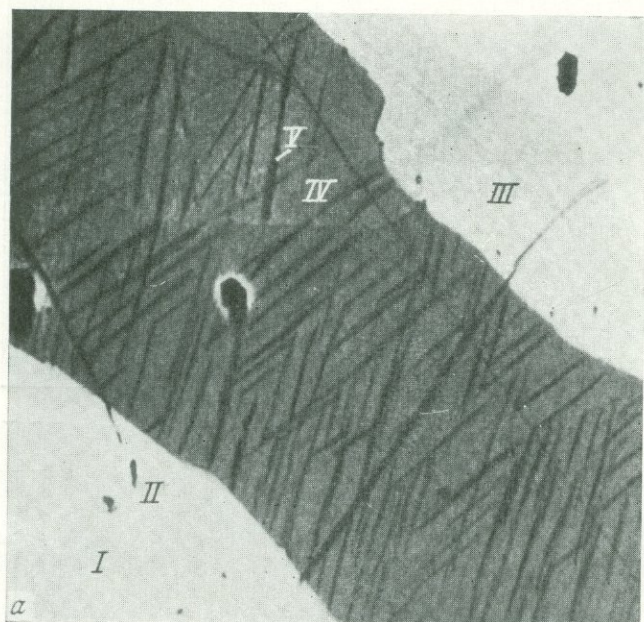
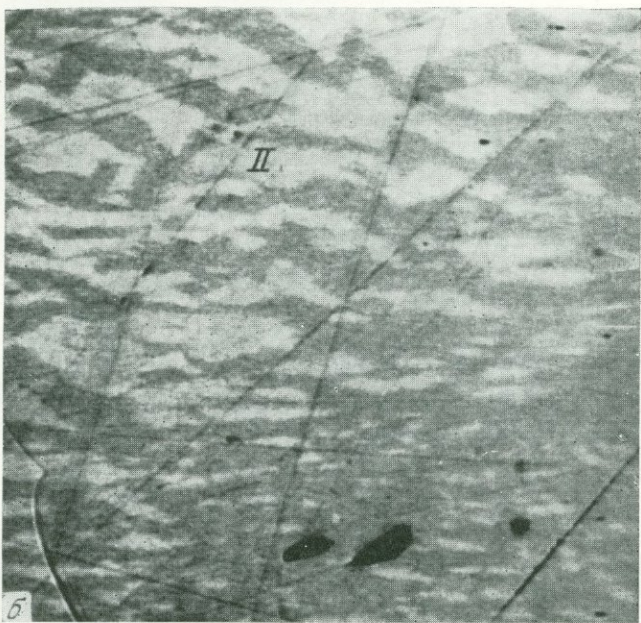
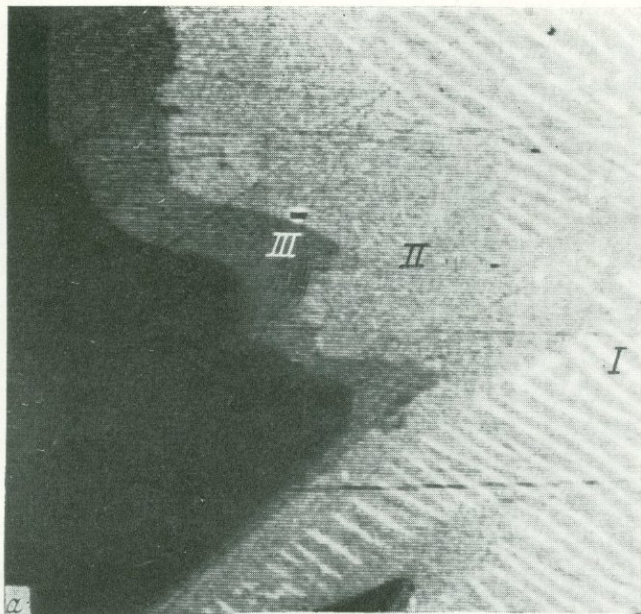


Таблица I.

Соотношения минеральных фаз состава  $\text{Cu} - \text{Pb} - \text{Bi} - \text{S}$ , выявленные в обратно-рассеянных электронах

Фазы: I — близкая к висмутину (ан. 3); II — близкая к гладиту (ан. 5); III — близкая к линдстрёмиту (ан. 7); IV — «медистый висмутин А» (ан. 11); V — «медистый висмутин Б» (ан. 12); увел. 240



**Таблица II.**  
**Минеральные фазы в висмутиах**

*a* — зональное распределение фаз вдоль границ с «медистым висмутином А» (черное); увел. 480;  
*б* — пятнисто-полосчатая структура срастания глауки (светлое — фаза II) и линдстрёмита (темное — фаза III; ан. 9 и 10); черное — дефекты полировки; увел. 240

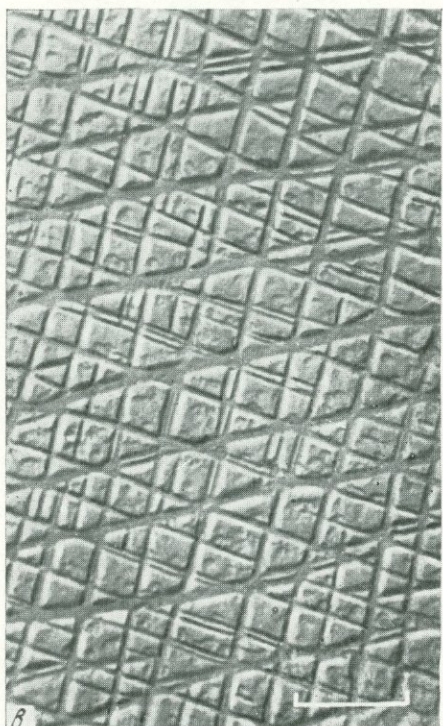


Таблица I.

Реплики с протравленных сколов и шлифов титаномагнетитов

*a* — титаномагнетит из оливинита, Лесная Сопка; *б* — тончайшая структура распада магнетит — ульвёшпинель, титаномагнетит из оливинита, Таймыр; *в* — титаномагнетит из рудного пегматита, пластинки — ульвёшпинель между ними — магнетит, Африканда; *г* — структура распада: магнетит — ульвёшпинель — ильменит (?), Патъян

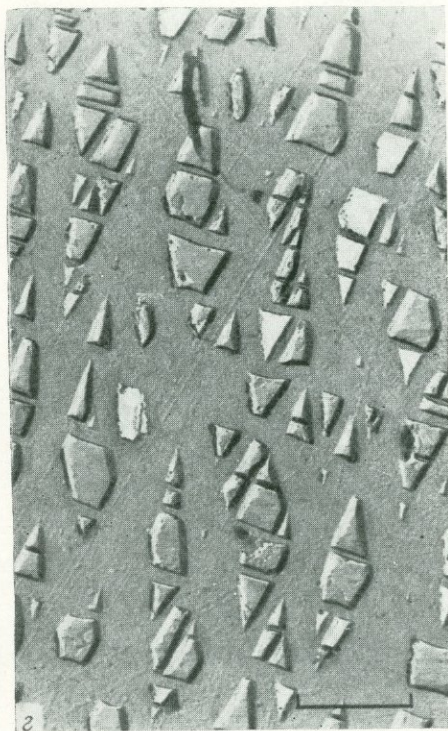
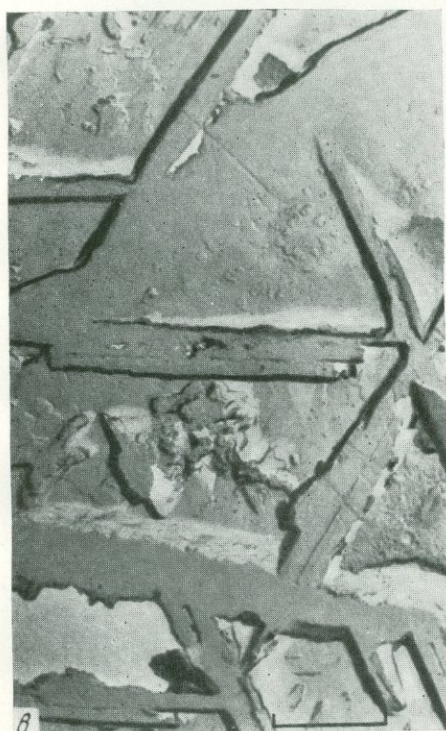
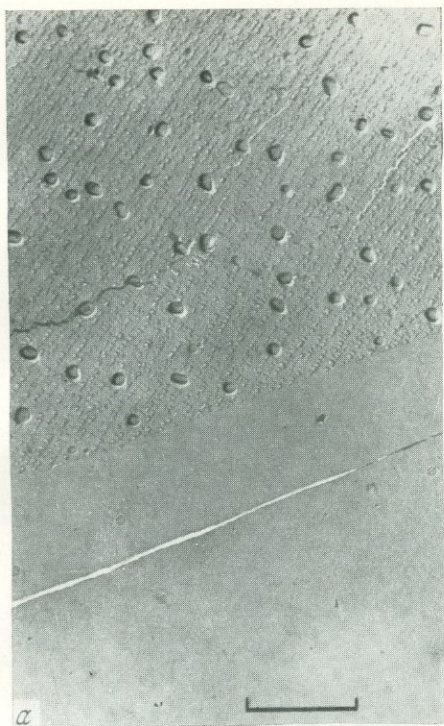
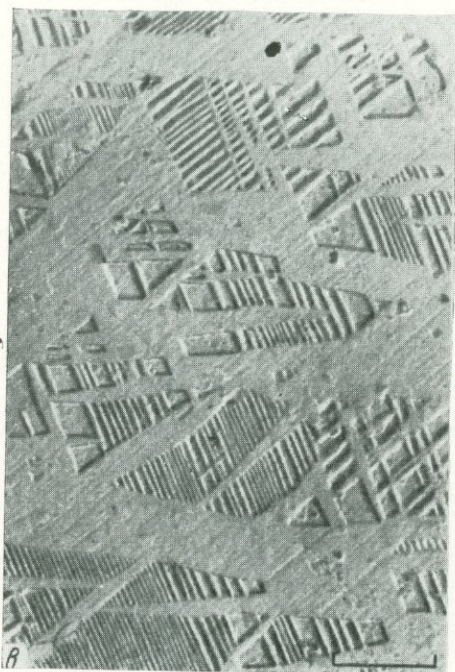
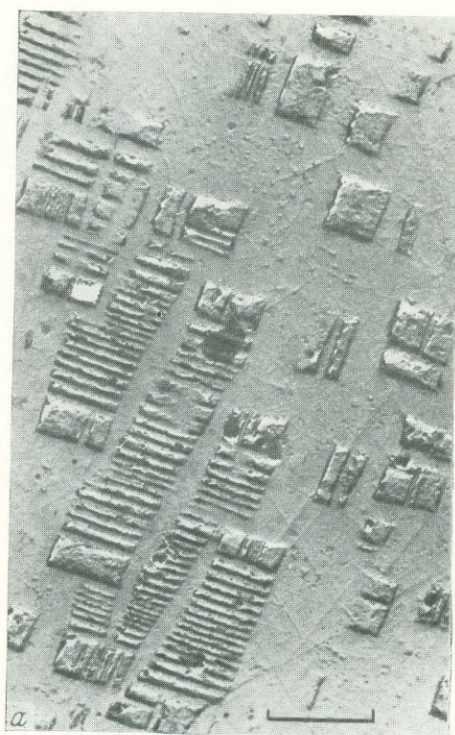


Таблица II.

Реплики с протравленных шлифов титаномагнетитов

*a* — на фоне магнетит-ульвёшпинельного распада видны выделения Al — Mg шпинели, Патын; *б* — структура распада магнетит-ульвёшпинель, Кизирский массив; *в* — пластинки ильменита, Кизирский массив; *г* — структура распада магнетит-ульвёшпинель. Протравленные участки в виде треугольников — магнетит; сечение близко к (111), Кизирский массив



**Таблица III.**

Морфологические типы выделений магнетита в титаномагнетитах Кизирского массива; реплики с протравленных шлифов

*a* — магнетит с участками улвёшпинели; *б* — выделения улвёшпинели и магнетит-улвёшпинелевые сростания; *в* — паркетовидная структура распада; *г* — чередование паркетовидных структур распада с выделениями типа «двориков»

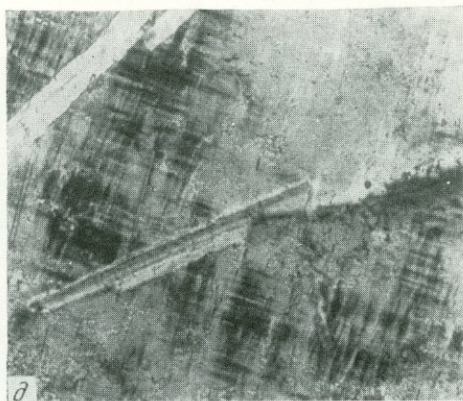
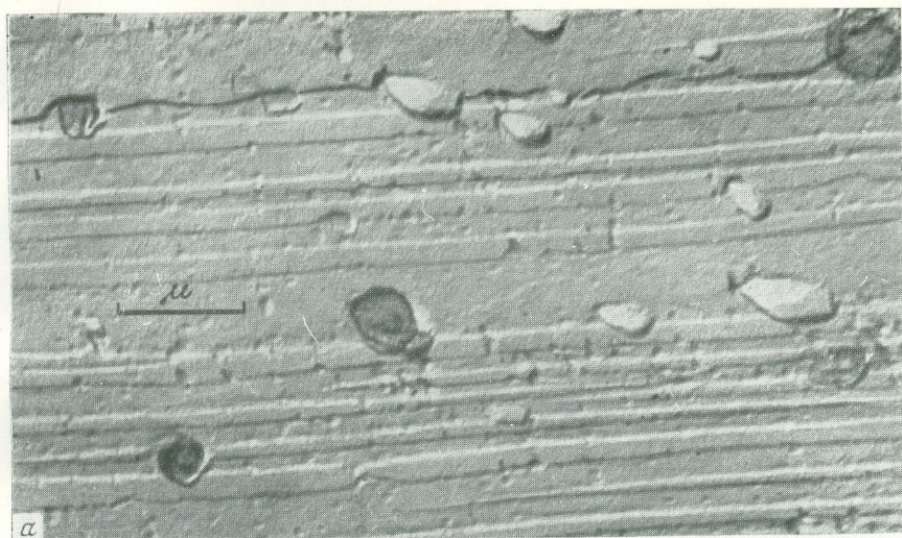


Таблица I.

Структуры распада и двойникования в пертитовых полевых шпатах Хибинского массива

*а* — оптически-гомогенный щелочной полевой шпат из ксенолитов пегматита в дайковой породе; угольно-целлюлозная реплика со скола по плоскости спайности (001) после травления HF; увел. 8000 (природа округлых включений не выяснена); *б* — криптопертит, переходящий в оптически-гомогенный пертитовый шпат; *в* — микропертит; калишпатовая (темное) и альбитовая (светлое) фазы sdвойникованы по альбитовому закону; *г* — грубопертитовый полевой шпат с полисинтетически sdвойникованным по альбитовому закону «шахматным» альбитом; *д* — микроклиновая решетка в полевом шпате из эгирино-полевошпатового пегматита г. Петрелиуса (светлые вытянутые включения — лейсты альбита); увел. 30; николи скрещены

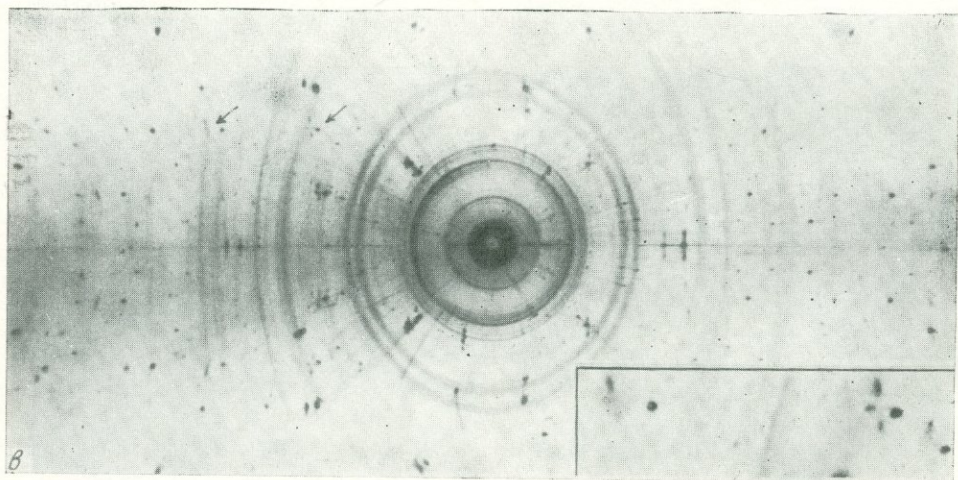
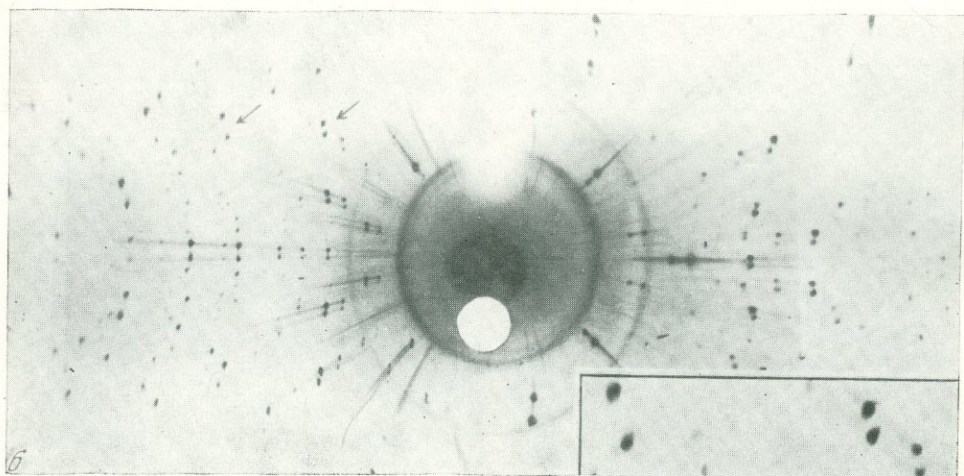
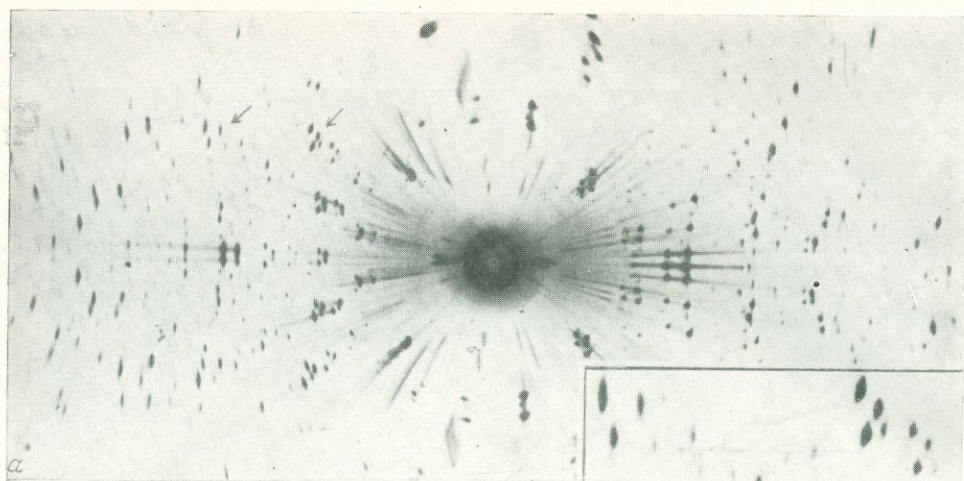
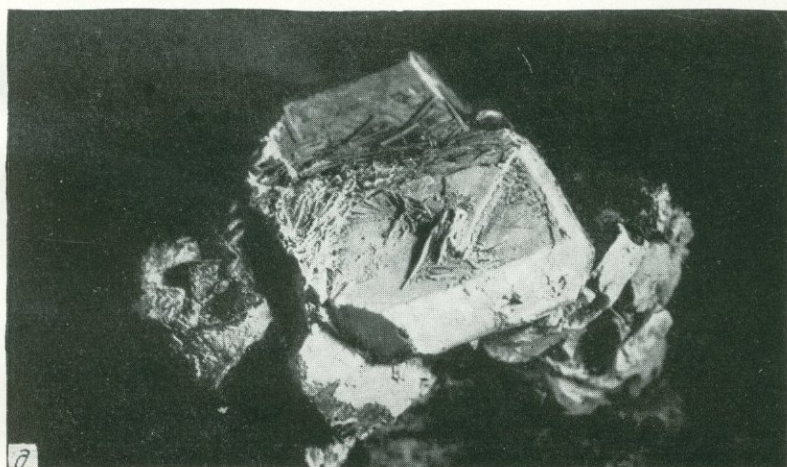


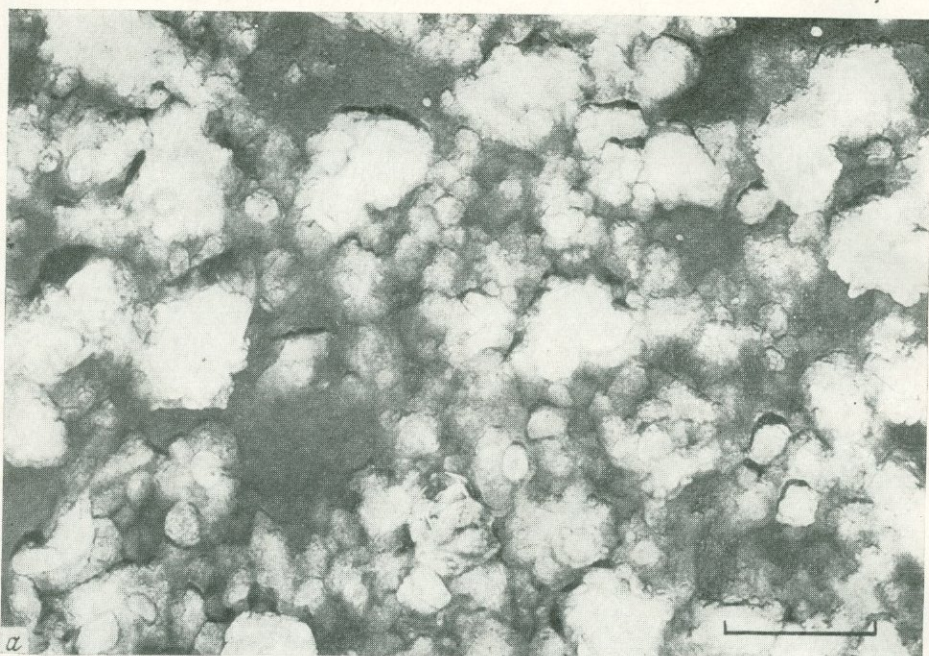
Таблица II.

Рентгенограммы качания вокруг оси *b* щелочных полевых шпатов из пород Хибинского массива, неотфильтрованное Си-излучение

*a* — двойникование по альбитовому закону в альбитовой и калишпатовой фазах микропертита; *б* — двойникование по альбитовому закону в калишпатовой фазе существенно калиевого полевого шпата (отражения альбитовой фазы отсутствуют); *в* — двойникование по альбит-периклиновому закону в альбитовой фазе оптически-гомогенного пертитового полевого шпата с моноклинной калишпатовой фазой; рефлексы (442) и (242) указаны на рентгенограммах стрелками и в увеличенном виде приведены на врезках



Ломоносвит, мурманит и беталомоносвит: структуры замещения ломоносвита (темное) мурманитом (светлое), месторождения Кукисвумчорр и Юкспор  
*а, б* — полированные штуфы (черное — включение эгирина), увел. 7 и 10; *в, г* — полированные шлифы, увел. 320 и 410, никоти скрещены; *д* — кристалл беталомоносвита из пегматитовой жилы в ричесорритах: месторождения Расвумчорр; увел. 6, напылено MgO



Электронмикроскопические фотографии

*a* — частицы циннальсита, Гульшад; *b* — частицы циннальсита и галлуазита, Ачсай

## СОДЕРЖАНИЕ

Ф. В. Чухров. Проблема однородности и неоднородности минералов . . . . .	5
Б. Б. Звягин, Ф. В. Чухров. Нарушение однородности слоистых структур минералов . . . . .	16
Г. С. Грицаенко. Однородность и неоднородность минералов в свете данных электронной микроскопии . . . . .	25
Н. В. Петровская, В. Г. Лютцау, К. Е. Фролова, И. П. Лапутина, Г. Л. Васильева. Неоднородность самородного золота . . . . .	44
В. А. Дриц, А. Л. Дмитрик. Наблюдение дислокаций в молибдените . . . . .	63
В. А. Дриц, Ф. В. Чухров. Срастание политипных модификаций в кристаллах молибденита . . . . .	73
Е. И. Доломанова, Р. В. Боярская, Л. Н. Вяльсов, М. Т. Дмитриева, И. П. Лапутина. Неоднородность сфалерита из оловорудных месторождений Забайкалья . . . . .	77
М. Г. Добровольская, А. С. Дудыкина, Г. А. Арапова, В. С. Яровая. О неоднородности галенита, содержащего серебро и сурьму . . . . .	100
А. Д. Ракчеев. Об оптической неоднородности зерен пиритов из руд колчеданных месторождений Урала . . . . .	110
Ю. С. Бородаев, Н. Н. Мозгова. Изучение микрострастаний сульфосолей с помощью электронного микронзонда . . . . .	118
О. А. Богатиков, Р. В. Боярская, О. В. Карпова. Неоднородность титаномангнетита (магнетит-ульвёшпинелевый распад) . . . . .	127
Б. Е. Боруцкий. Химический состав и структурное состояние щелочных полевых шпатов из нефелиновых сиенитов Хибинского массива . . . . .	141
М. Н. Соколова, Н. И. Забавникова, Е. С. Рудницкая, Н. И. Органова. Об особенностях состава и степени однородности минералов группы ломоносовита из Хибинского массива . . . . .	174
Н. А. Озерова, И. П. Лапутина, Н. Х. Айдиньян. О неоднородности распределения ртути в биотитах гранитоидов Кураминского хребта . . . . .	188
Ф. В. Чухров, Б. Б. Звягин, А. И. Горшков, Л. П. Ермилова, Е. С. Рудницкая. О природе некоторых цинковых глинок и цинальсита . . . . .	921
Л. Б. Шлайн, О. Г. Унанова, А. С. Анисимова. О смесях трипугиита и гидросервантита из Терексайского месторождения . . . . .	202

## CONTENTS

<i>F. V. Chukhrov</i> . The problem of mineral homogeneity and inhomogeneity . . . . .	5
<i>B. B. Zvyagin, F. V. Chukhrov</i> . Errors of homogeneity in sheet structured minerals . . . . .	16
<i>G. S. Gritsaenko</i> . Homogeneity and inhomogeneity of minerals determined by means of the electron microscopy . . . . .	25
<i>N. V. Petrovskaya, V. G. Lutsau, K. E. Frolova, I. P. Laputina, G. L. Vassil'yeva</i> . Inhomogeneity in native gold . . . . .	44
<i>V. A. Dritz, A. L. Dmitrik</i> . Dislocations in molybdenite and their observation . . . . .	63
<i>V. A. Dritz, F. V. Chukhrov</i> . Polytype modifications of molybdenite and their intergrowths . . . . .	73
<i>E. I. Dolomanova, R. V. Boyarskaya, M. T. Dmitriyeva, L. N. Vyalsov, I. N. Laputina</i> . Inhomogeneity in sphalerite from the Transbaikalian cassiterite deposits . . . . .	77
<i>M. G. Dobrovolskaya, A. S. Dudykina, G. A. Arapova, V. S. Yarovaya</i> . On the inhomogeneity in silver- and antimony bearing galenite . . . . .	100
<i>A. D. Rakcheyev</i> . Optical inhomogeneity of pyrite grains in ores from the pyrite ore deposits in the Urals . . . . .	110
<i>Yu. S. Borodayev, N. N. Mozgova</i> . Intergrowths of sulphosalts and their study by means of electron microprobe analyzer . . . . .	118
<i>O. A. Bogatikov, R. V. Boyarskaya, O. V. Karpova</i> . Inhomogeneity in titanomagnetite (magnetite — ulvöspinel exsolution) . . . . .	127
<i>B. E. Borutskiy</i> . Chemical composition and structural state of alkali feldspars from the Khibiny nepheline syenites . . . . .	141
<i>M. N. Sokolova, N. I. Zabavnikova, E. S. Rudnitskaya, N. I. Organova</i> . Some features of composition and degree of homogeneity in minerals of lomonosovite group from the Khibiny . . . . .	174
<i>N. A. Ozerova, I. P. Laputina, N. Kh. Aydin'yan</i> . An inhomogenous distribution of mercury in biotites from the granitoids of the Kuraminsky Range . . . . .	188
<i>F. V. Chukhrov, B. B. Zvyagin, A. I. Gorshkov, L. P. Yermilova, E. S. Rudnitskaya</i> . To the nature of some zinc-clays and zinbsite . . . . .	192
<i>L. B. Shlayn, O. G. Unanova, A. S. Anisimova</i> . Association of tripuhyite and hydroservantite in samples from the Terexy deposit . . . . .	202

**Проблема однородности и неоднородности минералов.** Чухров Ф. В. Сб. «Вопросы однородности и неоднородности минералов». Изд-во «Наука», 1971 г.

Неоднородность минеральных индивидов делится на структурную и неструктурную; в статье преимущественно рассмотрены примеры неструктурных нарушений однородности минералов. В минеральных индивидах различается неоднородность строения и неоднородность состава. Примерами неоднородности строения минеральных индивидов являются: а) первичная неоднородность: двойниковые сростания, сростания поли типов, полые каналы, резко ограниченные зоны и фантомы одинакового состава; б) вторичная неоднородность: дислокации и деформации, треки от частиц радиоактивного распада и т. п. Неоднородность состава минеральных индивидов объясняется его изменением в процессе роста и наличием включений различного происхождения. В познании такой неоднородности огромную роль играет использование электронного микроскопа и электронного микрозонда; полученные данные вносят существенные изменения в представления об изоморфизме в минералах и об их конституции. Применение новейших методов позволило установить неоднородность ряда тонкодисперсных образований. Библ. 70 назв.

УДК 548.736.64:548.313.4

**Нарушение однородности слоистых структур минералов.** Звягин Б. Б., Чухров Ф. В. Сб. «Вопросы однородности и неоднородности минералов». Изд-во «Наука», 1971 г.

С единых позиций, основанных на формулировке понятия однородности кристаллических веществ, в слоистых структурах минералов возможны и реализуются нарушения, которые можно объединить в несколько групп. 1. Нарушения закономерного чередования ориентированных слоев, приводящие к а) разделению кристаллов на различно азимутально ориентированные зоны, б) сочетаниям разных поли типных модификаций, в) нарушениям строгой периодичности чередования слоев. 2. Нарушения единого строения и состава слоев и межслоевых зон, являющиеся основой смешаннослойных структур самого общего типа. 3. Изменения типа чередующихся слоев, приводящие к сростаниям разных слоистых минералов. Конкретный характер нарушений однородности отражает особенности условий кристаллизации вещества и тех процессов, воздействию которых оно подвергалось. Библ. 16 назв.

УДК 553.1:549.12:548.74

**Однородность и неоднородность минералов в свете данных электронной микроскопии.** Грицаенко Г. С. Сб. «Вопросы однородности и неоднородности минералов». Изд-во «Наука», 1971 г.

Рассматриваются различные электронномикроскопические методики, позволяющие оценивать степень однородности минералов и тонкодисперсных минеральных агрегатов, обсуждается надежность и достоверность получаемых при этом результатов и пути дальнейшего развития возможностей электронной микроскопии в изучении неоднородности. Библ. 65 назв., илл. 10.

УДК 549—28.3

**Неоднородность самородного золота.** Петровская Н. В., Лютцау В. Г., Фролова К. Е., Лапутина И. П., Васильева Г. В. Сб. Вопросы однородности и неоднородности минералов». Изд-во «Наука», 1971 г.

Неоднородность самородного золота исследовалась методами электронной микроскопии, дифракционной микрорентгенографии, микрозонда и лазерного спектрального анализа, в сочетании с методом миксаграфии. Полученные данные и обобщение литературных материалов позволили дать общую характеристику неоднородности выделений золота и наметить ее типы, от грубой до ультратонкой. Обнаружена мелкая мозаичность кристаллов и дендритов золота (блоки 0,1—0,5 мк) с углами дезориентировки блоков мозаики—5—8°, доказано также наличие ультратонкой их мозаичности (блоки 0,2—0,5 мк). В соответствии с современными представлениями мозаичность рассматривается как первичное несовершенство, возникающее в процессе роста кристаллов и зерен золота. Описаны межблоковые обособления, определенные как высокосеребристое золото; обнаружена неоднородность золота являющаяся неравномерное распределение в нем примесей, главным образом серебра. Определяющими факторами были пульсирующие изменения состава и кислотно-щелочных свойств растворов. Серебро накапливалось в межзерновых участках и между ветвями растущих дендритов самородного золота. Позднее развивалась диффузия серебра, приводившая к перераспределению примеси этого элемента. Происходило старение природных Au-Ag «сплавов». Нагревание и воздействие более поздних растворов могли стимулировать развитие таких явлений. В гипергенных условиях неоднородность золота усиливается возникновением высокопробных прожилков в золотых и аналогичных по составу оболочек на их поверхности. Табл. 2, илл. 8, библ. 55 назв.

УДК 548—732

**Наблюдение дислокаций в молибдените.** Дриц В. А., Дмитрик А. Л. Сб. «Вопросы однородности и неоднородности минералов». Изд-во «Наука», 1971 г.

Проведено изучение поведения дислокаций ряда природных образцов молибденита электронномикроскопическим методом дифракционного контраста. Особенность данной работы состоит в том, что перед помещением образцов  $\text{MoS}_2$  в микроскоп для каждой чешуйки проводилось предварительное определение поли типной модификации молибденита. Оказалось, что молибдениты модификации 2H характеризуются только нерасцепленными дислокациями, а поли типны модификации 3R — только широкодиссоциированными дислокациями. Обсуждается механизм возникновения дислокаций в различных поли типных  $\text{MoS}_2$ . Илл. 12, библ. 12 назв.

УДК 548.336.6:548.33

**Срастание политипных модификаций в кристаллах молибденита.** Дриц В. А., Чухров Ф. В. Сб. «Вопросы однородности и неоднородности минералов». Изд-во «Наука», 1971 г.

Проведено рентгеноструктурное изучение кристаллов молибденита, в которых, по данным электрографического метода, присутствует две политипных модификации. Были получены рентгенограммы вращения, которые показали, что более половины всех изученных образцов представляют синтаксические сростки модификаций 2H и 3R. Количественные соотношения между политипными модификациями из одного и того же месторождения изменяются в широких пределах. Табл. 1, илл. 1, библи. 4 назв.

УДК 549.321.13:535.34:537.533.35:543.422.8

**Неоднородность сфалерита из оловорудных месторождений Забайкалья.** Доломанова Е. И., Боярская Р. В., Вяльсов Л. Н., Дмитриева М. Т., Лапутина И. П. Сб. «Вопросы однородности и неоднородности минералов». Изд-во «Наука», 1971 г.

В статье кратко описаны минеральные ассоциации сфалерита из оловорудных месторождений Забайкалья и неоднородности состава, выявленные методами световой оптики, электронной микроскопии, химическими и спектральными анализами, рентгеноспектральным микроанализом. Показано влияние выявленных неоднородностей на структуру и физические свойства сфалерита. Впервые установлено, что марганец не только входит изоморфно в сфалерит, но и образует собственный минерал состава  $(Mn, Fe)S$ . На примере сфалерита также отчетливо проявилось, что один и тот же элемент может присутствовать в минерале в виде двух форм — как изоморфная примесь и как минерал этого элемента. Табл. 5, илл. 14, библи. 16 назв.

УДК 549.328.1 553.44

**О неоднородности галенита, содержащего серебро и сурьму.** Добровольская М. Г., Дудыкина А. С., Арапова Г. А., Яровая В. С. Сб. «Вопросы однородности и неоднородности минералов». Изд-во «Наука», 1971 г.

Изменение химического состава галенита некоторых свинцово-цинковых месторождений галенит-сфалеритовой и близких к ней рудных формаций Восточного Забайкалья в значительной мере обусловлено присутствием примесей серебра и сурьмы. Постоянство количественных соотношений этих элементов позволяет предполагать в большинстве случаев существование твердого раствора: галенит-миаргирит. Оптические, электронномикроскопические и исследования с помощью микрозонда позволили выявить неоднородность галенита различного характера. Неоднородность галенита в отдельных случаях связана с распадом твердого раствора и образованием самостоятельной фазы предположительно в форме миаргирита. Более обычна неоднородность галенита, обусловленная наличием в нем включений реликтовых и сопутствующих минералов. Табл. 3, илл. 8, библи. 14 назв.

УДК 549.731.13:548.32.549.12

**Об оптической неоднородности зерен пиритов из руд колчеданных месторождений Урала.** Ракчеев А. Д. Сб. «Вопросы однородности и неоднородности минералов». Изд-во «Наука», 1971 г.

Установлено, что многие зерна пирита из руд ряда колчеданных месторождений Урала обладают оптической неоднородностью, которая выражается в том, что центральные части зерен, соответствующие первичному реликтовому пириту, заметно отличаются по величине показателей преломления и поглощения от внешних частей зерен пирита, отвечающих зонам перекристаллизации. В ряде месторождений на зернах пирита обнаруживаются еще зоны нарастания позднего пирита, который обладает своими характерными оптическими константами. По длинноволновому краю основного поглощения для наиболее крупных зерен была определена ширина запрещенной зоны кристалла каждой из указанных разновидностей пирита и сделана попытка по специальной градуировочной кривой оценить температуры образования каждой из указанных зон в зернах пирита. Устанавливается сложная и не всегда одинаковая история формирования руд у разных месторождений. Табл. 4, илл. 4, библи. 26 назв.

УДК 549.1:549.352

**Изучение микросрастания сульфосолей с помощью электронного микрозонда.** Бородаев Ю. С., Мозгова Н. Н. Сб. «Вопросы однородности и неоднородности минералов». Изд-во «Наука», 1971 г.

Исследованы образцы из Северного Коунрада, описанные ранее как висмутины, содержащие медь и свинец. Изображения в обратно-рассеянных электронах и результаты анализа на микрозонде показали, что изученные образцы неоднородны и состоят из восьминых структурных соотношениях. По составу минералы распадаются на три группы: 1) с качественным составом —  $Cu, Pb, Bi, S$ ; содержание меди коррелируется с количеством свинца; минералы близки к начальным членам ряда висмутин-айкинит (висмутину, гладику, линдстремиту, и трем промежуточным членам, предсказанным Ведином); 2) с тем же качественным составом, но содержание меди превалирует над содержанием свинца; условно названы «медистыми висмутинами»; 3) с качественным составом  $Ag, Cu, Pb, Bi, S$ ; видимо, относятся к начальным членам предполагаемого ряда бенжаминит — беррит. Табл. 1, илл. 7, библи. 12 назв.

УДК 549.731.14

**Неоднородность титаномагнетита (магнетит-ульвешпинелевый распад).** Богатиков О. А., Боярская Р. В., Карпова О. В. Сб. «Вопросы однородности и неоднородности минералов». Изд-во «Наука», 1971 г.

Выделение ульвешпинели в виде самостоятельной фазы является одной из причин неоднородности титаномагнетита. Проведенные исследования показали, что ульвешпинель широко распространена в природе. Она присутствует во многих титаномагнетитах Кольского п-ва, Урала, Восточного Саяна, образуя структуры распада с магнетитом и очень редко с ильменитом. Тонкие структуры распада в титаномагнетитах (включая оптические однородные) были выявлены с помощью электронномикроскопического исследования и установлены различные морфологические типы выделений ульвешпинели и других фаз. Приведены данные химических, магнитометрических и рентгенометрических измерений титаномагнетитов, содержащих ульвешпинель. Делается вывод, что фазовый состав и магнитные свойства титаномагнетитов зависят от воздействия ряда факторов в период их образования: распределения железа и титана между силикатами и окислами, состава и количества газовой фазы (особенно P, F, Cl и S), активности кислорода, температуры, относительной скорости охлаждения, степени несмесиности расплава, диффузии железа и титана между минеральными фазами, степени окисления титаномагнетита и т. д. Табл. 1, илл. 5, библи. 33 назв.

УДК 549.651:552:33

**Химический состав и структурное состояние щелочных полевых шпатов в нефелиновых сиенитах Хибинского массива.** Борущкий Б. Е. Сб. «Вопросы однородности и неоднородности минералов. Изд-во «Наука», 1971 г.

Суммарный химический состав пертита, структуры распада, характер двойникования продуктов распада в блок-кристаллах и структурное состояние возникших фаз в щелочных полевых шпатах нефелиновых сиенитов и пегматитов Хибинского массива определялись рентгенометрическими и оптическими методами. Высокое содержание альбитовой составляющей затрудняет исследование полевых шпатов по стандартной методике: поэтому предлагаются специальные приемы. Различия в составе и структурном состоянии полевых шпатов в разных комплексах нефелиновых сиенитов и разных типах пегматитов объясняются условиями кристаллизации этих геологических образований и последующими постмагматическими преобразованиями. Неоднородность свойств в пределах отдельных монокристаллов полевого шпата является следствием превращений в твердом состоянии; исследование этой неоднородности дает возможность выявить первоначальное состояние минерала и воссоздать историю последующих его преобразований. Табл. 6, илл. 14, библи. 25 назв.

УДК 549.621.54:550.42

**Об особенностях состава и степени однородности минералов группы ломоносовита из Хибинского массива.** Соколова М. Н., Забавникова Н. И., Рудницкая Е. С., Органова Н. И. Сб. «Вопросы однородности и неоднородности минералов. Изд-во «Наука», 1971 г.

Излагаются результаты изучения состава и свойств минералов группы ломоносовита (ломоносовит, беталомоносовит и мурманит), а также продуктов обработки водой ломоносовита и беталомоносовита, полученных в лабораторных условиях. Установлено, что фосфор содержится только в двух минералах группы — ломоносовите и беталомоносовите, а мурманит является бесфосфатным минералом, образовавшимся в результате замещения ломоносовита. Присутствие фосфора в мурманите связано с реликтами первичного ломоносовита в нем, неоднородностью этого вторичного минерала. Между ломоносовитом и мурманитом промежуточные члены отсутствуют. Двухфазовый характер фосфорсодержащих образцов мурманита может выявляться с помощью методов рудной микроскопии, химического, рентгеновского анализа и ИК-спектроскопии. Табл. 6, илл. 6, библи. 19 назв.

УДК 549.657:552.33

**О неоднородном распределении ртути в биотитах гранитоидов Кураминского хребта.** Озерова Н. А., Лапутина И. П., Айдиньян Н. Х. Сб. «Вопросы однородности и неоднородности минералов. Изд-во «Наука», 1971 г.

Изучено распределение ртути в биотите с повышенным содержанием ртути (0,012%) с помощью рентгеновского микроанализатора «Сатеса». Показано, что она распределена крайне неравномерно; максимумы ее содержания приурочены к границам выделений, трещинкам спаянности и микродефектам и хорошо коррелируются с повышенными значениями серы. Учитывая также другие геохимические данные, можно сделать вывод, что ртуть концентрировалась в биотитах не в магматическую стадию кристаллизации, а в период постмагматической деятельности. Табл. 1, илл. 2, библи. 5 назв.

УДК 549.1:539.27:548.736.64

**О природе некоторых цинковых глинок и цинальсита.** Чухров Ф. В., Звягин Б. Б., Горшков А. И., Ермилова Л. П. Сб. «Вопросы однородности и неоднородности минералов». Изд-во «Наука», 1971 г.

В зоне окисления цинковых месторождений распространены полиминеральные цинковые глинки, важной составной частью которых является цинальсит-алюминиево-цинковый слоистый силикат с серпентино-каолиновой структурой; его ближайшими аналогами являются бертьерины. Вероятная формула цинальсита  $Zn_2Al(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ . Образованию его благоприятствует реакция растворов, близкая к нейтральной. При понижении содержания алюминия в растворе (при небольшом увеличении pH) вместе с цинальситом из растворов может выделяться соконит. При недостатке цинка в растворах наряду с цинальситом образуется галлуазит или каолинит, а при несколько повышенном содержании калия — минерал

из группы слюд. Цинальсит относится к поздним минералам зоны окисления месторождений, первичные руды которых содержат сфалерит. В сравнении с соконитом (цинксодержащим монтмориллонитом) цинальсит более распространен. Табл. 4, илл. 2, библиограф. 29 назв.

УДК 549.514.7

О смесях трипугита и гидросервантита из Терексайского месторождения. Ш л а й н Л. Б., У и а н о в а О. Г., А н и с и м о в а А. С. Сб. «Вопросы однородности и неоднородности минералов. Изд-во «Наука» 1971 г.

Излагаются результаты изучения редкого железисто-сурьмяного гипергенного минерала трипугита, обнаруженного в тесной смеси с гидросервантитом, в окисленных сурьмяных рудах Терексайского месторождения в Средней Азии. При изучении применялись микро-рентгеновский, спектральный, химический, оптический и термический методы. Отмечается, что ранее трипугит в связи с темной окраской мог приниматься за другие гипергенные минералы, содержащие железо. Табл. 4, илл. 4, библиограф. 6 назв.

**Вопросы однородности  
и неоднородности минералов**

*Утверждено к печати  
Институтом геологии рудных  
месторождений, петрографии, минералогии  
и геохимии АН СССР*

Редактор *Т. Б. Грицина*  
Художественный редактор *С. А. Литвак*  
Технический редактор *Л. И. Куприянова*

---

Сдано в набор 24/IX 1971 г. Подписано к печати 22/XI-1971 г.  
Формат 70×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Усл. печ. л. 21. Уч.-изд. 20,3.  
Тираж 1100. Тип. зак. 4928  
Т-16693 Бумага № 2.

*Цена 1 в. 92 к.*

---

Издательство «Наука».  
Москва К-62, Подсосенский пер. 21  
Набрано в Чеховском полиграфкомбинате Главполиграфпрома  
Комитета по печати при Совете Министров СССР  
г. Чехов, Московской области

Отпечатано во 2-ой типографии издательства «Наука»  
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

361



WOMEN'S BOOKS