

А К А Д Е М И Я Н А У К
С С С Р

МИНЕРАЛЫ

И ПАРАГЕНЕЗИСЫ
МИНЕРАЛОВ
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ВСЕСОЮЗНОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО

549+553.065

МИНЕРАЛЫ
И ПАРАГЕНЕЗИСЫ
МИНЕРАЛОВ
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ

1124



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ЛЕНИНГРАД
1974



РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

д-р геол.-минер. наук *Д. В. Рундквист* (отв. редактор),
чл.-корр. АН СССР *П. М. Татарин*ов, д-р геол.-минер. наук *В. П. Герасимовский*,
акад. *Н. В. Белов*, д-р геол.-минер. наук *М. Н. Годлевский*,
проф. *В. В. Доливо-Добровольский*, акад. *Д. С. Коржинский*, проф. *А. А. Кухаренко*,
д-р геол.-минер. наук *А. С. Марфунин*, акад. АН УССР *Е. К. Лазаренко*,
акад. АН УССР *А. С. Певаренный*, проф. *С. П. Соловьев*, проф. *В. Б. Татарский*,
проф. *П. П. Шафрановский*, проф. *П. А. Строна*, доц. *Ю. Б. Марин*,
канд. геол.-минер. наук *Н. С. Рудашевский*.

ОБ ИЗОМОРФНОМ ЗАМЕЩЕНИИ СЕРЫ В ПИРИТЕ МЫШЬЯКОМ И СУРЬМОЙ

Мышьяк и в меньшей степени сурьма являются довольно обычными примесями пирита. По данным В. Г. Прохорова (1970), мышьяк встречается в пирите разнообразных месторождений: в сотых и десятых долях процента — в колчеданных, полиметаллических, вольфрамовых и кварцево-касситеритовых, в меньших количествах (тысячных долях процента) — в осадочных. Данные по сурьме в пирите более скудны, но она также отмечается во многих месторождениях обычно в количествах от тысячных до десятых долей процента.

Целые проценты примеси мышьяка в пирите — явление более редкое. Подобный пирит с содержанием мышьяка 3—5% давно уже известен в месторождениях бурых углей и низкотемпературных свинцово-цинковых рудах Верхней Силезии. Здесь он встречается в виде характерных колломорфных образований, в связи с чем относился к «гель-пиритам» или мельниквит-пиритам. Некоторые исследователи (Schneiderhöhn, 1930) именно с примесью мышьяка связывали проявление оптической анизотропии гель-пиритов. Однако позже было установлено, что содержание мышьяка на эффекты анизотропии не влияет (Рамдор, 1962).

Вопрос о форме нахождения мышьяка в пирите долгое время оставался спорным. Высказывались соображения о том, что мышьяк, с одной стороны, может входить в структуру пирита, а с другой — находиться в нем в виде субмикроскопических, коллоидных частичек. В 1942 г. А. Нейхаус (Neuhaus, 1942) на основании установленного им возрастания параметра элементарной ячейки мышьяксодержащего пирита из Верхней Силезии и Бадена пришел к выводу, что мышьяк является изоморфной примесью в этом минерале. Рассмотрев возрастание объема элементарной ячейки при переходе от марказита к арсенопириту и сделав соответствующие расчеты, А. Нейхаус высказал мнение, что мышьяк может входить в структуру пирита на место серы в количестве до 8 вес.%. Эти соображения А. Нейхауса были поставлены под сомнение Л. Кларком (Clark, 1960). Л. Кларк ошибочно считал, что определенный А. Нейхаусом параметр элементарной ячейки эталонного пирита с о. Эльба равен 5.453 \AA и существенно отличается от значения 5.416 \AA , которое получили М. Пикок и Ф. Смит (Peacock, Smith, 1941) для того же пирита. На самом деле А. Нейхаус указывает для эталонного пирита $a_0 = 5.411 \pm \pm 0.004 \text{ кХ}$ (или 5.422 \AA), что с учетом ошибки измерения очень близко к данным М. Пикок и Ф. Смита; значение же 5.453 \AA (или 5.442 кХ) получено им для мышьяксодержащего пирита. Таким образом, основанием для сомнений Л. Кларка в правильности заключения А. Нейхауса

послужило недоразумение. В той же работе Л. Кларк, исследуя систему Fe—As—S при температурах от 300 до 700° С, не выявил сколько-нибудь заметной растворимости мышьяка в пирите и указал, что при 600° С предел растворимости мышьяка лежит, видимо, ниже 0.53 вес. %.

В последние годы появились новые описания пирита с высоким содержанием мышьяка из сурьмяно-ртутного месторождения Джижикрут (Кочуров, 1965), из месторождений Туниса и Боливии (Burkart-Baumann, Ottemann, 1971) и из термальных источников о. Кунашир (Зотов и др., 1972). В двух последних работах для исследования привлечен электронный зонд. И. Буркартом-Бауманом и И. Отtemanом с помощью микроанализатора показано равномерное распределение мышьяка в пределах отдельных зон тонкозонарного бравоитоподобного боливийского и тунисского пирита, при вариациях количества мышьяка в разных зонах от 3 до 5%. Цвет этого пирита желтовато-розовый, отражательная способность по сравнению с чистым пиритом снижается на 3—8% (из-за малой ширины зон определена фотометрированием негатива), уменьшается и твердость. Для одной из зон с содержанием As 3% определено повышенное значение параметра элементарной ячейки ($a_0 = 5.43 \text{ \AA}$).

Для глобулитового пирита с о. Кунашир А. В. Зотовым с соавторами валовым химическим анализом установлено 2.70% мышьяка и 0.13% сурьмы. Площадное сканирование зерен в рентгеновских лучах мышьяка выявило их грубозонарное строение: в центральных частях глобулитов мышьяка меньше, по периферии больше. Диафрактограммы образцов ясно показали наличие двух разностей пирита, параметры решетки которых выше, чем у чистого пирита, и равны соответственно 5.432 и 5.424 \AA . Таким образом, данные, полученные с использованием рентгеноспектральных микроанализаторов, определенно указывают на изоморфный характер примеси мышьяка в пирите. Так же как и А. Нейхаус, А. В. Зотов с соавторами считают возможным вхождение мышьяка в пирит на место серы, в связи с чем часть гантелей $[S]_2$ в структуре пирита превращается в гантели $[AsS]$, имеющие место в кобальтине.

Нами при исследовании руд свинцово-цинкового месторождения Михайловское (Восточное Забайкалье) был встречен пирит с высоким содержанием мышьяка и сурьмы. Подробное описание геологического строения месторождения можно найти в работах С. С. Смирнова (1961), В. Н. Куземко (1967) и других. Месторождение расположено в пределах выделенного С. С. Смирновым (1944) Приаргунского полиметаллического пояса. Оруденение приурочено к осадочно-метаморфическим породам алтачинской свиты (средний кембрий—ордовик), образующим северное крыло субширотной антиклинали. Основная часть рудных тел залегает на контакте линз известняков с перекрывающими их сланцами. Как и для многих месторождений Восточного Забайкалья (Князев, 1968), для Михайловского месторождения характерно цепочечное расположение рудных тел, форма которых различна — от уплощенных трубообразных и жиллообразных залежей, седловидных линз до мелких гнездовых скоплений. Разнообразные рудные тела, согласно представлениям В. Н. Куземко, образуют единую Михайловскую зону, приуроченную к Шивинскому разлому широтного простирания. В пределах зоны породы интенсивно гидротермально изменены: сланцы альбитизированы, серицитизированы и турмалинизированы; известняки подверглись доломитизации, окварцеванию и перекристаллизации.

Из рудных минералов, согласно С. С. Смирнову (1961), преобладают пирит и марказит, несколько подчинены сфалерит и галенит, локально распространены буланжерит и арсенопирит, спорадически встречаются халькопирит, пирротин и станнин. В последние годы установлены ан-

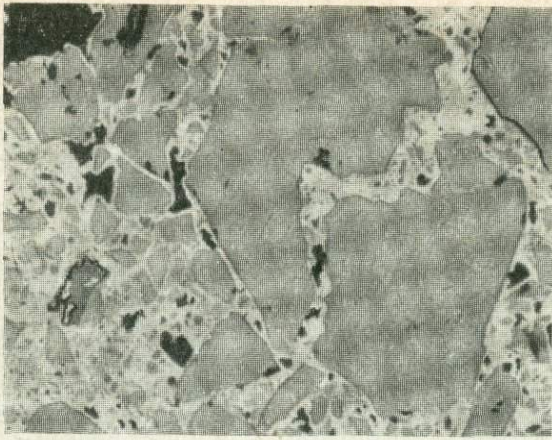


Рис. 1. Сеть прожилков розового пирита (белое) в сфалерите (серое).
Полированный шлиф, увел. 100.

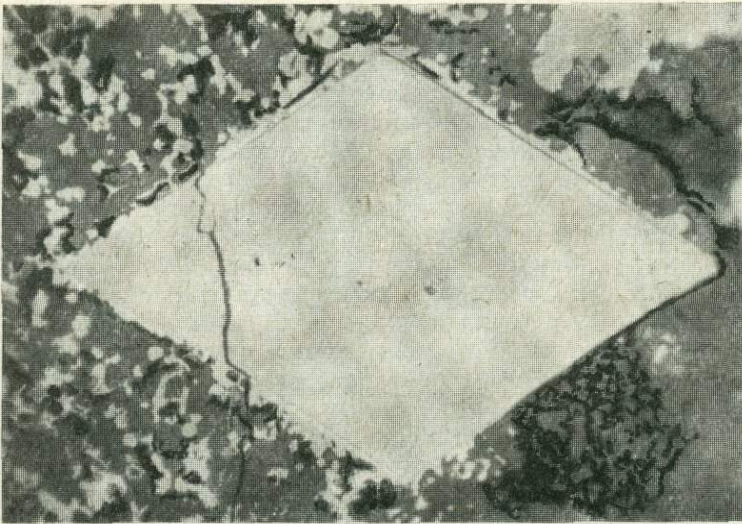


Рис. 2. Каемка розового пирита вокруг кристалла арсенопирита.
Полированный шлиф, увел. 420.

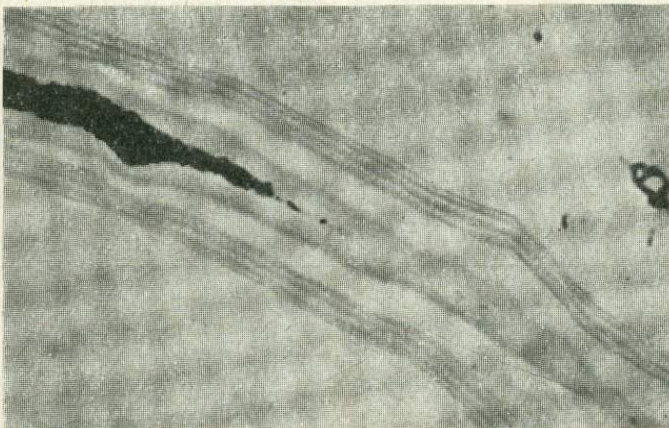


Рис. 3. Зонарный прожилок розового пирита вдоль трещинки
в обычном пирите.
Полированный шлиф, увел. 1100, в иммерсии.

тимонит, джемсонит и некоторые другие минералы. Из жильных минералов наиболее обычны карбонаты и кварц.

Представляет интерес, что С. С. Смирнов среди рудных минералов называл также сульфид кобальта и никеля, который Л. В. Радугина отнесла к маухериту (Ni_3As_2). Обоснованием для такой диагностики послужили розоватый оттенок минерала под микроскопом, высокая твердость и микрореакция на никель. Однако С. С. Смирнов отмечает, что химический анализ пробы, содержащей эти зерна, никеля не установил. Им указывалось также, что этот минерал чаще всего развивается в сфалерите, давая в нем петельчатые структуры.

Обнаруженный нами в рудах месторождения розоватый минерал также иногда наблюдается в виде неравномерной сети тонких прожилков в сфалерите (рис. 1). Как показало микронзондирование, никель в нем не содержится, зато отмечается повышенное количество мышьяка и сурьмы. Больше того, по данным М. Г. Добровольской (1970), отсутствие никеля и кобальта в свинцово-цинковых месторождениях Восточного Забайкалья является вообще характерной чертой этого региона. Таким образом, очевидно, что «маухеритом» Л. В. Радугиной является мышьяк- и сурьмосодержащий пирит. Он и послужил предметом настоящего исследования.

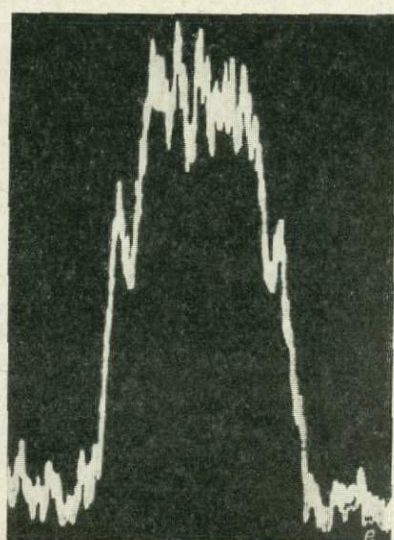
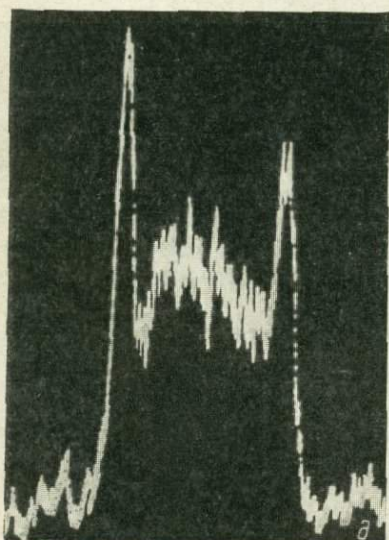
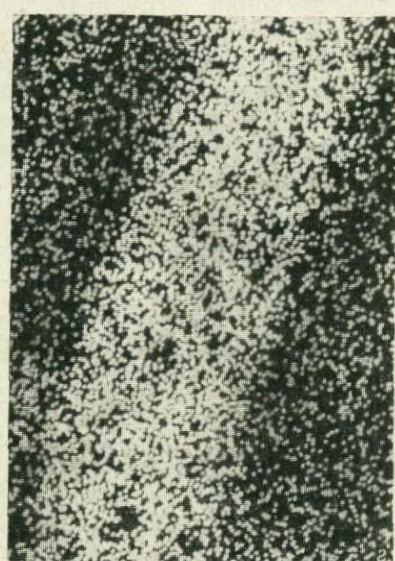
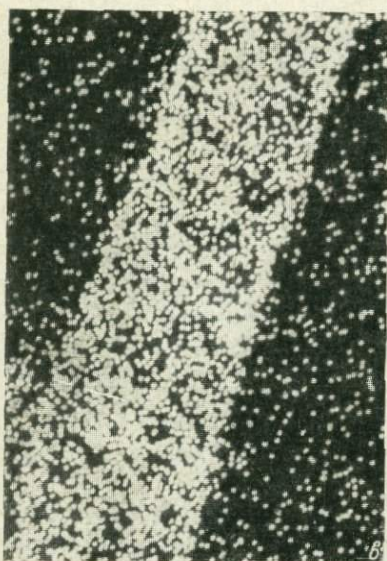
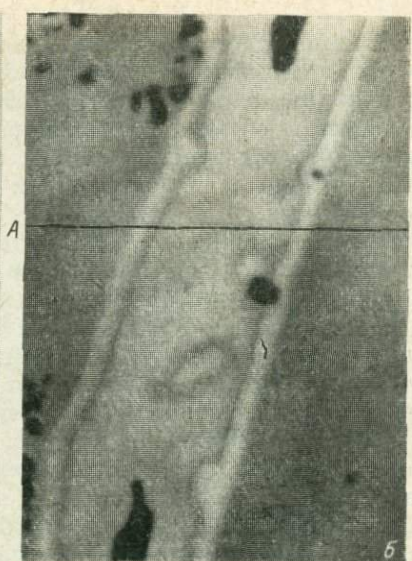
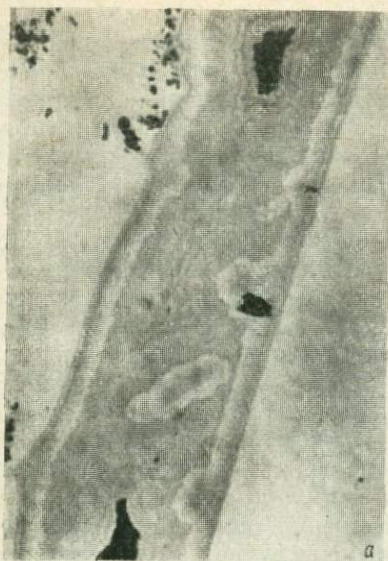
На Михайловском месторождении мышьяк- и сурьмосодержащий пирит, помимо сфалерита, ассоциирует с обычным пиритом, арсенопиритом, марказитом, сфалеритом, кальцитом и антимонитом. Он представлен тонкими каемками шириной 15—30 мкм, окружающими кристаллы и зерна пирита и арсенопирита (рис. 2), а также червеобразными агрегатами в тесных сростаниях с карбонатом и изолированными прожилками в обычном пирите. В последнем случае прожилки тяготеют иногда к очень тонким поздним трещинкам (рис. 3). При больших увеличениях ($1000\times$ и более) под микроскопом выявляется зонарное бравоитоподобное строение таких прожилков. Зоны различаются по яркости, но почти все имеют отражение ниже, чем у обычного пирита. Ширина зон очень небольшая (первые микроны), и только при тщательном изучении шлифа были найдены участки, пригодные для измерений на электронном зонде.

Один из таких участков изображен на рис. 4, а. Прожилок представлен в основном тремя крупными зонами: в центре темно-серая, затем две светлые, близкие по отражению к окружающему пириту, и две узкие периферийные, самые темные. В центральных частях прожилка сохранились пустотки — следы залеченной трещинки. Вокруг них в пределах центральной полосы менее четко проявляется более тонкая зональность, которая в общем повторяет контуры пустоток. Это, очевидно, свидетельствует о метасоматическом разрастании описываемых зон вокруг поздних секущих трещинок.

Рентгеноспектральное исследование данного участка проведено на микронзонде JXA-5 японской фирмы JEOL в лаборатории рудной микроскопии геологического факультета МГУ. Качественная проверка на элементы-примеси показала присутствие лишь заметных количеств мышьяка и сурьмы. Не только никель, но и кобальт, и медь, которые также могут сообщить пириту розоватый оттенок и обусловить появление зонарного строения, не установлены. При наблюдении в обратно-рассеянных электронах выявились три основные зоны (рис. 4, б): центральная

Рис. 4. Зонарный прожилок розового пирита в обычном пирите. Черное — пустотки. Полированный шлиф, $\times 1440$.

а — в отраженном свете, в иммерсии; б — в обратно-рассеянных электронах; в — в рентгеновых лучах Sb_{L_2} ; г — в рентгеновых лучах $\text{As}_{K\alpha}$; д — линейное сканирование по профилю АБ в Sb_{L_2} ; е — то же, в $\text{As}_{K\alpha}$.



широкая полоса (светло-серая) и периферийные, которые сравнительно с изображением под микроскопом получили обратную освещенность — самая крайняя стала самой светлой. Подобная разница в яркости зон свидетельствует об их химическом различии. Известно, чем ярче изображение объекта в данных условиях, тем больше он отразил электронов; следовательно, его средний атомный номер выше. Не исключено также и влияние рельефа.

Площадное сканирование в рентгеновских лучах SbL_{α} и AsK_{α} того же прожилка (рис. 4, в, г) обнаружило незначительное, но заметное обогащение сурьмой за счет обеднения мышьяком самых краевых зон. Особенно наглядно эта обратная зависимость между содержаниями сурьмы и мышьяка проявилась при линейном сканировании по профилю АБ в рентгеновых лучах этих элементов (рис. 4, д, е). Здесь можно видеть, что промежуточные зонки, которые под микроскопом близки по освещенности к окружающему пириту (рис. 4, а), характеризуются спадом содержания сурьмы и мышьяка; очевидно, они действительно отвечают составу нормального пирита. Как показывает сопоставление микрофотографии в отраженном свете и изображений, полученных в разных условиях на электронном зонде, в последнем случае картина зонарных соотношений несколько огрублена. Так, более тонкая зональность вокруг пустоток для микроанализатора остается неразрешенной. Это объясняется тем, что ширина тонких зон соразмерна с диаметром зонда. При линейном сканировании скорость движения зонда максимально уменьшалась. Однако и в этих условиях минимумы, соответствующие зонкам обычного пирита, видимо, не проявились до конца.

Таблица 1

Результаты микрозондовых анализов зонального прожилка As-Sb-пирита

Компоненты	Средняя часть				Кайма			
	вес. %	приведенные вес. %	атомные количества	атомные соотношения	вес. %	приведенные вес. %	атомные количества	атомные соотношения
Fe	43.5	42.7	7645	0.97	43.2	43.4	7771	0.97
As	7.9	7.8	1041	0.13	4.2	4.2	561	0.07
Sb	1.8	1.8	148	0.02	3.1	3.1	255	0.03
S	48.5	47.7	14875	1.88	49.0	49.3	15374	1.92
Сумма	101.7	100.0	—	—	99.5	100.0		
	$Fe_{0.97}(S_{1.88}As_{0.13}Sb_{0.02})_{2.03}$				$Fe_{0.97}(S_{1.92}As_{0.07}Sb_{0.03})_{2.02}$			

Примечание. Условия анализа: ускоряющее напряжение 25 кв, диаметр зонда около 1 мкм, угол выхода излучения 40° , аналитические линии — FeK_{α} , AsK_{α} , SbK_{α} , SK_{α} , эталоны — металлические Fe и Sb, пирит (для S), искусственный GaAs (для As). Пересчет результатов количественного анализа выполнен методом гипотетического состава и последовательных приближений с введением поправок на атомный номер и поглощение (Duncumb e. a., 1968).

Для двух зон — центральной и самой крайней — удалось провести количественный анализ (диаметр зонда ~1 мкм). Результаты его (табл. 1) подтвердили, что содержание Sb и As в различных зонах связано обратной зависимостью. Кроме того, общее количество этих примесей наиболее заметно коррелирует с содержанием серы — при увеличении суммарного количества сурьмы и мышьяка содержание серы уменьшается (правда, при этом немного снижается и количество железа).

Для центральной, наиболее широкой зоны, характеризующейся максимальным суммарным количеством примесей (9.7%) и наибольшим содержанием мышьяка (7.9%), удалось провести некоторые дополнительные исследования. Н. И. Шумской (ВСЕГЕИ) по нашей просьбе измерены коэффициенты отражения этой зоны и окружающего ее пирита для че-

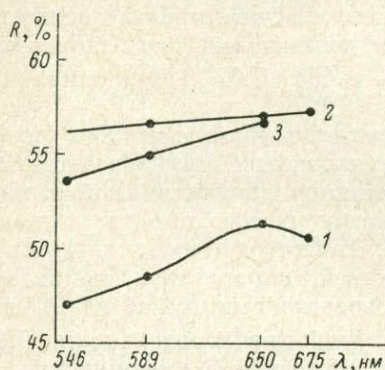


Рис. 5. Дисперсия отражательной способности у различных пиритов.

1 — As-Sb-пирит; 2 — вмещающий пирит; 3 — пирит (по Uytengaardt, Burke, 1971).

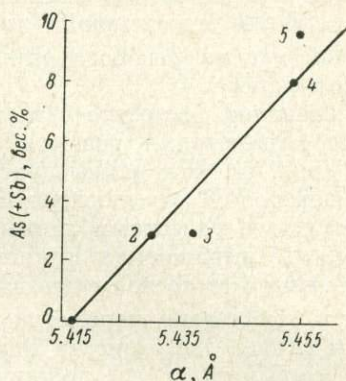


Рис. 6. Зависимость α_0 пирита от содержания примесей As+Sb.

1 — чистый пирит (Минералы, 1960); 2 — пирит с о. Кунашир (Зотов и др., 1972); 3 — пирит из Туниса (Burkart-Baumann, Ottemann, 1971); 4 — розовый пирит из месторождения Михайловское; 5 — расчетные данные (Neuhaus, 1942).

тырех длин волн. Результаты измерений приведены в табл. 2 и совместно с данными для пирита из «Таблиц для микроскопического определения минералов» (Uytengaardt, Burke, 1971) показаны на графике (рис. 5). В исследованном интервале спектра коэффициент отражения пирита с суммарным содержанием As и Sb 9.7% снижается относительно коэффициента отражения обычного пирита на 6—8%. При этом в длинноволновой части снижение меньше, что обуславливает более крутой максимум у As- и Sb-содержащего пирита. Этот результат находится в согласии с розовым оттенком такого пирита, особенно хорошо заметным в сравнении с обычным пиритом. Отражательная способность кайм с повышенным содержанием сурьмы, которые кажутся под микроскопом более темными, видимо, снижается еще больше.

Твердость, измеренная в том же участке центральной зоны, оказалась более чем в полтора раза меньше твердости окружающего пирита: 740 кгс/мм² (при разбросе от 512 до 865 кгс/мм²) против 1200 кгс/мм² соответственно.* Очень наглядно уменьшается и хрупкость розового

Таблица 2
Коэффициенты отражения As-Sb-пирита и обычного пирита

λ , нм	R		
	As-Sb-пирит	пирит	кремний (эталон)
546	47.0	56.2	37.1
589	48.4	56.7	35.9
650	51.2	57.0	35.3
675	50.4	57.2	34.75

Примечание. Измерено на приборе ПООС-1, объектив 24 \times , точность измерения $\pm 1\%$.

* Измерения проводились на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 50 гс, экспозиция 10 сек., каждое значение — среднее из 5 измерений.

пирита. Так, вокруг отпечатков во вмещающем пирите, как обычно развивается большое количество трещин и сколов; на пирите же с примесями отпечаток получается четким и почти лишен трещинок.

С помощью индентора микротвердометра (при увеличении $487\times$) из этого же участка прожилка удалось выцарапать несколько крупинок для дебаграммы, снятой микрометодом. Расчет, произведенный по четырём наиболее интенсивным линиям дебаграммы, дал параметр элементарной ячейки розового пирита — $5.454 \pm 0.07 \text{ \AA}$ (максимальный из известных ранее).

Это значение совместно с несколькими опубликованными уже в литературе параметрами решеток мышьяковистых пиритов нанесены на график (рис. 6). Все данные располагаются вблизи прямой линии, соединяющей точку, отвечающую параметру чистого пирита, и точку, соответствующую расчетным данным А. Нейхауса (Neuhaus, 1942). Если зависимость, выражаемая прямой линией, справедлива, то интерполяцией графика можно получить, что возрастание примесей на 1% должно вызывать увеличение параметра a_0 пирита приблизительно на 0.005 \AA . В таком случае две разности пирита, описанные в кунаширских глобулитах (Зотов и др., 1972), должны обладать примесями около 3.4 и 1.6% соответственно. Это и могло дать валовое количество примесей в 2.8%, приведенное авторами.

С этих позиций интересны также параметры пирита, синтезированного Л. Кларком в присутствии мышьяка при 300 и 350° (Clark, 1960). Они равны 5.4210 ± 0.0013 и $5.4206 \pm 0.0012 \text{ \AA}$ и заметно отклоняются от a_0 пирита, синтезированного при 700° — $5.4167 \pm 0.0002 \text{ \AA}$. Л. Кларк обращает внимание на это отклонение, но связывает его с диффузностью линий и с тем, что измерения велись по отражению $311\alpha_1$ вместо 311α . Однако с учетом приведенного выше графика подобное отклонение может объясняться вхождением около 1 вес. % мышьяка в структуру данного пирита. Это предположение тем более вероятно, что в остальных приводимых Л. Кларком семи значениях a_0 пирита наблюдается та же слабовидимая, но ощутимая тенденция закономерного увеличения параметра по мере понижения температуры синтеза.

Таким образом, впервые детально охарактеризованный с помощью микроанализатора состав зон мышьяк- и сурьмосодержащего пирита и количественные характеристики некоторых его свойств подтверждают высказывавшееся ранее предположение, что и мышьяк, и сурьма входят в структуру пирита, изоморфно замещая в нем серу. Поскольку этот изоморфизм гетеровалентный и никаких попутных замещений в катионной подрешетке не происходит, можно полагать, что электронейтральность решеток пирита сохраняется путем образования анионных вакансий или окислением части железа. Заметное снижение прочности решетки пирита, содержащего примеси, выражающееся в резком уменьшении его твердости, свидетельствует в большой мере о появлении вакансий. В то же время не исключено и появление трехвалентного железа, тем более что увеличение примеси мышьяка и сурьмы сопровождается некоторым сокращением общего количества этого элемента (см. табл. 1).

Подобный изоморфизм, видимо, является не совсем обычным. Известно, что изоморфная емкость минералов возрастает с повышением температуры. В данном же случае все находки пирита с высоким содержанием мышьяка являются явно низкотемпературными, что уже отмечалось рядом авторов (Neuhaus, 1942; Cambel, Jarkowsky, 1967; Зотов и др., 1972 и др.). При повышении температуры, как свидетельствуют данные Л. Кларка (Clark, 1960), растворимость мышьяка в пирите, видимо, снижается (как показано выше) до 1% при 300° C . Это снижение, судя по

приводимым Л. Кларком параметрам, происходит и дальше в интервале температур от 300 до 700° С, но более постепенно.

Другой характерной чертой изоморфизма является наличие зональных структур в пирите со скачкообразным изменением примесей при переходе от зоны к зоне. Эта черта указывается практически во всех работах. Только А. В. Зотов с соавторами (1972) высказывают соображение о непрерывном изменении количества мышьяка в пиритовых зернах. Однако с этим трудно согласиться, поскольку приводимые в той же работе результаты площадного сканирования в рентгеновских лучах мышьяка также свидетельствуют о зонарном распределении этого элемента.

Указанные особенности изоморфизма позволяют высказать предположение, что он прерывист и тесно связан с явлениями упорядочения, которые, как известно, усиливаются при снижении температуры. Сходные серии упорядоченных прерывисто-непрерывных твердых растворов установлены, например, для сложных сульфидов группы висмутита — айкинита. Они подтверждены выявлением сверхструктур (Moore, 1967; Welin, 1968; Бородаев и др., 1970).

К сожалению, проведение рентгеновских исследований, необходимых для подтверждения высказанных предположений, в случае мышьяк- и сурьмусодержащего пирита пока невозможно из-за мизерных количеств материала.

Если теперь обратиться к данным, известным по катионному изоморфизму пирита, то окажется, что описанные особенности изоморфизма характерны в целом для структуры этого минерала. Так, широкий изоморфизм Fe, Co и Ni в пределах пиритового типа структуры проявляется в существовании целой группы минералов с общим названием бравоит и формулой (Fe, Co, Ni)S₂. Крайние члены группы, кроме пирита, представлены катьеритом (CoS₂) и ваэситом (NiS₂).

Очень характерной и давно известной чертой этих твердых растворов является их химическое неоднородно-зонарное строение, неоднократно привлекавшее внимание исследователей (см., например, Рудашевский, Сидоров, 1972). Существовала широкая дискуссия по проблеме смешимости в бравоитах, которая наиболее полно освещена Д. Д. Клеммом (Klemm, 1962). Во многих работах указывалась ограниченная смешимость, особенно между пиритом и ваэситом (Hegemann, 1941; Kalb, 1952 и др.). Большие поля несмешимости подтверждались и экспериментальными исследованиями системы Fe—Co—Ni методом сухой плавки (Klemm, 1962; Куллеруд, 1964 и др.). Тем не менее с помощью электронного зонда удалось установить существование в природе составов, отвечающих областям несмешимости на этих диаграммах (Springer e. a., 1964). Такие же составы были получены и путем осаждения из водных растворов. Однако они оказались устойчивыми лишь до температуры 137° С, выше которой происходил распад твердых растворов на пирит и ваэсит (Springer e. a., 1964; Clark, Varens, 1965).

Сходная ситуация отмечается и при замещении железа медью. Существование этих изоморфных замещений в пирите доказано лишь в последние годы также при использовании рентгеновского микроанализатора — до 10 вес. % меди установлено в пирите с о. Фиджи (Frenzel, Ottemann, 1967) и до 1.4% — в пирите из Перу (Einaudi, 1968). Причем, как и в бравоитах, в медьсодержащем пирите распределение меди зонарное. При исследовании системы FeS₂—CuS₂ Х. Шимазаки и Л. Кларком (Shimazaki, Clark, 1970) было показано, что максимальная растворимость — до 82 мол. % CuS₂ — существует при 100° С, а с повышением температуры резко уменьшается, достигая лишь 10 мол. % CuS₂ при 275° С. Таким образом, для всех известных случаев замещений в пирите оказывается характерным увеличение изоморфной смешимости с понижением температур

при скачкообразно-неравномерном распределении примесей, что находит отражение в зональном строении. Все это скорее свидетельствует не о действительно неограниченной смесимости при низких температурах, как это признается многими исследователями, а об узкодискретном, прерывисто-непрерывном изоморфизме, возможно тесно связанном с являющимися упорядочения. Не исключено, что этот тип изоморфизма распространен гораздо шире и в первую очередь, видимо, должен проявляться в соединениях с пиритовым типом структуры.

Еще один интересный факт, на который хотелось бы обратить внимание. А. В. Зотов с соавторами (1972), установив мышьяковистый пирит на о. Кунашир, делают вывод о восстановительных условиях рудоотложения, обосновывая его тем, что As входит в анионную часть пирита. На месторождении Михайловском мышьяк- и сурьмосодержащий пирит находится в тесной ассоциации с антимонитом. Возрастные соотношения говорят о близком одновременном их образовании или некотором запаздывании As- Sb-пирита. Поскольку в антимоните сурьма находится в виде катиона, т. е. в наиболее окисленной форме, а в пирите, как было показано выше, входит в анион, т. е. восстановлена, то надо полагать, что это свидетельствует о существовании различных в отношении окислительно-восстановительных потенциалов условий, сближенных во времени и пространстве. В подобной обстановке поведение мышьяка и сурьмы характеризуется несколько различной подвижностью при метасоматическом разрастании зонк вокруг трещинок. Как показало проведенное микронзондовое изучение, основное количество мышьяка оседает в ближайшей к трещине зоне, а сурьма мигрирует на большие расстояния.

Авторы искренне благодарны Н. И. Шумской за измерение отражательной способности и О. Л. Свешниковой за содействие в определении параметра элементарной ячейки.

ЛИТЕРАТУРА

- Бородаев Ю. С., Мозгова Н. Н., Вильсов Л. Н. Изоморфный ряд висмутин—айкинит. — Вестн. МГУ, 1970, сер. IV, геол., № 1.
- Добровольская М. Г. Парагенетические минеральные ассоциации и стадийность минералообразования в некоторых свинцово-цинковых месторождениях Восточного Забайкалья. Автореф. канд. дисс., М., 1970.
- Зотов А. В., Лапутина И. П., Чичагов А. В. Мышьяковистый пирит из термальных источников о. Кунашир (Курильские острова). — Геология руды. месторождений, 1972, т. 14, № 1.
- Князев Г. И. Литолого-стратиграфический контроль свинцово-цинкового оруднения Восточного Забайкалья. — В кн.: Геология некоторых руд. месторождений Забайкалья. Чита, 1968.
- Кочуров Л. П. «О мышьяковистом» пирите из Дзижикрутского месторождения. — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1965, ч. 94, вып. 3.
- Куземко В. Н. Геологическое обоснование поисков скрытого оруднения на Михайловском полиметаллическом месторождении (Восточное Забайкалье). — Изв. Высп. учебн. заведений. Геол. и разведка, 1967, № 2.
- Минералы Т. I, М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Прохоров В. Г. Пирит (к геохимии, минералогии, экономике и промышленному использованию). — Тр. СНИИГИМС, вып. 102, 1970.
- Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М., ИЛ, 1962.
- Рудашевский Н. С., Сидоров А. Ф. Изучение тонкой зональности минералов методом микронзондового рентгеноспектрального анализа. — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1972, ч. 101, вып. 3.
- Смирнов С. С. Очерки металлогении Восточного Забайкалья. М., Госгеол-издат, 1944.
- Смирнов С. С. Полиметаллические месторождения и металлогения Восточного Забайкалья. М., Изд-во АН СССР, 1961.
- Burkart-Baumann J., Ottemann J. Arsenführende Pyrite mit Bravoit-ähnlichen Structures. — Miner. Deposita, 1971, № 6.
- Sambeil B., Jarkovsky J. Geochemie der Pyrite einiger Lagerstätten der Tschechoslowakai. Bratislava, 1967.

Clark L. A. The Fe—As—S system phase relations and applications. pt. I, II. — Econ. Geol., 1960, v. 55, № 7, 8. (Перевод в кн.: Пробл. эндоген. месторожд., вып. 3. «Мир», 1966).

Clark L. A., Baren H. L. Metastable solid solution relation in the system FeS_2 — CoS_2 — NiS_2 (Discussion). — Econ. Geol., 1965, v. 60, № 1.

Duncumb P., Shields-Mason P. K., de Casa C. Accuracy of atomic number and absorption corrections in electron probe microanalysis. — *TL. Research Lab. Rep.* 238, 28-X-1968. England, 1968.

Einaudi M. T. Copper zoning in pyrite from Cerro de Pasco, Peru. — *Amer. Miner.*, 1968, v. 53, № 9—10.

Frenzel G., Ottemann J. Eine Sulfidparagenese mit Kupferhaltigen Zonarpyrit von Nukundamu (Fiji). — *Miner. Deposita*, 1967, v. 2, № 1.

Hegemann F. Die isomorphen Beziehungen von Mn, Zn, Co, Ni and Cu zu Pyrit and Magnetkies. — *Z. Krist.*, A, B, 1941, № 103.

Kalb G. Die Kristalltracht von Bravoiit und Pyrit als Kriterium zum Beurteilung der Isomorphie. — *Ns. Jb. Miner. Monatsh.*, H. 2, 1952.

Klemm D. D. Untersuchungen über die Mischkristallbildung im Dreieckdiagramm FeS_2 — CoS_2 — NiS_2 und ihre Beziehungen zum Aufbau der natürlichen «Bravoite». — *Ns. Jb. Miner., Monatsh.*, H. 3/4, 1962.

Kullerud G. Review and evaluation of recent research on geologically significant sulfide-type systems. — *Fort. Miner.* 1964, v. 41, № 2 (Перевод. в кн.: Пробл. эндоген. месторожд., вып. 3, М., «Мир», 1966).

Moore P. B. A classification of sulfosalt structures derived from the structure of aikinite. — *Amer. Miner.*, 1967, v. 52, № 11—12.

Neuhäus A. Über die Arsenführung der dichten Schwefelkiese (Melnikowit-Pyrite, Gelpyrite) von Wiesloch (Baden) und Deutsch-Bleischarley (O.-S.). — *Metall. und Erz.*, 1942, B. 39, H. 9.

Peacock M. A., Smith F. G. Precise measurements of the cube-edge of common pyrite and nickelferrous pyrite. — *Univ. Toronto Stud., Geol. ser.*, 1941, № 46.

Schneiderhöhn H. Mineralchemische und mikroskopische Beobachtungen an Blei-, Zink- und Kieserzen der Deutsch-Bleischarley-Grube, Oberschlesien. — *Chem. d. Erde*, 1930, B. 5, H. 4.

Shimazaki H., Clark L. A. Synthetic FeS_2 — CuS_2 solid solution and fuchsilite-like minerals. — *Canad. Miner.*, 1970, v. 10.

Springer G., Schachner-Korn D., Long J. V. P. Metastable solid solution relations in the system FeS_2 — CoS_2 — NiS_2 . — *Econ. Geol.*, 1964, v. 59, № 3.

Uytendogaardt W., Burke E. A. J. Tables for microscopic identification of ore minerals. Elsevir. Publ. Co. Amsterdam, London, N. Y., 1971.

Welin E. Notes on the mineralogy of Sweden. 5. Bismuth-bearing sulphosalts from Gladhammar, a revision. — *Arkiv mineral. och. geol.*, 1968, v. 4, № 5.

Н. С. РУДАШЕВСКИЙ, А. В. КОНДРАТЬЕВ, М. М. БОЛДЫРЕВА,
А. Ф. СИДОРОВ, Г. В. СПИРИДОНОВ

ПИРИТ, СОДЕРЖАЩИЙ МЕДЬ, КОБАЛЬТ, ЦИНК И Cu-ПИРИТ ИЗ КОЛЧЕДАНЫХ РУД ЛЕТНЕГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

Пирит — минерал относительно постоянного состава. Из изоморфных примесей наиболее обычны Ni, Co и As, содержащиеся в минерале в переменных незначительных (иногда до очень больших — бравоит) количествах (Springer e. a., 1964; Vaughan, 1969; Минчева-Стефанова, 1971; Рудашевский, Сидоров, 1971; Bartholome e. a., 1971; Зотов и др., 1972 и др.). Нередко отмечающиеся в пирите Cu, Zn, Au, Ag, Sb и другие элементы обычно связывают с механическими включениями других минералов (Минералы, 1960; Рамдор, 1962). Применение рентгеновского микроанализатора позволило установить пириты и бравоиты, содержащие изоморфную примесь меди (Frenzel, Ottemann, 1967; Einaudi, 1968). Существование изоморфизма в системе FeS_2 — CuS_2 подтверждено экспериментально (Shimazaki, Clark, 1970).

Химический состав (вес. %) пиритов и Cu-пирита

Минерал	Номер анализа	Fe	Co	Cu	Zn	S	As	Сумма	CoS ₂ , мол. %	CuS ₂ , мол. %	Кристаллохимическая формула	
Пирит незональный	1	47.0	0.02	0.01	Не обн.	53.9	Не обн.	100.93	—	—	Fe _{1.016} S ₂	
Пирит с оптически невидимой зональностью	Кристалл 1, центр	2	46.3	0.10	0.10	То же	53.3	То же	99.80	0.2	0.2	(Fe _{0.992} Co _{0.002} Cu _{0.002}) _{0.996} S ₂
	Промежуточная зона	3	45.8	0.33	0.10	» »	53.3	» »	99.58	0.8	0.2	(Fe _{0.987} Co _{0.008} Cu _{0.002}) _{0.997} S ₂
	Краявая зона	4	44.0	2.65	0.10	» »	53.3	» »	100.05	5.4	0.2	(Fe _{0.948} Co _{0.054} Cu _{0.002}) _{1.004} S ₂
	Кристалл 2, центр	5	45.0	1.69	0.14	» »	53.0	» »	99.83	3.5	0.3	(Fe _{0.974} Co _{0.034} Cu _{0.003}) _{1.011} S ₂
	Краявая зона	6	42.5	4.01	0.14	» »	53.0	» »	99.65	8.0	0.3	(Fe _{0.912} Co _{0.082} Cu _{0.003}) _{0.997} S ₂
	Пирит с оптически видимой зональностью	Кристалл 1, центр	7	44.6	0.21	Не обн.	» »	53.2	0.10	98.11	0.4	—
Краявая зона		8	44.2	0.21	0.24	0.12	53.2	0.10	98.07	0.4	0.5	(Fe _{0.953} Co _{0.004} Cu _{0.005} Zn _{0.002}) _{0.964} (S _{1.998} As _{0.002}) ₂
Кристалл 2, краявая зона		9	43.5	2.38	1.09	Не обн.	53.2	0.10	100.22	4.8	2.2	(Fe _{0.932} Co _{0.048} Cu _{0.021}) _{1.001} (S _{1.998} As _{0.002}) ₂
Кристалл 3, краявая зона		10	44.1	0.28	0.90	0.10	52.2	0.14	97.72	0.6	1.8	(Fe _{0.971} Co _{0.006} Cu _{0.018} Zn _{0.002}) _{0.997} (S _{1.998} As _{0.002}) ₂
Cu-пирит	Центральная часть зерна	11	43.1	0.27	2.69	0.14	51.4	0.41	98.01	0.6	5.2	(Fe _{0.980} Cu _{0.053} Co _{0.006} Zn _{0.003}) _{1.022} (S _{1.993} As _{0.007}) ₂
	Краявая зона	12	33.1	3.18	10.2	0.14	51.4	0.41	99.23	6.7	19.9	(Fe _{0.737} Cu _{0.199} Co _{0.067} Zn _{0.003}) _{0.996} (S _{1.993} As _{0.007}) ₂

Примечание. Условия анализа: MS-46 «Камера», 20 кв, 20 на, диаметр зонда 1 мкм. Эталоны — чистые металлы (Fe, Co, Cu, Zn), химически проанализированный пирит и Cd₃As₂. Пересчет результатов количественного анализа выполнен по методу «гипотетического состава» по принятой методике (Сидоров и др., 1970) с использованием массовых коэффициентов поглощения по К. Ф. Хейнриху (Heinrich, 1966). В анализе 8 содержание Zn в зоне колеблется от 0.07 до 0.19%.

В СССР медьсодержащий пирит не устанавливался. Изоморфная примесь цинка в пирите ранее не отмечалась. В медно-цинковых колчеданных рудах месторождения Летнее нами обнаружены пирит, содержащий изоморфные примеси Cu, Co и Zn, а также Cu-пирит.

На Летнем месторождении рудные тела уплощенно-линзовидной и пластообразной формы (средней мощностью 10—12 м) залегают почти согласно с вмещающими диабазовыми и андезитовыми порфиритами нижнего и среднего девона. Руды сплошные и вкрапленные, халькопирито-пиритовые и сфалерито-халькопирито-пиритовые (первичные), а также халькозино-пиритовые (зона вторичного сульфидного обогащения). Во всех типах руд из главных минералов резко преобладает пирит (до 90%); второстепенные и редкие: магнетит, пирротин, селенитый галенит, галенит-клаусталит, макинавит, ковеллин и самородная медь.

Пирит слагает мелкозернистые (размер индивидов 0.001—0.2 мм) агрегаты в различной степени идиоморфных кристаллов. В полированных шлифах видно, что зерна пирита, как правило, однородны. В незначительных количествах (~1%) встречаются кристаллы пирита с оптически видимой зональностью — краевые зоны их имеют явный розовый оттенок. Сами краевые зоны неоднородны и состоят из очень тонких зон (1 мкм и менее). В скрещенных николях весь кристалл остается изотропным. Этот пирит интенсивно травится концентрированной HNO_3 , при этом проявляется его тонкозональное строение (рис. 1, а). При травлении полированных шлифов $\text{HNO}_3 + \text{CaF}_2$ зональное строение выявляется еще для 5—7% зерен пирита. Зональные кристаллы пирита относительно равномерно распределены в общей массе руды.

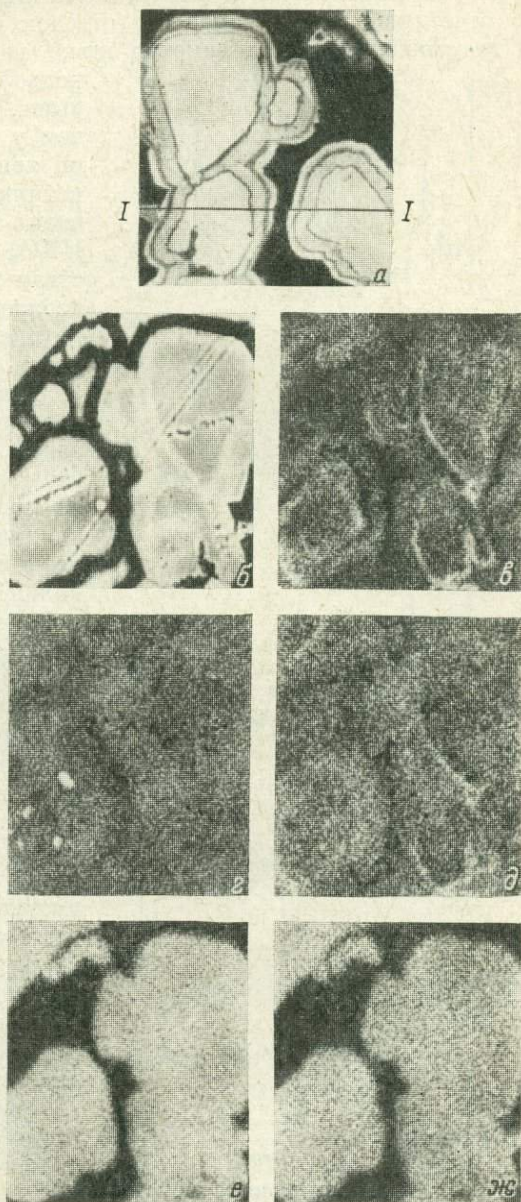


Рис. 1. Кристаллы пирита с видимой оптически зональностью. Полированный шлиф, участок 200×200 мкм.

а — микрофото, протравлено HNO_3 конц., отчетливо видно тонкозональное строение кристаллов, черное — нерудные минералы, I—I — профиль записи концентрационных кривых (см. рис. 2); б — в поглощенных электронах (негатив); в — в рентгеновых лучах $\text{CoK}\alpha$; г — $\text{ZnK}\alpha$; д — $\text{CuK}\alpha$; е — $\text{FeK}\alpha$ и ж — $\text{SK}\alpha$.

В нескольких полированных шлифах установлены также единичные зерна размером до 0.1 м Cu-пирита. Он замещает пирит, а сам замещается халькопиритом и ковеллином. Минерал имеет светло-серый цвет с отчетливым двуотражением (отенок от кремового до голубоватого). Отражение минерала заметно ниже, чем у пирита. Твердость, судя по

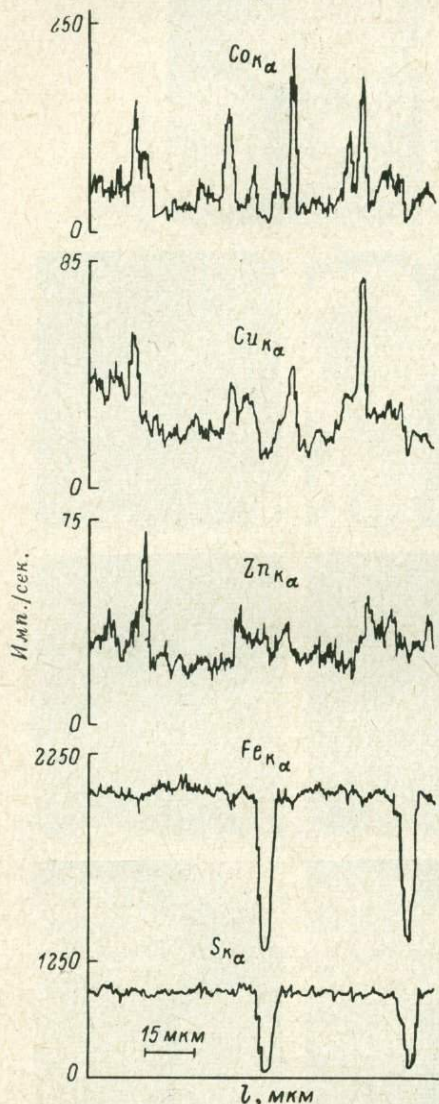


Рис. 2. Концентрационные кривые минералообразующих элементов и элементов-примесей кристаллов пирита с видимой оптически зональностью, профиль I—I (см. рис. 1, а).

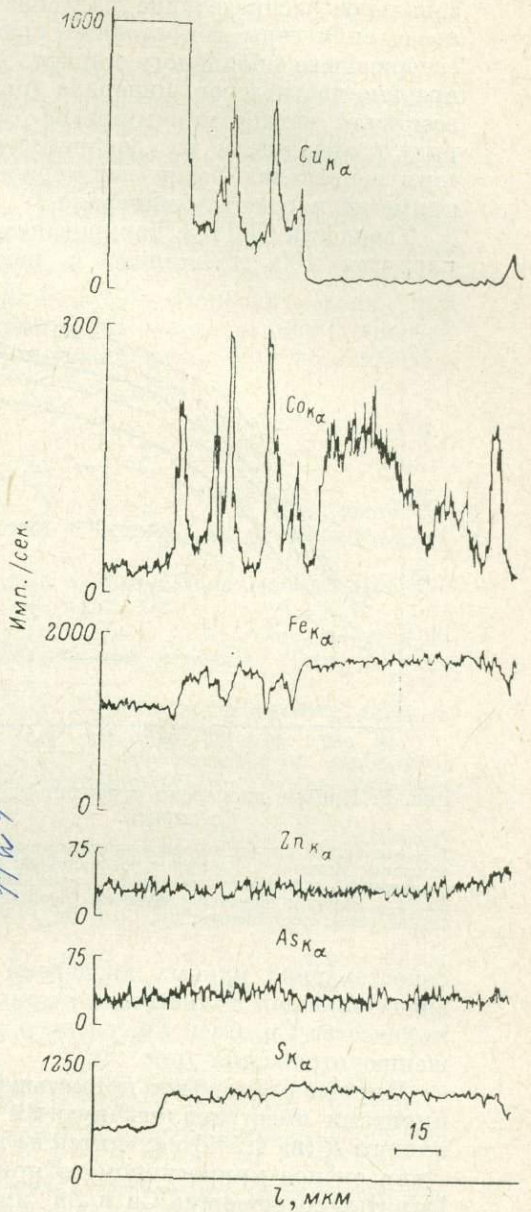
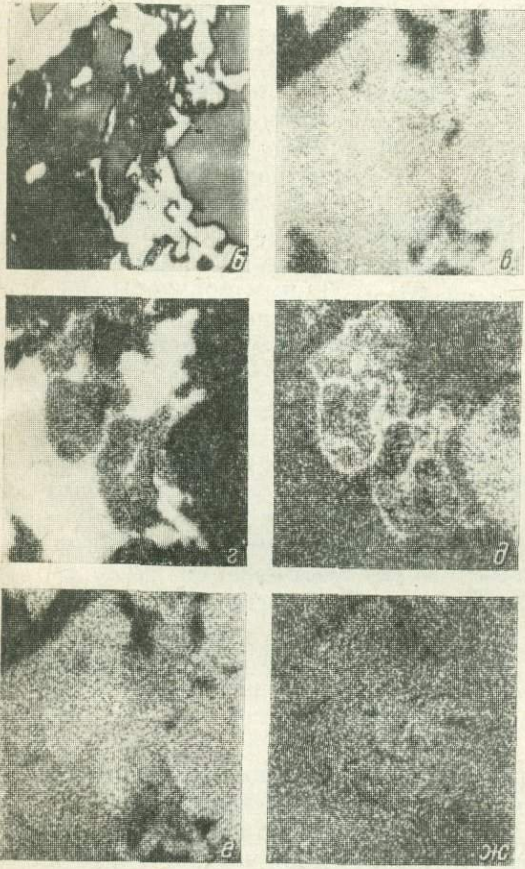
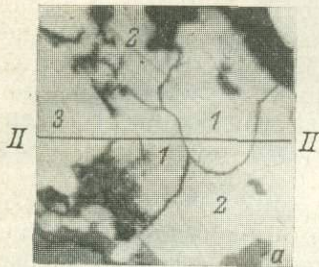
кобальта и цинка соответствуют небольшие понижения железа — рис. 2 (низкое суммарное количество примесей; в случае вростков сфалерита и халькопирита мы имели бы резкие минимумы на кривых железа и серы), что наряду с зональным распределением примесей и равномерным распределением серы в пределах кристаллов (рис. 1, в—е) подтверждает изоморфный характер вхождения меди, кобальта и цинка в решетку пирита.

рельефу в полированных шлифах, выше, чем у халькопирита, но ниже, чем у пирита. В скрещенных николях он явно анизотропен, проявляет «паркетную» структуру погасания. Интенсивно затравливается концентрированной HNO_3 (чернеет). По физическим свойствам минерал аналогичен пириту, содержащему до 10% Cu, диагностика которого подтверждена рентгенометрически (Frenzel, Ottemann, 1967).

Химический состав различных разновидностей пирита изучен на микрозонде MS-46 «Камера». Установлено, что однородные зерна пирита почти не содержат примесей (см. таблицу, анализ 1); в кристаллах с оптически невидимой зональностью в заметных количествах присутствует кобальт (см. таблицу, анализы 2—6), а в кристаллах с видимой зональностью — медь и кобальт. В последних обнаружен также цинк (см. таблицу, анализы 7—10).

Зерна Cu-пирита зональны. Химический состав центральных частей зерен и их краевых зон пересчитывается на кристаллохимическую формулу пирита RS_2 , где R—Fe, Cu, Co и Zn (см. таблицу, анализы 11 и 12). Они характеризуют неизвестные ранее природные составы в системе $\text{FeS}_2\text{—CuS}_2\text{—CoS}_2$.

Картины сканирования в рентгеновых лучах минералообразующих элементов (рис. 1) и концентрационные кривые кристаллов пирита с оптически видимой зональностью (рис. 2) наглядно иллюстрируют зональное распределение катионов (Fe, Cu, Co и Zn) при равномерном распределении серы. Примесь обычно накапливается в краевых зонах кристаллов, подчеркивая их внешнюю огранку, причем видно неоднородное (тонкозональное) строение самих краевых зон. Максимумам содержаний меди,



1124

Рис. 3. Форма выделений и зональность зерен Cu -пирита. Полированный шлиф, участок 80×80 мкм.

a — микрофото, *1* — Cu -пирит, видно двуотражение минерала, *2* — халькопирит, *3* — пирит, темно-серое — сфалерит, черное — нерудные минералы, *II—II* — профиль записи концентрационных кривых (см. рис. 4); *b* — в поглощенных электронах (позитив); *в* — в рентгеновых лучах $\text{FeK}\alpha$; *г* — $\text{CuK}\alpha$; *д* — $\text{SK}\alpha$ и *ж* — $\text{ASK}\alpha$.

Рис. 4. Концентрационные кривые минералообразующих элементов и элементов-примесей Cu -пирита, профиль *II—II* (см. рис. 3, *a*).



Картины сканирования (рис. 3) и концентрационные кривые в характеристических рентгеновых лучах Cu -пирита (рис. 4) показывают зональное распределение катионов (Fe , Cu и Co) при равномерном распределении серы и позволяют сравнить его состав с составом кобальтсодержащего зонального пирита. Медью и кобальтом резко обогащены краевые части зерен минерала (рис. 3 и 4). Максимумам Co и Cu соответствуют четкие минимумы Fe (большие количества примесей), что наряду с зональным их распределением и равномерным распределением серы в пределах зерен подтверждает изоморфный характер вхождения примесей в решетку минерала.

Твердость (ПМТ-3, тарированный по NaCl при $P=5\text{ гс}$ $H=21\text{ кгс/мм}^2$, нагрузка 100 гс) пирита с незначительным количеством примесей

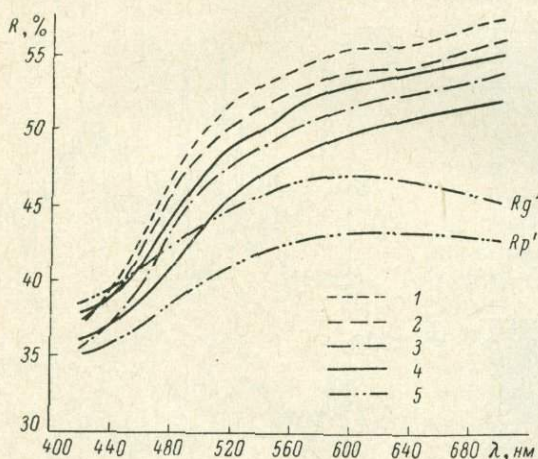


Рис. 5. Кривые дисперсии отражения пиритов и Cu -пирита.

1 — эталонный пирит, не содержащий примесей, месторождение Акчатау; 2 — пирит незональный; 3 — пирит с невидимой оптически зональностью, зона, обогащенная Co ; 4 — пирит с видимой оптически зональностью (два зерна), зона, обогащенная Cu , Co и Zn ; 5 — Cu -пирит.

сопоставления кривых дисперсии R эталонного пирита, пирита с незначительными количествами примесей и пиритов, содержащих заметные количества Cu , Co и Zn , следует, что присутствие примесей ведет к снижению отражения (рис. 5).

Пирит с изоморфной примесью Co (2—4 вес. %) по сравнению с чистыми пиритами имеет аналогичную им кривую дисперсии R , а снижение величины R (на 1.5%) находится на пределе чувствительности глаза, в связи с чем он под микроскопом по яркости не отличается от чистого пирита. Пириты, содержащие Cu и Zn , имеют кривые дисперсии R более пологие в коротковолновой области спектра, чем, по-видимому, и обусловлен розовый оттенок их окраски в отраженном свете.

Cu -пирит характеризуется незначительной дисперсией двуотражения. Величина двуотражения максимальна для $\lambda=560\text{ нм}$ и составляет 4.4 абс.%. По сравнению с чистым пиритом кривые дисперсии R более пологие по всему спектру, что, вероятно, вызывает светло-серый цвет минерала.

Закономерное изменение физических свойств пирита — снижение твердости и отражения — с увеличением содержаний изоморфных Ni и Co отмечалось ранее (Vaughan, 1969; Bartholome e. a., 1971; Рудашевский, Сидоров, 1972 и др.). Аналогичный эффект вызывают примеси

(первые десятые процента) колеблется от 1338 до 1894, $H_{\text{ср}}=1756\text{ кгс/мм}^2$ (13 отпечатков). Эта константа для пирита, содержащего Cu , Co и Zn , заметно ниже: 946—1100, $H_{\text{ср}}=1034\text{ кгс/мм}^2$ (10 отпечатков).

Спектры отражения различных разновидностей пирита в диапазоне длин волн 420—700 нм получены на микроспектрорефлектометре «Блеск», описанном Л. С. Агроскиным и соавторами (1972). Условия съемки: диаметр светового пятна 10 мкм, спектральная чистота спектра 2 нм, объектив $F=8.4$, $A=0.65$, апертура измерительного пучка от 0.055 до 0.16, углы падения лучей от 6 до 18°, воспроизводимость результатов 0.1 абс.%. Из

Cu и Zn, что подтверждает изоморфный характер их вхождения в решетку пирита. При этом влияние Cu, вероятно, значительнее, чем Ni и Co. Заметные количества Cu (более 2.5 вес.%) вызывают деформацию структуры пирита, фиксирующуюся в оптической анизотропии минерала.

Рассмотренные особенности состава и зонального строения пирита характеризуют неравновесные условия его кристаллизации из растворов, содержащих Cu, Zn и Co. Зональные кристаллы, по-видимому, образовались вследствие неоднородной адсорбции примесей гранями кристаллов в процессе их роста (Рудашевский, Сидоров, 1971).

Приведенные результаты наряду с геологическими данными позволяют предположить либо одностадийное (гидротермальное) формирование руд Летнего месторождения, либо считать их продуктами проявления второй стадии становления колчеданных месторождений (Григорьев, 1949; Смирнов, 1968). В последнем случае образования первой стадии полностью переработаны под действием гидротермальных растворов, обогащенных Cu, Zn и Co.

ЛИТЕРАТУРА

- Агроскин Л. С., Папаян Г. В., Раутман Л. П. Регистрирующий абсолютный микроспектрорефлектометр «Блеск». — Геология рудн. месторождений, 1972, т. 14, № 3.
- Григорьев Д. П. К дискуссии о медной минерализации колчеданных месторождений. — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1949, ч. 78, вып. 1.
- Зотов А. В., Лаутина И. П., Чичагов А. В. Мышьяковистый пирит из термальных источников, о. Кунашир (Курильские острова). — Геология рудн. месторождений, 1972, т. 14, № 1.
- Рудашевский Н. С., Сидоров А. Ф. Зональность пиритов, содержащих никель и кобальт. — ДАН СССР, 1971, т. 201, № 2.
- Рудашевский Н. С., Сидоров А. Ф. Изучение тонкой зональности минералов методом микрозондового рентгеноспектрального анализа. — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1972, ч. 101, вып. 3.
- Сидоров А. Ф., Конников С. Г., Лукьянченко Е. М. Некоторые вопросы количественного микрорентгеноспектрального анализа. — В кн.: Аппаратура и методы рентгеновск. анализа, вып. 7. Л., 1970.
- Смирнов В. И. Колчеданные месторождения. — В кн.: Генезис эндогенных месторождений. М., «Недра», 1968.
- Bartholomé P., Katekeshia F., Ruiz J. Cobalt zoning in microscopic pyrite from Kamoto, Republic of the Congo (Kinshasa). — Miner. Deposita, 1971, v. 6, № 3.
- Einaudi M. T. Copper zoning in pyrite from Cerro de Pasco. Peru. — Amer. Miner., 1968, v. 53, № 9—10.
- Frenzel G., Ottemann J. Eine sulfidparagenese mit kupferhaltigem Zonarpyrit von Nukundamu (Fiji). — Miner. deposita, 1967, v. 1, № 4.
- Heinrich K. F. J. X-ray absorption uncertainty, Electron Microprobe. N. Y., 1966.
- Минчева-Стефанова Й. Междинни членове от трайната система $FeS_2-NiS_2-CoS_2$ в находящата тип Седлочислентици. — Изв. Геол. ин-та Бълг. АН, сер. геохим, минерал. и петрограф., 1971, № 20.
- Springer G., Schachner-Korn D., Long J. V. P. Metastable solid solution relations in the system $FeS_2-CoS_2-NiS_2$. — Econ. Geol., 1964, v. 59, № 3.
- Vaughan D. I. Zonal variation in bravoite. — Amer. Miner., 1969, v. 54, № 7—8.

ЗОНАЛЬНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ БРАВОИТА РАЗНЫХ ГЕНЕРАЦИЙ ИЗ МЕТАСОМАТИТОВ ХОВУАКСИНСКОГО НИКЕЛЕВО-КОБАЛЬТОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ТУВИНСКАЯ АССР)

Общеизвестно свойство пирита образовывать зональные кристаллы. Зональное строение кристаллов бравоита является диагностическим признаком для этого минерала (Минералы, 1960; Рамдор, 1962). Исследованиями с применением микроскопа показано, что зональность кристаллов пирита и бравоита обусловлена неравномерным распределением катионов Fe, Ni, Co и Cu (Springer e. a., 1964; Frenzel, Ottemann, 1967; Einaudi, 1968; Vaughan, 1969; Минчева-Стефанова, 1971; Рудашевский, Сидоров, 1971, 1972; Bartholome, Katekesha, 1971 и др.), изоморфно замещающих друг друга в широких пределах. Известно также довольно широкое изоморфное замещение в пирите и бравоите серы на мышьяк (Кочуров, 1965; Petruk, 1971; Зотов и др., 1972 и др.). Благодаря широким возможностям изоморфных замещений в структуре пирита как среди катионов, так и в анионной части зональные кристаллы пирита и бравоита несут значительную информацию об изменении состава минералообразующих растворов, тем более если удается сравнить составы различных генераций этих минералов. В окологорных метасоматитах Ховуаксинского месторождения (Шишкин и др., 1967; Рудашевский, Кузнецова, 1970; Рудашевский, 1971, 1972) нами обнаружены зональные кристаллы бравоита двух генераций (I и II).

Описание генераций. Пирит—бравоит I* является второстепенным минералом скоплений сульфидов в скарнах, в пироксено-пренито-полевошпатовых и в амфиболовых апоскарнах. Сульфиды образуют вкрапленность от мелкой до гнездовой, линзы и прожилки. Распределение их неравномерное, содержание колеблется от долей процента до 10—20% (как правило, 1—3%).

Пирит—бравоит I присутствует в количестве 4—10, обычно 3% от всех сульфидов. Среди сульфидов резко преобладают пирит и марказит, второстепенные — халькопирит, сфалерит, пирротин, галенит и пирит—бравоит, редкие — кобальтин, зигенит, серебросодержащий пентландит, полидимит, виоларит, герсдорфит, миллерит и пентландит. Последовательность кристаллизации сульфидов данного парагенезиса (от ранних к поздним): пирротин, кобальтин, пирит, халькопирит+галенит+зигенит, ** сфалерит, пирит—бравоит I, марказит, серебросодержащий пентландит+пентландит+миллерит+виоларит, полидимит+герсдорфит. Зерна пирита—бравоита I включены в пирротине, пирите и халькопирите, а также в агрегатах нерудных минералов. Он тесно ассоциирует с минералами никеля. Нередко наблюдается замещение раннего пирита с краев зерен и по трещинкам пиритом—бравоитом I вплоть до образования метакристаллов последнего. Зерна пирита—бравоита I обрастают полидимитом, в различной степени замещаются марказитом.

Кристаллы пирита—бравоита I неясно огранены, имеют изометрическую форму, размеры 0.005—0.3 мм, обычно 0.01—0.02 мм. Зональность кристаллов видна в полированных шлифах в отраженном свете отчетливо без травления: чередуются зоны пирита белого цвета и розовые зоны бравоита. Различаются грубозональные кристаллы, в которых толщина зон

* В кристаллах чередуются зоны, имеющие состав пирита и бравоита.

** Минералы, объединенные знаком плюс, близки по времени образования, более точные сведения об их взаимоотношениях отсутствуют.

более 5 мкм (рис. 1, *а*) и тонкозональные (зоны — доли микрон — 5 мкм, рис. 1, *б*). Зональность подчеркивает кубическую и кубооктаэдрическую огранку кристаллов пирита—бравойта I (рис. 1, *б*). Как правило, центральные части зерен имеют состав пирита, а краевые — бравойта, реже кристаллы нацело сложены бравойтом.

Б р а в о и т II установлен в скоплениях сульфидов в талько-каолинито-хлорито-карбонатных метасоматитах (образовались за счет скарнов и апоскарнов) в зоне контакта последних с арсенидно-карбонатными жилами. Сульфиды здесь образуют вкрапленность от мелкой до гнездовой и маломощные прожилки (доли миллиметров—первые миллиметры). Распределение сульфидов крайне неравномерное, содержание их колеблется от долей процента до 10—20, в среднем 1—3%.

В ассоциации с бравойтом II присутствуют халькопирит (резко преобладает), пирит, блеклые руды, борнит, лёллингит и саффорит. Бравойт II отмечается в незначительных количествах (<1% от всех сульфидов)

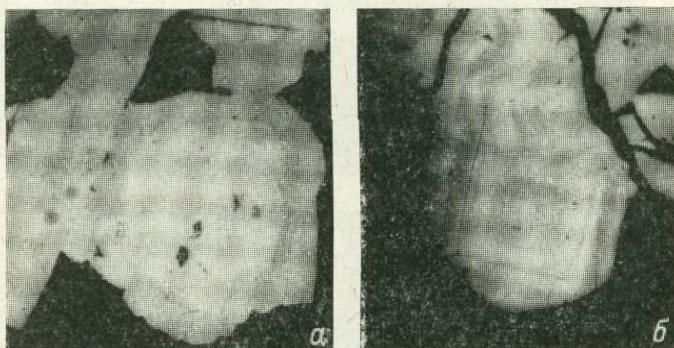


Рис. 1. Форма кристаллов и морфологические типы зональности пирита—бравойта I.

а — грубозональный кристалл, призматическое зерно — марказит, черное (здесь и на рис. 2) — нерудные минералы, обр. 1158, полир. шлиф, увел. 400; *б* — тонкозональные кристаллы, видна кубооктаэдрическая их огранка, обр. 730, полир. шлиф, увел. 500.

и развит, как правило, обособленно от других рудных минералов, обычно включен в карбонаты, реже приурочен к халькопириту. Бравойт II замещается халькопиритом (рис. 2, *а*) и борнитом, кристаллы его обрастают арсенидами (рис. 2, *б*), но является более поздним по отношению к пириту (иногда развивается по тонким трещинкам в его зернах).

Парагенезисы сульфидов — первый существенно марказито-пиритовый и второй борнито-блекловорудно-халькопиритовый — обычно пространственно разобщены. Однако иногда встречаются случаи наложения второго на первый, при этом сульфиды железа интенсивно замещаются халькопиритом, борнитом и теннантитом, исчезают сфалерит, галенит и минералы никеля.

Бравойт II образует мелкие (0.005—0.02 мм) изометрической неправильной формы и идиоморфные пентагондодекаэдрические кристаллы и их агрегаты. Кристаллы его тонкозональны. В полированных шлифах в отраженном свете отчетливо видно чередование параллельно граням кристаллов зон с различным отражением (рис. 2, *б*). Толщина отдельных зон редко превышает первые микроны. Центральные части кристаллов, как правило, имеют более высокое отражение, иногда сложены пиритом. Цвет минерала коричневато-розовый различной интенсивности: отдельные зоны почти белые с розоватым оттенком, другие очень темные розовато-коричневые. Все зоны кристаллов бравойта II оптически изотропны.

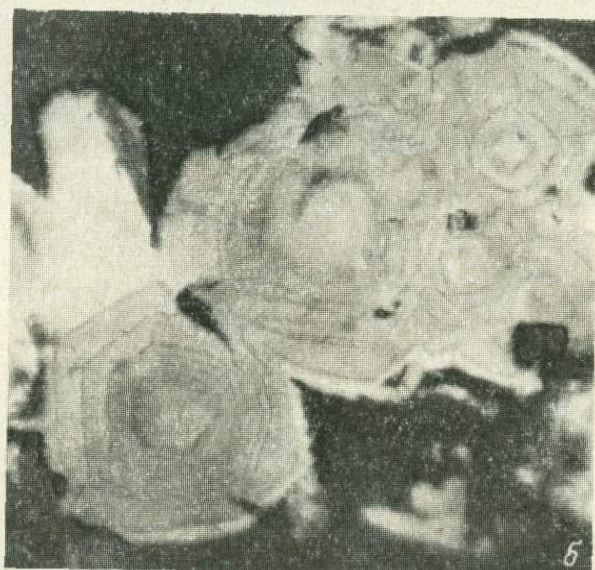
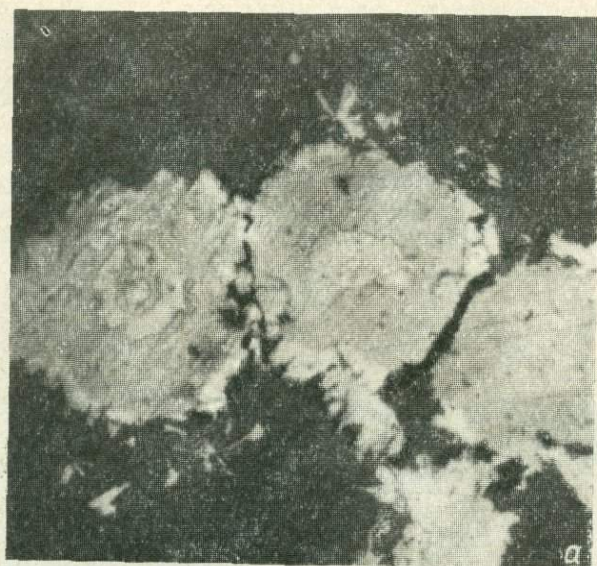


Рис. 2. Форма кристаллов, зональность и взаимоотношения бравойта II с сопровождающими его минералами.

a — псевдоморфозы халькопирита (темно-серое) по кристаллу бравойта II изометрической формы (реликты отдельных зон в центрах кристаллов — серое), белое (вокруг кристаллов) — лёллингит и саффорит, обр. 225, полир. шлиф, увел. 800; *б* — идиоморфные пентагондodeкаэдрические кристаллы бравойта, отчетливо видно их зональное строение, белые арсениды нарастают на бравойт, обр. 225^б, полир. шлиф, масляная иммерсия, увел. 1000.

Методика исследований. Химический состав бравоитов изучен микро-рентгеноспектральным методом на микрозонде «Камера». Условия анализа: 20 кв, 20 на, диаметр зонда 1 мкм, эталоны — чистые металлы (Fe, Ni, Co и Cu) пирит (на серу) и синтетическое соединение Cd_3As_2 (на As). Проводился качественный и количественный анализ. Качественный анализ включал запись кривых по выбранным профилям и получение растровых картин в поглощенных электронах и характеристических рентгеновых лучах минералообразующих элементов. Количественный анализ проводился в отдельных точках (для грубозональных кристаллов) по профилям с шагом 1—3 мкм, что позволило получить состав отдельных зон и оценить состав кристалла в целом. Пересчет данных количественного анализа выполнен по методу «гипотетического состава» (Сидоров и др., 1970). Величины относительных рентгеновских интенсивностей «гипотетического состава» рассчитывались с использованием поправок на атомный номер (Duncumb, Shields, 1966), на поглощение (Colby, 1965, 1966), на флуоресценцию (Wittry, 1962) и массовых коэффициентов поглощения, по К. Ф. Хейнриху (Heinrich, 1966).

Как было указано выше, многие кристаллы пирита — бравоита I и особенно бравоита II оптически тонкозональны (толщина зон доли микрон — первые микроны). Микрозондирование показало, что оптическая зональность связана с неоднородностью химического состава. В связи с этим необходимо оценить минимальную ширину зон рассматриваемых объектов, для которых может быть выполнен количественный микрозондовый анализ. Минимальная ширина зон определяется величиной поперечной локальности микрозондового анализа (L_{\perp}). Рассчитанные по формуле И. Б. Боровского и В. И. Рыдника (1969) значения L_{\perp} в бравоите при выбранных условиях анализа составляют для всех минералообразующих элементов 3—4 мкм, т. е. для тонкозональных кристаллов провести полный количественный анализ невозможно. Некоторые ко-

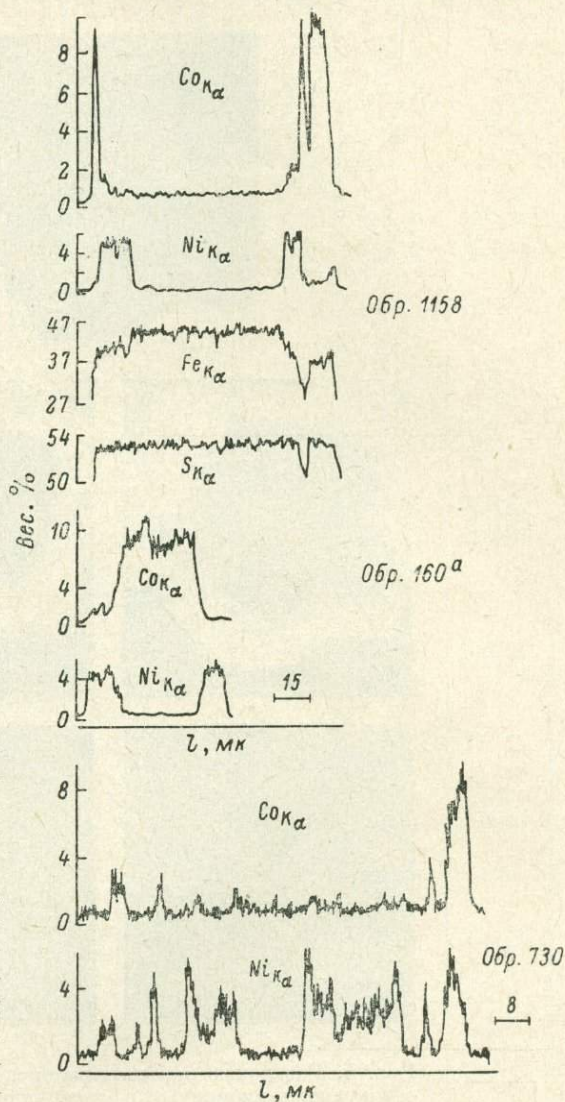


Рис. 3. Концентрационные кривые минералообразующих элементов по кристаллам пирита — бравоита I с различными морфологическими типами зональности.

личественные данные о химическом составе таких объектов могут быть получены путем количественного анализа их концентрационных кривых. Эта методика принята нами при исследовании состава бравоита II.

Результаты исследований. Качественный микронзондовый анализ кристаллов пирита—бравойта I показал, что их зональность обусловлена

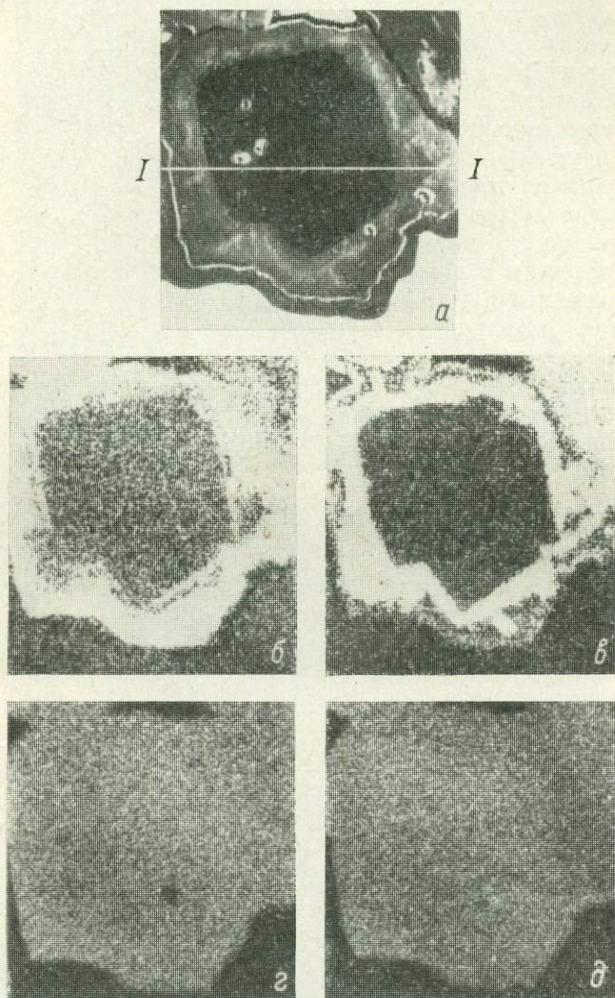


Рис. 4. Растровые картины распределения минералообразующих элементов в зональном кристалле пирита—бравойта. I. Полир. шлиф, обр. 1158, участок сканирования 120×120 мкм.

a — фото в поглощенных электронах, грубозональный кристалл среди нерудных минералов, I—I — профиль записи концентрационных кривых (см. рис. 3, обр. 1158); б — в рентгеновых лучах $Co_{K\alpha}$; в — $Ni_{K\alpha}$; г — $S_{K\alpha}$; д — $Fe_{K\alpha}$.

чередованием зон пирита, бедных примесями, и бравоита, обогащенного либо никелем («никелевые» зоны), либо кобальтом («кобальтовые зоны»). Для грубозональных кристаллов разделение «никелевых» и «кобальтовых» зон проявлено весьма отчетливо. На концентрационных кривых по профилю через центр кристалла видно, что максимум содержания Ni и Co смещены относительно друг друга, пики перекрываются лишь

частично (рис. 3, образцы 1158 и 160^а). При сканировании также выявляется отчетливое пространственное разобщение «никелевых» и «кобальтовых» зон (рис. 4). Следует отметить, что максимумам содержания примесей Ni и Co соответствуют четкие минимумы концентрации Fe при равномерном распределении S по всему кристаллу (рис. 3, обр. 1158 и рис. 4), что свидетельствует об изоморфном характере вхождения примесей в структуру пирита на место Fe.

Анализ большого количества кристаллов пирита—бравойта I показывает, что в подавляющем большинстве случаев грубозональный кристалл имеет следующее строение: центральная зона сложена пиритом, затем следуют зоны «никелевого» и «кобальтового» бравойта (см. рис. 3, обр. 1158 и рис. 4). Иногда пиритовая зона отсутствует. В одном кристалле установлена обратная зональность: «кобальтовая» зона к краям кристаллов сменяется «никелевой» (рис. 3, обр. 160^а). Мощности «никелевых» зон, как правило, значительно больше «кобальтовых», нередко «кобальтовая» зона практически отсутствует, наблюдается лишь некоторое обогащение кобальтом краевой части кристалла.

В тонкозональных кристаллах, где имеет место частое чередование «никелевых» и «кобальтовых» зон (по-видимому, их не всегда удается разрешить с помощью микрозонда), улавливается та же закономерность: самая крайняя зона, как правило,

Химический состав зональных кристаллов пирита—бравойта I

Номер образца	Объект анализа	Fe	Co	Ni	S	As	Сумма	Кристаллохимическая формула
1158	Кристалл в целом	43.27	4.97	1.26	53.74	0.09	100.33	$(\text{Fe}_{0.78}\text{Co}_{0.19}\text{Ni}_{0.02})_{0.99}\text{S}_{2.00}$ $(\text{Fe}_{0.84}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.01})_{0.98}\text{S}_{2.00}$ $(\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.01})_{0.99}\text{S}_{2.00}$
	«Кобальтовая» зона	35.90	9.44	0.80	52.55			
	«Никелевая» зона	39.25	0.65	6.20	53.74			
	Пиритовая зона	46.62	0.52	0.20	53.87			
160 ^а	Кристалл в целом	40.71	7.35	1.90	52.40	0.07	102.43	$(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.21})_{1.02}\text{S}_{2.00}$ $(\text{Fe}_{0.91}\text{Ni}_{0.11}\text{Co}_{0.02})_{1.04}\text{S}_{2.00}$
	«Кобальтовая» зона	37.11	10.80	0.11	52.39			
	«Никелевая» зона	41.74	0.78	5.43	52.71			
730	Кристалл в целом	43.14	0.84	2.50	53.90	Не опр.	100.38	$(\text{Fe}_{0.87}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.01})_{1.00}\text{S}_{2.00}$ $(\text{Fe}_{0.99}\text{Ni}_{0.01})_{1.00}\text{S}_{2.00}$
	«Никелевая» зона	40.75	0.56	5.74	53.90			
	Пиритовая зона	46.00	0.17	0.29	53.53			
882 ^д	Кристалл в целом	43.26	0.23	3.74	52.50	0.22	99.95	$(\text{Fe}_{0.92}\text{Ni}_{0.11}\text{Co}_{0.01})_{1.04}\text{S}_{2.00}$ $\text{Fe}_{1.02}\text{S}_{2.00}$
	«Никелевая» зона	42.02	0.47	5.56	52.30			
	Пиритовая зона	47.73	0.07	0.09	52.30			

Примечание. В обр. 730 «кобальтовые» зоны проанализировать не удалось.

резко обогащена кобальтом (рис. 3, обр. 730). Более подробно различные типы зональности пирита—бравойта I иллюстрированы нами ранее (Рудашевский, Сидоров, 1971, 1972).

Результаты количественного микрозондового анализа пирита—бравойта I (см. таблицу) позволяют установить особенности его химического

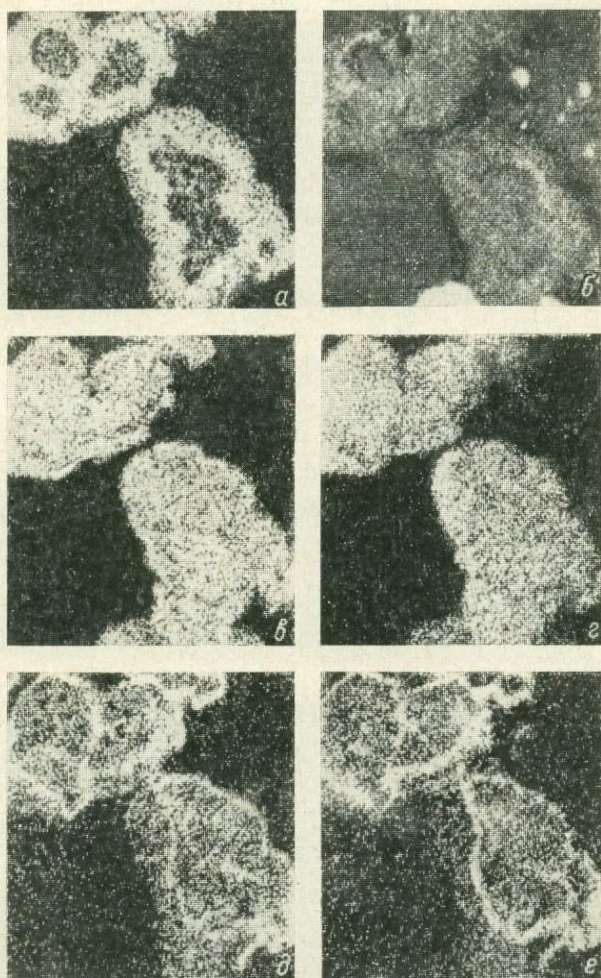


Рис. 5. Растровые картины распределения минералообразующих элементов в зональных кристаллах бравойта II. Полпр. шлиф. 225 \times , участок сканирования 100 \times 100 мкм.

a — фото в рентгеновых лучах $Co_{K\alpha}$, *II—II* — профиль записи концентрационных кривых (см. рис. 6); *б* — в рентгеновых лучах $Su_{K\alpha}$; *в* — $Fe_{K\alpha}$; *г* — $S_{K\alpha}$; *д* — $Ni_{K\alpha}$; *е* — $As_{K\alpha}$.

состава. Минерал обогащен кобальтом (в зоне до 10.8%) и никелем (в зоне до 6.2%), содержит незначительную примесь мышьяка (0.1—0.2%). Валовое содержание никеля в кристалле обычно выше, чем кобальта, иногда количества этих элементов близки друг к другу. Исключение составляет лишь состав кристалла с обратным обычному для пирита—бравойта I типом зональности: в нем кобальт резко преобладает над никелем (обр. 160^а).

Изучены скопления кристаллов бравоита II (по 5—10 зерен) в трех различных образцах. Все они оказались однотипными. Качественным микронзондовым анализом установлено, что кристаллы бравоита II содержат заметные количества кобальта, мышьяка, никеля и меди. Зональное распределение этих примесей в кристаллах бравоита II наглядно иллюстрируется рис. 5 и 6. Следует отметить, что для сканирования выбирали кристаллы, в которых отсутствовали вроски арсенидов (контроль микроскопический в полированных шлифах в отраженном свете, масляная иммерсия, увел. 2000).

Картины сканирования в характеристических рентгеновых лучах (рис. 5) и концентрационные кривые бравоита II (рис. 6) показывают, что центральные части его кристаллов относительно обеднены примесями, хотя содержания Co, As, Ni и Cu заметно выше фоновых. Этот факт согласуется с микроскопическими наблюдениями — центральные части кристаллов имеют более высокое отражение, чем краевые, характерен также розоватый оттенок центральных зон, свидетельствующий о наличии в их составе изоморфных элементов-примесей. Краевые зоны обогащены Co, As, Ni и Cu. По количеству и распределению примесей они крайне неоднородны. Обращает на себя внимание тот факт, что по сходству площадной картины распределения и профиля концентрационных кривых выделяются две пары элементов-примесей бравоита II: кобальт—медь и мышьяк—никель (см. рис. 5 и 6). Зоны, обогащенные кобальтом и медью, относительно широкие (5—15 мкм). Правда, они неоднородные, максимум содержания этих элементов приурочен к внутренним «зальбандам» широких Cu-Co-зон бравоита II. Тонкая каемка (десятые микроны—первые микроны) с высокими содержаниями As и Ni располагается преимущественно по самой внешней части кристаллов и частично совпадает с зоной максимальных содержания кобальта и меди (возможно, что Cu-Co- и Ni-As-зоны не удается разрешить с помощью микронзонда).

Количественный состав кристаллов бравоита II в целом и отдельных его зон может быть приблизительно определен по его концентрационным кривым. На рис. 6 видно, что по распределению элементов-примесей

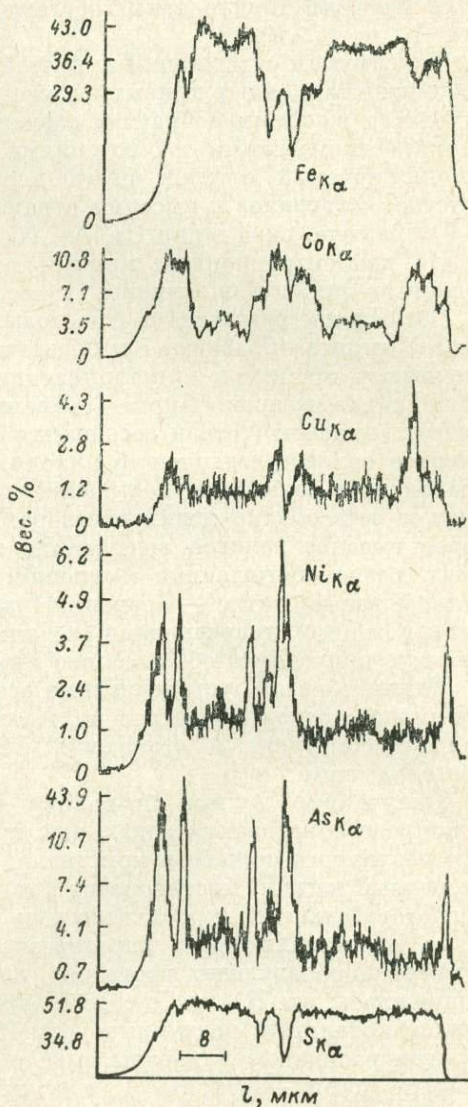


Рис. 6. Концентрационные кривые минералообразующих элементов по зональным кристаллам бравоита II (см. рис. 5).

в кристаллах бравоита II можно выделить следующие зоны (от центра и краям).

1. Центральные части кристаллов, обедненные примесями (Co 2.5—4.5%, Cu 1.0—1.3%, Ni 1.2—1.7% и As 2.5—3.0%).

2. Зоны, обогащенные кобальтом и медью (Co до 10.8%, Cu 2.0—3.8%, Ni 0.8—6.0%, As 0.8—14.2%).*

3. Краевые тонкие зоны, обогащенные мышьяком и никелем (Ni до 6.0, As до 14.2%).**

Максимумам содержаний примесей катионов соответствуют минимумы на концентрационных кривых железа, содержания мышьяка и серы также находятся во взаимнообратной зависимости (см. рис. 5 и 6), что наряду с микроскопическими наблюдениями (более низкое отражение и розовато-коричневый оттенок цвета внешних зон кристаллов, отсутствие вростков минералов с высоким отражением) свидетельствует об изоморфном характере вхождения Co, As, Ni и Cu в структуру бравоита II.

По концентрационным кривым можно оценить валовое содержание элементов-примесей в бравоите II (вес. %): Co \approx 5, Cu \approx 1.5, Ni \approx 1.7, As \approx 3.

Обсуждение результатов и выводы. Изменение валового состава кристаллов пирита—бравойта I и бравоита II четко отражает геохимическую специфику процессов кристаллизации сульфидов I и II рассмотренных выше парагенезисов. Пирит—бравойт I, выпадая из растворов, обогащенных никелем (тесная ассоциация с минералами никеля), имеет более высокое валовое содержание никеля, чем кобальта. Химический состав бравоита II фиксирует повышение концентрации кобальта, мышьяка и меди в метасоматирующих растворах: для него характерно значительно более высокое валовое содержание кобальта, чем никеля, появляются зоны, резко обогащенные мышьяком и медью. Эта тенденция получает дальнейшее развитие — бравойт II замещается минералами меди и еще более поздними диарсенидами (лёллингитом и саффоритом) — и, по-видимому, приводит к образованию никель-кобальтовых мышьяковых руд.

Таким образом, установленные особенности химического состава двух генераций бравоита еще раз подчеркивают генетическое родство процессов метасоматизма и отложения никель-кобальтовых арсенидных руд месторождения.

Полученные данные позволяют высказать некоторые соображения о природе образования зональных кристаллов. Характер распределения зон различного состава в кристаллах пирита—бравойта I и бравоита II, на первый взгляд, противоречит выводам, вытекающим из установленной последовательности кристаллизации минералов. Действительно, в процессе кристаллизации I парагенезиса сульфидов концентрация никеля в минералообразующих растворах, по-видимому, повышалась, а кобальта понижалась: из Ni- и Co-содержащих минералов наиболее ранним является кобальтин, позже выпадали Ni-Co-минералы (зигенит и бравойт), а затем различные минералы никеля. В то же время внешняя зона кристаллов пирит—бравойта I, как правило, «кобальтовая». Бравойт II замещается лёллингитом и саффоритом (повышение концентрации кобальта в растворах), в то же время краевые зоны его кристаллов обогащены никелем.

Эти «противоречия» трудно объяснить с позиций пульсационного изменения состава, температуры или давления минералообразующих растворов. Более приемлемым, по нашему мнению, является высказанное нами ранее предположение о росте зональных кристаллов из растворов

* Содержание кобальта и меди в краевых частях Cu-Co-зон трудно определить из-за совмещения их с Ni-As-зонами.

** Содержание мышьяка и никеля в Ni-As-зонах трудно определить, так как они обычно приурочены к краевым частям Cu-Co-зон.

в отсутствие активной циркуляции последних, когда выравнивание концентраций в них происходит только путем диффузии (Рудашевский, Сидоров, 1971).

В этом случае объяснимо обогащение краевых зон кристаллов примесями, содержащимися в гидротермальных растворах (Ni и Co для пирита—бравойта I; Co, As, Ni и Cu для бравойта II): кристаллизация пирита (центральных зон) приводила к обогащению раствора этими элементами настолько, что начинали образовываться зоны бравойта. Причем, судя по валовому составу кристаллов и составу центральной зоны, концентрации примесей были более значительны при кристаллизации бравойта II.

Различия в последовательности образования «кобальтовых» и «никелевых» зон для пирита—бравойта I и бравойта II также объяснимы. При кристаллизации первого концентрация никеля была значительно выше, чем кобальта (об этом свидетельствует соотношение валовых концентраций Ni и Co в кристалле, а также ассоциация с минералами никеля), поэтому вслед за пиритовой зоной образовывалась зона «никелевого» бравойта. Обоеднение растворов железом и никелем приводило к образованию «кобальтовой» зоны.* Описанная нами обратная зональность для одного из кристаллов бравойта I может быть результатом случайного среза или обусловлена локальной высокой концентрацией кобальта в растворе, что в отсутствии циркуляции вполне вероятно. Об этом свидетельствует и аномальный валовый состав этого кристалла (кобальт резко преобладает над никелем).

При образовании бравойта II соотношения концентраций кобальта и никеля были обратными (кобальт резко преобладал над никелем), что и зафиксировалось в более высоком валовом содержании кобальта, чем никеля, и в обогащении никелем лишь очень тонких краевых каемок кристаллов бравойта II.

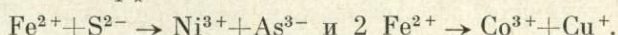
Высказанные предположения безусловно требуют экспериментального и теоретического подтверждения. При этом необходимо исходить из оценки соотношений коэффициентов диффузии элементов-примесей в жидкой и твердой фазе, анизотропии коэффициентов диффузии в твердом теле. Нельзя не учитывать и возможное влияние вторичных процессов распада твердых растворов с ограниченной растворимостью, поскольку температура «геологического отжига» была значительно ниже температуры образования зональных кристаллов. Одним из подтвержденных высказанных предположений является тот факт, что пирит—бравойт I и бравойт II, имея различные валовые содержания никеля и кобальта, дают равные предельные концентрации этих элементов в зонах (пирит—бравойт I — Co 10.8%, Ni 6.2%; бравойт II — Co 10.8%, Ni 6.0%), что, по-видимому, связано с узким интервалом $P-T$ -условий их образования и не может быть объяснено с позиций неконтролируемого состава различных пульсаций гидротермальных растворов.

Как было показано выше, кристаллы бравойта I и II содержат значительные количества изоморфных элементов-примесей. Для пирита—бравойта I вхождение примесей в решетку, по-видимому, происходит по обычным схемам изовалентного изоморфизма: $Fe^{2+} \leftarrow Ni^{2+}$; $Fe^{2+} \leftarrow Co^{2+}$. Широкие возможности такого изоморфизма общеизвестны (Klemm, 1964; Springer e. a., 1964). В последние годы с помощью микрозонда проанализирован ряд пиритов и бравойтов, содержащих изоморфные медь (до 10%) и мышьяк (до 8%) (Frenzel, Ottemann, 1967; Einaudi, 1968; Petruk, 1971, и др.). Наш бравойт II содержит максимальную из известных в литературе примесь мышьяка. Чрезвычайно малые размеры его

* То же явление могло быть обусловлено и одновременной кристаллизацией никелевых минералов.

зерен, к сожалению, не позволяют провести рентгеновские исследования этого минерала для подтверждения его гомогенности.

Нам представляется интересным, что элементы пар Ni—As и Cu—Co дают чрезвычайно сходные картины сканирования и профили концентрационных кривых (см. рис. 5 и 6). Этот факт позволяет предположить изоморфное вхождение этих элементов в бравоит по следующим схемам компенсационного изоморфизма:



Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить д-ра геол.-мин. наук Д. В. Рундквиста за ценные советы при обсуждении материалов данной статьи.

ЛИТЕРАТУРА

- Боровский И. Б., Рыдник В. И. Локальность рентгеноспектрального микроанализа. — В кн.: Аппаратура и методы рентгеновск. анализа, вып. 5. М., 1969.
- Зотов А. В., Лапутина И. П., Чичагов А. В. Мышьяковистый пирит из термальных источников о. Кунашир (Курильские острова). — Геол. рудн. месторожд., 1972, т. 14, № 1.
- Кочуров Л. П. О «мышьяковистом» пирите из Джижикрутского месторождения. — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1965, ч. 94, вып. 3.
- Минералы Т. 1, М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М., ИЛ, 1962.
- Рудашевский Н. С. Минералогия и условия образования околорудных метасоматиты Ховуаксинского месторождения. Автореф. канд. дисс. Л., 1971.
- Рудашевский Н. С. Околорудный метасоматизм Ховуаксинского месторождения. — В кн.: Метасоматизм и рудообразование. Л., 1972.
- Рудашевский Н. С., Кузнецова Л. Г. Пренито-полевошпатовые метасоматиты Ni-Co Ховуаксинского месторождения (Тувинская АССР). — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1970, ч. 99, вып. 5.
- Рудашевский Н. С., Сидоров А. Ф. Зональность пиритов, содержащих никель и кобальт. — ДАН СССР, 1971, т. 201, № 2.
- Рудашевский Н. С., Сидоров А. Ф. Изучение тонкой зональности минералов методом микрозондового рентгеноспектрального анализа. — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1972, ч. 101, вып. 3.
- Сидоров А. Ф., Конников С. Г., Лукьянченко Е. М. Некоторые вопросы количественного микрорентгеноспектрального анализа. — В кн.: Аппаратура и методы рентгеновск. анализа, вып. 7, Л., 1970.
- Шишкин И. И., Михайлова В. А., Кондратьев А. В., Рудашевский Н. С. Новые данные о Ховуаксинском месторождении. — Тр. ин-та «Гипроникель», вып. 35. Л., 1967.
- Bartholome P., Katekessa F., Ruiz J. I. Cobalt zoning in microscopic pyrite from Kamoto, Republic of the Congo (Kinshasa). — Miner. Deposita, v. 6, № 3.
- Colby I. W. Absorption correction tables for microprobe analysis: effect of critical excitation potential. — N. B. S. Spec. Publ. 1965, № 944.
- Colby I. W. The applicability of theoretically calculates intensity corrections in microprobe analysis. — Electron Microprobe. N. Y, 1966.
- Duncumb P., Shields P. K. Effect of critical excitation potential on the absorption correction. — Electron Microprobe. N. Y, 1966.
- Einaudi M. T. Copper zoning in pyrite from Cerro de Pasco, Peru. — Amer. Miner., 1968, v. 53, № 9—10.
- Frenzel G., Ottemann J. Eine Sulfidparagenese mit Kupferhaltigen Zonarpyrit von Nukundamu (Fiji). — Miner. Deposita, 1967, v. 2, № 1.
- Heinrich K. F. J. X-ray absorption uncertainty. — Electron Microprobe. N. Y, 1966.
- Klemm D. D. Untersuchungen über die Mischkristallbildung im Dreieckdiagramm FeS_2 — CoS_2 — NiS_2 and ihre Beziehungen zum Aufbau der natürlichen «Bravoite». — Ns. Jb. Miner. Monatsh., H. 3/4, 1962.
- Минчева-Стефанова Й. Междинни членове от трайната система FeS_2 — NiS_2 — CoS_2 в входящата тип Седлочислентици. — Изв. Геол. ин-та Бълг. АН, сер. геохим., минер. и петрограф., 1971, № 20.
- Petruk W. Characteristics of the sulphides. — Can. Miner., 1971, v. 11, № 1.
- Springer G., Schachner-Korn D., Long J. V. P. Metastable solid solution relations in the system FeS_2 — CoS_2 — NiS_2 . — Econ. Geol., 1964, v. 59, № 3.

Vaughan D. I. Zonal variation in bravoite. — Amer. Miner., 1969, v. 54, № 7—8.

Wittry D. B. Fluorescence by characteristic radiation in electron probe microanalysis. — USCE C, Rep. 82—204, Univ. of Southern Calif. Eng. Center, 1962.

К. А. ЧЕКАЛОВА, В. Л. ЛЕВИН

ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗНЫХ ГЕНЕРАЦИЙ СФАЛЕРИТА И ПИРИТА ИЗ ОРЛОВСКОГО КОЛЧЕДАННО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ)

Для выявления типоморфных особенностей рудообразующих минералов в числе других применяются методы электронной микроскопии. Электронномикроскопические исследования рудных минералов проводились Г. С. Грицаенко и др. (1963), богатых рениеносных руд Джекказгана — М. К. Сатпаевой (1965), сфалеритов — Т. Н. Шадлун и др. (1969), тонкодисперсного золота — Н. В. Петровской и К. Е. Фроловой (1969), пиритов — Н. М. Митряевой и др. (1971) и другими авторами.

Нами изучены пириты и сфалериты — главные минералы всех промышленных типов руд Орловского колчеданно-полиметаллического месторождения на Рудном Алтае.

Рудообразующими минералами месторождения являются пирит, халькопирит, сфалерит и галенит. Резко преобладает пирит, составляющий от 10 до 90% объема руды. По данным гранулометрического анализа, в сплошных рудах отношение галенит : сфалерит : халькопирит : пирит составляет 1 : 4 : 5 : 12. По минеральному составу среди сплошных первичных сульфидных руд выделяются серноколчеданные, медноколчеданные, серноколчеданно-медно-цинковые (и медно-цинковые) и полиметаллические; среди вкрапленных — медноколчеданные и серноколчеданные.

Формирование руд месторождения происходило в две стадии минералообразования: раннюю, серноколчеданно-медно-цинковую, и позднюю, барито-полиметаллическую. В течение ранней стадии выделялись пирит II, халькопирит I и сфалерит I. В барито-полиметаллическую стадию образовались сфалерит II, халькопирит II, пирит III, сажистый дисульфид железа, галенит и блеклые руды. Пирит I, присутствующий в виде рассеянной вкрапленности во вмещающих породах и образовавшийся параллельно с накоплением вулканогенно-осадочной толщи, нами не рассматривается.

Электронномикроскопические исследования образцов проводились методом самооттененных угольных реплик с поверхности сколов и полированных протравленных шлифов. Реплики просматривались под электронным микроскопом JEM-7A при ускоряющем напряжении 80 кв. При препарировании шлифов применялся «метод контурных обводок» (Фролова, 1965). На шлифе под рудным микроскопом выбирался участок, содержащий 1—2 минерала, который затем оконтуривался алмазным отметчиком. Для получения рельефа шлиф протравливался, причем травитель подбирался так, чтобы вытравливался один минерал. Для сфалерита лучшим травителем оказалась царская водка, которая уже через 2 мин. давала заметный рельеф, для пирита — 50%-ный раствор соляной

кислоты + цинковая пыль. Далее шлиф покрывался калькой, имеющей отверстие того же диаметра, что и оконтуренный участок на шлифе. Отверстие и участок совмещались. Затем получались самооттененные угольные реплики, которые отделялись механически и просматривались в электронном микроскопе. Для препарирования сколов образцов также применялись угольные самооттененные реплики с химическим или механическим отделением.

Главные рудообразующие минералы проявляют тенденцию к «сквозному» распространению и образуют несколько генераций. Для пирита выявляются три генерации, для халькопирита и сфалерита — две.

П и р и т II, мелкозернистый, матовый, слагает сплошные и вкрапленные медноколчеданные руды, тесно ассоциирует с халькопиритом. Твердость минерала (ПМТ-3) при нагрузке 100 гс равна 1275 кгс/мм² (среднее арифметическое из 46 определений). Отражение минералов измерено В. С. Чекменевой на приборе МИМ-7 с фотоумножителем, эталон — кремний. Отражения измерялись многократно в ряде шлифов для различных длин волн. Как видно на рис. 1, кривая дисперсии отражения пирита II идентична эталонной. Форма зерен пирита II неправильная. Структурным травлением в нем выявляется неравномернозернистая структура. Размер зерен от 0.02 до 0.5, редко до 1—2 мм, в среднем составляет 0.26 мм. Зерна обладают четко выраженным зональным строением. В центре их расстояние между зонами широкое, в краях зонки очень сближены. В центральной части зерен отмечаются трех-, четырех- и шестиугольники, к периферии количество граней увеличивается. Одни грани зарастают и появляются новые. Происходит смена простых кристаллографических форм на более сложные, т. е. усложнение формы зерен по мере их роста.

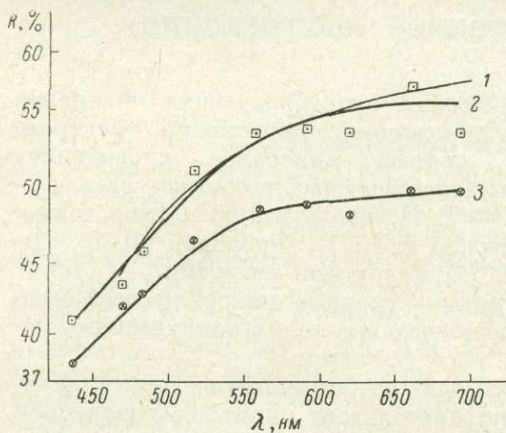


Рис. 1. Кривые дисперсии отражения пирита.

1 — эталон; 2 — кристаллически-зернистый; 3 — коллоидно-зональный с глобулами.

При увеличении электронного микроскопа видно, что кристаллические зерна пирита II имеют четко выраженные границы и ступени роста (рис. 2). Наблюдаются корродирование граней и следы их разъедания, что, по-видимому, обусловлено изменениями, вызванными наложением более поздних гидротерм.

П и р и т III, мелко- и тонкозернистый, развит в полиметаллических и барито-полиметаллических рудах. Ему свойственны тесная ассоциация со сфалеритом II и коллоидное строение (рис. 3). Размеры зерен изменяются в пределах 0.01—0.5 мм, преобладают 0.05—0.08 мм. Твердость при нагрузке 100 гс равна 1155 кгс/мм² (среднее арифметическое из 5 определений). Отражение ниже, чем у пирита II (рис. 1).

В коллоидном пирите можно выделить несколько морфологических типов: глобулы, шаровидные выделения, почковидные агрегаты с концентрически зональным строением. Глобулы (мельчайшие шарики иногда идеальной формы) размером от 0.006—0.05 редко до 0.1 мм, сложены пиритом. В более сложных по составу глобулах происходило нарастание зон сфалерита вокруг пирита. Нередко глобулы обособляются в агрегаты. Шарики и шаровидные выделения (крупнее по размерам, чем глобулы) сложены в ос-

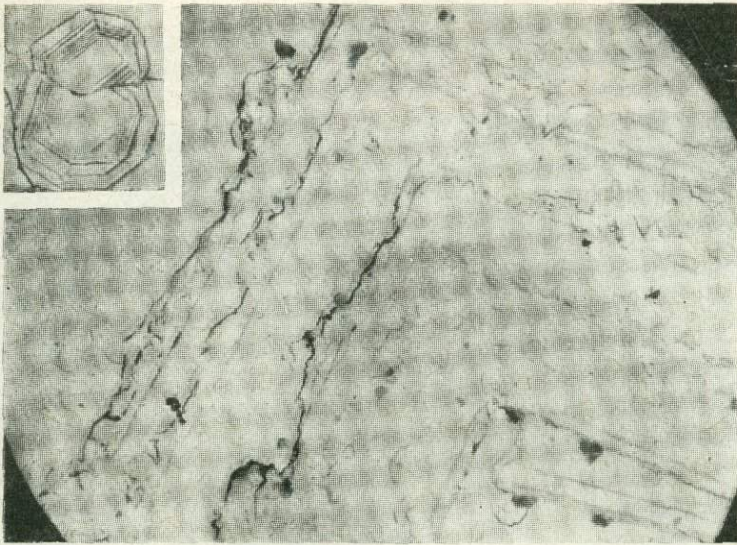


Рис. 2. Кристаллы пирита II с четко выраженными границами и ступенями роста.

Реплика с полированного протравленного шлифа. Увел. 1785. На врезке микрофотография участка шлифа с зернами пирита II. Увел. 200.



Рис. 3. Строение колломорфного пирита.

Глобулы пирита, реплика с полированного протравленного шлифа (а — увел. 1625, б — увел. 9600).

новном пирите с концентрическими зонами сфалерита, галенита, халькопирита и сажистого дисульфида железа. Структурным травлением в колломорфном пирите III выделяется концентрически-зональная структура с радиально-лучистым строением отдельных зон. Зоны кристаллического строе-

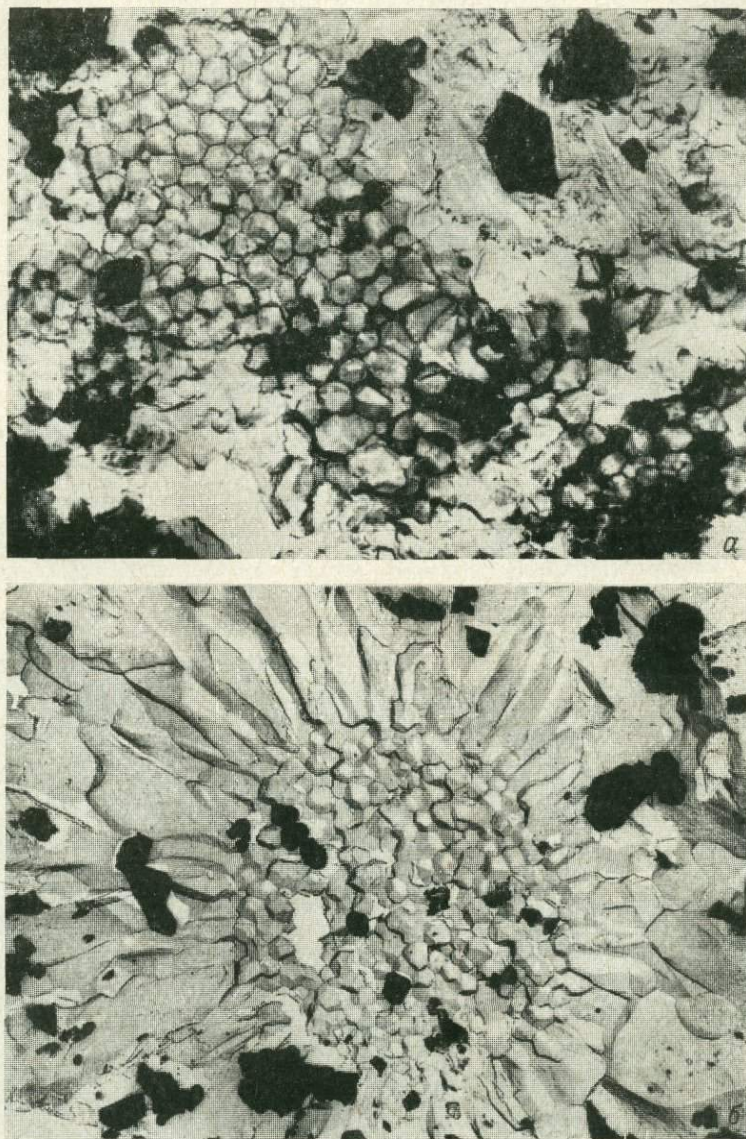


Рис. 4. Строение глобуль пирита. Реплика со скола пирита.

а — увел. 4875; б — увел. 3000.

ния переслаиваются с зонами черного порошкового дисульфида железа.

При увеличениях электронного микроскопа отчетливо видно, что колломорфный пирит III состоит из отдельных близко расположенных зон с концентрически-зональным строением. Не менее чем зональный пирит распространены скопления мельчайших глобулей (рис. 3, а) размером от 1 до 10 мкм (иногда и выше). Часто округлая форма глобулей исчезает,

и они начинают приобретать характерные кристаллографические очертания (рис. 3, б). Иногда зерна пирита в глобулях имеют сотовое строение (рис. 4, а). Они состоят из «ядра» и наружной зоны, имеющей радиально-лучистое строение (рис. 4, б).

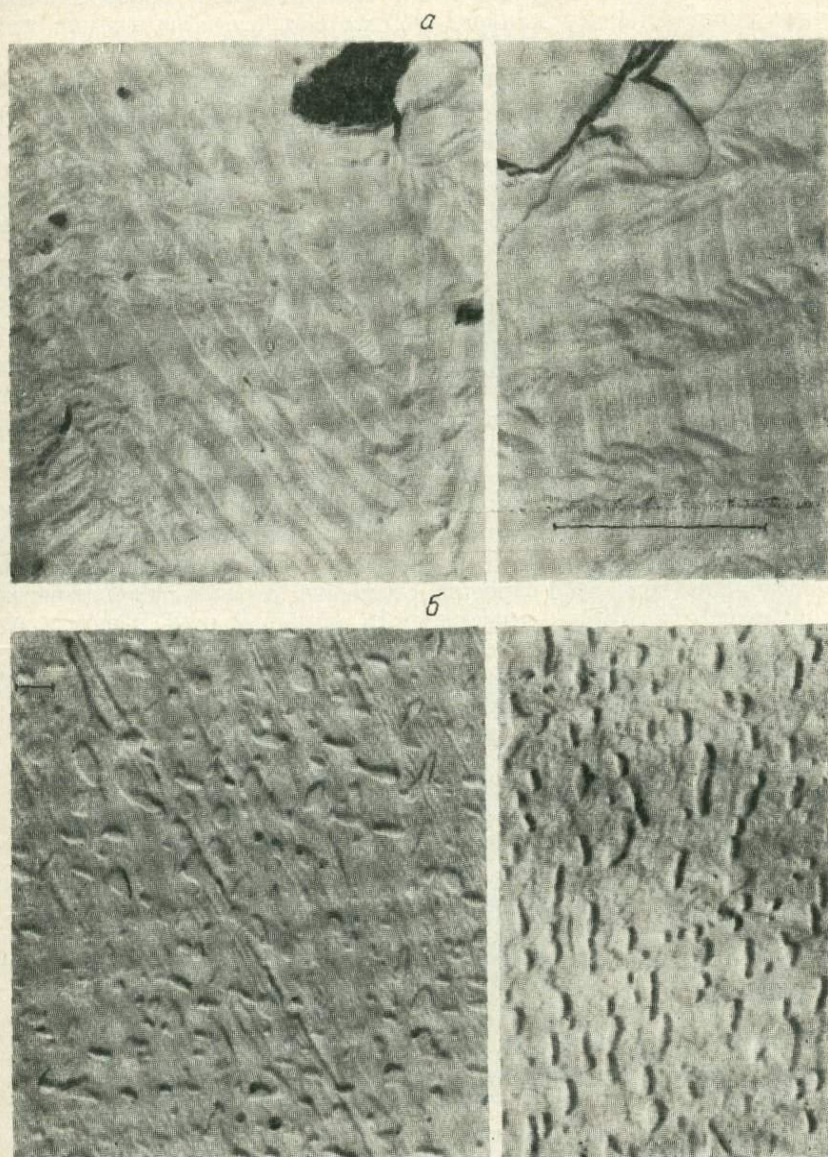


Рис. 5. Сфалерит.

а — микрорельеф скола сфалерита с гладкими и неровными поверхностями ступеней, реплика со скола сфалерита, увел. 31500; б — микровключения халькопирита (рельефное) в сфалерите, реплика с полированного протравленного шлифа, увел. 5250.

С ф а л е р и т I, темно-бурый, до черного, мелко-среднезернистый, с сильным блеском, со средним размером зерен 0.05 мм. Он входит в состав серноколчеданно-медно-цинковых руд, тесно ассоциирует с халькопиритом I. Твердость его при нагрузке 50 гс 234 кгс/мм² (среднее арифметическое из 16 определений). Травлением в сфалерите I выявляется зерни-

стое строение агрегатов и полисинтетическое двойникование с широкими пластинками. В минерале присутствует эмульсионная вкрапленность халькопирита. Она приурочена к кристаллографическим направлениям сфалерита и располагается вдоль двойниковых швов или по границе зерен. Нередко эмульсионные вкрапленники халькопирита обособляются во включения неправильной и каплевидной формы, а также тонкие прерывистые цепочки.

Микрорельеф участков скола, характерный для сфалерита I, показан на рис. 5, а. Здесь хорошо видны четко выраженный ступенчатый рельеф, отражающий совершенную спайность минерала и двойниковая структура зерен. На микрофотографиях отмечается различное направление полисинтетических двойников. Халькопирит образует тончайшие (около микрона) включения в сфалерите своеобразной формы, имеющие ориентированное направление по спайности или располагающиеся беспорядочно (рис. 5, б).

С ф а л е р и т II, мелко-среднезернистый, темно-бурого, до черного цвета, с сильным алмазным блеском, с весьма совершенной спайностью. Размер зерен его колеблется от 0.01 до 2, в среднем составляет 0.05 мм, форма изометричная. Твердость при нагрузке 50 гс 230 кгс/мм² (среднее арифметическое из 10 определений). Кривые дисперсии отражения сфалеритов I и II практически совпадают с эталонными. Значения показателей отражения для всех длин волн изменяются от 16 до 19%. Сфалерит II является основным минералом в полиметаллических и барито-полиметаллических рудах, ассоциирует с пиритом III, галенитом, блеклой рудой и баритом. Ему свойственны скорлуповатое строение и густая эмульсионная вкрапленность халькопирита. Включения халькопирита подчеркивают колломорфно-скорлуповатое строение сфалерита и распределены неравномерно: по периферии зерен вкрапленность обычно бедная, в центре очень густая. Скорлуповатый сфалерит обычно не сдвойникован. Его зерна затравливаются нацело, а в каемках выявляются мелкие полисинтетические двойники, т. е. в периферических частях скорлуповатых образований сфалерит очищен от эмульсионной вкрапленности и раскристаллизован в зернистый агрегат.

Электронномикроскопические исследования позволили выявить, что в центральных частях кристаллов вкрапленность халькопирита обычно располагается беспорядочно (рис. 6, а), но по мере роста она согласуется с направлением спайности, приурочиваясь к ступеням роста (рис. 6, б). Включения халькопирита в сфалерите изолированные, разнообразны по форме и размерам. Характер контакта между сфалеритом II и халькопиритом позволяет подтвердить, что халькопирит является более поздним минералом.

Определение элементов-примесей методом локального спектрального анализа (22 анализа) показало, что рассматриваемые генерации пирита и сфалерита в целом бедны ими. Анализы выполнялись в лаборатории спектроскопии ИГН АН КазССР Б. С. Андриющенко. Во всех проанализированных пробах пирита II в сотых долях процента присутствует кобальт, а в более позднем пирите III этот элемент не установлен. Этот факт позволяет считать, что кобальт является типоморфной примесью кристаллически-зернистого пирита II. В колломорфном пирите III в отдельных пробах определено серебро (тысячные и сотые доли процента), присутствие которого объяснимо развитием тончайших концентрических зон серебросодержащих блеклых руд и галенита. В небольшом количестве проб сфалерита I обнаруживается висмут (сотые доли процента), а в скорлуповатом сфалерите II этот элемент отсутствует. Примесь висмута в сфалерите I вызвана мельчайшими включениями минералов этого элемента. Сфалерит II в значительно больших количествах обогащен медью, чем сфалерит I. Наличие меди несомненно связано с механическим загрязнением, поскольку

скорлуповатые сфалериты II очень интенсивно насыщены эмульсией халькопирита.

Таким образом, совокупность макроскопических и микроскопических наблюдений и данных электронной микроскопии позволяют распознать следующие особенности.

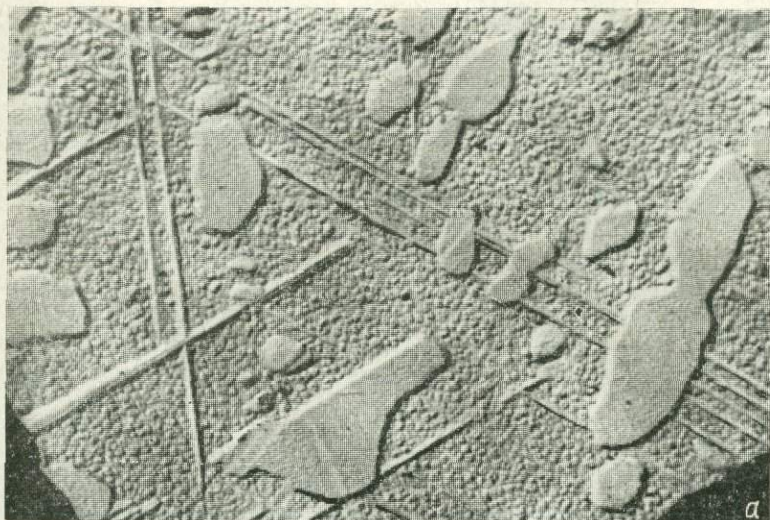


Рис. 6. Кристалл сфалерита с включениями халькопирита неправильной формы.

Реплика с полированного протравленного шлифа. Увел. 4050. На врезке микроснимок шлифа со скорлуповатым сфалеритом. Увел. 200.

a — включения расположены беспорядочно; *b* — согласуются с направлением спайности.

1. Ранний пирит II обладает четко выраженными кристаллографическими очертаниями. Поздний пирит III колломорфно-зональный и глобулярный. Нередко округлая форма глобулей в результате изменений исчезает и образуются зернистые агрегаты. Сфалерит I имеет зернистое

строение и полисинтетически сдвойникован. Позднему сфалериту II свойственны скорлуповатое строение и густая эмульсионная вкрапленность халькопирита.

2. Для колломорфного пирита III установлены более низкие значения твердости и отражения по сравнению с кристаллически-зернистым пиритом. Сфалериты по твердости не отличаются. Кривые дисперсии отражения сфалерита I и II аналогичны.

3. Типоморфной примесью для пирита II является кобальт. Присутствие в пирите III серебра, а в сфалерите I висмута обусловлено механическими примесями.

4. Наличие у раннеобразованных пирита и сфалерита кристаллически-зернистого строения, а у более поздних генераций — структурно-морфологических особенностей коллоидного происхождения свидетельствует о разновременном их образовании.

ЛИТЕРАТУРА

Грицаенко Г. С., Фролова К. Е. Об изучении рудных минералов с помощью электронного микроскопа. — Геология руд. месторождений, 1963, т. 5, № 1.

Митряева Н. М., Поток С. И., Полякова Т. П. Пириты цинково-свинцово-баритовых месторождений Атасуйского района. — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1971, ч. 100, вып. 4.

Петровская Н. В., Фролова К. К. Опыт сравнительного исследования морфологии тонкодисперсного золота и микро рельефа поверхности золотых выделений (по данным электронной микроскопии). — В кн.: Типоморфизм минералов. М., «Наука», 1969.

Сатпаева М. К. Электронномикроскопическое изучение рениевого минерала из Джекказганского месторождения. — Вестн. АН КазССР, 1965, № 8.

Фролова К. Е. Изучение рудных минералов методом прицельных реплик. — Геология руд. месторождений, 1965, т. 7, № 3.

Шадлун Т. Н., Боярская Р. В., Лидер В. В., Горохова Л. М. О некоторых характерных чертах сфалеритов по данным электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального анализа. — В кн.: Типоморфизм минералов. М., «Наука», 1969.

Л. Е. ФИЛИМОНОВА, А. П. СЛЮСАРЕВ

МИНЕРАЛЫ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА И НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ГЕОХИМИИ ЭТИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА МОЛИБДЕНОВО-МЕДНОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ БОЩЕКУЛЬ

В связи с необходимостью комплексного использования руд важное значение приобретают изучение закономерностей поведения попутных компонентов в процессе становления месторождений и выяснение форм вхождения их в руды. На молибденово-медном месторождении Бошкекуль кобальт, по данным Р. А. Борукаева (1944), является обычным спутником первичных сульфидных руд. Детальные минералого-геохимические исследования позволили обнаружить впервые на этом месторождении минералы никеля и кобальта и получить некоторые данные, касающиеся распределения этих элементов в оруденелых породах и сульфидах. Краткие сведения о строении месторождения и процессе рудоотложения приведены ранее в статье Л. Е. Филимоновой и А. П. Слюсарева (1970).

Минералы никеля и кобальта, приуроченные к первой молибденито-халькопиритовой стадии гидротермального этапа минералообразования, выявлены в пирротино-халькопирито-пиритовой ассоциации. Этот пара-

генезис наиболее широко распространен на месторождении. Главным минералом его является пирит. Пирротин и халькопирит образуют изолированные включения в пирите или ксеноморфные сростания друг с другом. В халькопирите изредка встречаются пластинки кубанита и никельсодержащий макинавит, а в пирротине — пентландит (Филимонова, 1970). Никеле-кобальтовая минерализация обнаружена в рудах западного фланга месторождения, в линнеито-халькопиритовом с золотом парагенезисе первой стадии. Микропрожилки халькопирита этой ассоциации пересекают биотито-магнетитовые скопления и агрегаты раннего пирита, заключенные в порфиритах. Сульфиды кобальта приурочены к халькопириту. Обнаружены никелистый линнеит, никелистый карролит (сихнодимит) и кобальт-пирит (бравойт, по Springer *et al.*, 1964).

Состав минералов определен на рентгеновском микроанализаторе. Эталоны — халькопирит (на медь, серу и железо), а также чистые кобальт, никель и железо, ускоряющее напряжение 25 кВ.

Пересчет данных количественного анализа выполнен по методу «гипотетического» состава путем введения поправок на поглощение и эффект атомного номера (Батырев, Рыдник, 1970). Коэффициент поправки на поглощение вычислялся по формуле Ж. Филибера, модифицированной П. Данкамбом и П. К. Шилдсом (Springer, 1967), с использованием коэффициентов массового поглощения из таблиц К. Ф. И. Хейнриха (Heinrich, 1966). Влияние эффекта атомного номера было оценено по методике, рекомендованной Г. Шпрингером (Springer, 1967). Коррекция на флуоресценцию характеристическим спектром для исследуемых минералов не проводилась, так как содержания меди и никеля в них сравнительно малы. Максимальное увеличение концентрации железа, вызванное флуоресценцией в системе FeS_2-NiS_2 , не превышает 1.2% (Springer *et al.*, 1964); следовательно, в случае анализа описываемых линнеита и карролита завышение концентрации железа будет еще меньше. При анализе линнеита и карролита для исключения ошибки определения концентрации серы, аналитическая линия которой $S_{K\alpha}$ совпадает с третьим порядком отражения $Co_{K\alpha}$, при использовании кристалла-анализатора «Mica» кроме применения энергетической дисперсии были проведены дополнительные измерения. Наложение линий может привести в этом случае к ошибкам определения концентраций серы до 5%. При расчете концентрации серы измеренная интенсивность линии $S_{K\alpha}$ исправлялась на фон и, кроме того, на вклад, вносимый излучением $Co_{K\alpha}$. После настройки спектрометра и амплитудного анализатора на детектирование линии $S_{K\alpha}$ измерялось отношение интенсивностей N_1 линии $Co_{K\alpha}$ (1) по спектрометру с кристаллом LiF и N_2 для линии $Co_{K\alpha}$ (3) в канале для серы при зондировании эталона (чистого кобальта) в установленном режиме. Используя значение коэффициента

$$K = \frac{N_1 Co_{K\alpha} (1)}{N_2 Co_{K\alpha} (3)},$$

можно определить вклад, вносимый излучением $Co_{K\alpha}$ (1) исследуемых минералов в измеряемую интенсивность $S_{K\alpha}$.

Л и н н е и т присутствует в виде метакристаллов ромбической формы в халькопирите (рис. 1). Размер зерен от 0.002 до 0.01 мм в поперечнике. В отраженном свете минерал сиреневато-розовый, отражение (R , %) в различных длинах волн (λ , нм) следующее: 39.2 — 467, 40.5 — 485, 41.0 — 516, 41.4 — 553, 42.5 — 584, 44.7 — 615, 46.6 — 658, 47.6 — 696. Отражение боцекульского линнеита близко к таковому для линнеита из Акбастау, описанного М. А. Яренской (1963), хотя и несколько выше в красной области спектра. Минерал изотропен. Относительный рельеф его выше, чем у халькопирита, и ниже, чем у кобальт-пирита. Действие диагностических травителей отрицательное.

Малые размеры зерен линнеита затрудняли правильную ориентировку аншлифа в камере микроанализатора и точную локализацию электронного зонда на изучаемом участке поверхности. Поэтому количественный анализ и контроль гомогенности зерен линнеита выполнены с помощью замедленной записи концентрационных кривых (от 0.1 до 5 мкм/мин. в зависимости от размеров анализируемого участка). Результаты анализа приведены в табл. 1. Во всех зернах исследуемого минерала отмечается избыток ка-

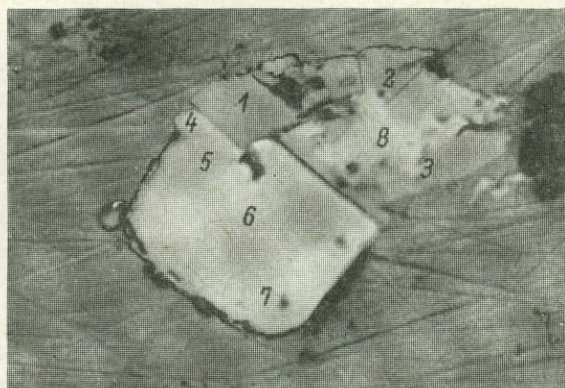


Рис. 1. Ромбической формы мегакристаллы линнеита (1—3) в ассоциации с зональным кобальт-пиритом (4—7) в халькопирите (9). Внутри большого зерна линнеита — кобальт-пирит, обогащенный никелем (8).

Полированный шлиф 400. Оранжевый светофильтр, масляная иммерсия увел. 1500.

тионов, что, по Ю. В. Казизыну (1959), обычно для сульфидов этой группы. Изученный минерал является железо-никелистой разновидностью линнеита. Даже в зернах небольшого размера отмечаются колебания содержания железа и никеля, изоморфно замещающих кобальт.

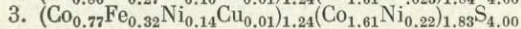
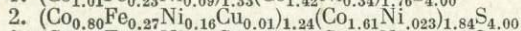
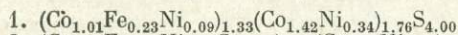
Карролит образует ксеноморфные зерна размером от 0.002 до 0.02 мм в поперечнике в халькопирите (рис. 2). Они содержат многочисленные микровключения халькопирита (от 0.001 до 0.006 мм). Изредка карролит находится в сростках с кобальт-пиритом.

В отраженном свете карролит светло-сиреневатый. Значения отражения (R , %) для различных длин волн (λ , нм) следующие: 46.8 — 467, 45.5 — 485, 44.6 — 516, 45.0 — 553, 46.5 — 584, 48.6 — 615, 51.0 — 658,

Таблица 1

Химический состав линнеита (вес.%)

Участок	Co	Ni	Fe	Cu	S	Сумма	$\Sigma Me : S$
1	46.5	8.0	4.2	0.41	41.0	100.11	3.12 : 4
2	46.0	7.4	4.9	0.76	41.0	100.06	3.08 : 4
3	43.5	6.9	7.5	0.76	41.0	99.66	3.08 : 4



Примечание. Анализируемые участки указаны на рис. 1. Здесь и в табл. 2 ошибка анализа при определении кобальта и серы — 2 отн. %, никеля, железа и меди — 5 отн. %.

51.2 — 696. Замеры выполнены на приборе с фотоумножителем, установленном на микроскопе МИМ-7 (объектив А-0.65, свет поляризован под углом 45° к плоскости падения). Эталон — пирит. Карролит изотропен. Твердость 516 кгс/мм² (среднее из 13 замеров на микротвердомере с индентором Виккерса, микроскоп MeF фирмы Reichert).

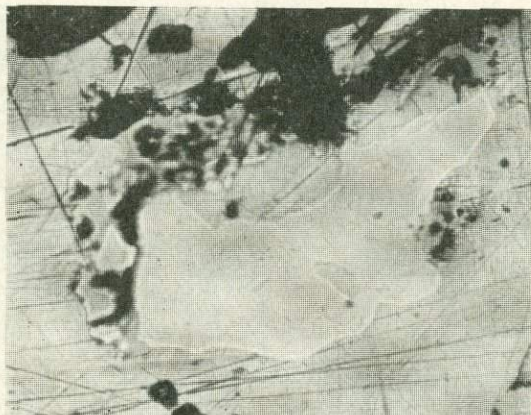


Рис. 2. Карролит (белое) в халькопирите (светло-серое). В карролите видны микровключения халькопирита. Черное — нерудные минералы, серое рельефное — гематит.

Полированный шлиф 438, увел. 512.

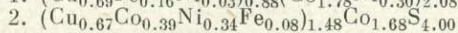
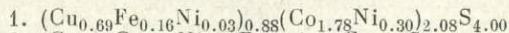
Действие диагностических травителей на минерал отрицательное. При травлении его концентрированной HNO_3 выявляется неясно выраженная двойниковая структура.

Состав карролита, по данным рентгеновского микроанализа (табл. 2), соответствует никелистой его разновидности — сихмодимиту.

Таблица 2

Химический состав карролита (вес. %)

Номер анализа	Co	Cu	Ni	Fe	S	Сумма	$\Sigma \text{Me} : \text{S}$
1	34.3	14.5	6.4	2.6	41.5	99.3	2.96 : 4
2	38.5	13.5	6.3	1.2	40.0	99.5	3.16 : 4



Примечание. Ан. 1 — зерно карролита из полированного шлифа 438 (рис. 2), ан. 2 — зерно из полированного шлифа 414.

К о б а л ь т - п и р и т встречается часто. Образует ксеноформные и гораздо реже гипидиоморфные зерна в халькопирите II. Изредка отмечаются сростания кобальт-пирита с сульфидами кобальта (рис. 1). Размер зерен кобальт-пирита от 0.004 до 0.08 мм в поперечнике. Все исследованные зерна оптически гомогенны, лишь в одном случае при больших увеличениях микроскопа в масле с оранжевым светофильтром удалось обнаружить зональность (рис. 1). Сканированием электронным зондом зональное распределение кобальта в этом минерале отмечается почти всегда (табл. 3). Обогащение кобальтом в разных зернах неодинаковое: в одних случаях

Химический состав кобальт-пирита (вес.%)

Полированный шлиф	Номер анализа	Объект анализа	Fe	Co	Ni	S	Сумма	$\Sigma Me : S$
400	1	Участок 4	45.0	2.6	—	53.0	100.6	1.04 : 2
	2	5	47.5	0.9	—	51.0	99.4	1.08 : 2
	3	6	48.6	0.2	—	51.0	99.8	1.08 : 2
	4	7	42.6	6.4	—	51.0	100.0	1.08 : 2
	5	8	44.5	2.5	1.8	51.0	99.8	1.08 : 2
425	6	Периферическая зона кристалла	45.0	2.3	—	51.0	98.3	1.09 : 2
	7	Центральная зона кристалла	46.0	1.6	—	51.0	98.6	1.06 : 2
39	8	Кристалл в целом	47.0	1.1	—	51.0	99.1	1.08 : 2
	9		46.8	1.5	—	51.0	99.3	1.08 : 2
259	10	Кристалл в целом	47.5	0.7	—	51.0	99.2	1.06 : 2
35-4	11	Периферическая зона кристалла	46.8	1.7	—	51.0	99.5	1.06 : 2
	12	Центральная зона кристалла	46.3	2.2	—	51.0	99.5	1.08 : 2
	13	Периферическая зона кристалла	46.8	1.8	—	51.0	99.6	1.08 : 2
	14	Центральная зона кристалла	46.0	3.1	—	51.0	100.1	1.09 : 2

Примечание. Анализированные участки в шлифе 400 указаны на рис. 1. Ошибка анализа при определении железа и серы 3 отн. %, кобальта и никеля 5 отн. %.

более богаты их центральные части, в других — периферические, иногда кобальт распределен по всему зерну равномерно. По-видимому, эти явления связаны с длительным отложением кобальт-пирита в условиях неравновесного минералообразования из растворов, в различной степени обогащенных кобальтом; не исключено также, что здесь мы встречаемся с различными срезами зерен. Сохранение первичной зональности кобальт-пирита, по Т. А. Великоборец (1969), свидетельствует об отсутствии явления метаморфизма руд.

В отраженном свете кобальт-пирит отличается от пирита очень слабым розоватым оттенком. Отражательная способность минерала, содержащего 2% кобальта, в видимой области спектра несколько ниже, чем у эталонного пирита, а в ультрафиолетовой выше, что, вероятно, и обуславливает его розоватый оттенок. В одном шлифе обнаружен кобальт-пирит, обогащенный никелем, включенный в линнеит (рис. 1). Размер зерна 0.005×0.01 мм. В отраженном свете минерал розовато-кремовый, несколько более темный, чем пирит и кобальт-пирит. Кривая дисперсии отражения его (3) повторяет форму кривых эталонного пирита (1) и кобальтовой разновидности (2), но расположена несколько ниже (рис. 3). Эти данные хорошо согласуются с замерами отражательной способности зонального бравоита, проведенными С. Демирзой (Demirsoy, 1969).

Кобальт-пирит изотропен. Относительный рельеф его выше, чем у линнеита, но ниже, чем у пирита II. Твердость изменяется от 630 до 1042 кгс/мм² (средняя из 42 замеров 806 кгс/мм²), что значительно ниже твердости пирита II, не содержащего кобальта (1100—1370 кгс/мм², средняя из 52 замеров 1210 кгс/мм²). Замеры проводились В. И. Ельцовой на универсальном микроскопе MeF фирмы Reichert с использованием микротвердометра

с индентором Викерса при нагрузке 50 гс. Широкий разброс значений твердости обусловлен колебаниями содержания кобальта в минерале.

Данные, полученные на микроанализаторе, показывают, что на месторождении Бошекуль состав пирита меняется от $(\text{Fe}_{1.07}\text{Co}_{0.01})_{1.08}\text{S}_{2.00}$ до $(\text{Fe}_{0.94}\text{Co}_{0.14})_{1.08}\text{S}_{2.00}$ и для обогащенного никелем минерала — $(\text{Fe}_{0.99}\text{Co}_{0.05}\text{Ni}_{0.04})_{1.08}\text{S}_{2.00}$ (табл. 3).

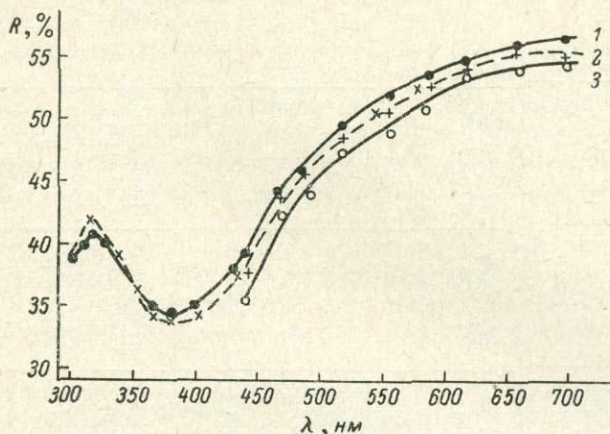


Рис. 3. Кривые дисперсии отражения эталонного пирита (1), кобальт-пирита (2) и никелистого кобальт-пирита (3).

Приведенные результаты подтверждают выводы Г. Куллеруда (Kullerud, 1962), Г. Шпрингера и др. (Springer e. a. 1964), а также исследования Д. Ф. Рилея (Riley, 1968), В. Петрука и др., (Petruk, Harris, Stewart, 1969) и других исследователей о существовании метастабильных твердых растворов в системе FeS_2 — NiS_2 — CoS_2 . По экспериментальным наблюдениям Г. Шпрингера (Springer e. a., 1964), отмечается следующая последовательность кристаллизации сульфидов при понижении температуры: CoS , Co_3S_4 и CoS_2 .

Таблица 4

Содержание кобальта и никеля в оруденелых породах Бошекуля (по данным полуколичественного спектрального анализа)

Порода	Количество проб	Содержание, г/т		Co/Ni
		кобальт	никель	
Порфириты джангабульской свиты	150	10—300	5—200	1.3:1
		150 (56)	144 (44)	
Плагиогранит-порфиры	110	Сл.—200	Сл.—100	1.4:1
		99 (25)	103 (17)	
Кларки элементов в земной коре, по А. П. Виноградову (1962)		18	58	0.3:1
Среднее содержание элементов в основных породах, по А. П. Виноградову (1962)		45	160	0.28:1
Среднее содержание элементов в кислых породах, по А. П. Виноградову (1962)		5	8	0.62:1

Примечание. В числителе — колебания содержаний, в знаменателе — количество проб, в которых элемент обнаружен, в скобках — среднее содержание элемента.

Таблица 5

Кобальт и никель в рудных минералах месторождения Бошекуль (г/т)

Этапы минералообразования	Стадии	Минералы и парагенезисы	Порфириты		Плагиогранит-порфиры		Co/Ni	
			кобальт	никель	кобальт	никель (в г/т)	в порфиритах	в плагиогранит-порфирах
Пневматолито-гидротермальный	Первая	Магнетит (биотито-магнетитовый с апатитом)	(Сл.—60) 3 (30)	(Сл.—80) 3 (40)	—	—	0.75:1	—
			Гидротермальный	Первая	Пирит I (пирротино-халькопиритопиритовый)	(80—600) 18 17 (355)	(10—400) 18 (211)	(20—200) 6 (153)
Пирит II + кобальт-пирит (линнеито-халькопиритовый)	(400—2000) 12 (908)	(200—1000) 12 (862)			150 1	600 1	1.1:1	1:4
Пирит III (пирито-молибденито-халькопиритовый)	(100—720) 7 (347)	(20—700) 7 (417)			(100—200) 2 (150)	(10—60) 2 (35)	0.8:1	4:1
Халькопирит II (линнеито-халькопиритовый)	(10—260) 10 6 (78)	(10—500) 10 9 (152.3)			70 1	20 1	0.5:1	3.5:1
Халькопирит III (пирито-молибденито-халькопиритовый)	(10—100) 9 8 (44)	(3—40) 9 8 (16.5)			150 1	50 1	2.8:1	3:1
Вторая	Пирит IV (халькопирито-пиритовый)	(80—240) 3 (226)		(10—400) 3 (210)	(10—600) 6 (216)	(5—1000) 6 (220)	1.1:1	1:1
	Халькопирит IV (халькопирито-пиритовый)	—		—	(Сл.—300) 5 (125)	(Сл.—300) 5 (81)	—	1.5:1
	Сфалерит (халькопирито-сфалеритовый)	—		—	(7—30) 4 (20)	(Сл.—30) 4 3 (9)	—	2.2:1
	Галенит (пирито-галенитовый)	—		—	100 1	50 1	—	2:1
	Лимонитизированный пирит из зоны окисления	(100—2000) 7 (967)		(100—700) 7 (230)	—	—	4:1	

Примечание. В числителе — количество проанализированных проб, элемент обнаружен, в скобках — среднеарифметическое содержание элемента, в скобках — колебания содержания, в знаменателе — количество проб, в которых

Взаимоотношения минералов на Бошекуле указывают на близкую одновременную кристаллизацию карролита, линнеита и кобальт-пирита после образования основного минерала этой ассоциации — халькопирита II. Несколько позже минералов кобальта образовывалось самородное золото (пробность 850—870), нередко в виде включений в кобальт-пирите. Последними из сульфидов кристаллизовались метакристаллы пирита II, не содержащие кобальт.

Кобальт и никель постоянно обнаруживаются в оруденелых породах месторождения Бошекуль (табл. 4), причем кобальт преобладает над никелем. Содержание кобальта выше, а никеля ниже кларковых значений. По нашим данным, никель и кобальт имеют в этих породах значимую прямую корреляционную связь с платиной, палладием, медью, хромом, титаном и железом, что позволяет предполагать базальтоидный источник их происхождения.

Содержания кобальта и никеля в главных рудных минералах месторождения приведены в табл. 5 (по данным химического анализа). Все рудные минералы содержат кобальт и никель. Эти элементы особенно характерны для пирита всех генераций. В минералах, отобранных из порфиритов, кобальта и никеля значительно больше, чем в минералах аналогичных ассоциаций, отобранных из плагиогранит-порфиров.

Расчеты показывают, что более 60% кобальта и никеля в рудах месторождения приходится на пирит. Доля этих элементов, заключенная в халькопирите в виде микровключений минералов, не превышает 6%. Остальное количество кобальта и никеля заключено в рудовмещающих породах, где эти элементы, вероятно, присутствуют в виде изоморфных примесей в темноцветных магнезиально-железистых силикатах и окислах железа (Унков, 1954; Смирнова и др., 1968).

Таким образом, на месторождении впервые выявлена никеле-кобальтовая минерализация. Установлены пентландит, макинавит, линнеит, карролит (сихнодимит) и кобальт-пирит. Выяснена вариация состава сульфидов кобальта и разобраны возможные условия их кристаллизации. Изучение распределения кобальта и никеля во вмещающих оруденение породах и в рудных минералах подтвердило установленную Р. А. Борукаевым (1944) повышенную кобальтоносность месторождения Бошекуль. Основная доля кобальта и никеля на месторождении заключена в пирите.

Источником кобальта и никеля на месторождении, вероятно, является базальтоидная магма, с которой генетически связаны руды Бошекуля. Кобальт и никель могли быть частично мобилизованы в процессе рудообразования из вмещающих порфиритов.

ЛИТЕРАТУРА

- Б а т ы р е в В. А., Р ы д н и к В. И. О количественном рентгеноспектральном микроанализе многокомпонентных систем. — Заводская лаборатория, 1970, № 6.
- Б о р у к а е в Р. А. О кобальтоносности руд Бошекульского медно-молибденового месторождения. — Изв. КазФАН СССР, сер. геол., 1944, № 2—3.
- В е л и к о б о р е ц Т. А. Кристалломорфология и кобальтоносность пирита. — ДАН СССР, 1969, т. 189, № 1.
- В и н о г р а д о в А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. — Геохимия, 1962, № 7.
- К а з и ц ы н Ю. В. Медистый линнеит из Восточной Сибири. — Мат. ВСЕГЕИ, сер. минералогич., вып. 26, 1959.
- С м и р н о в а Н. П., Н е с т е р е н к о Г. В., А л ь м у х а м е д о в А. И. О формах нахождения никеля и кобальта в основных породах. — Геохимия, 1968, № 4.
- У н к о в В. А. Некоторые черты металлогении и геохимии кобальта. — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1954, ч. 83, вып. 4.
- Ф и л и м о н о в а Л. Е. Минералогия редких элементов и их поведение в процессе рудообразования на месторождении Бошекуль. — Автореф. канд. дис. Алма-Ата, 1970.

- Филимонова Л. Е., Слюсарев А. П. О золото-серебряной минерализации на месторождении Бошекуль. — Изв. АН КазССР, сер. геол., 1970, № 3.
- Яренская М. А. Линнеит и гринокит в рудах Акбастау. — Вопр. минералогии и геохимии Казахстана. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1963.
- Demirsoy S. Untersuchungen über den Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf die spektralen Reflexionsfunktionen und Mikroindruckhärten. Im System $\text{FeS}_2\text{—NiS}_2\text{—CoS}_2$, an Zonen eines natürlichen Bravoit-Kristalls. Neues Jahrb. — Mineral. Monatsh., H. 7, 1969.
- Heinrich K. F. J. X-Ray absorption uncertainty. The Electron Microprobe N. Y., 1966.
- Kullerud G. The Fe—Ni—S system: bravoite stability relations. — Carnegie Inst. Wash. Year Book, 1962, № 61.
- Petruk W., Harris D. C., Stewart I. M. Langisite, a new mineral, and the rare minerals cobalt pentlandite, siegenite, parkerite and bravoite from the Langis Mine, Cobalt-Gowganda Area, Ontario. — Canad. Miner., 1969, v. 9.
- Riley J. F. The cobaltiferous pyrite series. — Amer. Miner., 1968, v. 53, № 1—2.
- 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, № 3.
- Springer G. Die Berechnung von Korrekturen für die quantitative Elektronenstrahl Microanalyse. — Fortschritte der Mineralogie, 1967, B. 45, H. 1.

А. Я. ПШЕНИЧКИН, А. Ф. КОРОВЕЙНИКОВ

«ПРИЗМАТИЧЕСКИЕ» И ИГОЛЬЧАТЫЕ КРИСТАЛЛЫ ПИРИТА ИЗ КОММУНАРОВСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ

Необычная удлиненная форма кристаллов пирита привлекает внимание исследователей из-за исключительно малой распространенности и специфических условий их образования. Наиболее полно вопрос о природных и искусственных удлиненных кристаллах вообще рассмотрен в работах Г. В. Бережковой (1969) и М. Н. Малеева (1971). М. Н. Малеев показал, что в нитевидной форме могут находиться любые минералы, и эта форма кристаллов наблюдается вне зависимости от их состава, кристаллической структуры, типа химической связи, симметрии и фазового состояния минералообразующей среды.

Однако об условиях образования природных пиритов призматической формы сведения весьма ограничены. Пирит игольчатой и призматической формы описан только В. Камбом и В. Оуком (Camb, Oke, 1960). Он обнаружен совместно с цеолитами в миндалинах базальтов штата Вашингтон (США). Длина кристаллов пирита достигает 1—4, толщина — 0.05 мм. Сечение их квадратное, изредка обнаруживаются плоские и лентовидные формы. Кристаллы прямолинейные или содержат многочисленные изломы в различных плоскостях под прямым углом, число которых в одном кристалле может достигать десяти. Совместно с удлиненными наблюдаются и изометричные кристаллы в форме {100}, {111}. Нередко игольчатые кристаллы пирита вырастают из кубических граней и располагаются перпендикулярно к ним. Направление вытянутости этих кристаллов совпадает с [001].

В Коммунарском рудном поле призматические и игольчатые кристаллы пирита размером до 2—3×0.05 мм обнаружены в карбонатном прожилке во вмещающих сланцах Масловской жилы. Толщина прожилка 1—1.5 см. Этот прожилок сложен параллельношестоватым агрегатом кальцита, секущего золото-кварцевые образования. Вдоль шестоватых индивидов кальцита и ориентированы вытянутые кристаллы пирита. На кристаллах его зафиксированы отпечатки кальцита, наблюдаются следы за-

мещения зерен кальцита пиритом или обрастание шестоватых агрегатов кальцита. Все это указывает на более позднее отложение пирита по отношению к кальциту. Совместно с удлиненными формами обнаруживаются и изометричные кристаллы пирита (рисунок, *a*, *b*), которые, видимо, являются более ранними образованиями по отношению к удлиненным. Большинство «призматических» и игольчатых кристаллов пирита ориентировано более острым концом (ножкой) к лежащему контакту трещины, vyplненной карбонатом.

По морфологическим особенностям кристаллы пирита можно объединить в следующие группы: 1) изометрические ($K_y^* = 1$), 2) «призматические» ($K_y = 1.1 \div 4$), 3) игольчатые и нитевидные ($K_y = 5 \div 15$ и более), 4) пластинчатые, скелетные, 5) цилиндрические и неправильной формы.

Изометрические кристаллы пирита размером 0.15—1 мм чаще пространственно разобщены от нитевидных, но иногда встречаются и совместно. Габитус кристаллов кубический и пентагондодекаэдрический или в виде комбинаций {100} и {210}. Эти кристаллы редко имеют правильную огранку с равномерно развитыми гранями {100}, {210} (рисунок, *a*, *b*). В большинстве случаев грани кристаллов развиты неодинаково, некоторые из них (чаще куба) могут исчезать совсем, при этом у кристалла появляется тенденция к удлинению (рисунок, *в—з*). Обычно грани покрыты тонкой комбинационной штриховкой, но на кристаллах с неравномерно развитыми гранями обнаруживается и послышная штриховка роста, чаще всего на гранях куба.

Призматические кристаллы размером от 0.2×0.05 до 0.7×0.2 мм чаще псевдотетрагонального облика (в случае относительно равномерного развития граней {100} и {210}, рисунок, *г—и*) или псевдоромбического (рисунок, *к, л*), когда грани развиты неравномерно. Большинство призматических кристаллов пирита имеет комбинационные формы и образованы гранями {100} и {210}, реже {100}, {210}, {111} и {100}, {210}, {111}, {321} (рисунок, *и—л*). Удлинение кристаллов может идти по всем трем кристаллографическим направлениям. Такой вывод вытекает из находок взаимно перпендикулярных сростков кристаллов псевдотетрагонального облика (рисунок, *м*), которые представлены только формой {100}. Штриховка на одних гранях резкая, на других — лишь слабо обозначена, причем на противоположных гранях она идентична.

В других случаях в силу неравномерного роста по разным осям возникают более сложные сростки кристаллов (рисунок, *е, в*). Например (рисунок, *е*), сросток пирита состоит из двух удлиненных кристаллов кубопентагондодекаэдрического облика. Иногда (рисунок, *в*) более изометричный основной кристалл (короткопризматический), удлиненный по оси *c* и образованный формами {210} и {100}, несет на грани {021} игольчатый индивид, удлинение которого отвечает оси *b*. Характерной особенностью этого сростка является то, что грань {010} основного кристалла без заметных уступов или швов переходит в аналогичную грань приросшего кристалла.

Грани кристаллов покрыты комбинационной или послышной штриховкой роста. Последняя особенно характерна для граней {100}. На гранях {210} иногда проявляются вицинальные образования и отпечатки кристаллов кальцита.

Игольчатые кристаллы пирита размером от 0.2×0.03 до 2×0.2 мм оказались наиболее распространенными. Чаще они представлены комбинацией {100} и {210} (рисунок, *a, б, n, с, m*), реже — {100}, {210} и {111} (рисунок, *н, о, y*) и {100}, {210}, {111}, {321} (рисунок, *з*). Форма таких кристаллов чаще псевдотетрагональная и реже псевдоромби-

* K_y — коэффициент удлинения кристаллов, равный отношению длины к ширине.

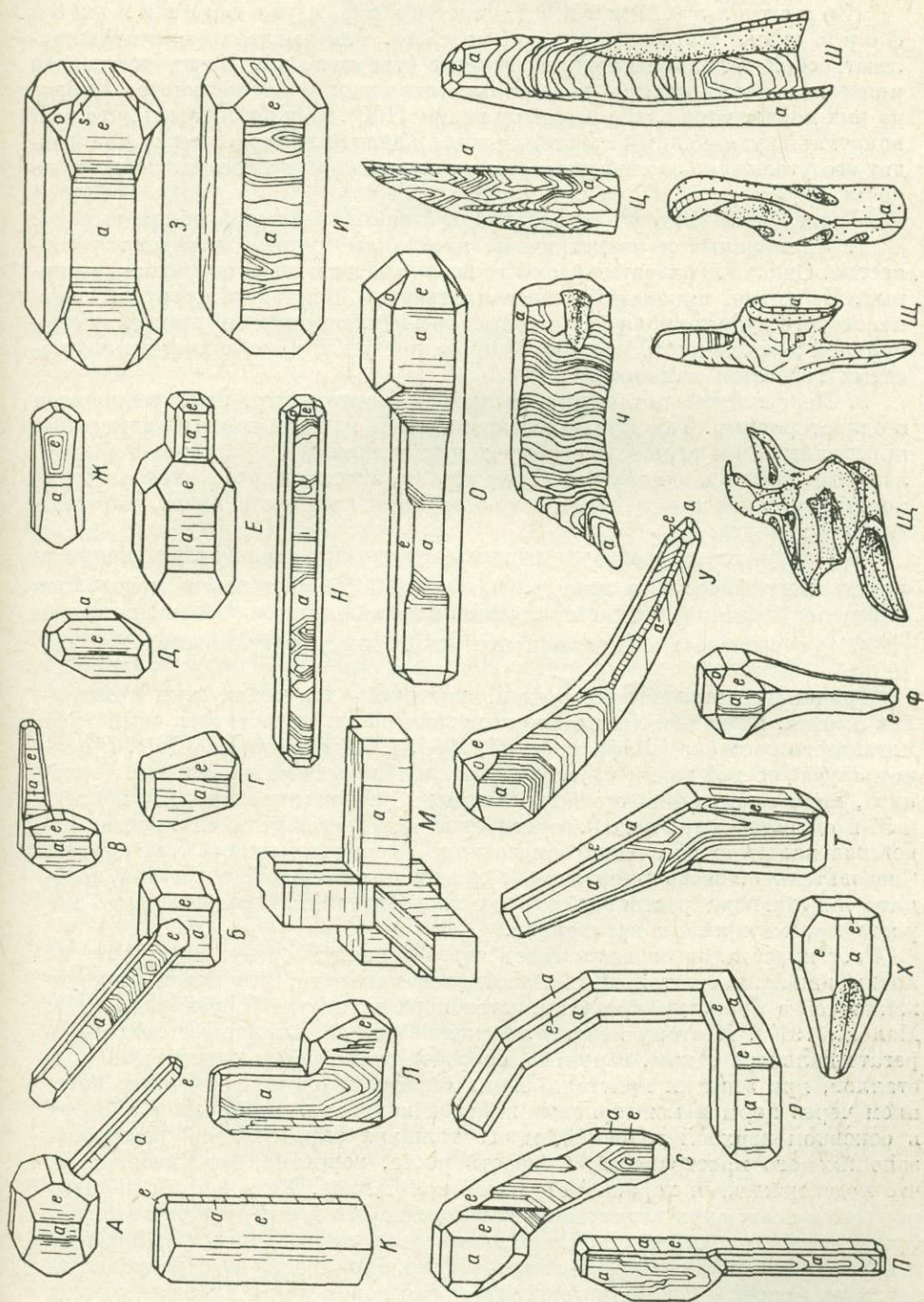
ческая. Эти кристаллы линейного, изогнутого или кривоугольного облика (рисунок, *н, р, т, у*). Криволинейные (изогнутые) кристаллы состоят из двух и более частей, угол срастания между которыми (угол излома) обычно равен 150—152°, т. е. соответствует углу между гранями {100} и {210} (рисунок, *р—т*). Изломы кристаллов наблюдаются в основном в одной плоскости, и кристаллы при этом нередко приобретают кривоугольную форму (рисунок, *р, с, у*). Для игольчатых кристаллов характерна тонкая ножка и почти изометричная головка, в результате чего возникает скипетровидный или булавовидный облик кристалла (рисунок, *н, ф, х*). Иногда нитевидные кристаллы вырастают из грани {210} изометрического индивида и располагаются перпендикулярно к ней (рисунок, *а*) или размещаются на выходе оси третьего порядка (рисунок, *б*).

На угнетенных (неразвитых) гранях {210} вертикальная штриховка проявляется слабо, а на удлиненных гранях {210} она более заметна и отвечает чаще «лестничной» по классификациям С. Ш. Генделева (1961) и И. И. Шафрановского (1961), что отражает собой послойный рост кристаллов. На гранях {100} штриховка выражена ярче и более разнообразна. Здесь наряду с вертикальной гребенчатой штриховкой проявляется лестничная комбинационная штриховка роста полигонального характера, параллельная ребрам [100], [110] кристалла (рисунок, *б, н, у*). Послойный рост граней {100} происходит чаще из нескольких центров, при этом центры зарождения слоев иногда перемещаются из одного конца кристалла на другой, что, вероятно, отражает направление движения питающего раствора (рисунок, *н, у*). В результате частой смены слоев роста с очень узкими ступеньками грани кристалла становятся матовыми, но при больших увеличениях эти слои хорошо различимы. Линии слоев роста нередко оказываются криволинейными, причем верхние наслоения повторяют изгибы нижнего, что придает штриховке волнообразный вид. Нередко слои роста увеличивают свою толщину и образуют террасы, которые перемещаются последовательно от более острого конца кристалла к его головке (рисунок, *у*). При этом происходит его искривление и кристалл становится кривоугольным, а в некоторых случаях кристалл частично закручивается.

Пластинчатые кристаллы пирита встречаются довольно часто и приобретают либо ясно выраженную гранную (рисунок, *к*), либо скелетную формы (рисунок, *ц—ш*). На рисунке, *ц* изображен пластинчатый кристалл толщиной 0.02 мм, грань {100} которого покрыта перистой лестничной комбинационной штриховкой, обусловленной очень сложным узором слоев роста. Эти слои, развиваясь из нескольких генерирующих центров, перемещались последовательно от более тонкой ножки кристалла к его утолщенной головке. Линии слоев роста чаще криволинейные. Иногда уплотненные кристаллы гранной формы представлены комбинацией {210} и {100} и не несут граней {100} и {100}. Грани {210} покрыты тонкой вертикальной штриховкой. Нередко встречаются скелетные футлярообразные кристаллы, полые изнутри. Они, вероятно, возникли в результате обрастания пиритом шестоватых индивидов кальцита. Внутренние стенки этих кристаллов неровные, занозистые и повторяют все неровности шестоватых агрегатов кальцита. Но иногда внутренние поверхности скелетных кристаллов оказываются параллельными внешним (рисунок, *ш*). Кристаллы

Морфологические разновидности кристаллов пирита из послерудной кальцитовой жилки Коммунарковского рудного поля. Формы: *а* {100}; *е* {210}, *о* {111}, *с* {321}.

Размеры кристаллов (в скобках показан коэффициент удлинения K_u , в мм): *а* — 0.24 × 0.03 (8); *б* — 0.5 × 0.07 (7); *в* — 0.5 × 0.35; *г* — 0.45 × 0.45 (1); *д* — 0.25 × 0.1 (2.5); *е* — 0.35 × 0.15; *жс* — 0.225 × 0.05 (4.5), 0.6 × 0.15 (4); *з* — 0.25 × 0.1 (2.5), 0.3 × 0.1 (3), 1.0 × 0.15 (6.6); *и* — 0.5 × 0.2 (2.5), 0.325 × 0.1 (3.25); *к* — 0.7 × 0.2 × 0.1; *л* — 0.7 × 0.15 (1.4); *м* — 0.4 × 0.1; *н* — 0.225 × 0.05 (4.5), 0.375 × 0.075 (5), 0.3 × 0.05 (6), 0.4 × 0.05 (8), 0.45 × 0.045 (10), 0.6 × 0.06 (10), 0.55 × 0.045 (12); *о* — 1.0 × 0.15 (6.6); *п* — 0.9 × 0.15 (6); *р* — 2.0 × 0.2 (10); *с* — 0.7 × 0.12 (6); *т* — 0.95 × 0.1 (9.5); *у* — 1.05 × 0.15 (7); *ф* — 0.4 × 0.05; *х* — 0.5 × 0.2 (2.5); *ч* — *d* = 0.8; *ш* — *d* = 1.25; *щ* — *d* = 1.0.



растут послойно. Слои постепенно ступенчато поднимаются, и скелетная форма завершается головкой нормального кристалла.

Кристаллы цилиндрической и неправильной форм также встречаются довольно часто. Они вытянуты или представляют собой довольно сложный агрегат (рисунок, *и*). Почти всегда эти кристаллы несут на себе негативные отпечатки зерен кальцита. Иногда на них появляются слабо развитые грани $\{100\}$. Можно полагать, что первоначально удлинённый кристалл растёт в виде цилиндра, а затем происходит его утолщение за счёт разрастания граней $\{100\}$ вследствие послойного роста.

Приведённые материалы позволяют сделать следующие общие выводы.

1. Удлиненные и изометричные кристаллы пирита встречаются совместно. Однако игольчатые разности возникли несколько позже изометричных. Вероятно, призматические и игольчатые кристаллы пирита Коммунарковского рудного поля формировались в заключительный этап гидротермальной деятельности, после формирования руд и кристаллизации шестоватых агрегатов кальцита.

2. Поступление питающего раствора, скорее всего, было медленным и односторонним. Такой вывод можно сделать из того, что все удлинённые кристаллы и их агрегаты своими тонкими концами оказались прикрепленными только к одному зальбанду жилки, а также из того, что слои роста последовательно перемещаются от основания кристалла вверх, перекрывая друг друга.

3. Направления роста удлинённых кристаллов совпадают с главными кристаллографическими направлениями $[[100]]$. Рост таких кристаллов пирита осуществляется в сторону наиболее сильных связей (направление $[[100]]$) и совпадает с минимальным периодом повторяемости (Малеев, 1971).

Причинами, вызвавшими рост призматических и игольчатых кристаллов пирита, очевидно, являлись симметрия среды, в частности симметрия питающего раствора (Шафрановский, 1954, 1961; Григорьев, 1961). В данном случае средой также служили параллельношестоватые агрегаты кальцита, перпендикулярно ориентированные к стенкам трещины. А медленный и односторонний подток растворов по межзерновым пространствам агрегатов кальцита обеспечил образование вытянутых кристаллов пирита. Следовательно, здесь произошло совпадение симметрий агрегатов кальцита и питающих растворов, что явилось благоприятным фактором для роста призматических кристаллов.

Рост кристаллов осуществлялся через пористую среду. Эксперименты по выращиванию нитевидных кристаллов показали, что метод выращивания через пористую среду является перспективным (Бережкова, 1969; Малеев, 1971). Поэтому позднее отложение пирита в тонкошестоватом агрегате кальцита также, вероятно, способствовало росту удлинённых кристаллов, при этом их кристаллизация определялась направленным питанием через поры и межзерновые полости кальцита. Кристалл рос вверх в основном верхней головкой, и его толщина определялась размерами заполняемого пространства. Скорость роста, вероятно, была небольшая, что подтверждается хорошей огранкой кристаллов. Удлинённый индивид рос путем осаждения вещества из раствора на его вершину и за счёт диффузии частиц к месту роста. Радиальный рост, приводящий к утолщению и огранке нитевидного кристалла, очевидно, происходил за счёт зарождения новых слоев у контакта кристалла с раствором и при их последующем разрастании вдоль оси.

Следовательно, можно полагать, что гипоморфия кристаллов пирита является результатом влияния физических особенностей минералообразующей среды.

ЛИТЕРАТУРА

- Бережкова Г. В. Нитевидные кристаллы. М., «Наука», 1969.
- Генделев С. Ш. Морфологическая классификация штриховки роста на кристаллах. — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1961, ч. 90, вып. 6.
- Григорьев Д. П. Онтогения минералов. Львов, Изд-во Львовск. ун-та, 1961.
- Малеев М. Н. Свойства и генезис природных нитевидных кристаллов и их агрегатов. М., «Наука», 1971.
- Шафрановский И. И. Внешняя симметрия реальных кристаллов и симметрия питающей среды. — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1954, ч. 83, вып. 3.
- Шафрановский И. И. Кристаллы минералов. Кривогранные, скелетные и зернистые формы. М., Госгеолтехиздат, 1961.
- Kamb W., Oke W. Paulingite, a new zeolite, in association with erionite and filiform pyrite. — Amer. Miner., 1960, v. 45, № 1—2.

М. А. КАШКАЙ, А. А. АЛИЕВ, С. А. МАХМУДОВ,
Б. В. МУСТАФАЗДЕ

ПИРРОТИНЫ ФИЛИЗЧАЙСКОГО КОЛЧЕДАННО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (АЗЕРБАЙДЖАН)

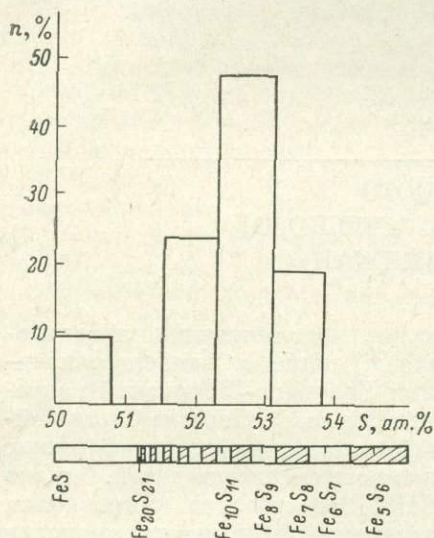
Филизчайское колчеданно-полиметаллическое месторождение, локализованное в песчано-глинистых сланцах аалена, является наиболее значительным среди аналогичных месторождений Белокаано-Шекинской колчеданной провинции (южный склон Большого Кавказа). Генезис Филизчайского месторождения как типичного представителя стратиформных образований является предметом дискуссии многих исследователей. Однако большинство геологов (сотрудники ЦНИГРИ, геологи Управления СМ Азерб. ССР по геологии, многие сотрудники Института геологии АН Азерб. ССР) и авторы настоящей статьи склонны к гипотезе о гидротермальной природе формирования основной рудной залежи. Естественно, что детальные исследования по минералогии и геохимии этого месторождения могут в определенной мере помочь в выяснении условий рудообразования.

На месторождении выделяются два типа руд: колчеданно-полиметаллический и медно-пирротиновый. Пирротин получил развитие в обоих типах, причем в медно-пирротиновых рудах он является главным минералом. Нами был исследован пирротин из наиболее представительных скважин и выработок, характеризующих все типы руд по мощности и простиранию. Выявлено отсутствие строгой закономерности в пространственном распределении различных модификаций моносульфида железа.

Пирротин из Белокаанского рудного поля упоминался в работах многих исследователей, однако не были выделены его различные модификации. Нами на Филизчайском месторождении установлены три модификации: троилит, гексагональный и моноклинный пирротины, присутствующие в рудах в различных количественных соотношениях и часто образующие тонкие взаимные сростания. Наиболее распространен гексагональный пирротин, троилит встречается в резко подчиненных количествах. Пирротины тесно ассоциируют с пиритом, сфалеритом, халькопиритом и другими сульфидами. Для медно-пирротиновых руд характерно присутствие магнетита и сидерита. Под микроскопом пирротины представлены неравномернозернистым агрегатом зерен округлой, удлинённой или чаще неправильной формы. Структура сплошных пирротиновых скоплений аллотриоморфная и панидиоморфнозернистая. В скрещенных николях зерна пирротина отличаются секториальным строением,

пластинчатым или клиновидным двойникованием. Часто можно наблюдать вытянутость индивидов и ориентированность полизернистых агрегатных скоплений пирротина, что свидетельствует о динамометаморфизме руд. Характерно неравномерное окрашивание поверхности зерен при окислении.

В отраженном свете пирротины различных модификаций практически не отличимы. Точная их диагностика в рудах Филизчая проводилась нами рентгенометрическим методом (Niemstra, 1956; Генкин, Королев, 1961) и методом магнитной порошковой графики (Грабовский и др., 1961). Известно, что параметры элементарной ячейки пирротина зависят от соотношения Fe : S. Э. П. Елисеев и А. П. Денисов (1957), а также Б. Ф. Зленко (1965) предложили графики зависимости состава пирротина от величины параметров



Гистограмма составов пирротина Филизчайского месторождения.

элементарной ячейки c и a . Р. Арнольд (1966) на основе экспериментальных работ разработал методику определения состава пирротинов по рентгенометрическим данным. Им установлена зависимость величины межплоскостного расстояния наиболее интенсивной линии дебаграммы пирротина от содержания железа. П. Тулмин и П. Б. Бартон (1968) дополнили и уточнили график Р. Арнольда, представили кривую определения состава пирротина по величине межплоскостного расстояния d_{102} , которым мы и воспользовались в настоящей работе.

Величины d_{102} , соответствующие им составы и формулы пирротинов из Филизчайского колчеданно-полиметаллического месторождения приведены в таблице. Эти данные вполне сравнимы с результатами химических анализов пирротина из Белоканского месторождения (Лишин, 1946; Джафаров, Ситковский, 1961), составляющего совместно с Филизчайским, Кацдагским и другими рудопоявлениями единую колчеданную формацию.

Полученный аналитический материал (см. таблицу) показывает, что состав пирротинов Филизчайского месторождения варьирует от FeS (троилит) (Алиев, Махмудов, Мустафазаде, 1974) до Fe₆S₇ (моноклинный пирротин). Количественное распределение пирротинов различного состава в рудах Филизчая наглядно иллюстрируется гистограммой (см. рисунок), показывающей наибольшую распространенность (48%) гексагонального пирротина состава Fe₈S₉—Fe₁₉S₁₁.

Рентгенометрически нами анализировались также зерна пирротинов, отличающиеся по степени окисленности. Окисляемость пирротинов не зависит от состава и принадлежности их к той или иной модификации, а, по-видимому, связана с различной ориентировкой зерен.

Методом магнитной порошковой графики было выявлено, что моноклинный пирротин обычно располагается по периферии зерен в виде каемки, а также вдоль микротрещин и базальной отдельности гексагонального. Нередко наблюдалось развитие минерала моноклинной модификации в виде небольших пятен в сравнительно крупных зернах гексагонального пирротина или его пламеневидные выделения, приуроченные к микротрещинам в гексагональном.

При структурном травлении пирротина в шлифах соляной кислотой (концентрация 1 : 1) установлено паркетобразное или полисинтетическое

Химический состав пирротинов Филизчайского месторождения

Минерал, номер образца	$d_{112}, \text{Å}$	Состав по рентгеновским данным, ат. %		Формула
		Fe	S	
Троилит, 456	2.093	50.0	50.0	FeS
	2.086	49.2	50.8	Fe ₃₀ S ₃₁
Пирротин, 457	2.075	48.1	51.9	Fe ₁₃ S ₁₄
	1	2.075	48.1	To же
	1103 _{1a}	2.074	48.0	Fe ₁₂ S ₁₃
	288	2.073	47.9	To же
	457 ₁	2.072	47.9	Fe ₁₁ S ₁₂
	456	2.069	47.6	Fe ₁₀ S ₁₁
	411	2.069	47.6	To же
	1364	2.067	47.4	Fe ₉ S ₁₀
	МП-1	2.067	47.4	To же
	1043	2.066	47.3	» »
	1375	2.066	47.3	» »
	192	2.066	47.3	» »
	1052	2.065	47.2	» »
	1141	2.063	47.1	Fe ₈ S ₉
	50 ₁₀	2.062	47.0	To же
	1271 ₁	2.061	46.9	» »
	91	2.057	46.5	Fe ₇ S ₈
1271 ₂	2.054	46.3	Fe ₆ S ₇	
3157	2.053	46.2	To же	

Примечание. Условия рентгеновского анализа: Fe = излучение, 30 кв, 10 ма, $D = 57,3$ мм, $d = 0,4$ мм, экспозиция 15 час.

двойникование зерен, а также полизернистое внутреннее строение их агрегатов. Ширина двойниковых индивидов варьирует в широких пределах. Травление обнаружило также линзовидную структуру срастания гексагонального пирротина и троилита (светлые полосы на фоне более темного гексагонального пирротина). Рентгеновский анализ микропробы, взятой из светлого участка, подтвердил диагностику троилита.

Из трех модификаций наиболее ранним (выделившимся из высокожелезистых и сравнительно высокотемпературных растворов) являлся троилит, несколько позднее кристаллизовался гексагональный пирротин. Моноклинная модификация образовалась при понижении температуры, сопровождавшемся увеличением концентрации серы и выносом железа из гексагонального пирротина, под воздействием более поздних порций растворов. Образование моноклинного пирротина сопровождалось местами кристаллизацией пирита и магнетита (нередко с сидеритом). Некоторая часть моноклинного пирротина, возможно, образовалась вследствие медленного охлаждения гексагональной модификации, о чем свидетельствует наличие небольших пятнообразных включений моноклинного пирротина в крупных зернах гексагонального.

С учетом сосуществования исследованных пирротинов с пиритом на основе работ Р. Арнольда (1966), П. Тулмина и П. Б. Бартона (1968) по кривой пирито-пирротинового солидуса температуру минералообразования руд Филизчая можно оценить в 310—550° С.

ЛИТЕРАТУРА

Алиев А. А., Махмудов С. А., Мустафазаде Б. В. О находке троилита в Филизчайском колчеданно-полиметаллическом месторождении. — Мат. Азерб. отд. Всесоюз. минер. общ., 1974, вып. 1.

Ариольд Р. Равновесные соотношения между пирротином и пиритом при температурах от 325 до 743° С. — В кн.: Проблемы эндогенных месторождений, вып. 3, М., «Мир», 1966.

Гейкин А. Д., Королев Н. В. К методике определения небольших зерен минералов в рудах. — Геология руд. месторождений, 1961, т. 3, № 5.

Грабовский М. А., Жерденко О. Н., Сквородки Ю. П. О возможности применения метода магнитных порошков при исследовании пирротиновых руд. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1961, № 5.

Джафаров Э. М., Ситковский И. Н. Белоканская группа медно-пирротиновых рудопроявлений. — В кн.: Геология Азербайджана, т. VI, Баку, 1961.

Елисеев Э. Н., Денисов А. П. Рентгенометрическое исследование пирротинов. — Вестн. ЛГУ, 1957, № 18.

Зленко Б. Ф. Детальное исследование моносulfидов железа ряда троилит-пирротин на примере руд Вавилонского месторождения Алтая. — В кн.: Эксперим.-методич. исследования руд. минералов. М., «Наука», 1965.

Липин С. В. О природе пирротина и троилита. — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1946, ч. 75, вып. 4.

Тулмин П. Ш., Бартон П. Б. Термодинамическое исследование пирита и пирротина. — В кн.: Термодинамика постмагматич. процессов. М., «Мир», 1968.

Юсифов Н. Ш. Тектурные типы и минеральный состав руд Филизчайского месторождения. — Автореф. канд. дисс. Баку, 1969.

Niemstra S. A. An easy method to obtain X-ray diffraction pattern of small amounts of material. — Amer. Miner., 1956, v. 41, № 5—6.

З. Н. ПАВЛОВА

О ДВУХФАЗНОМ ЗОНАЛЬНОМ МАГНЕТИТЕ ИЗ МЕДНОКОЛЧЕДАНЫХ РУД ЗАПАДНЫХ МУГОДЖАР

В медноколчеданных рудах Мугоджар нередко присутствует примесь магнетита. Магнетит представлен одиночными мельчайшими кристалликами, рассеянными среди сульфидов, небольшими пятнистыми и жилкоподобными скоплениями, а иногда (совместно с кварцем или кальцитом) сплошными агрегатами в периферических частях сульфидных рудных тел. Магнетит в основной массе образуется совместно с поздним пиритом по пирротину при его дисульфидизации или путем замещения раннего пирита.

Микроскопическое изучение магнетита из колчеданных руд нескольких месторождений Западных Мугоджар (Шекарабулак, Джангана, Приорское и «50 лет Октября») показало, что этот минерал повсеместно состоит из двух фаз, хорошо различимых в отраженном свете под микроскопом по разнице в рельефе и оттенку цвета. Одна из них имеет буровато-серый, а другая — голубовато-серый цвет. Особенно четко двухфазное строение проявлено в одиночных кристалликах магнетита, рассеянных среди сульфидов, кварца и карбонатов. Кристаллики имеют в этом случае довольно хорошую огранку. Судя по форме среза, большинство из них представлены октаэдрами или же комбинациями октаэдра с кубом. Размер кристалликов — тысячные и иногда сотые доли миллиметра.

Обе фазы (буроватая и голубоватая) присутствуют совместно почти в каждом зерне и кристалле магнетита. Взаимное расположение их в пределах зерен и кристаллов часто создает отчетливое зональное строение. Зональность простая и сложная. При простой зональности центральные части кристаллов сложены голубоватой разновидностью, а краевые — буроватой (рис. 1). Сложный зональный рисунок возникает в том случае, когда центральные части зерен представлены одной голубоватой разновидностью, а ближе к краю происходит неоднократное чередование тонких зон той и другой разновидности (рис. 2). Обычно зоны не обнаруживают

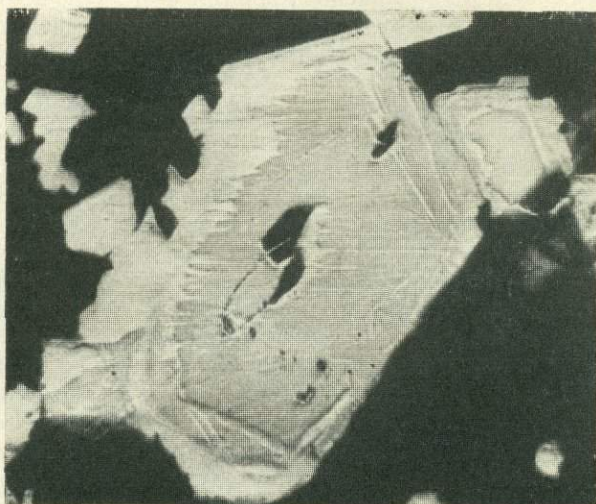


Рис. 1. Двухфазный кристалл магнетита простого зонального строения.

Голубоватая разновидность (более темная и рельефная) приурочена к центральной части кристалла, буроватая развита по периферии. Месторождение Приорское. Полированный шлиф 1487, увел. 510.

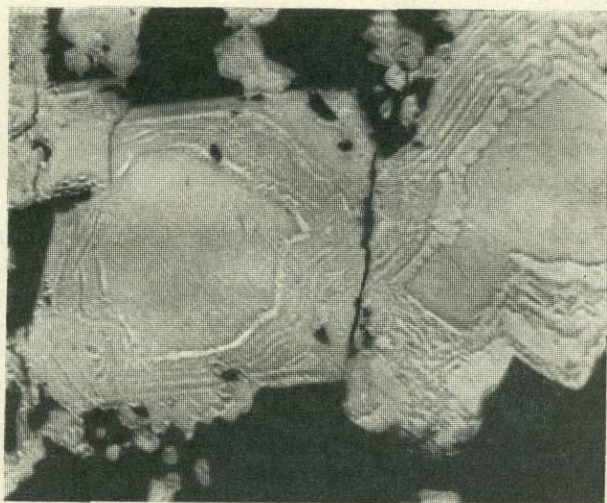


Рис. 2. Двухфазные кристаллы магнетита сложного зонального строения.

Центральные части кристаллов представлены голубоватой разновидностью, краевые — чередованием тонких зон голубоватой и буроватой. Месторождение Приорское. Полированный шлиф 1487, увел. 510.

признаков взаимного замещения, что позволяет считать их зонами нарастания. Наряду с зональным расположением фаз встречаются чрезвычайно тонкие их сростания, равномерно распределенные по всей площади зерен, напоминающие структуры распада твердых растворов. Единичные кристаллики однокомпонентны.

Зональное строение кристаллов магнетита, подобное описанному, часто отмечается в литературе для месторождений различных генетических типов, в том числе и для колчеданных руд. Зональность, по данным П. Рамдора, обусловлена частично изменениями химизма среды минералообразования, а также колебаниями скорости роста кристаллов. При наличии признаков замещения буроватой разновидности голубоватой последняя диагностируется как маггемит (Рамдор, 1962). Однако различий в составе этих двух разновидностей магнетита не установлено из-за чрезвычайно малой ширины отдельных зон и неоднократного чередования их друг с другом. По этой же причине почти не изучены их физические свойства.

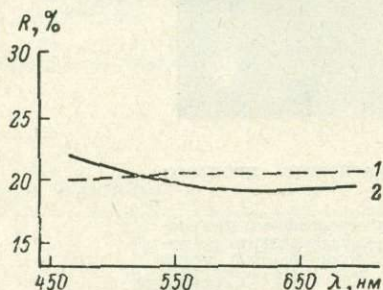


Рис. 3. Кривые дисперсии отражательной способности различных фаз магнетита из месторождения Приорское.

1 — буроватая разновидность; 2 — голубоватая разновидность.

Отражательная способность, замеренная автором на приборе МИМ-7 с фотоумножителем, для буроватой разновидности колеблется от 20 до 21%, т. е. идентична эталонному магнетиту. Голубоватая разновидность в синем свете имеет отражательную способность 22%, т. е. на 2% выше, чем у буроватой, а во всей остальной области спектра оказывается примерно на 1,5% ниже (рис. 3). Эта особенность фиксируется постоянно, в каждом отдельном замере (для голубоватой разновидности сделано 8 замеров, для буроватой — 9). Следовательно, голубоватые зоны магнетита из Мугоджар по отражению отличаются от маггемита: у маггемита она несколько выше по всему спектру (табл. 1).

Замеры твердости, выполненные В. И. Ельцовой на микроскопе фирмы «Рейхерт» при нагрузке 30 и 50 гс (для голубоватой разновидности 33 замера, для буроватой — 17), показывают, что голубоватая разновидность значительно мягче буроватой, тогда как, по литературным данным, маггемит имеет более высокую твердость, чем магнетит (табл. 1).

Травление зонального магнетита из месторождения Приорское, где отдельные зоны кристаллов образуют наиболее крупные обособления, показывает, что обе разновидности легко и быстро поддаются воздействию холодной концентрированной HCl. Разница состоит лишь в том, что голубоватые зоны травятся чуть медленнее буроватых. К тому времени, когда буроватая разновидность начинает темнеть (5—10 сек.), в голубоватой появляется ложная анизотропия за счет углубления тонких царапин на ее полированной поверхности. Смена капли реактива или увеличение времени травления до 30—40 сек. приводят к почернению обоих типов зон,

Для каждой из фаз кристаллов магнетита из месторождений Западных Мугоджар были определены твердость, отражательная способность, отношение к воздействию соляной кислоты и степень магнитности.

Сопоставление полученных результатов с литературными данными (табл. 1) показало, что буроватая разновидность соответствует обычному магнетиту; голубоватая же, имея значительное внешнее сходство с маггемитом (голубоватый оттенок, изотропность, магнитность), заметно отличается от него по величине отражательной способности, твердости и по отношению к травлению соляной кислотой.

Физические свойства и химический состав магнетита из Мугоджар и некоторых окислов железа

Состав, свойства	Магнетит из Мугоджар		По литературным данным		
	буроватая разновидность	голубоватая разновидность	маггемит	магнетит	ноцит (вюстит)
Химический состав, вес. %	FeO 35.3—40.2 Fe ₂ O ₃ 59.8—64.7		Fe ₂ O ₃ 100 Примесь FeO ≥ 12, Fe 69.94 (1)	FeO 31 Fe ₂ O ₃ 69, Fe 72.4 (1)	FeO 100 Примесь Fe ₂ O ₃ до 13, Fe 77.73 (1)
Цвет в отраженном свете	Буровато-(желтовато)-серый	Голубовато-серый	Серовато-белый (2), голубовато-серый (3)	Коричневато-серый (2), буровато(розовато)-серый (1)	Серый, в контакте с маггемитом зеленоватый (4)
Отражательная способность, %	20—21	19—22	22 (3); 22—23 (2)	18 (3); 21 (2)	15—16 (4)
Отношение к поляризованному свету	Изотропен	Изотропен	Изотропен (2), слабо анизотропен (2, 3)	Изотропен, иногда анизотропен (1)	Изотропен (1, 4)
Твердость, кгс/мм ²	545—690, ср. 598	331—530, ср. 442	Выше, чем у магнетита (3), 894—988 (6)	530—599 (6)	Нет данных
Отношение к травлению HCl	Буреет, затем чернеет	Не изменяется, затем быстро чернеет	Не изменяется (3)	Слабо буреет, выявляется зональность (2), буреет (3)	Чернеет (4)
Магнитность	Сильно магнитен	Сильно магнитен	Магнитен (2), сильно магнитен (3)	Сильно магнитен (1)	Сильно магнитен (1)

Примечание. Цифры в скобках обозначают номер литературного источника: 1 — Минералы (1965), 2 — П. Рамдор (1962), 3 — Д. Н. Овчинников (1953), 4 — И. А. Юдин (1956), 5 — Э. П. Сальдау (1957), 6 — Ю. Н. Камерон (1966).

тогда как, по данным Р. Рамдора (1962) и Л. Н. Овчинникова (1953), на маггемит холодная HCl не действует.

Магнитные свойства определялись методом магнитной порошковой графии. Обе разновидности быстро и интенсивно покрываются магнитным порошком суспензии. Покрытие от густого точечного до сплошного, равномерное и примерно равноценное на зонах различной окраски, что подтверждает их сильные магнитные свойства.

Для химического исследования не удалось выделить различные фазы в чистом виде или хотя бы получить пробы, обогащенные одной из них. Химическими анализами зональных кристаллов постоянно устанавливается избыток FeO (после исключения примесей пирита, халькопирита, сфалерита, хлорита, кварца и иногда антофиллита) — от 4.3 до 9.2 вес. % — по отношению к формуле магнетита (табл. 2). Этот результат еще раз подтверждает вывод о том, что исследуемая голубоватая разновидность не является маггемитом. При наличии в изученных пробах примеси маггемита они должны были бы иметь избыток Fe₂O₃, а не FeO.

Т а б л и ц а 2

Химический состав магнетита (вес.%)

Компоненты	Номер образца							
	1487	1495	1425	285	152	185/159	1153/160	
SiO ₂	9.5	4.50	5.70	0.86	9.9	3.9	11.2	
TiO ₂	0.001	Сл.	0.002	Сл.	Сл.	0.03	0.03	
Al ₂ O ₃	0.09	0.10	0.11	Не обн.	0.10	0.53	0.42	
Fe ₂ O ₃	55.04	55.36	56.77	63.5	55.14	62.1	46.1	
FeO	32.7	32.19	32.10	34.2	31.05	31.4	26.8	
MnO	Сл.	0.01	Сл.	Сл.	0.01	Сл.	Сл.	
MgO	0.81	2.80	3.40	0.40	2.10	»	»	
CaO	Не обн.	0.78	0.55	0.60	Не обн.	Не обн.	Не обн.	
CO ₂	То же	Не обн.	Не обн.	0.47	То же	0.1	0.42	
S	1.0	3.80	1.07	0.32	2.7	0.8	7.7	
Zn	0.03	0.51	0.07	Не опр.	0.04	Сл.	Сл.	
Cu	0.007	0.29	0.026	То же	0.24	0.2	0.7	
Fe	Не опр.	Не опр.	Не опр.	» »	Не опр.	0.6	6.2	
Сумма	99.8	100.34	99.80	100.35	101.28	99.7	99.7	
После исключе- ния примесей	FeO	40.2	40.0	36.2	37.3	38.0	35.3	38.0
	Fe ₂ O ₃	59.8	60.0	63.8	62.7	62.0	64.7	62.0
Избыток FeO по отношению к теоретическому в магнетите	9.2	9.0	5.2	6.3	7.0	4.3	7.0	

Примечание. Аналитики Р. И. Зайцева (обр. 1487, 285), Е. В. Максимова (обр. 1495, 1425, 152), И. О. Поток (обр. 1185/159, 1153/160). В пробах магнетита установлены механические примеси пирита, халькопирита, кварца, хлорита, антофиллита, иногда сидерита, сфалерита и кальцита. Обр. 1487, 1495, 1425 — магнетит из Приорского месторождения, обр. 285 и 152 — из месторождения «50 лет Октября», обр. 1185/159 и 1153/160 из месторождения Шекарабулак.

Избыток закиси железа в магнетите можно было бы объяснить, предположив, что голубоватый компонент является иоцитом (вюститом), имеющим близкие к магнетиту физические свойства (табл. 1). Этому предположению не противоречат и близкие условия образования обоих минералов — окислительная обстановка при относительном недостатке кислорода (Сальдау, 1957).

Результаты расчета дебаграмм зонального магнетита

Двухфазный магнетит из Мугоджар						Магнетит (Михеев, 1957)	
обр. 285		обр. 1487 (1)		обр. 1487 (2)		$a = 8.396 \text{ \AA}$	
$a = 8.419 \pm 0.005 \text{ \AA}$		$a = 8.410 \pm 0.005 \text{ \AA}$		$a = 8.410 \pm 0.005 \text{ \AA}$			
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
4	5.02	3	4.94	3	4.93	Слабая	4.85
1—2	3.38	2	3.38	2	3.39	1	4.21
5—6	3.03	5	3.03	5	3.026	3	(3.31)
1	2.850	2	2.838	2	2.832	6	2.99
10	2.562	10	2.556	10	2.556	5	2.807
1	2.442	1	2.442	2	2.442	10	2.541
		Слабая	—	2	2.321	3	2.428
		2	2.410	5	2.407	3	2.310
		1	1.796	Слабая	—	7	2.098
4	1.725	4	1.722	4	1.724	2	1.884 [?]
6	1.623	6	1.623	7	1.623	4	1.785
7	1.493	8	1.495	8	1.490	5	1.710
Слабая	—	1	1.424	1	1.424	2	(1.632)
3	1.332	1—2	1.331	2	1.331	9	1.612
4—5	1.288	4	1.284	3—4	1.284	9	1.479
2	1.271	1	1.268	1	1.269	2	1.441 [?]
3	1.217	2	1.216	2	1.215	3	1.325
1	1.182	Слабая	—	Слабая	—	5	1.277
1	1.159	—	—	—	—	2	1.264
4	1.125	3	1.122	3	1.122	3	(1.209)
7	1.096	7	1.096	8	1.095	1	1.174
4	1.052	4	1.052	4	1.052	1	1.153
						4	1.119
						8	1.091
						6	1.047

Примечание. Условия съемки: УРС-60, РКД Д = 57.3 мм, Си-излучение, Ni = фильтр, эталон NaCl.

Рентгенометрические исследования (аналитик Т. П. Полякова) показывают наличие в пробах зональных кристаллов только магнетита (табл. 3). Вместе с тем наблюдается устойчивое увеличение параметра решетки, примерно одинаковое для всех проб (от 8.410 до 8.419 Å вместо 8.396 Å). Этот факт является, очевидно, закономерным отражением своеобразия состава изученного магнетита, избытка в нем Fe^{2+} с ионным радиусом 0.82 Å при недостатке Fe^{3+} с ионным радиусом 0.67 Å (Goldschmidt, 1954).

Полуколичественным спектральным (табл. 4) и химическим анализами (табл. 2) в зональных кристаллах магнетита установлены следующие примеси (вес %): Mg 0.1—3.4, Mn 0.005—0.03, Al 0.01—0.2, Zn 0.005—0.1, Co и Ni 0.00n, в отдельных пробах Ti и V, Ge и Cr практически отсутствуют. Присутствие Mg и Al может быть обусловлено наличием в пробах магнетита механических примесей либо хлорита, либо антофиллита.

Неоднородность кристаллов магнетита, по-видимому, обусловлена колебаниями соотношений Fe^{2+} и Fe^{3+} в различных их участках (зонах). Косвенное подтверждение этого предположения получено путем определения количественных соотношений валового железа в различных зонах магнетита на рентгеновском микроанализаторе JXA-3. Оказалось, что в голубоватой фазе, приуроченной к центральным частям кристаллов, содержание железа на 1.8—3.8% выше, чем в буровой краевой, являю-

Элементы-примеси (вес. %) в магнетите

Месторождение	Номер образца	Al	Mg	Mn	Ti	V	Co	Ni	Zn	Ge	Pb	Mo	Sn	Ag
Приурское	1487	0.02	0.15	0.01	0.003	—	—	0.002	0.01	0.001	—	0.001	—	0.0001
	1574	0.03	0.03	0.03	—	—	0.003	0.007	1.0	0.004	0.01	—	0.003	0.0009
	1495	0.03	0.3	0.03	—	—	0.02	—	0.15	0.0025	0.001	—	—	—
	1425	0.03	0.5	0.1	—	—	0.003	—	0.04	0.002	—	—	—	—
	1457	0.04	0.5	0.01	—	—	—	—	0.005	—	—	—	—	—
1510	0.02	0.07	0.01	—	—	0.01	0.004	0.004	0.5	—	0.001	—	—	
«50 лет Октября»	152	0.3	0.5	0.03	—	—	—	—	0.15	Сл.	—	0.02	—	—
	932	0.2	0.3	0.02	—	—	—	—	0.7	0.0007	—	0.003	—	—
	285	0.05	0.1	0.02	—	0.001	—	—	1.0	0.001	0.04	—	0.005	0.0008
Шекарабулак	1185/159	0.03	0.008	—	0.003	—	0.004	0.003	0.05	—	—	—	—	—
	1153/160	0.2	0.6	—	0.015	—	0.001	0.005	0.07	0.0006	—	0.005	—	—

Примечание. Ст не обнаружен, в редких пробах встречаются тысячные доли процента Ga. Анализ О. М. Горюх.

щейся нормальным магнетитом (табл. 5). Значит, именно голубоватая фаза имеет избыток закиси железа.

Таким образом, установленная особенность химического состава голубоватой фазы зонального магнетита в совокупности с рентгенометрическими данными позволяет считать ее соединением ряда Fe_3O_4-FeO , имеющим структуру магнетита.

Постоянное совместное нахождение обеих фаз и их тесные срастания в пределах зерен магнетита (при отсутствии сколько-нибудь отчетливых признаков замещения одного другим) говорят о близко одновременном их образовании. Неоднократное чередование зон с различным соотношением двух- и трехвалентного железа могло быть вызвано колебаниями кислородного потенциала минералообразующих растворов (Бетехтин, 1953). Другой причиной могло быть изменение относительных концентраций Fe^{2+} и Fe^{3+} при образовании магнетита из «застойных» растворов. В этом случае рост зоны с преобладанием железа какой-либо валентности мог приводить к относительному повышению в остаточном растворе железа другой валентности и к образованию следующей зоны с иным соотношением Fe^{2+} и Fe^{3+} . Сходный механизм возникновения зональности при кристаллизации из «застойных» растворов был ранее предложен Н. С. Рудашевским и А. Ф. Сидоровым (1971) для объяснения различных соотношений Co и Ni в разных зонах кристаллов пирита. Нам кажется, что он приемлем и для данного случая, поскольку возникновение магнетита связано с процессом эндогенного окисления сульфидов под влиянием остаточных растворов, для которых можно допустить почти полное отсутствие циркуляции.

Приуроченность основной массы голубоватой разновидности к центральным частям зональных кристаллов, а буроватой — к краевым свидетельствует об общей тенденции к повышению роли кислорода в конечные моменты кристаллизации магнетита.

Таблица 5

Содержание железа (вес. %) в различных фазах зональных кристаллов магнетита (по данным микровзондирования)

Месторождение	Буроватая фаза	Голубоватая фаза
Приорское	67.8	69.6
Шекарабулак	69.3	73.1

Примечание. Анализ выполнен путем измерения интенсивности линий и фона в 5 точках на поверхности каждой из фаз. Эталон — чистое железо. Расчет поправок проводился по методике, описанной в работе А. А. Годовикова и др. (1971). Аналитик А. П. Слюсарев.

ЛИТЕРАТУРА

Бетехтин А. Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования — В кн.: Основные проблемы в учении о магматоген. рудн. месторождениях. М., Изд-во АН СССР, 1953.

Кэмерон Ю. Н. Рудная микроскопия. М., ИЛ, 1966.

Минералы. Т. II, вып. 3. М., «Наука», 1965.

Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Гостеолтехиздат, 1957.

Овчинников Л. Н. О маггемите. — Тр. Горно-геолог. ин-та, вып. 20. Мшпер. сб., № 2, 1953.

Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М., ИЛ, 1962.

Рудашевский Н. С., Сидоров А. Ф. Зональность пиритов, содержащих никель и кобальт. — ДАН СССР, 1971, т. 201, № 2.

Салдау Э. П. Изменение размеров ячейки при окислении поцита в магнетит и маггемит. — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1957, ч. 86, вып. 3.

Юдин И. А. О некоторых минералах метеоритов. — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1956, ч. 85, вып. 3.

Goldschmidt V. M. Geochemistry. Oxford, 1954.

Е. И. НИКИТИНА, В. И. СОТНИКОВ, А. А. ПРОСКУРЯКОВ,
Д. К. АРХИПЕНКО, Л. М. КРИВОПУЦКАЯ

О МАГГЕМИТЕ ИЗ ЭКСПЛОЗИВНЫХ БРЕКЧИЙ ОБКОРОНДИНСКОГО МОЛИБДЕНОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

В рудах молибденовых месторождений авторами впервые обнаружен сравнительно редкий и еще недостаточно изученный минерал маггемит. Минерал встречен среди взрывчатых брекчий, и детальный анализ его особенностей может дать дополнительные сведения о характере развития взрывчатого брекчирования. Маггемит является одним из характерных новообразованных минералов Центрального брекчиевого тела Обкорондинского молибденового месторождения субвулканического гидротермального типа, где его содержание по результатам анализа искусственных протоколов составляет 15 кг/т.

Столбообразное брекчиевое тело сформировалось в результате неоднократных взрывчатых прорывов, обусловленных бурной дегазацией рудоносных магматических тел в условиях относительно малых глубин, а также вскипанием высокотемпературных флюидов и вадозных вод, проникающих в область глубинного теплового потока. Оно выполнено преимущественно угловатыми обломками вмещающих пород (лейкократовые граниты и кварцево-полевошпатовые метасоматиты раннего эндогенного этапа), сцементированными тонко раздробленной и перетертой массой тех же пород. Цемент ранних брекчий в значительной степени метаморфизован

(до формирования своеобразной метаморфогенной породы с «глазками» кварца). Для поздних брекчий, пространственно совмещенных с ранними брекчиями в пределах единого Центрального тела, характерна хорошая сохранность обломочной структуры цемента и типичен новообразованный маггемит. Минерал в виде гнездо- и прожилкообразных скоплений (до 0.2—0.4 см в поперечнике) приурочен к пустоткам в цементирующей массе, а также к трещинкам и полостям выщелачивания в обломках брекчий. Кроме того, сыпь тонкозернистого маггемита обильно пропитывает сам цемент (рис. 1), придавая ему характерный темный цвет с синеватым оттенком, что является типичной особенностью поздних взрывных брекчий.

Маггемит обычно находится в тесной ассоциации с магнетитом и гематитом. Иногда совместно с ним наблюдаются биотит, рутил, апатит и реже циркон. Маггемит образует характерные землистые агрегаты, в центральной части которых иногда устанавливаются более плотные зерна магнетита. Под микроскопом в отраженном свете отчетливо видно, как кружевообразные агрегаты маггемита обволакивают магнетит (рис. 2).

Часто отмечается развитие маггемита (обычно в ассоциации с гематитом) по метаколлоидным «почкам» магнетита, содержащим обильные мелкие включения перудных минералов (рис. 3). Переход от магнетита к маггемиту в последнем случае устанавливается по появлению такыроподобной структуры и развитию гематита (различие в отражательной способности между маггемитом и магнетитом в данном случае незначительное и обычно улавливается с трудом). Гематит развивается изолированно по отдельным зернам маггемита без какой-либо структурной или морфологической приуроченности, что позволяет связывать его с преобразованием колломорфных магнетитовых агрегатов в условиях изменяющейся окислительной обстановки. О метаколлоидном характере почкообразных выделений магнетита свидетельствуют и элементы радиальнолучистой ориентировки пластинчатых зерен гематита по периферии его скрытокристаллических и мелкозернистых агрегатов в зоне перехода к такыроподобной структуре смеси маггемит+гематит (рис. 4).

В отраженном свете маггемит серовато-белый с заметным синеватым оттенком, особенно отчетливо выраженным при ассоциации маггемита с кристаллическим магнетитом. В этих же условиях отчетливее проявляются и другие оптические особенности маггемита, отличающие его от магнетита.

Относительный рельеф маггемита несколько выше, чем у магнетита, но заметно ниже, чем у гематита. Гематит, кроме того, в отличие от маггемита обладает значительно более высокой отражательной способностью и анизотропен, что позволяет уверенно различать эти два минерала. Маггемит изотропен. В иммерсии порошок минерала имеет буровато-красные рефлексy. Твердость около 5.

Диагностика маггемита была подтверждена рентгенометрическим анализом. Судя по порошковой диаграмме магнитной фракции, выделенной из протоочки брекчий (см. таблицу), основной фазой является магнетит с $a=8.396 \pm 0.003 \text{ \AA}$. Присутствуют все рефлексy магнетита; кроме того, отмечается ряд дополнительных отражений, которые принадлежат маггемиту. Известны две модификации маггемита: кубическая и тетрагональная (Браун, 1965). Наличие рефлексов (302) и (310) позволяет отнести присутствующий в образце маггемит к тетрагональной сингонии (см. таблицу).

По дебаеграмме рассчитаны параметры элементарной ячейки маггемита: a — по отражениям (110), (210), (310), (440) и (620); c — по (733), (339) и (426). $a=8.335 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $c=25.03 \pm 0.01 \text{ \AA}$.

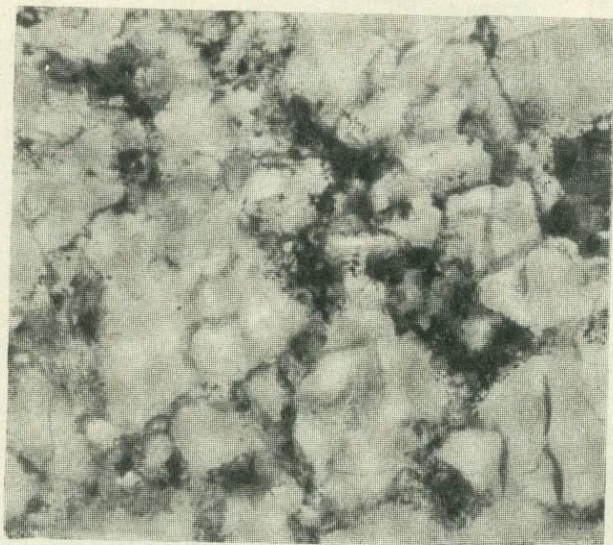


Рис. 1. Тонкая сыпь маггемита (черное) в цементе
эксплозивной брекчии.
Белое — обломки кварца. Прозрачный шлиф, без анализатора,
увел. 10.

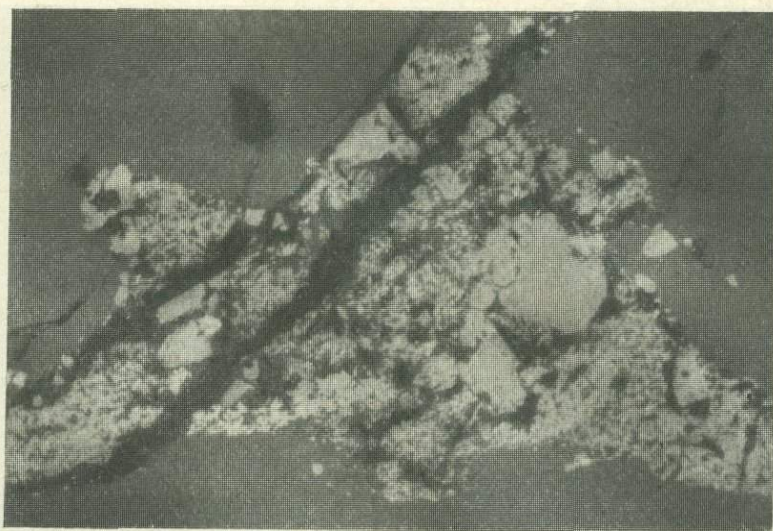


Рис. 2. Агрегаты тонкозернистого маггемита, обволакивающие
зерна магнетита.
Черное — нерудные минералы. Полированный шлиф, увел. 250.

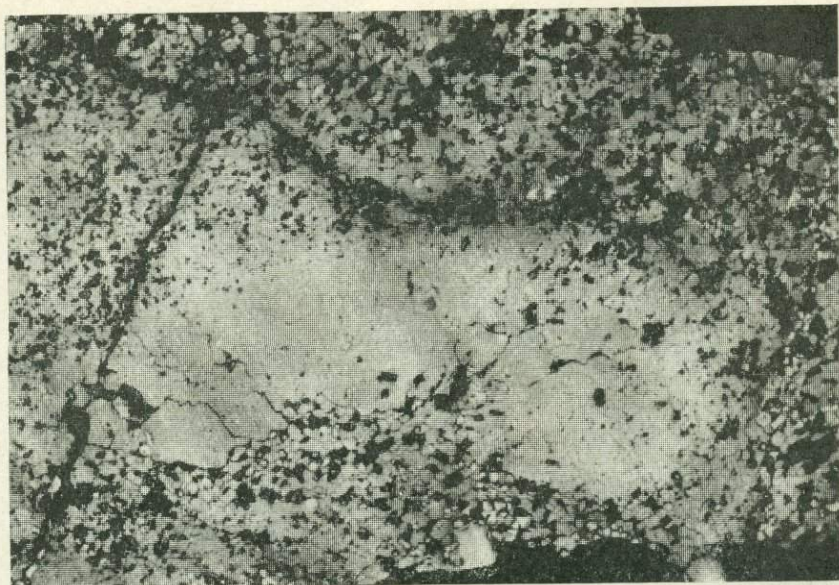


Рис. 3. Развитие тонкозернистого (такыроподобного) маггемита по метаколлоидным «почкам» магнетита.

Белые зерна — гематит, черное — нерудные минералы. Полированный шлиф, увел. 300.

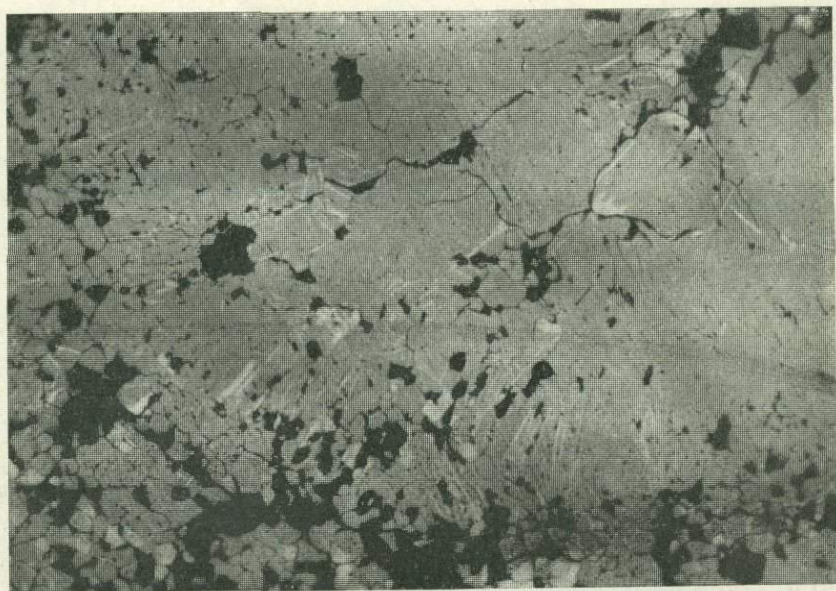


Рис. 4. Развитие пластинчатых зерен гематита (белое) по периферии «почки» магнетита.

Деталь строения рис. 3. Полированный шлиф, увел. 600.

Результаты расчета дебаграммы смеси минералов из брекчий

Данные авторов		Магнетит (ASTM, 1963, № 11-614)		Маггемит тетрагональный (ASTM, 1963, № 13-458)			Маггемит кубический (ASTM, 1963, № 4-0755)		
I	d/n	I	d/n	I	d/n	hkl	I	d/n	hkl
1	5.88			40	5.887	110			
3	4.83	40	4.85				2	4.81	111
1	3.73			60	3.721	210	3	3.72	210
1	3.39			60	3.398	213			
7	2.96	70	2.966	90	2.944	220	7	2.943	220
1	2.775			30	2.776	300	1	2.774	300
1	2.700			20	2.708	302			
1	2.635			30	2.634	310			
10	2.526	100	2.530	100	2.510	313	10	2.506	311
1	2.419	10	2.419	20	2.404	321	1	2.402	222
							1	2.226	321
7	2.096	70	2.096	90	2.082	400	6	2.079	400
							1	1.861	420
5	1.715	60	1.712				4	1.697	422
1	1.697			40	1.699	426			
8	1.615	8	1.614				6	1.600	511; 333
2	1.604			90	1.602	339			
9	1.483	85	1.483						
1	1.469			90	1.472	440	7	1.471	440
1	1.324			30	1.317	620	2	1.314	620
3	1.280	30	1.279				3	1.269	622
1	1.267	10	1.264	30	1.271	539			
2	1.212	20	1.211	20	1.207	44.12	2	1.201	444
2	1.122	30	1.121				2	1.112	642
4	1.093	60	1.092				4	1.082	553; 731
2	1.083			40	1.085	733			

Примечание. Условия съемки: РКУ-114.6, Со-излучение, эталон — чистый Si.

По параметрам a и c маггемит Обкоронды идентичен справочным данным (ASTM, 1963; Браун, 1965) для его упорядоченной тетрагональной разновидности ($a=8.33 \div 8.34 \text{ \AA}$, $c=25.01 \div 25.02 \text{ \AA}$). Из искусственных маггемитов к исследованному минералу наиболее близок маггемит, полученный Г. Хёггом (Hägg, 1935) при нагревании магнетита в струе кислорода при 300°C в течение часа ($a=8.322 \text{ к\AA}$).

Характерной особенностью химического состава смеси магнетит + маггемит из взрывных брекчий Обкоронды по сравнению с кристаллическим магнетитом из обломков лейкократовых гранитов являются повышенные содержания в ней ванадия ($0.035\% \text{ V}_2\text{O}_5$), кобальта ($0.015\% \text{ CoO}$), титана ($1.37\% \text{ TiO}_2$), кремнезема ($3.45\% \text{ SiO}_2$), фосфора ($0.21\% \text{ P}_2\text{O}_5$) и калия ($0.40\% \text{ K}_2\text{O}$) при заметно более низком количестве магния. Присутствие кремнезема, калия и фосфора, вероятно, обусловлено наличием механической примеси полевых шпатов, кварца и апатита. Марганец, характерный для магнетита обломков ($1.09\% \text{ MnO}$), в этой смеси не обнаружен. Спектральным анализом (аналитик А. А. Алабина) в смеси магнетит + маггемит установлены также (вес. %): Cu 0.01, Zn 0.02, Zr 0.005, Ga 0.001, Pb и Ni 0.0003, Mo 0.0001.

Большое разнообразие элементов-примесей и относительно повышенные их содержания свидетельствуют о формировании исследуемых образований в результате раскристаллизации сложных кремнисто-железистых гелей при заметном адсорбировании элементов отрицательно заряженными коллоидными частицами. Судя по геологической обстановке,

можно высказать предположение, что первоначально существовали истинные растворы (при этом даже относительно невысокой концентрации), которые, попадая в условия резкого понижения внешнего давления (в верхних горизонтах зоны эксплозивных брекчий), переходили в отдельных участках в коллоидное состояние.

Образование маггемита, очевидно, связано с процессами окисления (при участии вадозных вод, обогащенных CO_2 и O_2) в условиях высоких температур. Согласно анализу газовой-жидких включений в кварце брекчиевого тела, это температуры в интервале $260\text{--}330^\circ\text{C}$, что близко

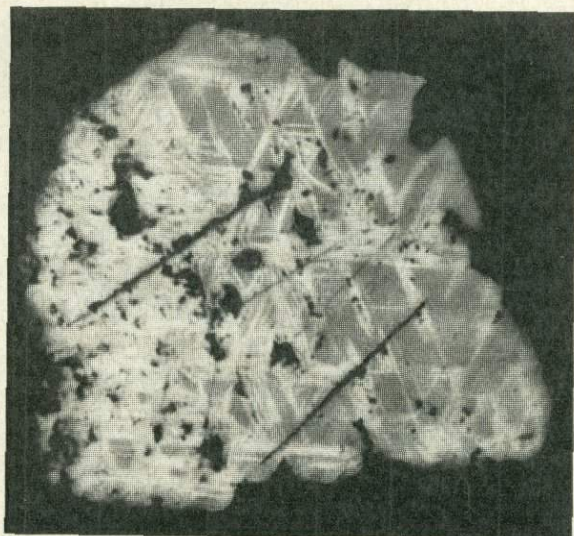


Рис. 5. «Мартит нагревания» из мелких обломков лейкократовых гранитов.

Полированный шлиф, увел. 150.

к температуре (300°) полного перехода магнетита в маггемит, установленной Г. Хёггом (Häg, 1935), а также к температурам устойчивости искусственного маггемита ($220\text{--}260^\circ$), полученным Л. Н. Овчинниковым (1960), и к оптимальной температуре (300°) окисления магнетита в маггемит, по данным Э. П. Сальдау (1956).

При дальнейшем окислении в экспериментах фиксировалось развитие гематита, замещающего как маггемит, так и магнетит. Степень развития гематита находится в прямой зависимости от температуры эксперимента и особенно от притока кислорода. Последний фактор и был, очевидно, ведущим при образовании гематита по магнетито-маггемитовым агрегатам из эксплозивных брекчий Обкорондского месторождения.

Температура преобразования маггемита в гематит в случае Обкорондского месторождения, вероятнее всего, была близка к отмечаемой рядом авторов (Chaudron, Michel, 1938; Forrer, 1938) температуре необратимого превращения $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ (275°). В отдельных участках брекчиевого тела вследствие существовавших высоких давлений, возможно, эта температура несколько понижалась (Kushiro, 1960). Этим, очевидно, наряду с неравномерностью окислительных условий в брекчиевой зоне, и объясняется различная степень развития гематита по магнетито-маггемитовым агрегатам в разных частях тела брекчий.

Окислительная обстановка, существовавшая в зоне взрывчатого брекчирования, подтверждается и проявлением «мартитизации нагревания» (Рамдор, 1962), затрагивающей (рис. 5) кристаллический магнетит в мелких обломках лейкократовых гранитов. Судя по низкому значению параметра a маггемита Обкоронды, значительно меньшему, чем постоянная решетки минерала, экспериментально полученного в воздухе при близких температурных условиях (Сальдау, 1956), можно предполагать, что в зоне взрывчатого брекчирования существовала более окислительная обстановка по сравнению с указанным экспериментом. В этом отношении к природным условиям, очевидно, ближе условия эксперимента Г. Хэгга (Hägg, 1935), получившего практически аналогичный по параметру ячейки маггемит при нагревании магнетита в струе кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

- Браун Г. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. М., «Мир», 1965.
- Овчинников Л. Н. Контактво-метасоматические месторождения Среднего и Северного Урала. — Тр. Горно-геол. ин-та. Уральск. филиала АН СССР, вып. 39. Свердловск, 1960.
- Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М., ИЛ, 1962.
- Сальдау Э. П. Опыты по окислению магнетита в маггемит. — В кн.: Кристаллография, вып. 5. М., Металлургиздат, 1956.
- American Society for Testing and Materials (ASTM). Index to the powder diffraction file. Baltimore, 1963.
- Chaudron G., Michel A. Caracteres thermomagnetiques du sesquioxycide de fer cubique. — C. R. Acad. Sci., Paris, 1938, v. 208, № 2.
- Forrer R. Sur la production de divers produits magnetiques a partir de FeOOH. — C. R. Acad. Sci., Paris, 1938, v. 207, № 16.
- Hägg G. Die Kristallstruktur des magnetischen Ferrioxycids, γ -Fe₂O₃. — Zeit. physik. Chemie, Bd. 29, 1935.
- Kushiro I. J. $\gamma \rightarrow \alpha$ transition in Fe₂O₃ with pressure. — Geomagn. and Geotect. Kyoto, 1960, v. 11, № 4.

Г. Н. ИШЕНИЧНЫЙ, Т. Н. ШАДЛУН,
Л. Н. ВЯЛЬСОВ, Н. В. ТРОНЕВА

О СОСТАВЕ И СВОЙСТВАХ ТЕЛЛУРОВИСМУТИТА ИЗ НЕКОТОРЫХ КОЛЧЕДАНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Теллуровисмутит относится к числу редких минералов, однако среди теллуридов он является, пожалуй, наиболее распространенным. В СССР он впервые установлен Ф. В. Чухровым (1947) в золоторудном месторождении Манка на Южном Алтае. Значительное число находок теллуровисмутита известно в различных месторождениях Армении (Магакьян, 1957; Амирян, 1960, 1966; Меликсетян и др., 1960; Карапетян, 1961; Паровикян, 1962; Зарьян, 1962, 1963; Амирян, Карапетян, 1964). Минерал обнаружен также в Алтын-Топканском районе Средней Азии (Королева, 1964) и в золоторудном месторождении Коммунар в Хакасии (Коробейников, Сергеев, 1966). В зарубежных месторождениях теллуровисмутит известен в рудах Болидена (Швеция), где он представлен сурьмянистой разновидностью (Ödman, 1941), что подтверждается также и нашими исследованиями. Значительное число пунктов нахождения теллуровисмутита указывается П. Рамдором (1962), минерал известен

в ряде месторождений Канады (Thompson, 1949), в Болгарии (Радонова, Бояджева, 1963; Терзиев, 1966), обнаружен в медных рудах Индии (Саркар, 1963). Диагностические свойства теллуrowисмутита впервые наиболее полно сведены в работе К. Фронделя (Frondel, 1940).

В рудах месторождений колчеданной формации теллуrowисмутит установлен на Южном Урале (Шадлун, 1964), на Алтае (Покровская и др., 1966), в крупных скоплениях присутствует в рудах Болидена (Швеция). Близкий по составу и свойствам к теллуrowисмутиту свинецсодержащий теллурид висмута (Качаловская и др., 1971) описан в рудах колчеданного месторождения Уруп.

В настоящей статье приведено детальное описание обнаруженного авторами теллуrowисмутита из Узельгинского медноколчеданного месторождения на Южном Урале, новые данные о теллуrowисмутите из месторождений Учалы (Южный Урал) и Болиден (Швеция), а также сопоставление полученных результатов с литературными сведениями о теллуrowисмутитах из других месторождений мира.

Теллуrowисмутит на Узельгинском месторождении обнаружен в кварцево-халькопиритовом прожилке поздней генерации, пересекающем минерализованные (содержащие рассеянную вкрапленность пирита) гидротермально измененные миндалекаменные породы основного состава, слагающие нижние горизонты месторождения. Прожилок находится в лежащем боку рудного тела на расстоянии около 80 м от контакта.

Мощность кварцевой жилки 10—15 мм, в колонке керна она прослежена на 25 см. В молочно-белом кварце содержится гнездовая вкрапленность крупнозернистого халькопирита (размеры гнезд до 12 мм). Теллуrowисмутит встречен в каждом из восьми полированных шлифов, изготовленных из кварцево-халькопиритовой жилки.

Обращают внимание довольно крупные размеры зерен теллуrowисмутита, достигающие 360×150 и 400×180 мкм. Форма выделений минерала чаще неправильная, иногда изометричная, встречаются зерна относительно идиоморфные с таблитчатыми или пластинчатыми очертаниями (рис. 1, а). Теллуrowисмутит является наиболее поздним минералом, выполняет трещинки дробления в кварце (рис. 1, б).

В основу определения описываемых теллуrowисмутитов положен химический состав как наиболее надежный метод диагностики сульфотеллуридов и теллуридов висмута (Годовиков и др., 1971), имеющих большое структурное сходство. Так, И. С. Вольнский и М. С. Безсмертная (1965) указывают, что в ряду бессернистых соединений висмута (теллуrowисмутит, верлит и хедлейит) определение минералов рентгеноструктурным методом невозможно. Химический состав теллуrowисмутита из трех месторождений определен на микрозонде MS-46 «Камера» в ИГЕМ АН СССР.

В табл. 1 помещены результаты анализов изученных теллуrowисмутитов и для сравнения литературные данные о составе этого минерала. Следует отметить, что все известные составы теллуrowисмутита (кроме ан. 8) определены химическими анализами. Состав теллуrowисмутита из Риддер-Сокольного месторождения (ан. 8), определенный на рентгеновском микроанализаторе (Покровская и др., 1966), близок к теоретическому.

В теллуrowисмутитах из месторождений Узельга, Учалы и Болиден впервые микрозондовым анализом установлены в заметных количествах сурьма, свинец и селен, что подтверждает изоморфный характер их вхождения в теллуrowисмутит (при самых больших увеличениях в этих выделениях не обнаружено включений других минералов).

В ряде химических анализов теллуrowисмутита в незначительных количествах обнаружена также сера (табл. 1, ан. 4, 5, 7, 9, 13 и 15), что

позволяет предположить наличие изоморфизма между теллуридом и серой. Возможность ограниченного изоморфизма в сульфотеллуридах висмута экспериментально доказана Т. Л. Рихтером (1967). Поскольку ни в одном из образцов теллуровисмутита из изученных на микрозонде (табл. 1, ан. 1—3 и 8) сера не обнаружена, все же не исключается возможность

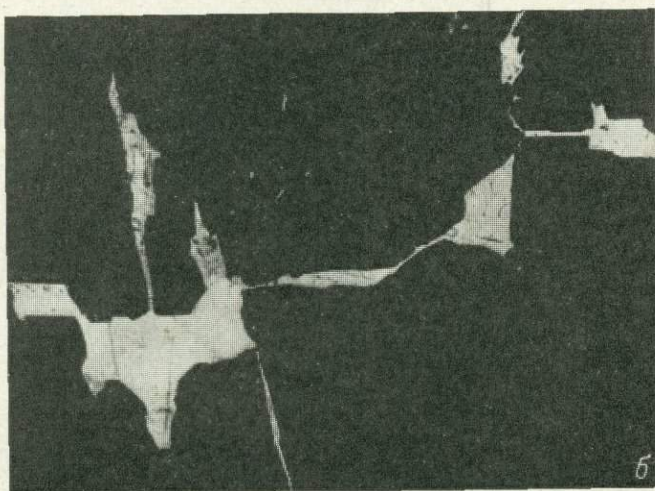
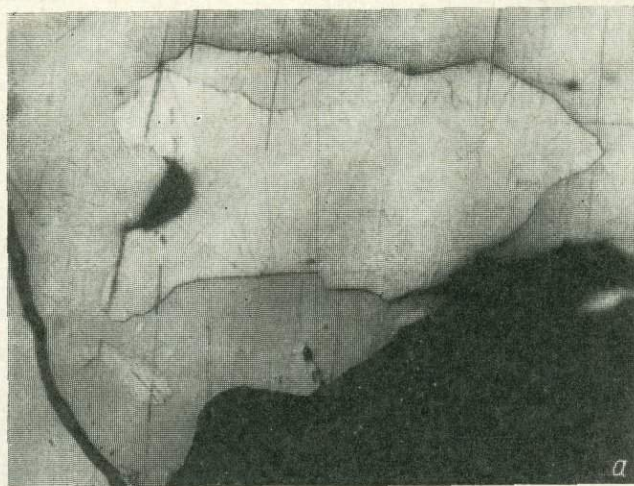
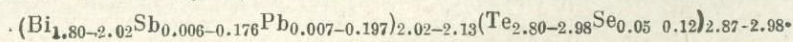


Рис. 1. Морфологические особенности теллуровисмутита и его взаимоотношения с окружающими минералами. Узельгинское месторождение. Полированные шлифы.

a — зерно теллуровисмутита (белое) неправильной формы среди халькопирита (светлое), черное — кварц. Увел. 200. *б* — теллуровисмутит (белое) выполняет трещины дробления в кварце (черное). Увел. 340.

загрязнения анализированных химически мономинеральных фракций теллуровисмутита сульфидами или сульфотеллуридами.

Согласно вычисленным кристаллохимическим формулам по приведенным в табл. 1 микрозондовым анализам наблюдаются колебания коэффициентов, вследствие чего общая формула минерала может быть представлена в следующем виде:



Химический состав теллуровисмутита (вес.%)

Элементы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Bi	53.7	48.6	47.6	52.48	51.27	46.90	48.7	52.4	52.90	53.15	49.7	47.7	52.14	53.07	51.99
Sb	0.1	0.1	2.7	He обн. 0.06		2.7	0.12								
As															
Pb	0.2	4.8	2.5	He обн.	0.58					0.73					
Te	45.5	43.3	45.0	46.1	46.40	47.50	40.8	47.3	45.33	46.12	45.1	47.9	46.62	48.19	47.89
Se	1.2	0.5	1.2	0.94			0.008						0.20	Сл.	
S				0.18	0.54	0.45	0.56				He обн.	He обн.	0.14		0.12
H. o.				He обн.	0.88	1.55	5.8		0.71	0.52			0.15		
Сумма	100.7	97.3	98.9	99.85	99.67	99.1	95.99	99.70	99.4	100.0	94.8	95.6	99.47	101.26	100.0

Кристаллохимические формулы

- $(\text{Bi}_{2.038}\text{Sb}_{0.006}\text{Pb}_{0.007})_{2.05}(\text{Te}_{2.829}\text{Se}_{0.120})_{2.95}$
- $(\text{Bi}_{1.930}\text{Sb}_{0.007}\text{Pb}_{0.197})_{2.13}(\text{Te}_{2.816}\text{Se}_{0.053})_{2.87}$
- $(\text{Bi}_{1.808}\text{Sb}_{0.176}\text{Pb}_{0.096})_{2.08}(\text{Te}_{2.800}\text{Se}_{0.120})_{2.92}$
- $(\text{Bi}_{1.99}\text{As}_{0.01})_{2.00}(\text{Te}_{2.86}\text{Se}_{0.09}\text{S}_{0.04})_{2.99}$
- $(\text{Bi}_{1.95}\text{Pb}_{0.02})_{1.97}(\text{Te}_{2.89}\text{S}_{0.13})_{3.02}$
- $(\text{Bi}_{1.77}\text{Sb}_{0.18})_{1.95}(\text{Te}_{2.94}\text{S}_{0.11})_{3.05}$
- $(\text{Bi}_{2.04}\text{Sb}_{0.008})_{2.05}(\text{Te}_{2.798}\text{Se}_{0.001}\text{S}_{0.153})_{2.95}$
- $\text{Bi}_{2.02}\text{Te}_{2.98}$
- $(\text{Bi}_{1.978}\text{Fe}_{0.073})_{2.05}(\text{Te}_{2.776}\text{S}_{0.173})_{2.95}$
- $\text{Bi}_{2.053}\text{Pb}_{0.028})_{2.08}\text{Te}_{2.92}$
- $\text{Bi}_{2.01}\text{Te}_{2.99}$
- $\text{Bi}_{1.89}\text{Te}_{3.11}$
- $\text{Bi}_{2.01}(\text{Te}_{2.938}\text{Se}_{0.020}\text{S}_{0.035})_{2.99}$
- $\text{Bi}_{2.01}\text{Te}_{2.99}$
- $\text{Bi}_{1.98}(\text{Te}_{2.99}\text{S}_{0.03})_{3.02}$

Примечание. Теллуровисмутит из месторождений: 1 — Узельга; 2 — Учальи; 3 — Болиден, Швеция (1—3 данные авторов); 4 — Болиден (Odman, 1941); 5 — Калерское, Армения (Меликсетян и др., 1960); 6 — Зодское, Армения (Магакьян, 1957); 7 — Алтын-Топкан (Королева, 1964); 8 — Риддер-Сокольное, Алтай (Покровская и др., 1969); 9 — Джитл-Милдред, Нью-Мексико (Магакьян, 1957); 10 — Сьерро-Бланка, Колорадо (Магакьян, 1957); 11—15 — по справочнику Минералы (1960). В обр. 9 обнаружено 0.52% Fe, обр. 1—3 и 8 изучены на микрозонде. Остальные по данным химических анализов.

Исходя из приведенных данных о химическом составе по микронзондовым анализам, нам кажется целесообразным поставить вопрос о существовании наряду с сурьмянистой также и свинцовистой разновидности теллуровисмутита, к которой относится теллуровисмутит Учалов с содержанием свинца 4.8%. Селенсодержащей разновидностью можно считать теллуровисмутит Узельгинского месторождения (1.2% селена). Наиболее сложный состав у теллуровисмутита из Болидена — он представляет собой свинцовисто-сурьмянистую разновидность с примесью селена. Как показывает пересчет на формулу Bi_2Te_3 , в большинстве анализов устанавливается незначительный дефицит в анионной части (см. табл. 1). Весьма характерно полное отсутствие серы по данным микронзондовых анализов.

Уместно упомянуть здесь о том, что в колчеданном месторождении Уруп также был обнаружен (Качаловская и др., 1971) свинецсодержащий теллурид висмута. Авторы сочли возможным провести пересчет всех анализов на формулу $(\text{Bi}, \text{Pb})\text{Te}$, однако один из трех микронзондовых анали-

зов мог бы быть пересчитан на формулу $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Te}_3$ или, точнее, $(\text{Bi}_{2.6}\text{Pb}_{0.2})_{2.2}\text{Te}_{2.8}$.

Учитывая, что оптические свойства и твердость этого минерала, как указывают авторы, близки к таковым теллуровисмутита, вполне вероятно, что и в Урупском месторождении присутствует свинцовая разновидность теллуровисмутита. Следует лишь заметить, что приведенные авторами цифровые данные измерения отражения совершенно не соответствуют кривой дисперсии отражения теллуровисмутита. Неясно, ошиблись ли авторы говоря, что по оптическим свойствам минерал близок к теллуровисмутиту или имеет место ошибка в измерении R . Возможно, авторами исследован не один, а два свинецсодержащих теллурида, отличающихся как по оптическим свойствам, так и по соотношениям свинца, висмута и теллура: в одном $(\text{Bi}+\text{Pb}) : \text{Te} = 2 : 2.5$, в другом близко к $1 : 1$. Учитывая, что колчеданные руды Учалинского и Урупского месторождений имеют много общего в минеральном составе и соотношениях главных рудообразующих сульфидов, вполне логично предположить присутствие в них близких по составу теллуридов. К сожалению, отсутствие рентгенометрических исследований описанного свинецсодержащего теллурида не позволяет вынести окончательное решение об идентичности данного минерального вида или разновидности описанному нами.

Рентгенограммы порошка теллуровисмутита из Узельги и Болидена (пробы для анализа извлечены с поверхности полированного шлифа по методике А. Д. Генкина и Н. В. Королева (1961)), а также из руд Учалинского месторождения (Шадлун, 1961) аналогичны друг другу (табл. 2) и хорошо согласуются с эталонными данными для этого минерала (Berry, Thompson, 1962).

Оптические свойства теллуровисмутитов из месторождений Узельга, Учалы и Болиден исследованы в лаборатории минераграфии ИГЕМ АН СССР. В отраженном свете теллуровисмутит белый с едва уловимым желтовато-розоватым оттенком. Эффекты анизотропии отчетливые, в иммерсии значительно усиливаются. Цветной эффект анизотропии при неполностью скрещенных николях от голубовато-синих до коричневатых тонов.

В табл. 3 и на рис. 2 приведены результаты измерения величины отражения R и кривые дисперсии отражения теллуровисмутита, полу-

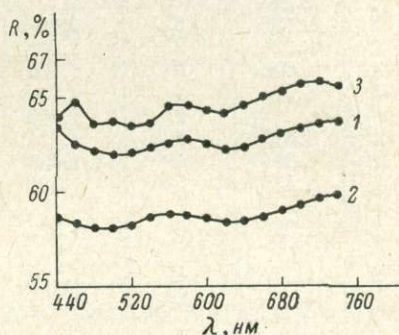


Рис. 2. Кривые дисперсии отражения R теллуровисмутита.

1 — Узельга; 2 — Учалы; 3 — Болиден (Швеция).

Результаты расчета рентгенограмм теллуровисмутита

Узельга		Учалы (Шадлун, 1961)		Болиден (Швеция)		(Berry, Thompson, 1962)	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
		1	5.20				
		1	4.20	2	4.943	1	4.98
		1	3.88				
3	3.536	1	3.55	5	3.536		
10	3.221	10	3.25	10	3.195	10	3.23
1	2.636	1	2.71				
		1	2.54	1	2.597		
9	2.372	7	2.36	9	2.363	8	2.37
1	2.218			3	2.218	5	2.21
5	2.182	8	2.20	3	2.186	4	2.20
2	2.004	3	2.00	5	2.011	3	2.01
1	1.808	5	1.809	4	1.810	3	1.824
5	1.755	2	1.749	—	—	1	1.701
		1	1.673				
1	1.612	2	1.624	—	—	3	1.613
2	1.604	4	1.603	3	1.606	2	1.610
4	1.485	5	1.481	7	1.484	3	1.484
				1	1.410		
2	1.392	6	1.392	3	1.394	2	1.398
				1	1.340		
2	1.287	4	1.294	3	1.293	2	1.301
		2	1.264	1	1.272	1/2	1.275
				1	1.247		
		1	1.176	2	1.178	1/2	1.180
		1	1.149				
		1	1.097	1	1.088	1	1.106
2	1.069	1	1.068				
				3	1.053	2	1.044
		4	1.038	2	1.036		
		1	1.017				
		1	1.003	—	—	1	1.001
		3	0.994				

Примечание. Fe-антикатод, $d = 0.2$ мм, аналитик Г. В. Басова (ИГЕМ АН СССР).

ченные на установке ПИОР с автоматической регистрацией. Характерна полная аналогия формы всех трех кривых дисперсии отражения. Различия в абсолютных значениях R обусловлены различиями в качестве полированной поверхности. Наиболее низкие значения отражения получены для образца из Учалов, где худшая полировка обусловлена тем, что зерна теллуровисмутита располагаются среди пирита и имеют относительно небольшие размеры.

Следует заметить, что имеющиеся в литературе сведения по оптической характеристике теллуровисмутита из месторождений других генетических типов незначительны и противоречивы. У П. Рамдора (1962) и И. С. Волинского (1949) теллуровисмутит лишь упоминается при описании тетрадимита. П. Рамдор отмечает, что теллуровисмутит в полированных шлифах трудно отличим от тетрадимита и имеет более высокое по сравнению с ним отражение. По нашим данным, среднее отражение теллуровисмутита из месторождений Узельга и Болиден в желтой области спектра $\lambda = 580$ равно 62.8—64.6%. Характерна очень незначительная дисперсия отражения, не превышающая для всех трех образцов в видимой области спектра 1.7—2.3% (табл. 3).

Отражение R (%) теллуровисмутита

Месторождение	λ , нм							
	440	460	480	500	520	540	560	580
Узельга	63.4	62.6	62.2	62.0	62.1	62.4	62.6	62.8
Учалы	58.6	58.4	58.1	58.2	58.4	58.6	58.8	58.8
Болиден	64.0	64.8	63.7	63.8	63.5	63.7	64.6	64.6

Таблица 3 (продолжение)

Месторождение	λ , нм							
	600	620	640	660	680	700	720	740
Узельга	62.5	62.3	62.4	62.8	63.1	63.4	63.6	63.7
Учалы	58.6	58.4	58.5	58.7	59.0	59.2	59.7	60.0
Болиден	64.4	64.2	64.6	65.0	65.4	65.7	65.8	65.6

Приведенные в более ранних работах (Карапетян, 1961; Зарьян, 1962; Пароникян, 1962) кривые дисперсии отражения для теллуровисмутита сильно различаются между собой и не похожи на полученные нами. Отражение по всей области спектра, по данным этих исследователей, колеблется от 48.9 до 58.2%, составляя в среднем около 55% для желтого света, что является явно ошибочным. Наблюдения под микроскопом с различными светофильтрами показывают, что отражение теллуровисмутита намного выше, чем у пирита, значение R которого для желтого света, по данным разных исследователей, близко к 55%.

Характерной константой для теллуровисмутита является низкая твердость. Твердость теллуровисмутита из месторождений Узельга, Учалы и Болиден определена по 36 замерам в 8 полированных шлифах (ПМТ-3, нагрузка 10 гс, юстировка прибора по NaCl).

Пределы колебаний твердости, средние ее значения по двум взаимно перпендикулярным направлениям в минерале, колебания и средние значения коэффициента анизотропии твердости для минерала из трех изученных месторождений очень близки (табл. 4). Большие пределы колебания объясняются измерениями в случайных срезах зерен минерала, обладающего отчетливой анизотропией твердости I рода. При значительном количестве замеров, сделанных в нескольких полированных шлифах,

Таблица 4

Твердость (кгс/мм²) теллуровисмутита

Месторождение	Количество замеров	От	До	Среднее		Коэффициент анизотропии		
				минимальная	максимальная	от	до	среднее
Узельга	18	29	81	43	58	1.01	1.99	1.37
Учалы	8	41	90	47	58	1.03	2.09	1.24
Болиден	8	35	65	43	56	1.06	1.88	1.28
Среднее				43.8	57.7	1.03	2.09	1.32

отмечаются почти все переходы от изотропных сечений до сечений с максимальными значениями K_H (рис. 3).

Рис. 4, I — гистограмма твердости теллуrowисмутита Узельгинского месторождения в двух взаимно перпендикулярных направлениях — иллюстрирует большой разброс значений твердости, а также наличие

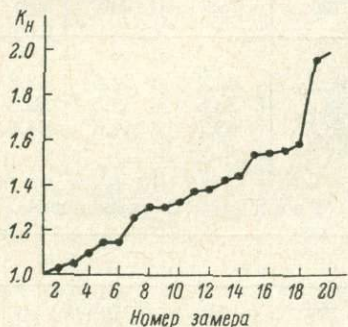


Рис. 3. График изменения коэффициента анизотропии твердости теллуrowисмутита Узельгинского месторождения.

двух максимумов, характеризующих максимальные и минимальные значения этой константы (в пределах 50—60 кгс/мм² свыше 44% всех размеров). Еще более наглядной оказывается гистограмма твердости теллуrowисмутита, на которую нанесены данные по трем месторождениям (рис. 4, II).

Полученные данные по пределам колебания твердости теллуrowисмутита довольно хорошо согласуются с результатами Р. Н. Зарьяна (1962) и В. О. Пароникяна (1962). От данных С. И. Лебедевой (1963) отличаются лишь средние значения, вычисленные для большого числа замеров.

В заключение следует подчеркнуть общую особенность для изученных проявлений теллуrowисмутита в колчеданных рудах — его тесную ассоциацию с более поздним халькопиритом и сопутствующим ему кварцем. В этом парагенезисе теллуrowисмутит кристаллизуется, по-видимому, последним. В ряде случаев в нем проявляются следы поздних

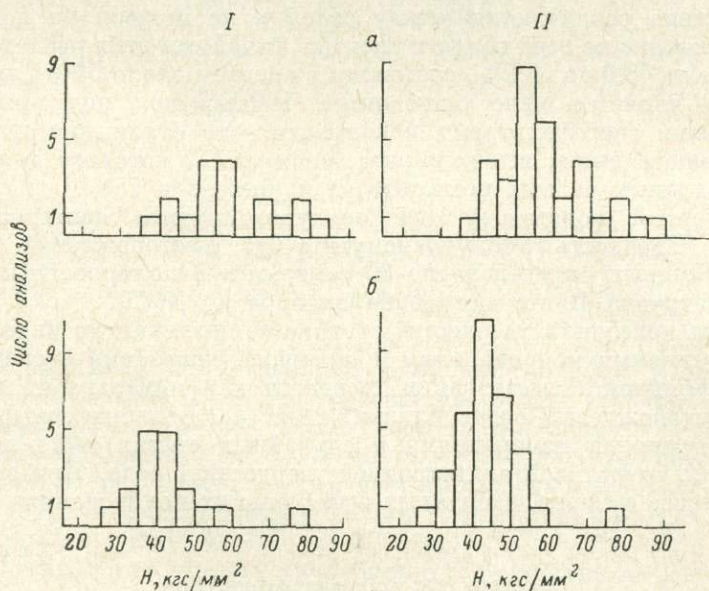


Рис. 4. Гистограммы твердости теллуrowисмутитов.

I — Узельгинское месторождение; II — суммарные данные по месторождениям Узельга, Учаль и Болиден. а — максимальные значения твердости; б — минимальные значения твердости.

динамических воздействий. Так, в Учалах были отмечены тонкие трещинки, залеченные переотложженным халькопиритом, в Узельге трещинки, отчетливо проявленные в окружающем халькопирите и кварце, как бы затухают в теллуrowисмутите, что, очевидно, связано с его пластичностью.

Интересно появление в теллурувисмутите свинца. Характерно при этом, что в тех случаях, когда в более ранних ассоциациях развит в заметных количествах галенит, в теллурувисмутите свинца очень мало (Узельга, 0.2%); когда же галенит присутствует в рудах в ничтожном количестве, в теллурувисмутите свинца больше (Учалы, 4.8%). Накопление более полных и точных данных о составе минерала в других месторождениях, вероятно, позволит выявить и другие закономерности.

ЛИТЕРАТУРА

- Амирян Ш. О. К минералогии золоторудных месторождений. — ДАН АН Арм. ССР, 1960, № 1.
- Амирян Ш. О. К минералогии и золоторудной минерализации Гамзачималеского месторождения. — Зап. Арм. отд. Всесоюз. минер. общ., 1966, вып. 3.
- Амирян Ш. О., Карапетян А. И. Минералого-геологическая характеристика руд Меградорского золоторудного месторождения. — Изв. АН Арм. ССР, 1964, т. XVII, № 2.
- Бови С., Тейлор К. Определитель рудных минералов. — В кн. Тр. Второй Междунар. конф. по мирн. использованию атомн. энергии, т. 8, М., 1959.
- Волынский И. С. Определение рудных минералов под микроскопом, т. III, М., Госгеолиздат, 1949.
- Волынский И. С., Безсмертная М. С. Об эталонах рудных минералов и некоторых новых методах исследования микровключений. — В кн.: Эксперим.-методич. исследования рудн. минералов. М., «Наука», 1965.
- Вяльсов О. Н. Определение осности и оптического знака рудных минералов по измерениям отражательной способности. — Геол. рудн. месторождений, 1969, т. 11, № 1.
- Генкин А. Д., Королев Н. В. К методике определения небольших зерен минералов в рудах. — Геол. рудн. месторождений, 1961, т. 3, № 5.
- Годовиков А. А., Кочеткова К. В., Лаврентьев Ю. Г. О систематике сульфотеллуридов и теллуридов висмута. — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1971, ч. 100, вып. 4.
- Зарьян Р. Н. Теллуриды и теллурит свинца в рудах Кафанского месторождения. — Изв. АН Арм. ССР, 1962, т. XV, № 2.
- Зарьян Р. Н. К минералогии руд Аткизского участка Каджаранского месторождения. — Зап. Арм. отд. Всесоюз. минер. общ., 1963, вып. 2.
- Карапетян А. И. Теллуриды в рудах Анкованского месторождения. — Изв. АН Арм. ССР, 1961, т. XIV, № 6.
- Качаловская В. М., Кукоев В. А., Козлова Е. В. Теллуриды в рудах месторождения Уруп. — Геол. рудн. месторождений, 1971, т. 13, № 6.
- Коробейников А. Ф., Сергеев В. Н. Типы минеральных ассоциаций руд Коммунара (Хакасия). — Тр. Томск. гос. ун-та, т. 186, сер. геол., 1966.
- Королева Н. Н. Теллурувисмутит из кварцевой жилы Алтын-Топканского района. — Узб. геол. журн., 1964, № 6.
- Лебедева С. И. Определение микротвердости минералов. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Магакьян И. Г. Сурьмянистый теллурувисмутит Зодского золоторудного месторождения (Басарчегарский район Арм. ССР). — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1957, ч. 86, вып. 3.
- Меликсетян Б. М., Фарамазян А. С., Хуршудян Э. Х. Теллурувисмутит и некоторые другие теллуриды из Калерского месторождения молибдена. — ДАН Арм. ССР, 1960, № 4.
- Минералы, т. I, М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Пароникян В. О. Минералы висмута из полиметаллических руд Айондзорского рудного района. — Изв. АН Арм. ССР, 1962, т. XV, № 3.
- Покровская И. В., Чекалова К. А., Марзуванов В. Л., Иванова М. Т. Теллуриды в рудах Тишинского и Риддер-Сокольного месторождения на Алтае. — Изв. АН Казахск. ССР, сер. геол., 1966, № 1.
- Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М., ИЛ, 1962.
- Рихтер Т. А. К вопросу о сульфотеллуридах висмута и их искусственных аналогах. — В кн.: Эксперим. исследования в области минералогии и геохимии редк. элементов. М., «Наука», 1967.
- Саркар С. Ч. Новые данные по исследованию рудных минералов южной части Сингбумского медного пояса (Индия). — Вестн. Моск. ун-та, геол. сер., 1963, IV, № 5.
- Синдеева Н. Д., Безсмертная М. С., Логинова Л. А. Теллуриды. — В кн.: Геохимия, минералогия и генетич. типы месторождений редк. элементов, М., «Наука», 1964.

Терзиев Г. И. О гиогенной зональности руд полиметаллического месторождения Челопеч. — Геол. рудн. месторождений, 1966, т. 8, № 3.

Чухров Ф. В. Находка теллурида висмута в месторождении Маяк (Ю. Алтай). — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1947, ч. 76, вып. 2.

Шадлуи Т. Н. Теллуровисмутит из колчеданной руды Учалинского месторождения (Ю. Урал). — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1961, ч. 90, вып. 3.

Berry L. G., Thompson R. M. X-Ray powder data for ore minerals the Peacock atlas. N. Y., 1962.

Fron del C. Redefinition of tellurobismutite and vandiestite. — Amer. J. Sci., 1940, № 12.

Ödman O. H. Geologie and ores of the Boliden deposit. Sweden (Ref.) — Neues Jahrb. Mineral., Geol. und Paleontol., 1941, Bd. 1, H. 4.

Радонова М. Г., Бояджева Р. Върху геохимията на селена и телура от меднопиритовите, находита в Панагорския руден район. — Изв. на Геол. ин-т «Страшимир Димитров», 1963, кн. XII.

Thompson R. M. The telluride minerals and their occurrence in Canada. — Amer. Miner., 1949, v. 34.

Н. П. ЮШКИН, И. А. БРЫЗГАЛОВ, К. П. ЯНУЛОВ

МИНЕРАЛОГИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУЛЬВАНИТА

За годы, прошедшие после открытия Г. А. Гойдером (Goyder, 1900) сульванита (Cu_3VS_4) в рудных образцах из месторождения Бёрэ-Бёрэ в Южной Австралии, минералогическая литература об этом минерале пополнилась не более чем тремя десятками небольших статей. Самыми существенными результатами последующих исследований являются рентгено-структурное изучение с попытками расшифровки структуры сульванита (de Jong, 1928; Orsel, 1928; Pauling, Hultgren, 1933; Михеев, 1941; Белов, Бутузов, 1946; Белов, 1952; Pauling, 1965), открытие и исследование арсеносульванита (Бетехтин, 1940, 1941; Михеев, 1941; Петровская, 1941), расширение географии находок сульванита. Местонахождения его теперь известны в Якутии, Казахстане, на Северном Кавказе, в Архангельской области, в Болгарии, Греции, ФРГ, Монголии, в Республике Заир, Южной Австралии и США (Антипов, 1908; Shultze, Steinmetz, 1911; Jamotte, 1938; Бетехтин, 1940; Фасталович, Петровская, 1940; Анкинович, 1958; Смирнов, 1959; Ramdor, 1960; Юшко, 1961; Смирнов, Премыслер, 1967). Однако физические свойства сульванита до сих пор изучены очень поверхностно, нет определенных данных о пределах вариации химического состава, типе кристаллической структуры и классификационной принадлежности. Данные об этом минерале, приведенные в различных справочниках, очень противоречивы. Эти обстоятельства и побудили нас к составлению настоящего минералогического очерка о сульваните, обобщающего все опубликованные данные и содержащего результаты изучения некоторых физических свойств сульванита из новых находок на Пай-Хое (Ненецкий национальный округ). Здесь, кроме известных ранее пунктов (Иванова, 1958; Смирнов, Премыслер, 1967), сульванит обнаружен нами более чем в 20 новых точках на реках Кара, Силова, Хановейшор, Сопча, Песчаная, Янгарей, Хэйяга и др., как на северо-восточном, так и на юго-западном крыльях Пайхойского антиклинория, в области развития каменноугольных отложений.

Сульванит встречается преимущественно в медно-цинковых рудопроляниях, залегающих исключительно в осадочных породах карбонатного состава и в кремнистых, глинисто-антраксолитовых сланцах,

залегающих среди карбонатных пород. В карбонатных породах он локализуется в телах замещения, в сланцах — в жилах выполнения. Минеральные ассоциации сульванита довольно устойчивы (табл. 1). Наиболее обычная ассоциация: сульванит (арсеносульванит) + кварц + кальцит + барит + сфалерит + халькопирит + блеклые руды + галенит + пирит. Особенно тесная связь сульванита отмечается со сфалеритом и халькопиритом, причем со сфалеритом наблюдаются границы совместного роста (в общем же сульванит кристаллизовался несколько раньше сфалерита). Исходя из изложенного выше, можно предполагать, что сульванит образуется в гидротермальных условиях при относительно низких температурах. Геохимическая ассоциация — Cu, V, Zn, Pb, Fe и As, в меньшей мере — Sb, Au и Ge.

Таблица 1

Минеральные ассоциации сульванита

Название, формула минерала	Лебедин- ское месторож- дение (Якутия)	Казахстан		Северный Кавказ	Пайхой- ские рудорож- дения	Челопеч (Болга- рия)
		рудоро- ждения в карбо- натных породах	рудоро- ждения в гли- нисто- антраксо- литовых сланцах			
Сульванит Cu_3VS_4		+	+	+	+	+
Арсеносульванит $Cu_3(As, V)S_4$	+					
Золото Au			+			+
Халькозин Cu_2S						+
Борнит Cu_5FeS_4	+			+		+
Сфалерит ZnS	+		+	+	+	+
Халькопирит $CuFeS_2$	+	+	+		+	+
Теннантит Cu_3AsS_{3-4}			+	+		+
Тетраэдрит Cu_3SbS_{3-4}	+					
Реньерит $Cu_3(Fe, Ge)S_4$						+
Энаргит Cu_3AsS_4				+	+	+
Пирротин $Fe_{1-x}S$	+		+			
Галенит PbS	+	+	+		+	
Пирит FeS_2	+	+	+	+	+	+
Арсенопирит $FeAsS$		+				
Флюорит CaF_2					+	
Магнетит $FeFe_2O_4$		+				
Гематит Fe_2O_3		+				
Кварц SiO_2	+	+	+	+	+	+
Кальцит $CaCO_3$	+	+	+	+	+	+
Доломит $(Ca, Mg)CO_3$					+	
Анкерит $CaFe(CO_3)_2$	+					
Целестин $SrSO_4$					+	
Барит $BaSO_4$		+			+	+
Шеелит $CaWO_4$	+					
Апатит $Ca_5(PO_4)_3F$			+			
Роскозлит $KV_2(OH)_2 \cdot [AlSi_3O_{10}]$			+			
Ортит $(Ce, Ca)_2(Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al, Mg)_3[SiO_4][Si_2O_7] \cdot O(OH)$			+			

Как показывают геохимические исследования на ряде месторождений с сульванитом, основным источником ванадия могут быть вмещающие осадочные породы, особенно сланцы, содержащие различные формы органики. Первично-осадочный ванадий, зафиксированный в них в виде гетерополисоединений и металлоорганических соединений и связанный с его главными носителями (гидроокислами железа, твердыми битумами, углистым веществом, коллоидными фосфатами, глинистыми минералами

и др.), при воздействии даже слабонагретых метаморфических или гидротермальных вод легко переходит в раствор и мигрирует. Процесс миграции ванадия сопровождается направленным переходом его из низших степеней окисления в высшие, в пятивалентную форму, в которой ион ванадия выступает уже не как катион, а как анион (Холодов, 1968). Число возможных химических форм фиксации ванадия при этом резко возрастает. В восстановительных условиях формирующихся сульфидных месторождений соединения ванадия восстанавливаются и кристаллизуются в виде сульванита (Cu_3VS_4) или патронита (VS_4). Этот процесс сопровождается интенсивным окварцеванием вмещающих пород, перекристаллизацией в них карбонатов, иногда флюоритизацией. Поскольку метал-

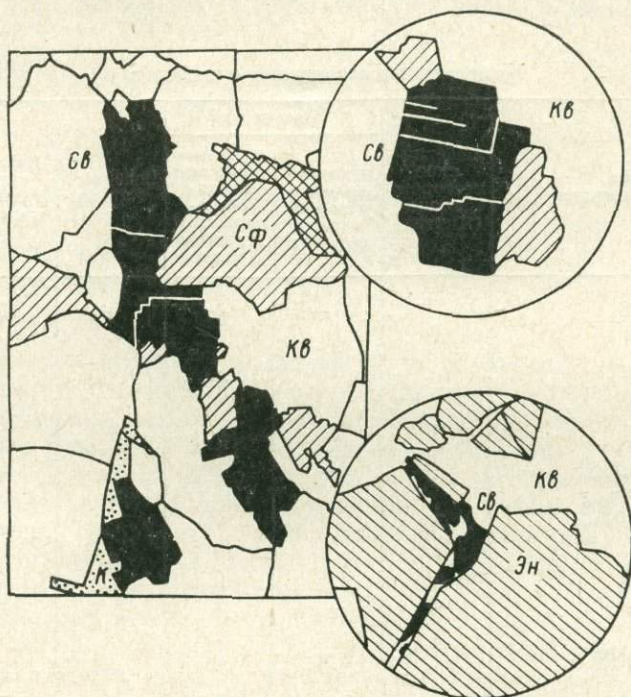


Рис. 1. Выделения сульванита в жильном кварце. Пай-Хой.
Увел. 20.

Су — сульванит; Сф — сфалерит; Эн — энаргит; Кв — кварц;
К — кальцит.

логическая специфика ванадиеносных провинций, включающих крупные сингенетические месторождения, отражается в особенностях состава эпигенетических концентраций ванадия (Холодов, 1968), наличие минерализации с сульванитом может рассматриваться как признак потенциальной ванадиеносности региона. Этот вывод подтверждается данными по ряду провинций (Анкинович, 1960).

Все исследователи отмечают, что сульванит в зоне гипергенеза подвергается интенсивному окислению. Его кристаллы покрываются ярко-зелеными тонкозернистыми корочками вторичных минералов, создающими ложное представление о зеленой окраске минерала. В теле кристаллов окисление контролируется плоскостями спайности. Химическим и спектральным анализами во вторичных продуктах обнаруживаются высокие содержания меди, ванадия, иногда мышьяка. Минеральный состав этих образований не изучен. В литературе отмечается, что вторичные продукты являются ванадатами и арсенатами меди. Более или менее

надежно диагностированы малахит, азурит, фольбортит и деклуазит. На полученной нами рентгенограмме вторичных продуктов сульванита из Фрейберга фиксируются только линии сульванита и малахита.

Формы выделений и морфология кристаллов. Сульванит обычно встречается в виде сплошных выделений неправильной формы в кварцевых и кварцево-карбонатных жилах (рис. 1), реже в виде мелкокристаллической вкрапленности. Границы зерен по отношению к жильному кварцу как ксеноморфны, так и идиоморфны, по отношению к кальциту идиоморфны. В некоторых месторождениях наблюдались поверхности совместного роста со сфалеритом, теннантитом, тетраэдритом, борнитом и даже с энаргитом.

В виде кристаллов сульванит встречается очень редко, и обычно кристалломорфологическая характеристика его не дается. По приведенным в некоторых работах фотографиям (Анкинович, 1958; Смирнов, Премыслер, 1967), можно сделать заключение о кубическом габитусе

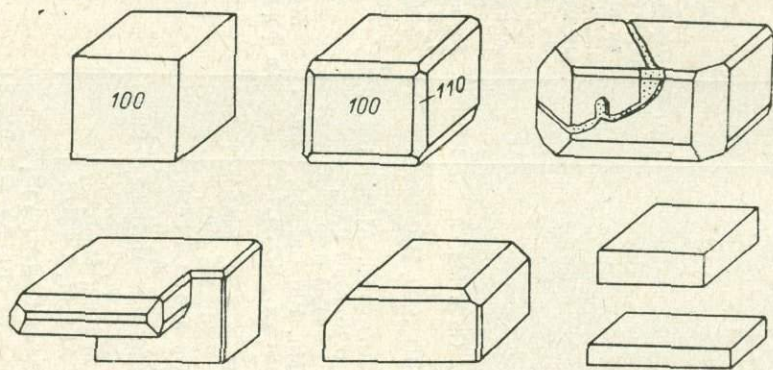


Рис. 2. Форма кристаллов сульванита. Пай-Хой.

кристаллов. В минералогических справочниках со ссылками на работу К. Шемпа и В. Шеллера (Schempp, Schaller, 1931) указывается кубический габитус кристаллов, образованных гранями форм $a\{100\}$ и $d\{100\}$, иногда $o\{111\}$. Этот же список простых форм приводят и другие авторы (Schultze, Stelmets, 1911).

В пайхойских месторождениях (в отличие от других) кристаллы сульванита довольно обычны. Они характеризуются изометричным, реже несколько удлиненным или уплощенным обликом и кубическим габитусом (рис. 2). Преобладающий размер кристаллов 0.5—2 мм, но встречаются индивиды с ребром куба до 17 мм. По данным гониометрических измерений резко преобладают кристаллы, образованные только гранями куба $\{100\}$. Примерно на 25% кристаллов фиксируются узкие грани ромбододекаэдра $\{110\}$, развивающиеся по ребрам куба, причем полностью всеми гранями эта форма представлена редко. На отдельных кристаллах заметны притупления вершин плоскостями, по общему положению соответствующими граням октаэдра $\{111\}$. Они сложены мелкими фрагментами граней куба и на гониометре самостоятельных сигналов не дают. Зафиксировано несколько нечетких сигналов от очень узких граней с угловыми координатами тетрагексаэдра $\{012\}$, но считать эту форму окончательно установленной нельзя. С уверенностью можно пока говорить лишь о габитусной форме $a\{100\}$ и второстепенной $d\{110\}$ на кристаллах пайхойского сульванита.

Грани кристаллов плоские, но неровные. Под микроскопом хорошо видно мелкобугорчатое строение поверхностей граней (рис. 3,а). На не-

Химический состав сульванита и арсеносульванита

Месторождение	Cu	V	As	Sb	Zn	Fe	Sn	S	Прочие примеси	Сумма	Примечания	Источник	a_0 , Å	Плотность
Сульванит Cu_3VS_4														
Теоретический состав	51.55	13.78	—	—	—	—	—	34.67	—	100.00				
Бёра-Бёра, Южная Австралия	51.20	14.20	—	—	—	—	—	34.60	—	100.00	За вычетом механических примесей	Jong, 1928	10.750 ± 0.005	3.97
То же	52.27	13.24	—	—	—	—	—	34.49	—	100.00	Среднее из двух анализов за вычетом 6.45% жильных минералов	Schultze, Steinmetz, 1941	—	3.98—4.01
» »	52.27	13.59	—	—	—	—	—	34.44	—	100.00	За вычетом 6.32% механических примесей	Goyder, 1900	—	4.00—4.03
Люфюнф	52.52	14.38	—	—	—	Сл.	—	35.10	Ca и Mg сл.	100.00	За вычетом 7.52% SiO_2 Железо в форме Fe_2O_3	Jomotte, 1938		
Талдык, Каратау, Каз. ССР	51.40	12.88	—	—	0.30	—	—	31.12	SiO_2 3.90, H_2O 0.80	100.41		Анкинович, 1958		
Курумсак, Каратау, Каз. ССР	50.80	13.70	—	—	1.60	0.24	—	32.10	SiO_2 0.90, Al_2O_3 0.16, CaO 0.50, MgO 0.60	100.60		Анкинович, 1958	10.70	3.84
Маргалимсай, Каратау, Каз. ССР	50.99	12.75	Сл.	—	—	Сл.	2.75	32.24	Mn, Pb, Ca, Mg, Si сл., SO_3 1.14	99.87	Железо в форме Fe_2O_3	Юшко, 1961		
Пай-Хой, Архангельская обл.	47.04	15.21	—	0.3	0.25	0.03	0.001	32.05	Н. о. 4.57, $CaCO_3$ 4.01, Mn 0.01, Ga 0.01, Cd 0.005, Ge 0.03, Ag 0.0005	100.49	—	Смирнов, Премыслер, 1967	10.79 ± 0.01	4.1
р. Силова, Пай-Хой, Архангельская обл.	50.72	13.67	He обн.	He обн.	0.02	0.001	He обн.	34.91	SiO_2 0.25, Mn 0.002, Cd 0.01, Ti 0.02, Zr 0.02, Mg 0.05, Al 0.01, Ca 0.01	99.69	—	Наши данные, аналитик Л. П. Павлов	10.76	3.87 ± 0.05
Арсеносульванит $Cu_3(As, V)S_4$														
Лебединское, Алдан, Якут. АССР	49.40	3.60	7.16	Сл.	—	—	—	31.66	Pt, Bi, Ag	91.82	—	Петровская, 1941	5.21	
Монголия	46.65	5.20	11.67	He обн.	—	He обн.	—	31.66	Н. о. 3.82	99.00	—	Бетехтин, 1940	5.260	4.01
То же	48.84	4.16	12.80	—	—	—	—	33.14	Н. о. 1.01	99.95	—	Бетехтин, 1940	5.260	4.20

которых кристаллах заметна параллельная штриховка (рис. 3, б), образованная торцами незавершенных слоев роста с высотой ступенек и глубиной шрамов 3,5—4,5 мкм (по данным измерений на микроинтерферометре). Иногда грани полностью или частично покрыты радужными пленками; форма границ пленки контролируется кристаллографическими направлениями.

Химический состав. Химический состав сульванита (теоретический) соответствует формуле Cu_3VS_4 (вес. %): Cu 51.55, V 13.78, S 34.67. Реальные содержания этих элементов (табл. 2) в связи с присутствием примесей несколько варьируют (количество формульных единиц Cu меняется от 2.91 до 3.33, V — от 0.97 до 1.19). Некоторые анализы обнаруживают присутствие в сульваните незначительных количеств Sb, Zn, Fe, Sn, Ga, Cd, Ge и Ag (от следов до десятых долей процентов), вероятно входящих в его структуру изоморфно. Необычно высокие содержания Zn (1.60%) и Fe (2.75%) в анализах из работ Е. А. Анкинович (1958) и С. А. Юшко (1961), скорее всего, обязаны включениям сфалерита и пи-

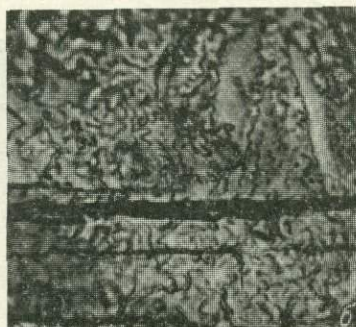
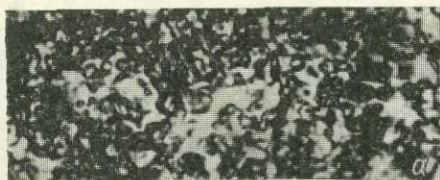


Рис. 3. Скульптура граней кристаллов сульванита. Пай-Хой. Увел. 500.

а — мелкобугорчатая скульптура; б — линии слоев роста.

рита (линии этих минералов заметны на дебаеграммах), хотя Е. А. Анкинович склонна предполагать для цинка изоморфную форму вхождения.

А. Г. Бетехтиным (1941) описан минерал из Монголии, названный им арсеносульванитом, с составом $\text{Cu}_3(\text{As}, \text{V})\text{S}_4$ и рассматриваемый как самостоятельный минеральный вид. Реальные составы арсеносульванита: $\text{Cu}_{3.15}(\text{As}_{0.39}\text{V}_{0.29})_{0.68}\text{S}_4$ (Алдан); $\text{Cu}_{2.98}(\text{As}_{0.66}, \text{V}_{0.32})_{0.98}\text{S}_4$ и $\text{Cu}_{2.98}(\text{As}_{0.68}\text{V}_{0.41})_{1.09}\text{S}_4$ (Монголия). Н. В. Петровской (1941) арсеносульванит установлен на Алдане. В анализе, приведенном в работе Н. В. Петровской, обращает на себя внимание резкий избыток серы и меди, что заставляет относиться к нему с сомнением. По анализам, полученным А. Г. Бетехтиным, отношение атомных количеств As : V = 2.09 : 1 и 1.53 : 1. Образцов с составом, переходным от сульванита к арсеносульваниту, пока не обнаружено. В типичном сульваните смесь мышьяка, как правило, отсутствует, даже если этот минерал встречается в ассоциации с мышьяксодержащими минералами. Тем не менее в последних справочниках (Минералы, 1960; Поваренных, 1966) арсеносульванит рассматривается как разновидность сульванита.

А. С. Поваренных (1966) считает разновидностью сульванита и колузит с составом $\text{Cu}_{3.16}(\text{As}_{0.53}\text{V}_{0.19}\text{Sn}_{0.24}\text{Fe}_{0.08}\text{Sb}_{0.01})_{1.05}\text{S}_4$ и $\text{Cu}_{3.24}(\text{As}_{0.49}\text{V}_{0.26}\text{Sn}_{0.21}\text{Fe}_{0.28}\text{Sb}_{0.02})_{1.26}\text{S}_4$, описанный впервые Р. Е. Лэндоном и А. Моджилнором (Landon, Mogilnor, 1933) и изученный В. Захарясоном (Zacharyesen, 1933), Х. Берманом и Ф. Гониером (Bergman, Gonyer, 1939), Р. Нельсоном (Nelson, 1939), Дж. Мёрдоком (Murdoch, 1953), Ф. Данжелом и Б. Ваеншем (Dangel, Wuensch, 1970). Для объединения этих мине-

ралов с сульванитом в один минеральный вид пока достаточных оснований нет.

О структуре сульванита. Несмотря на ряд проведенных структурных исследований, структура сульванита трактуется неоднозначно. Сразу же после открытия сульванит рассматривался как условно ромбический, в частности, это указывалось и в известных таблицах Грота. Но уже первые попытки познания его структуры (de Jong, 1928; Orcel, 1928) дали возможность уверенно отнести сульванит к кубической сингонии. В. Ф. де Йонг в предложенном им варианте структуры (рис. 4, а) определил пространственную группу $O_h^5-Fm\bar{3}m$ с ребром элементарной ячейки $a=10.750 \text{ \AA}$, ее содержанием $8Cu_3VS_4$ и расстояниями $Cu-V$ 2.69 \AA , $Cu-S$ 2.33 \AA и $V-S$ 2.33 \AA .

В 1933 г. Л. Полинг и Р. Хултгрэн (Pauling, Hultgren, 1933) выполнили новое структурное исследование, в результате которого они пришли

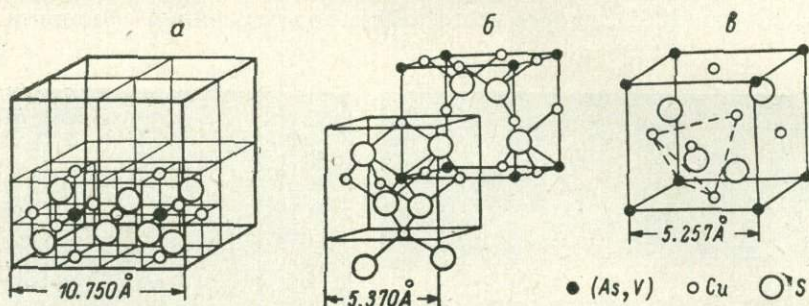


Рис. 4. Модель структуры сульванита (а, б) и арсеносульванита (в).

а — по (De Long, 1928); б — по (Pauling, Hultgren, 1933); в — по В. И. Михееву (1941).

к выводу о пространственной группе $T_d^2-P\bar{4}3m$ сульванита с $a_0=5.370 \text{ \AA}$ и содержанием ячейки $1Cu_3VS_4$ (рис. 4, б). Повторный анализ данных (Pauling, 1965) убедил Л. Полинга в реальности предложенного им варианта структуры, показав хорошую сходимость расчетных и экспериментальных значений межплоскостных расстояний. Они определяются следующими значениями (Å): $V-S$ 2.486 ± 0.040 эксп. (2.22 расч.), $Cu-S$ 2.285 ± 0.014 (2.37), $V-Cu$ 2.69 (2.72).

Данные Л. Полинга и Р. Хултгрэна приводятся в большинстве минералогических справочников (Дэна и др., 1951; Минералы, 1966; Поваренных, 1966), только Х. Штрунц (1962) указывает для сульванита с непоявляющейся ссылкой на работы В. Ф. де Йонга, Л. Полинга и Р. Хултгрэна пространственную группу $T_d^3-I\bar{4}3m$, правда, с вопросом, и $a_0=10.77 \text{ \AA}$.

В. И. Михеев (1941) исследовал структуру арсеносульванита и отнес этот минерал к найденной Л. Полингом для сульванита пространственной группе $T_d^1-P\bar{4}3m$, но дал иное размещение атомов меди и ванадия (мышьяка). Структура арсеносульванита (рис. 4, в) выводилась из структуры сфалерита посредством формальной замены Zn_4S_4 на $[Cu_3V]S_4$. Структурные данные В. И. Михеева в справочнике «Минералы» были обобщены и на сульванит, хотя сам В. И. Михеев считал эти два минерала структурно неидентичными. Он подчеркивал: «Полученная структура отличается от той, которая была установлена. . . для чистого сульванита Cu_3VS_4 . . . По-видимому, изменение в структуре арсеносульванита, по сравнению с таковой для чистого сульванита, нужно искать в добавке As». . . (Михеев, 1941, с. 183). Приведенная в этом справочнике эталонная дебаегграмма сульванита содержит заметно отличающийся от дебаегграммы

Таблица 3

Результаты расчета дебаграмм сульванита различных месторождений

Меркур, Юта (США)			Рудник Эдельвейс Бёрэ-Бёрэ, Австралия (Михеев, 1957)		Каратау, Каз. ССР (Юшко, 1961)		Курумсақ, Каз. ССР (Ангинович, 1958)		Пай-Хой (Смирнов, Премислер, 1967)		Пай-Хой, р. Силова, обр. М-824		Пай-Хой, руч. Верх- ний, обр. 4006-и-2		Пай-Хой, р. Пут-ю, обр. 4119		Пай-Хой, р. Пут-ю, обр. 4119г		Арсеносульванит (Михеев, 1941)		
hkl	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	hkl	I	d/n
—	—	—	—	—	—	—	1	6.992	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
—	—	—	—	—	—	—	3	5.879	—	—	1	5.926	2	5.867	2	5.983	1	5.882			
200	—	—	—	—	7	5.20	6	5.3738	6	5.45	9	5.372	8	5.335	9	5.408	7	5.335			
—	—	—	—	—	—	—	1	4.8642	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
—	—	—	—	—	—	—	1	4.4795	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
310	—	—	8	3.39	4	3.37	5	3.4081	—	—	4	3.430	5	3.416	3	3.438	2	3.421			
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	3.263	—	—	—	—	111β	4	(3.339)
222	8	3.11	8	3.11	8	3.055	8	3.0824	7	3.13	9	3.110	9	3.084	10	3.115	10	3.105	111	9	3.034
—	—	—	4	2.88	—	—	1	2.9429	—	—	—	—	3	2.964	—	—	—	—			
400	6	2.69	6	2.70	3	2.636	5	2.6741	1	2.70	1	2.684	4	2.668	2	2.679	1	2.664	200	3	2.627
420	8	2.41	7	2.41	7	2.387	7	2.3963	3	2.42	8	2.404	7	2.392	8	2.412	6	2.396			
510	—	—	6	2.11	5	2.088	7	2.0508	—	—	5	2.096	6	2.097	5	2.097	4	2.100	220β	5	(2.048)
—	—	—	—	—	—	—	2	1.9739	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1.981			
440	10	1.903	10	1.910	10	1.901	2	1.8968	10	1.902	10	1.902	10	1.891	10	1.904	10	1.893	220	10	1.859
600	6	1.792	6	1.795	7	1.790	7	1.7870	2	1.798	6	1.792	7	1.785	6	1.789	5	1.788	313β	3	(1.746)
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1.642	—	—	1	1.644	—	—			
622	8	1.624	7	1.625	8	1.623	8	1.6149	3	1.627	8	1.623	8	1.615	7	1.625	6	1.617	311	9	1.584
—	2	1.558	—	—	—	—	2	1.5471	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
640	4	1.495	6	1.496	5	1.488	6	1.4890	2	1.494	3	1.492	5	1.485	4	1.494	3	1.486	222	1	1.518
—	—	—	—	—	—	—	3	1.4336	—	—	—	—	—	—	1	1.440	—	—			
800	6	1.347	6	1.351	6	1.346	2	1.3574	2	1.348	4	1.345	5	1.341	5	1.346	3	1.341	400β	1/2	(1.448)
—	—	—	—	—	—	—	7	1.3435	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	330β	1/2	(1.328)
820; 644	4	1.308	5	1.306	6	1.309	5	1.3022	—	—	3	1.305	4	1.301	3	1.307	2	1.302	400	5	1.314

С*

Таблица 3 (продолжение)

Меркур, Юта (США)			Рудник Эдельвейс, Бёра-Бёра, Австралия (Михеев, 1957)		Наратау, Каз. ССР (Юшко, 1961)		Курумсак, Каз. ССР (Анкинович, 1958)		Пай-Хой (Смирнов, Премьслер, 1967)		Пай-Хой, р. Силова, обр. М-824		Пай-Хой, руч. Верхний, обр. 4006-и-2		Пай-Хой, р. Пут-ю, обр. 4119		Пай-Хой, р. Пут-ю, обр. 4119г		Арсеносульванит (Михеев, 1941)		
<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
662	6	1.235	5	1.238	5	1.236	6	1.2311	2	1.235	4	1.234	4	1.231	5	1.234	2	1.231	331	7	1.207
840	2	1.205	2	1.203	—	—	4	1.2064	—	—	1	1.210	1	1.214	1	1.213	—	—			
842	2	1.178	4	1.175	4	1.174	5	1.1722	1	1.175	2	1.176	2	1.174	2	1.175	1	1.171	420	2	1.180
—	—	—	—	—	—	—	2	1.1453	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	422β; 513β	1	(1.111)
—	—	—	—	—	—	—	2	1.1108	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1.106	333β	9	
844	8	1.098	8	1.101	9	1.099	10	1.0981	—	—	10	1.099	8	1.096	9	1.100	8	1.087	422		1.074
—	—	—	—	—	—	—	1	1.0848	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
—	—	—	—	—	—	—	2	1.0756	—	—	—	—	1	1.074	—	—	—	—			
10.2.2; 666	—	—	4	1.038	5	1.037	9	1.0361	1	1.037	3	1.036	4	1.033	5	1.037	1	1.036	511; 333	7	1.014
10.4.0; 864	4	1.000	4	1.000	5	1.003	9	0.9989	1	1.000	—	—	3	0.998	—	—	1	1.000			
—	4	0.952	—	—	—	—	—	—	1	0.952	—	—	4	0.950	—	—	1	0.951			
—	2	0.938	—	—	—	—	—	—	1	0.938	—	—	1	0.936	—	—	—	—			
—	4	0.911	—	—	—	—	—	—	1	0.911	—	—	4	0.909	—	—	1	0.910			
—	2	0.852	—	—	—	—	—	—	2	0.852	—	—	5	0.851	—	—	3	0.852			
—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0.841	—	—	—	—	—	—	—	—			
—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0.822	—	—	—	—	—	—	—	—			
—	2	0.778	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
Параметр элементарной ячейки																					
			10.770	10.779± ±0.009	10.790± ±0.012	10.763± ±0.005	10.774± ±0.004	10.766	10.742± ±0.006	10.778	10.769± ±0.001										
1/2 · 10.52																					

Примечание. Условия съемки: Fe-антикатод, $d = 0.35$ мм, 45 кв, 12 ма, 4 час., аналитики К. П. Янулов и Т. И. Попова.

арсеносульванита набор межплоскостных расстояний и индексов интерференции, несовместимый с предложенным В. И. Михеевым вариантом структуры.

Сравнение дебаеграмм, полученных разными исследователями, и рентгенографическое изучение сульванита из ряда месторождений Пай-Хоя (табл. 3) показывают присутствие (в отличие от арсеносульванита) ряда отражений со смешанными индексами. Особенно важным отличием является наличие устойчивого и интенсивного отражения 200, которое диктует вдвое больший размер параметра элементарной ячейки, чем это вытекает из вариантов структур Л. Полинга и В. И. Михеева. Вычисленный по линиям 10.2.2 и 10.4.0 параметр элементарной ячейки для разных образцов колеблется от 10.742 до 10.790 Å, число формульных единиц $Z=8$.*

Что же касается симметрии и структуры сульванита, то характер дебаеграммы позволяет уверенно исключить принадлежность сульванита к пространственным группам с F -решеткой Бравэ, в которых невозможны отражения со смешанными индексами. Следовательно, вариант структуры В. Ф. де Йонга должен быть признан неудовлетворительным. Присутствие этих отражений указывает на объемноцентрированную решетку и не противоречит примитивной трансляционной группе. Однако принятие объемноцентрированного варианта осложняется тем обстоятельством, что в его пользу говорят лишь два средне-сильных рефлекса.

Физические свойства. Цвет сульванита макроскопически бронзово-желтый с сероватым оттенком и сталью-серой побежалостью, которая отличает его от сходного пирита. В пайхойских месторождениях сульванит темно-серый и сталью-серый с бронзовым оттенком. Блеск тусклый, металлический. Минерал непрозрачен. В полированных шлифах в отраженном свете цвет у сульванита белый с лимонным оттенком или лимонно-желтый, внутренние рефлексы и анизотропия не наблюдаются.

Спайность сульванита совершенная по $\{100\}$, менее совершенная по $\{111\}$. Следствием ее являются характерные треугольники выкрашивания на поверхности полированных шлифов. Излом неровный. Минерал очень хрупкий, по механическим свойствам близок к галениту.

Твердость сульванита различными исследователями определяется в 3—4 (чаще 3.5) балла по шкале Мооса. Определение твердости на микротвердометре ПМТ-3 выполнено С. И. Лебедевой на пайхойских образцах из коллекции К. М. Премыслера. При нагрузке на индентор $P=20$ гс твердость равна 107.4 кгс/мм², при $P=50$ гс 109.75 кгс/мм² (Смирнов, Премыслер, 1967). Твердость эталонного сульванита, месторождение которого не называется, по данным С. И. Лебедевой (1963), колеблется от 157 до 161 кгс/мм², составляя в среднем 159 кгс/мм².

Нами исследовано несколько зерен сульванита из месторождений на р. Пуг-ю (микротвердометр ПМТ-3, $P=100$ гс, время спуска индентора 10 сек., время статического действия нагрузки 10 сек.). Отдельные измерения на случайных полированных разрезах дают разброс значений твердости от 110 до 194 кгс/мм², средняя твердость отдельных зерен колеблется от 145 до 160 кгс/мм², общая средняя твердость 151 ± 16 кгс/мм². Для всех измеренных зерен характерна анизотропия твердости. Коэффициент K_H^1 в случайных разрезах колеблется от 1.03 до 1.77. Анизотропия отчетливо отражается также наличием двух максимумов на кривой

* Структурными исследованиями Л. А. Хорошиловой, проведенными в Институте геологии Коми филиала АН СССР, была окончательно расшифрована структура сульванита и подтверждена установленная Ф. Тройером (Amer. Min., 1966, v. 51, № 5—6, p. 890—894) его симметрия $P \bar{4}3 m$ с $a_0=5.39\text{Å}$.

распределения (рис. 5); определенный по ней коэффициент анизотропии ($K_H^1=1.19$), вероятно, близок к истинному.

Плотность сульванита из различных месторождений колеблется от 3.84 до 4.1, обычно она ниже рентгеновской (3.94), вероятно, за счет мелких включений нерудных минералов. Отдельные кристаллы пайхойского сульванита по той же причине имеют плотность от 3.60 до 3.90. Средняя плотность наиболее чистых кристаллов без видимых под микроскопом включений, определенная пикнометрическим методом, равна 3.87 ± 0.05 . Арсеносульванит заметно тяжелее сульванита: его плотность варьирует от 4.01 до 4.20 (Бетехтин, 1940). Плотность колусита еще выше (4.43—4.50 и рентгеновская 4.434).

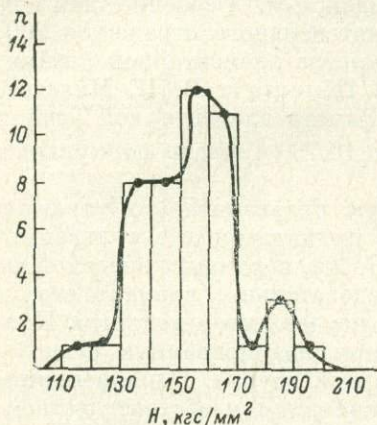


Рис. 5. Гистограмма распределения значений твердости сульванита.

Исследована дисперсия оптических постоянных трех образцов сульванита. Показатель преломления n , показатель поглощения x и отражательная способность R минерала определены по значениям главного угла ψ и главного азимута 2ψ , которые были измерены на установке специальной конструкции в интервале длин волн от 450 до 1010 нм. Принципиальная схема установки приведена в книге У. Вустера (1958), а теоретические основы метода изложены в работах П. Друде (1935). Результаты измерений сведены в табл. 4 и показаны графически (рис. 6). На графиках видно, что все образцы характеризуются достаточно близкими значениями и одинаковой дисперсией оптических констант в видимой и ближайшей инфракрасной частях спектра. На дисперсионных кривых показателя преломления (рис. 6, а) минерала фиксируется максимум, где показатель преломления достигает значений порядка 3.20—3.30. Кроме того, в синей части спектра у всех образцов наблюдается дополни-

тельные основы метода изложены в работах П. Друде (1935). Результаты измерений сведены в табл. 4 и показаны графически (рис. 6). На графиках видно, что все образцы характеризуются достаточно близкими значениями и одинаковой дисперсией оптических констант в видимой и ближайшей инфракрасной частях спектра. На дисперсионных кривых показателя преломления (рис. 6, а) минерала фиксируется максимум, где показатель преломления достигает значений порядка 3.20—3.30. Кроме того, в синей части спектра у всех образцов наблюдается дополни-

Таблица 4

Дисперсия оптических констант сульванита

λ , нм	Пай-Хой			Ю. Каратау			Ю. Австралия (Бёрэ-Бёрэ)		
	n	x	R , %	n	x	R , %	n	x	R , %
1010	2.75	0.01	21.8	2.61	0.03	19.9	2.75	0.03	21.8
970	2.79	0.01	22.3	2.62	0.03	20.1	2.76	0.03	21.9
930	2.83	0.01	22.8	2.64	0.04	20.3	2.77	0.03	22.0
890	2.85	0.02	23.1	2.67	0.04	20.8	2.79	0.04	22.4
850	2.88	0.02	23.5	2.71	0.05	21.3	2.82	0.05	22.8
810	2.91	0.03	23.9	2.75	0.05	21.9	2.87	0.05	23.4
770	2.98	0.05	24.9	2.81	0.05	22.7	2.94	0.06	24.4
730	3.07	0.06	26.0	2.90	0.06	23.9	3.04	0.08	25.6
691	3.18	0.10	27.7	2.98	0.09	25.0	3.13	0.10	27.0
670	3.24	0.12	28.7	3.16	0.13	27.7	3.18	0.12	27.8
640	3.32	0.16	29.9	3.24	0.18	29.3	3.22	0.16	28.8
608	3.20	0.24	29.8	3.19	0.24	29.8	3.22	0.25	30.2
579	3.07	0.29	29.3	3.03	0.30	29.0	3.02	0.31	29.2
546	2.98	0.29	28.2	2.85	0.31	27.0	2.90	0.31	27.7
527	3.04	0.29	28.9	2.93	0.33	28.5	2.96	0.31	29.2
496	2.90	0.42	30.5	2.72	0.46	29.4	2.80	0.46	30.5
472	2.50	0.46	26.3	2.39	0.46	24.8	2.36	0.53	26.3
450	2.45	0.39	23.5	2.37	0.36	21.5			

тельный максимум. Можно также отметить, что сульфаниит из Южного Каратау обладает несколько пониженными значениями n в интервале длин 691—1010 нм по сравнению с двумя другими образцами. Возможно, это связано с особенностями химического состава минерала. Так, по данным С. А. Юшко (1961), в сульфаниите из Южного Каратау содержится

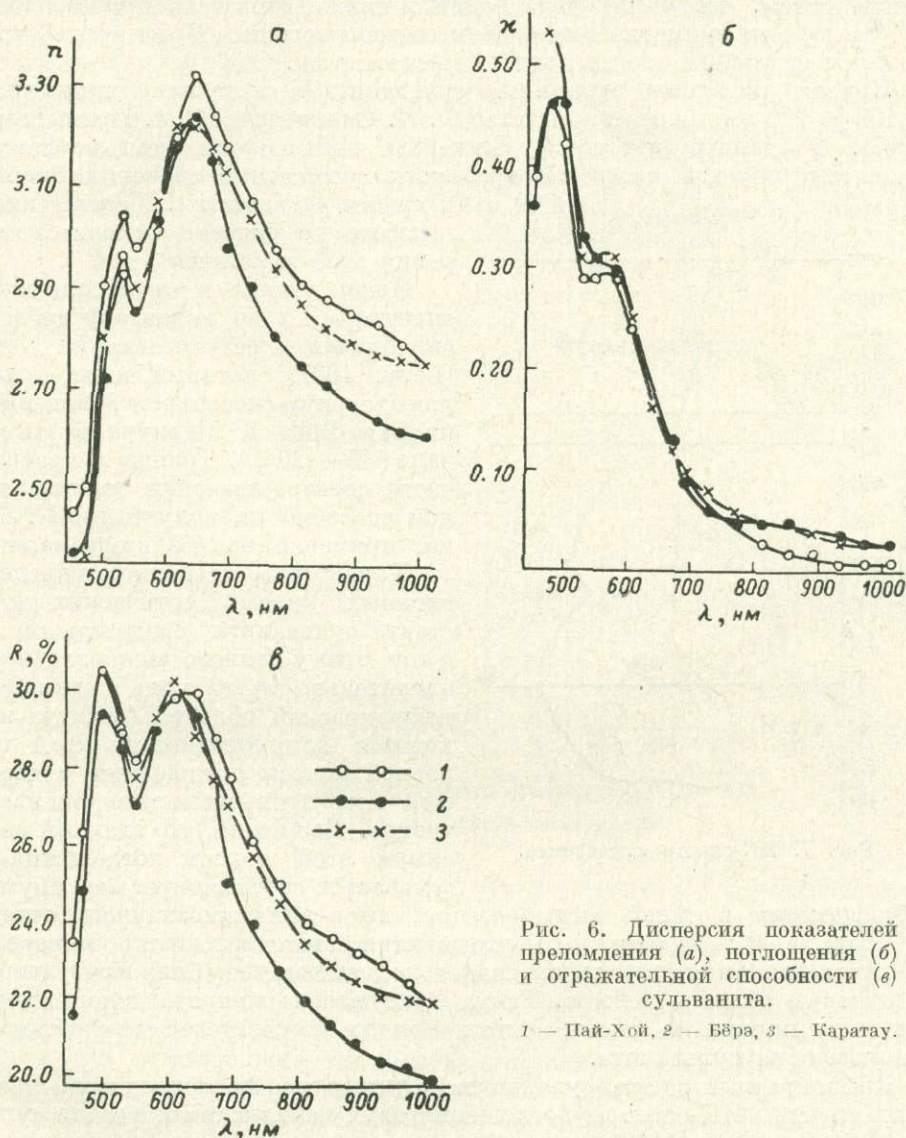


Рис. 6. Дисперсия показателей преломления (а), поглощения (б) и отражательной способности (в) сульфаниита.

1 — Пай-Хой, 2 — Бёра, 3 — Каратау.

несколько больше меди и меньше ванадия по сравнению с пайхойским образцом (см. также Ф. Л. Смирнов и К. М. Премыслер, 1967).

Светопоглощение минерала, крайне незначительное в ближайшей инфракрасной части спектра, где сульфаниит практически прозрачен, резко увеличивается с уменьшением длины волны и достигает максимальных значений ($\kappa = 0.47 \div 0.53$) в синей части спектра, причем длинноволновый край этой полосы поглощения осложнен дополнительным максимумом (или площадкой) при длине волны 560 нм (рис. 6, б). В целом значения показателя поглощения у всех образцов оказались практически одинаковыми.

На кривой дисперсии отражательной способности сульванита наблюдаются два почти равноценных пика в сине-зеленой и оранжево-красной частях спектра (рис. 6, в). На графике видно, что образец из Южного Каратау отличается пониженными значениями отражательной способности в красной и ближайшей инфракрасной частях спектра. Этот факт связан с тем, что у минерала заметно ниже показатель преломления, поскольку при примерно одинаковом светопоглощении R минерала определяется величиной его показателя преломления.

Кривая дисперсии отражения сульванита в интервале длин волн от 400 до 700 нм приведена в статье Ф. Л. Смирнова и К. М. Премыслера (1967). По данным авторов, у минерала наблюдается один максимум в желто-оранжевой части спектра, хотя абсолютные значения близки к нашим результатам. К сожалению, в работе не указаны условия измерения этой константы.

Наши данные и по абсолютным значениям, и по характеру дисперсии близки к результатам К. Леви (Levy, 1967), который измерял отражательную способность сульванита из Бэрэ-Бэрэ и Меркура в интервале 640—420 нм. Только в красной части спектра значения отражательной способности, полученные К. Леви, примерно на 4% выше наших.

Характерные особенности дисперсионных кривых оптических констант сульванита свидетельствуют о том, что у данного минерала приблизительно на границе видимой и инфракрасной областей спектра находится длинноволновый край основной полосы поглощения, связанный с межзонными переходами электронов. Возможно, что главный максимум этой полосы поглощения у сульванита соответствует максимуму,

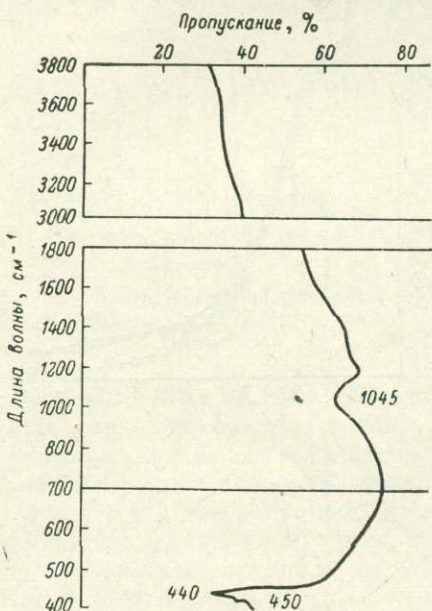


Рис. 7. ИК-спектр сульванита.

наблюдаемому в синей части спектра, хотя для однозначного ответа на этот вопрос необходимы исследования светопоглощения минерала в более широком спектральном диапазоне, включающем ближнюю ультрафиолетовую область спектра. Также пока неясна природа дополнительных максимумов на спектральных кривых показателей преломления и поглощения сульванита.

Инфракрасный спектр сульванита в литературе не приводится. Нами были изучены ИК-спектры поглощения двух пайхойских образцов сульванита (обр. 1824 и 1119), снятых на двухлучевом инфракрасном спектрометре ИКС-14 в интервале длин волн 3800—400 см⁻¹. Препараты для исследования получены методом осаждения порошка минерала с размером частиц менее 5 мкм из суспензии в бутиловом спирте на подложку КВг (аналитик Е. Б. Бушуева). ИК-спектры обоих образцов оказались совершенно идентичными, поэтому приводится кривая только одного из них (рис. 7).

ИК-спектр сульванита в изученной области, как и вообще всех сульфидов (Болдырев и др., 1969), отличается довольно простой конфигурацией. В нем обнаруживаются две полосы поглощения: одна из них расположена в низкочастотной (длинноволновой) области с четким максимумом

440 см^{-1} , осложненная небольшим сателлитом 430 см^{-1} , другая — в высокочастотной области — широкая и менее резкая с максимумом 1045 см^{-1} . Очевидно, полосы поглощения 440 и 430 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям V—S и Cu—S. Более прочные связи V—S с межатомным расстоянием 2.19 Å (Pauling, 1965) вызывают сдвиг полосы поглощения в сторону коротких волн по сравнению с менее прочными связями Cu—S (межатомное расстояние 2.29 Å). Валентные колебания наиболее прочных связей S—S определяют появление полосы поглощения 1045 см^{-1} .

ИК-спектр энаргита Cu_3AsS_4 (Болдырев и др., 1969) по сравнению с ИК-спектром сульванита отличается наличием ряда дополнительных полос поглощения в области 1480—410 см^{-1} , что и следует ожидать, учитывая его более сложную структурную постройку. Полосы валентных колебаний As—S и Cu—S так же, как и в спектре сульванита, довольно отчетливы, но несколько сдвинуты в длинноволновую область (425

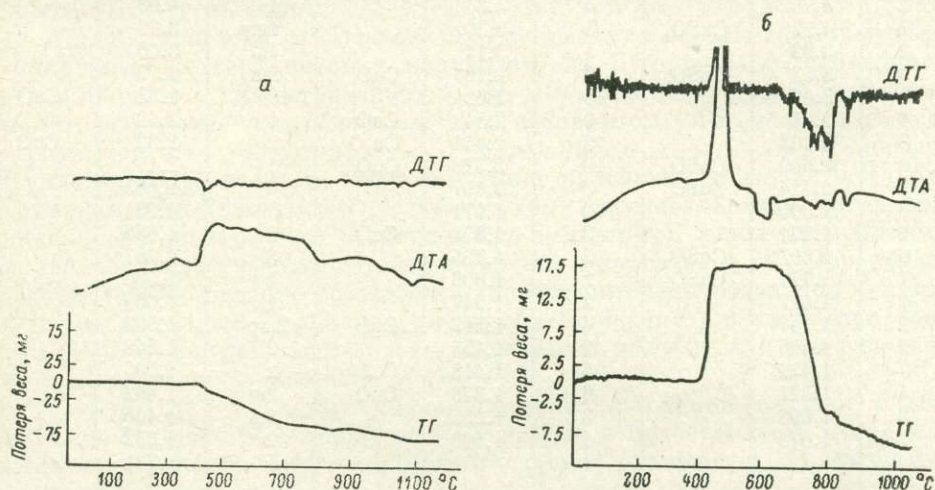


Рис. 8. Дериватограммы сульванита.

а — первый; б — второй вариант эксперимента.

и 410 см^{-1}) в соответствии с заменой V более тяжелым As и увеличением межатомных расстояний (As—S 2.21 и 2.24 Å, Cu—S 2.32 Å). Понижение структурной симметрии отражается дуплетным строением полосы валентных колебаний S—S (1120 и 1180 см^{-1}).

Термография. Данные о поведении сульванита при нагревании в литературе отсутствуют. Нами проведено термографическое исследование минерала на дериватографе системы Ф. Паулик, Л. Паулик, Л. Эрдей с одновременным рентгенографическим контролем продуктов реакций, что позволяет судить в поведении сульванита при нагревании до температуры 1100° С. Использовались два варианта эксперимента.

При первом варианте навеска 0.4673 г помещалась в керамический тигель высотой около 10 мм между слоями инертного компонента Al_2O_3 , вследствие чего доступ воздуха был затруднен и процесс окисления растанулся во времени. Использовать этот метод мы были вынуждены из-за малого количества материала, недостаточного для заполнения тигля. Условия съемки: исходное напряжение 90 в, чувствительность ТГ — 500, ДТГ — 1/10, ДТА — 1/15. Дериватограмма приведена на рис. 8, а.

На кривой ДТА фиксируются один не очень резкий экзотермический эффект и два эндотермических. Широкий экзотермический эффект в интервале 400—700° отражает окисление сульванита до сульфатов меди

и ванадия. Линии безводного сульфата меди и ряда других неопределенных фаз проявляются на рентгенограмме продукта прокаливания сульванита при $t=550^\circ$ (табл. 5). Неглубокий эндотермический эффект при 800° , вероятно, соответствует окончанию процесса разложения сульфатов и образованию окислов металлов. На это указывает рентгенограмма прокаленного до 900° минерала (табл. 5). Слабый эндотермический эф-

Т а б л и ц а 5
Рентгенограммы продуктов прокаливании сульванита

550° С			900° С			1000° С в течение 1 часа		
I	d/n	фазы	I	d/n	фазы	I	d/n	фазы
5	5.32		4	7.97		2ш	4.72	
2	4.70		4	4.81		1	4.08	
7	4.22	CuSO ₄	5	3.39		1шр	3.29	
2	3.92		5	3.11		4ш	3.06	
9	3.53	CuSO ₄	9	2.79	CuO	9ш	2.77	
3	3.07		5	2.62		10	2.53	CuO
4	2.85		9	2.54	CuO	1	2.42	
3	2.708		3	2.444	Cu ₂ O	9	2.32	CuO
10	2.609	CuSO ₄	10	2.328	CuO	1	2.17	
9	2.414	CuSO ₄	3	2.097		4	2.085	
3	2.090		2	1.971		5	1.951	
2	1.971		3	1.873	CuO	2	1.855	
6	1.897	CuSO ₄	2	1.795		3	1.787	
7	1.771	CuSO ₄	2	1.606		1	1.530	
2	1.627		2	1.547		1	1.654	
2	1.547		4	1.513	CuO	2шр	1.597	
5	1.465		2	1.453		2	1.543	
7	1.428		6	1.418	CuO	2	1.505	
4	1.371		6	1.378	CuO	2ш	1.462	
2	1.098		3	1.265		3ш	1.406	
2	1.078		1	1.198		2	1.372	
						5	1.324	

П р и м е ч а н и е. Условия съемки Си, K α -излучение, $D=57.3$ мм; $d=0.4$ мм, 45 кв, 12 ма.

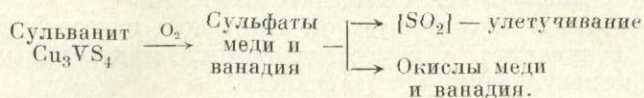
фект наблюдается при 1080° . Рентгенограмма конечного продукта прокаливания (табл. 5) резко отличается от предыдущей, за исключением сохранения двух линий окиси меди. Очевидно, здесь происходит какое-то неясное химическое превращение, в продуктах которого сохраняются остатки предыдущей фазы CuO. Потеря веса на всем интервале нагревания по кривой ТГ оценивается в 0.0825 г, по взвешиванию после охлаждения — 0.0565 г.

При втором варианте эксперимента навеска в 0.0520 г в смеси с инертным компонентом (Al₂O₃) тонким слоем рассыпалась на тарельчатом держателе диаметром около 20 мм, чем достигался свободный доступ кислорода к пробе. Условия съемки: исходное напряжение 90 в, чувствительность ТГ — 50, ДТГ — 1/10, ДТА — 1/5. Дериватограмма приведена на рис. 8, б.

На кривой ДТА проявился резкий экзотермический максимум при 460° с соответствующим (0.0175 г) увеличением веса пробы, отражающимся на кривой ТГ и связанным с образованием сульфатов меди и ванадия. Дальнейший ход кривых ДТА, ТГ и ДТГ принципиально не отличается от полученных в первом эксперименте. При температуре $600-650^\circ$ начинают разлагаться сульфаты с образованием окислов металлов и выделением газообразного [SO₃], вследствие чего на кривой ДТА появляются эндотермические эффекты, а на кривой ТГ и ДТГ — соответствующие эффекты потери веса. Общая потеря веса от исходной навески —

0.0095 г, после охлаждения — 0.0072 г, от суммы исходного и приобретенного — 0.0095 г.

Несмотря на некоторую неопределенность данных, можно в общих чертах наметить ход термического разложения сульванита таким образом:



Таксономические отношения сульванита. Положение сульванита в системе минералов до сих пор определенно не установлено, и в минералогических справочниках он рассматривается по-разному. Особые затруднения вызывает неясность таксономических отношений сульванита с близкими по структуре и свойствам арсеносульванитом, германитом, колуситом и реньеритом.

Дж. Д. Дэна и др. (1951) выделяют сульванит в особую группу сульфосолей вместе с германитом и колуситом. Х. Штрунц (1962) объединяет эти минералы в ряд тетраэдрита вместе с блеклыми рудами (теннантитом и тетраэдритом), лазаревичитом и эскеборнитом. Арсеносульванит им выделяется как самостоятельный минеральный вид. Э. М. Бонштедт-Куплетская (Минералы, 1960) выделила сульванит в самостоятельную группу с единственным ее представителем. Арсеносульванит, по ее мнению, представляет собой разновидность сульванита, а колусит, германит и реньерит классифицируются как группа колусита. А. С. Поваренных (1966) также считает сульванит представителем отдельной группы с двумя подвидами: ванадиосульванитом (сульванит) и арсеносульванитом. В этот минеральный вид он включает и колусит как его разновидность (Sn-арсеносульванит).

Свободу для подобных таксономических вариаций создают слабая изученность всех упоминавшихся минералов и неуверенность в правильности определения пространственной группы сульванита. В этих условиях выделение сульванита в самостоятельную группу вполне целесообразно, тем более, что рентгеноструктурные данные раскрывают определенные отличия сульванита от колусита, реньерита и германита (Murdoch, 1953).

В определении же объема минерального вида сульванита необходимо прежде всего исходить из естественных пределов изменения конституции и свойств минеральных индивидов, из границ их естественного множества (Григорьев, 1961; Поваренных, 1966; Юшкин, 1971). В ряду Cu_3VS_4 — Cu_3AsS_4 мы можем уверенно судить лишь об одном крайнем члене — сульваните. Обнаружение кубического лазаревичита Cu_3AsS_4 (Sclar, Drovenik, 1960) свидетельствует о возможности существования в природе и другого крайнего члена, но реальный состав исследованного минерала далек от стехиометрического ($\text{Cu}_3(\text{As}_{0.65}\text{Cu}_{0.72}\text{Fe}_{0.13})\text{S}_4$).

Промежуточный член — арсеносульванит — укладывается в довольно узкий интервал колебаний As : V от 1.5 до 2; менее или более мышьяковистых образцов сульванита в природе не наблюдалось. Важно отметить, что крайний ванадиевый член ряда — сульванит — совершенно не содержит мышьяка, даже если он находится в ассоциации с мышьяковистыми минералами и кристаллизовался с ними одновременно. Следовательно, между сульванитом, арсеносульванитом и лазаревичитом перемены не заполнены.

Выше отмечалось, что В. И. Михеев (1941), сравнивавший структуру сульванита и арсеносульванита, пришел к выводу о структурной неидентичности и видовой самостоятельности этих минералов. Пока не будут найдены или искусственно получены в близких к природным условиям

изоструктурные индивиды промежуточных составов, мы должны рассматривать эти минералы как самостоятельные минеральные виды. Что же касается колусита, являющегося структурным аналогом сульванита (Dangel, Wuensch, 1970), то своеобразие состава также заставляет рассматривать этот минерал как самостоятельный вид.

Таким образом, в таксономическом отношении целесообразно выделение группы сульванита с самостоятельными минеральными видами: сульванит, арсеносульванит и лазаревичит.

Заключение. Приведенные материалы свидетельствуют, что несмотря на наши дополнительные исследования, в минералогии сульванита все еще остается много неясных мест. Очевидно, что в природе сульванит распространен значительно шире, чем сейчас представляется, поэтому необходимо уточнение закономерностей строения, размещения и формирования сульванитопроявлений. Актуальной задачей является детальное исследование структуры сульванита и других минералов его группы, экспериментальное исследование ряда сульванит—арсеносульванит—лазаревичит, установление физико-химических условий кристаллизации сульванита.

ЛИТЕРАТУРА

- Анкинович Е. А. Сульванит из горизонта глинисто-антракосолитовых сланцев Каратау и Джебаглинских гор. — Изв. АН КазССР, сер. геол., 1958, вып. 1.
- Анкинович С. Г. Казахстан — новая сырьевая база ванадия. В кн.: Основные идеи Н. Г. Кассина в геологии Казахстана. Алма-Ата, 1960.
- Антипов И. А. О некоторых минералах из русских месторождений. — Горн. журн., 1908, т. IV.
- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. — Минер. сб. Львовск. геол. общ., 1952, № 6.
- Белов Н. В., Бутузов В. А. Структура высокотемпературного халькозина Cu_2S . — ДАН СССР, 1946, т. 54, № 8.
- Бетехтин А. Г. Сульванит. Минералы СССР, т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1940.
- Бетехтин А. Г. О новом минерале арсеносульваните. — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1941, ч. 70, вып. 2.
- Болдырев А. И., Егорова Л. Н., Поваренных А. С. Инфракрасные спектры поглощения сульфидов и их аналогов. — В кн.: Конституция и свойства минералов, вып. 3, 1969.
- Вустер У. Практическое руководство по кристаллофизике. М., ИЛ, 1958.
- Григорьев Д. П. Что такое минерал? — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1961, ч. 90, вып. 1.
- Друде П. Оптика. М., ОНТИ, 1935.
- Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии, т. I, полугом 1. М., ИЛ, 1951.
- Иванова А. М. Рудопроявления северной части Печорского Урала, Пай-Хоя и о. Вайгача. — Тр. НИИГА, 1958, т. 97.
- Лебедева С. И. Определение микротвердости минералов. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Минералы. Т. I. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Михеев В. И. Структура арсеносульванита. — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1941, ч. 70, № 2.
- Петровская Н. В. Сульванит из золоторудного месторождения Лебединского (Алдан). — ДАН СССР, 1944, т. 32, № 6.
- Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, «Наукова думка», 1966.
- Смирнов Ф. Л. Редкие минералы в борнитовых рудах медноколчеданного месторождения на Северном Кавказе. — Тр. Минер. музея АН СССР, 1959, вып. 10.
- Смирнов Ф. Л., Премыслер К. М. Сульванит в кварцево-карбонатных жилах. Пай-Хоя. — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1967, ч. 96, вып. 1.
- Фасталович А. И., Петровская Н. В. Характер оруденения Лебединского золоторудного месторождения (Алдан). — Сов. геология, 1940, № 2—3.
- Холодов В. Н. Ванадий. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений в осадочных породах. М., «Наука», 1968.
- Штрунц Х. Минералогические таблицы. — М., Госгортехиздат, 1962.
- Юшкин Н. П. Понятие о минерале и таксономические системы минералогии. — Тр. Ин-та геологии Коми фил. АН СССР, 1971, вып. 15.

- Юшко С. А. Сульванит в свинцово-цинковых рудах хребта Каратау. — Тр. Минер. музея АН СССР, 1961, вып. 11.
- Berman H., Gonyer F. *Re-examination of colusite*. — Amer. Miner., 1939, v. 24, № 6.
- Dangel P. N., Wuensch B. J. *The crystallography of colusite*. — Amer. Miner., 1970, v. 55, № 9—10.
- Goyder G. A., *Sulvanite, a new mineral*. — J. Chem. Soc., 1900, v. 77—78.
- Jamotte A. *Sur la presence de sulvanite (sulfure de cuivre et de vanadium) au Katanga meridional*. — Bull. Soc. Belge Geol., Paleontol., et d'Hydrol., 1938, t. 48, № 3.
- De Jong W. F. *Die Enargitgruppe. Structur des Sulvanit, Cu₃VS₄*. — Zeitschrift für Kristallogr., 1928, B. 68, H. 4—5.
- Landon R. E., Mogilnor A. H. *Colusite, a new mineral of the sphalerite group*. — Amer. Miner., 1933, v. 18.
- Léu y C. *Contribution a la mineralogie des sulfures de cuivre du tipe Cu₃XS₄*. — Min. Bureau rech. geol. et minieres, 1967, № 54.
- Murdoch J. *X-ray investigation of colusite, germanite and renierite*. — Amer. Miner., 1935, v. 38, № 9—10.
- Nelson R. *Colusite, its occurrence, paragenesis and genetic significance*. — Amer. Miner., 1939, v. 24.
- Orcel J. *Bull. Soc. franc. Min.*, 1928, v. 51. (Цит. по Pauling, Hultgren, 1933).
- Pauling L. *The nature of the chemical bonds in sulvanite, Cu₃VS₄* — Tschermaks mineral und petrogr. Mitt., 1965, B. 10, H. 1—4.
- Pauling L., Hultgren R. *The crystal structure of sulvanite, Cu₃VS₄*. — Zeitschrift für Kristallogr., 1933, B. 84, H. 3—4.
- Ramdohr P. *Die Erzminerale und ihre Verwachsungen*. Berlin, 1960.
- Schempp C. A., Schaller W. T. *Amer. Miner.*, 1931, v. 16, № 12. (Цит. по «Минералы», т. I, 1960).
- Schultze H., Steinmetz H. *Über Vanadia-Schwefelverbindungen*. — Zeitschrift für Krystallogr., 1911, B. 49.
- Sclar C. B., Drovenik M. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1960, v. 70. (Цит. по X. Штрунцу, 1962).
- Zachariesen W. H. *X-ray examination of colusite*. — Amer. Miner., 1933, v. 18.

М. М. БОЛДЫРЕВА, Ю. С. БОРОДАЕВ

МИКРОВКЛЮЧЕНИЯ ВИСМУТОВЫХ МИНЕРАЛОВ В ГАЛЕНИТЕ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПЕРЕВАЛЬНОЕ (ЗАПАДНЫЙ КАРАМАЗАР)

Галенит в рудах скарново-полиметаллических месторождений является носителем важных в промышленном отношении элементов-примесей: Bi, Ag, Te, Se и Tl. Изучать формы нахождения примесей необходимо не только в целях разработки схемы обогащения руд, но и для понимания условий образования галенита и срastaющихся с ним минералов.

Микровключения висмутовых минералов в галените привлекали внимание исследователей сначала при обсуждении причин появления его октаэдрической отдельности (Чухров, 1944), а затем в связи с выяснением природы высоких содержаний в нем Bi и Ag (Хетчиков, 1958; Онтоев и др., 1960). Однако только в последнее время, когда в практику минералогических исследований широко внедрен метод электронного зонда, стала возможна точная диагностика микровключений.

Включения висмутовых минералов в галените скарново-полиметаллического месторождения Перевальное были обнаружены при микроскопическом изучении руд. Галенит в рудах месторождения находится в ассоциации со сфалеритом, пиритом, халькопиритом и гематитом. Он приурочен к кварцево-карбонатным гнездам в эпидото-гранато-пироксеновом скарне. Галенит, несущий включения висмутовых минералов, локализуется главным образом в периферийных зонах рудных тел линзо-

видной формы метасоматического происхождения. По результатам спектрального полуколичественного анализа в таких галенитах содержится от 2.5 до 5.5% Bi и от 0.6 до 2% Ag. Как было показано ранее (Болдырева, Чернышева, 1965), большая часть Bi и Ag входит в решетку галенита, замещая Pb по схеме гетеровалентного изоморфизма: $2Pb^{2+} \rightarrow Bi^{3+} + Ag^{+}$.

Рентгеноспектральный и рентгеноструктурный анализы позволили определить состав микровключений. Включения представлены айкинитом, виттихенитом и разновидностью тетраэдрита, необычайно богатой Ag.

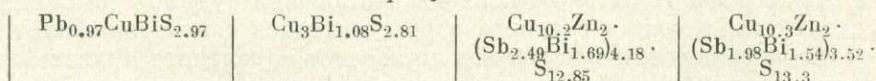
Рентгеноспектральный анализ микровключений и галенита проведен в лаборатории рудной микроскопии геологического факультета МГУ на микроанализаторе JXA-5 японской фирмы JEOL. Условия анализа: ускоряющее напряжение 25 кв, угол выхода рентгеновских фотонов 40° , диаметр зонда ~ 1 мкм. Эталоны — чистые металлы (на Cu, Zn, Sb и Bi), пирротин (на S) и галенит (на Pb и S). Полученные отношения интенсивностей рентгеновских линий на образце и эталонах пересчитывались на концентрации методом «гипотетического» состава и последовательных приближений с введением поправок на рассеяние электронов, поглощение и флюоресцентное возбуждение рентгеновских фотонов (Duncumb e. a., 1968). Результаты анализов и их пересчет на кристаллохимические формулы приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав микровключений

Компоненты	Айкинит			Виттихенит			Цинкисто-висмутистый тетраэдрит					
	вес. %	атомные количества	отношения атомных количеств	вес. %	атомные количества	отношения атомных количеств	светлый			темный		
							вес. %	атомные количества	отношения атомных количеств	вес. %	атомные количества	отношения атомных количеств
Cu	11.5	0.180	1	37.6	0.591	3	35.9	0.564	10.20	36.2	0.569	10.30
Pb	36.3	0.174	0.97	—	—	—	7.3	0.111	2.0	7.6	0.116	2.0
Zn	—	—	—	—	—	—	19.7	0.093	1.69	18.0	0.085	1.54
Bi	37.7	0.174	1	45.0	0.214	1.08	16.7	0.137	2.49	13.3	0.109	1.98
Sb	—	—	—	—	—	—	22.7	0.707	12.85	23.6	0.735	13.3
S	17.4	0.532	2.97	17.8	0.554	2.81	—	—	—	—	—	—
Сумма	102.6	—	—	100.4	—	—	102.3	—	—	98.7	—	—

Ф о р м у л а



На кафедре кристаллографии ЛГУ В. Ф. Чернышевой сняты дебаграммы микровключений (табл. 2), извлеченных из шлифа по методике А. Д. Генкина и Н. В. Королева (1961). Полученные дебаграммы хорошо совпадают с таковыми для айкинита и виттихенита, однако интенсивности некоторых линий завышены по сравнению со справочными данными за счет присутствия в исследованных образцах примеси галенита.

Изучены также оптические свойства микровключений и галенита (табл. 3, рис. 1). Спектры отражения получены на установке ПООС-1. Эталон — металлический кремний, объектив 21, направление колебаний поляризатора перпендикулярно к плоскости падения, спектральная чистота света 12 нм, воспроизводимость значений R 0.3%.

Результаты расчета рентгенограмм микровключений айкинита и виттихенита в галените

Айкинит из Перевального		Айкинит (Berry, Tompson, 1962)		Виттихенит из Перевального		Виттихенит (Berry, Tompson, 1962)		Галенит (Михеев, 1957)	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
				1	5.1	1	5.68		
3	4.24	3	4.08	4	4.5	1	5.22		
5ш	3.84	1/2	3.79	4ш	3.7	4	4.55		
3	3.66	10	3.68	—	—	3	3.83		
10	3.46	6	3.59	8	3.41	1	3.62	9	3.44
4	3.32					1	3.34		
3	3.19	8	3.19	2	3.12	3	3.19		
				5	3.03	8	3.08		
10	2.98			8	2.90	1	2.96	10	2.96
3	2.89	7	2.89	8	2.80	10	2.85		
						1/2	2.81		
3	2.71	1	2.75	7	2.60	4	2.66		
		2	2.69						
2	2.59	5	2.59	1	2.54	2	2.58		
3	2.51	1/2	2.52	1	2.44	1/2	2.49		
				2	2.36	3	2.39		
6	2.33	2	2.28	3	2.28	1/2	2.28		
1	2.19	2	2.18	2	2.16	2	2.17		
10	2.11	2	2.03	10	2.07	1/2	2.10	10	2.09
						2	2.05		
5	1.98	3	1.953	5ш	1.97	2	1.989	3	1.97
1	1.906	2	1.888	—	—	1/2	1.910		
				5ш	1.87	3	1.895		
3	1.796	1/2	1.811	5	1.80	3	1.821	9	1.78
7	1.721	1/2	1.770	3	1.768	3	1.762	8	1.71
2	1.653	1/2	1.653	2	1.747	2	1.734		
1	1.603	3	1.598	5	1.667	3	1.681		
		3	1.528	1	1.616	1	1.600		
		1/2	1.492	4	1.589	1/2	1.585		
6	1.486	1	1.480	2ш	1.496	1	1.506	5	1.480
1	1.423	3	1.410	2	1.417	1	1.453		
		1	1.384	2	1.399	1	1.408		
				2	1.376	1	1.382		
7	1.366	1	1.358	4	1.352	—	—	6	1.359
8	1.324	2	1.334	6	1.317	—	—	10	1.324
		1/2	1.306	3	1.293	1	1.293		
1	1.264	1	1.275	2ш	1.251	1	1.255		
				1ш	1.229	1	1.230		
7	1.213	1	1.220	7	1.207	1/2	1.204	8	1.209
		1	1.177						
1	1.160	1	1.161	2	1.157	1	1.159		
5	1.144			5	1.138	1/2	1.133	7	1.144
		1	1.126						
		1	1.087	2	1.088	1/2	1.090		
				3	1.077	1/2	1.077		
				1	1.059	1	1.060		
1	1.048	1	1.024	4ш	1.016	1	1.020		

Примечание. Условия съемки РКД, $D = 57.3$ мм, диаметр резинового шарика 0,2 мм, Fe-излучение, экспозиция 10 час.

Твердость минералов измерена на приборе ПМТ-3 по 20—30 отпечаткам при нагрузке 20 гс для галенита и 50 гс для микровключений.

Айкинит наиболее распространен. Для него характерны зерна пластинчатой формы, встречаются также ромбические сечения (рис.2). Размеры зерен по длине от 0.01 до 0.6 мм и по ширине от 0.006 до 0.1 мм. В отдельных случаях можно заметить, что пластинки айкинита располагаются по октаэдрической отдельности галенита. Айкинит сильно ани-

Результаты измерения отражения (%) микровключений и галенита

λ , нм	Айкинит			Виттихенит			Цинкисто-висмутистый тетраэдрит	Галенит
	R_g	R_m	R_p	R_g	R_m	R_p	R	R
440	46.0	44.4	40.8	33.2	32.2	30.6	32.3	49.0
460	47.0	44.7	41.5	33.1	32.1	30.2	32.0	47.0
480	48.2	45.2	41.9	33.4	32.2	30.4	31.5	45.7
500	49.0	45.7	41.7	33.9	32.8	31.1	31.4	44.6
520	49.1	46.0	41.8	34.4	33.2	31.6	31.3	43.3
540	48.7	45.9	41.4	34.6	33.3	31.9	31.2	42.5
560	48.0	45.9	41.3	34.8	33.4	32.0	31.2	42.0
580	47.3	46.6	41.0	35.0	33.9	32.1	31.2	41.8
600	47.0	45.5	41.0	35.1	34.0	32.1	31.2	41.8
620	46.4	45.3	40.9	35.1	34.0	32.1	31.2	41.8
640	46.1	45.1	40.4	35.1	34.1	32.1	31.0	42.0
660	46.0	45.0	40.3	35.0	34.1	32.1	30.7	42.1

зотропен с заметным в воздухе двуотражением от светло-желтого до серовато-белого и характерным для него эффектами поляризации в скрещенных николях. Зеленовато-желтый оттенок цвета айкинита объясняется наличием максимума на кривой дисперсии R в зеленой области спектра (рис. 1). В сечениях $R_g R_p$ и $R_m R_p$ в белом свете одно значение R выше, чем у галенита, а другое ниже, в сечении $R_g R_m$ оба значения выше R галенита. Пределы значений твердости (кгс/мм²): 187—237, по удлинению $H_{cp}=208$, перпендикулярно к удлинению $H_{cp}=217$, $K_H=1.34$.

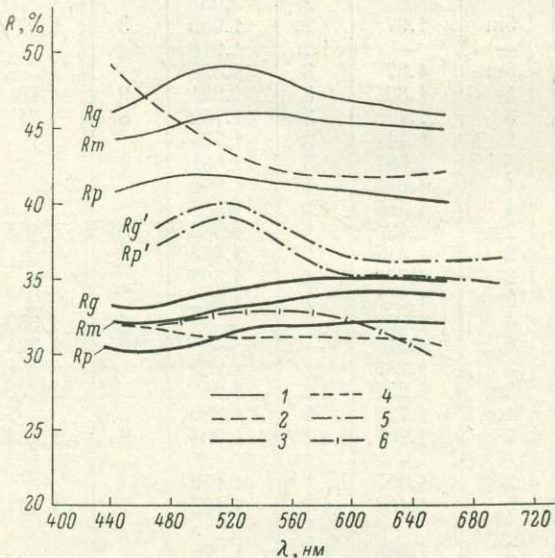


Рис. 1. Кривые дисперсии отражения.

1 — айкинит; 2 — галенит; 3 — виттихенит; 4 — цинкисто-висмутистый тетраэдрит; 5 — виттихенит, по Дж. Грей и А. Миллману; 6 — тетраэдрит, содержащий Zn и Hg.

Виттихенит встречается в виде каплевидных или неправильных причудливых по очертаниям зерен (рис. 3). Размеры зерен от 0.008×0.001 до 0.1×0.4 мм. Минерал часто образует изолированные включения в галените либо цепочки вокруг его зерен и значительно реже обособления очень мелких каплевидной формы зерен, ориентированные параллельно октаэдрической отдельности галенита. В белом свете виттихенит имеет коричневатый-серый цвет и характеризуется слабой анизотропией.

Величины R виттихенита значительно ниже, чем у галенита (рис. 1). Кривые дисперсии пологие, аномального типа, двуотражение слабое.

Минерал двусосный, оптически отрицательный. Для сравнения на рис. 1 нанесены кривые дисперсии для виттихенита, по Дж. Грею и А. Милману (Gray, Millman, 1962). Эти кривые отличаются от наших не только абсолютными значениями R , но и морфологией. Так как авторами не указан способ диагностики минерала, остается предположить, что приведенные ими кривые принадлежат не виттихениту, а какому-то другому минералу. Число твердости виттихенита колеблется от 187 до 219 кгс/мм², $K_B=1.1$.

Тетраэдрит образует округлые и неправильные по форме выделения, максимальные размеры которых достигают 0.1×0.05 мм. Часто наблюдается приуроченность включений тетраэдрита к периферийным зонам галенитовых гнезд, где он сростается с виттихенитом либо образует самостоятельные зерна. В отраженном свете минерал серовато-белого цвета с голубоватым оттенком, изотропен. Кривая дисперсии отражения (рис. 1) нормального типа, что и объясняет голубоватый оттенок



Рис. 2. Распределение включений айкинита (А) в галените.

Черное — нерудные минералы. Николи скрещены. Увел. 30.

цвета минерала. Из сравнения полученных нами результатов измерения R тетраэдрита с данными, имеющимися в литературе, следует, что морфология кривых дисперсии отражения определяется составом блеклой руды. На рис. 1 показана кривая дисперсии R для тетраэдрита, содержащего Zn и Hg (International tables, 1970). Судя по характеру кривой, у тетраэдрита с изоморфной примесью Zn и Hg в белом свете должен быть зеленоватый оттенок. Твердость включений тетраэдрита 340—370 кгс/мм², что хорошо согласуется с величинами, приводимыми в литературе.

При изучении состава минерала на рентгеноспектральном микроанализаторе JXA-5 в пределах одного микроучастка были установлены две фазы, отличающиеся по яркости тона в обратнорассеянных электронах: более светлая из них богаче Bi и Sb (табл. 1). С. Юи (Jui, 1970) также установил резкую смену химического состава блеклых руд в пределах одного зерна.

Согласно предложенной А. А. Годовиковым и Н. А. Ильяшевой (1972) классификации блеклых руд, обе фазы следует отнести к тетраэдритам, необычно богатым Bi, содержание которого достигает 1.69 формульных единиц, тогда как максимальное содержание Bi в известных ранее тетраэдритах не превышало 0.18 формульной единицы.

Своеобразие состава минерала состоит также и в том, что двухвалентный металл представлен только Zn, отсутствуют As и Ag. Известно, что висмутистые разновидности блеклых руд (аннивит, рионит и вис-

мутистая блеклая руда) относятся к теннантитам. У Дж. Д. Дэна (Дэна и др., 1950) выделяется висмутистый тетраэдрит и при этом делается ссылка на анализ кобальтистой, железистой и висмутистой (не содержа-

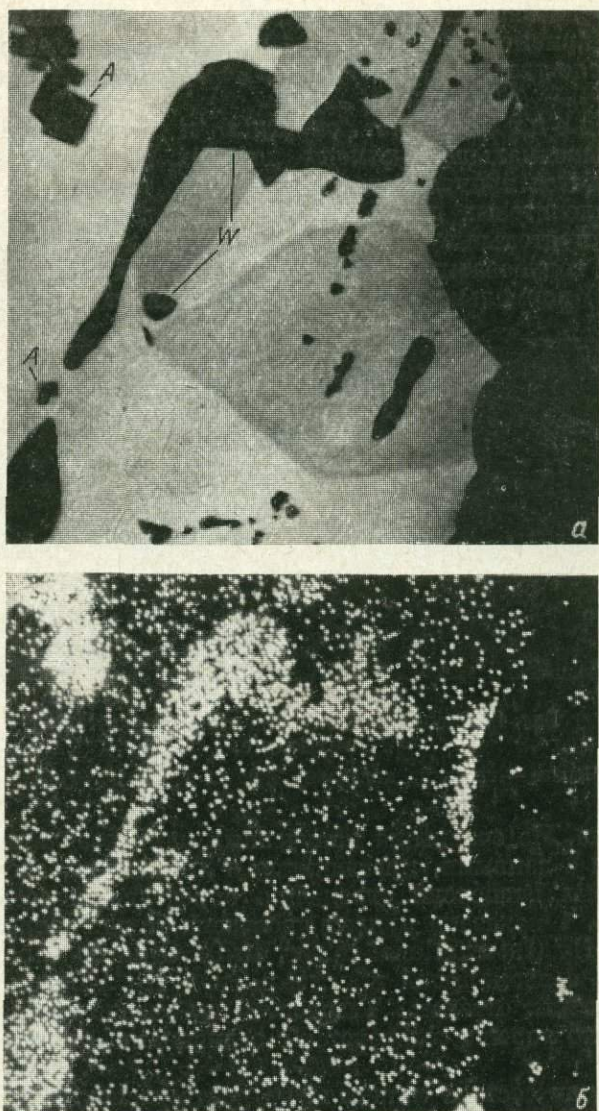


Рис. 3. Включения айкинита и виттихенита в агрегате зерен галенита с различным содержанием Вi. Увел. 275.

a — изображение в обратнорассеянных электронах, *A* — айкинит; *W* — виттихенит, белое и серое — галенит, белые зерна обогащены Вi, черное справа — нерудные минералы; *б* — то же, в рентгеновых лучах $Bi_{M\alpha}$.

щей Zn) блеклой руды из Вестфалии (Sandberger, 1865). Описанная нами разновидность блеклой руды не имеет аналога по составу и ее следует назвать цинкисто-висмутистым тетраэдритом.

Галенит, содержащий микровключения, характеризуется дискретным распределением Вi. Основная масса галенита содержит 2.4% Вi, а от-

дельные зерна — 1.5% (рис. 2 и 3). Причина подобного распределения Bi пока неясна, тем более, что рентгеноспектральным анализом не изучалось распределение в галените Ag .

Измерения отражения для галенитов с различным содержанием Bi и Ag показали, что эти примеси на величину R влияния не оказывают. Твердость изученного галенита 85—90 кгс/мм², что несколько выше цифр, приводимых в литературе.

Обсуждение результатов. Природа включений висмутовых минералов в галените может быть различной: распад твердого раствора, разложение метастабильного соединения сложного состава, различного рода замещения и, наконец, результат последовательной или близкоодновременной кристаллизации фаз.

Из экспериментального исследования системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$, проведенного А. А. Годовиковым и Т. Н. Федоровой (1969), следует, что в интервале 460—480°C имеется очень узкая область твердых растворов на основе PbS . Айкинит и витихенит могли образоваться при распаде такого раствора, однако крайне неравномерное распределение включений по площади (и в объеме) минерала-хозяина противоречит этому предположению. При разложении метастабильного соединения также следует ожидать постоянства в количественных соотношениях срастающихся фаз. Отсутствуют признаки, свидетельствующие о происхождении включений при замещении одного минерала другим.

Наиболее вероятным представляется предположение о кристаллизации галенита и висмутовых минералов из сложного по составу раствора. При этом кристаллизация айкинита и витихенита несомненно происходила неоднократно, о чем свидетельствуют вростки этих минералов, приуроченные к октаэдрической отдельности в галените наряду с observations их, расположенными по границам отдельных зерен галенита. Выделение висмутовых фаз может быть связано с повышением концентрации Bi и Cu в растворе по мере роста кристаллов галенита. Циклы, сопровождающиеся повышением концентрации Bi и Cu , могут повторяться многократно в ходе кристаллизации галенита.

ЛИТЕРАТУРА

Болдырева М. М., Чернышева В. Ф. Рентгеновское изучение галенитов из месторождения Перевальное (Западный Карамазар). — Вестн. Ленингр. ун-та, 1965, № 2.

Генкин А. Д., Королев Н. В. К методике определения небольших зерен минералов в рудах. — Геология руд. месторождений, 1961, т. 3, № 5.

Годовиков А. А., Ильяшева Н. А. Особенности химического состава блеклых руд. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1972, № 5.

Годовиков А. А., Федорова Т. Н. Система $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$. В кн.: Экспер. исследования по минералогии 1968—1969 гг. Новосибирск, 1969.

Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии, т. I, полутом 1. М., ИЛ, 1950.

Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Гостехиздат, 1957.

Оптеев Д. О., Ниссенбаум Л. Н., Органова Н. И. Природа высоких содержаний висмута и серебра в галенитах Букинского месторождения и некоторые вопросы изоморфизма в системе $\text{PbS}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$. — Геохимия, 1960, № 5.

Хетчиков Л. Н. К вопросу о содержании висмута в галените. — Сообщ. Дальневост. фил. АН СССР, 1958, вып. 9.

Чухров Ф. В. О галените с октаэдрической отдельностью из месторождения Акчагыл в Казахстане. — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1944, ч. 73, вып. 2—3.

Berry L. G., Thompson R. M. X-ray powder data for ore minerals. The recock atlas. — Geol. Soc. Amer., v. 85. N. Y., 1962.

Duncumb P., Shields-Mason P. K., de Casa C. Accuracy of atomic number and absorption corrections in electrons probe microanalysis. — Tl. Research. Lab. Rep. 238. Hinxton Hall. England, 1968.

Gray J. M., Millman A. P. Reflection characteristics of ore minerals. — Econ. Geol., 1962, v. 57, № 3.

International tables for the microscopic determination of crystalline substances absorbing in visible light. Provision issue. Barselona, 1970.

Karup-Møller S. On some exsolved minerals in galena. — Canad. Miner., 1971, v. 10, № 5.

Sandberger T. Über Kobalt und Wismuth enthaltende Fahlerze und deren Oxydations Producte. Neues Jahrb. für Mineralogie, S. 584, 1865.

Yui S. Heterogeneity within a single grain of minerals of the tennantite-tetradrite series. Internat. Mineral. Assos. 7. General meet Internat. Assoc. Genesis Ore Deposits. Tokyo—Kyoto. Meet. Collected Abstr., 1970.

К. В. РОЧЕТКОВА, Л. Н. ПОСЦЕЛОВА, Ю. Г. ЛАВРЕНТЬЕВ

ПИРСЕИТ ИЗ КОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОЗЕРНОЕ (ЗАПАДНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Пирсеит $(Ag, Cu)_{16}(As, Sb)_2S_{11}$ — минерал очень редкий, известен всего на нескольких месторождениях серебряных руд (Минералы, 1960). К настоящему времени в СССР он был обнаружен только в рудах месторожде-

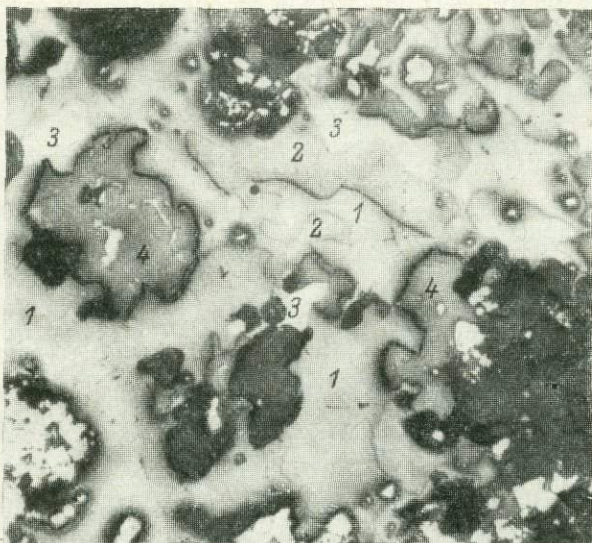


Рис. 1. Скопления пирсеита (1) неправильной формы в тесном срастании с блеклой рудой (2), галенитом (3) и сфалеритом (4).

Рельефные белые зерна — пирит, черное — кварц и карбонат. Полированный шлиф, увел. 55.

ния Сокольное в Рудном Алтае (Генкин, Добровольская, 1965) и Миргалымсай в Казахстане (Кочаловская, Тронева, 1969). По физическим и оптическим свойствам этот минерал не отличим от полибазита (Минералы, 1960; Frondel, 1963; Генкин, Добровольская, 1965).

Колчеданное свинцово-цинковое месторождение Озерное залегает в толще вулканогенно-осадочных пород нижнекембрийского возраста. Рудные тела — пластообразные, реже линзовидные сульфидные и сиде-

ритовые залежи. Сульфидные руды сложены пиритом и сфалеритом, в меньшей мере галенитом, содержат постоянную примесь нерудных минералов и реже других сульфидов. Пластообразные рудные тела пересекаются маломощными жилами, с которыми связаны основные скопления минералов серебра.

Пирсеит обнаружен в жилках кварцево-карбонатного состава, пересекающих полосчатую сульфидную руду и сидеритовые залежи. Мощность жилок от волосовидных до 5—6 мм (в раздувах). В краевых участках нередко заключены микрообломки более ранних руд и зерен пирита. Кроме того, в них постоянно присутствуют сфалерит, галенит и Ag-содержащая блеклая руда, в некоторых случаях аргентит, полибазит и самородное серебро. Тесные сростания пирсеита с минералами серебра обособлены в виде неправильных по форме или ветвистых жилкоподобных скоплений на контакте руды с жильными кварцем или сидеритом (рис. 1). Пирсеит, проникающая по границам агрегатов кварца и карбоната, заполняет промежутки между их зернами, цементирует микрообломки вмещающей руды, зерна пирита и их агрегаты. Пирсеит по времени выделения близок сфалериту, галениту и пириту, сфалерит и пирит часто включены в пирсеит, а галенит приурочен к межзерновым участкам его агрегатов. Пирсеит замещает аргентит и блеклую руду, а сам с краев замещается халькопиритом. В зоне гипергенеза в пирсеите вдоль трещин развивается халькозин и самородное серебро.

Пирсеит образует скопления зерен неправильной формы размером сотые доли—0.7 мм. Цвет минерала черный, блеск полуметаллический, излом раковистый. Очень хрупок, мягкий. Рельеф поверхности заметно ниже, чем у сфалерита и блеклой руды. Твердость пирсеита измерена на микротвердометре к микроскопу MeF фирмы «Рейхерт» (Австрия). Форма отпечатков во всех случаях квадратная с ровными краями без завалов. Средние значения твердости, полученные при нагрузке 10 и 20 гс по 40 замерам на зернах разной ориентировки, одинаковы — 147 кгс/мм² (σ равна 14.3 и 14.7 кгс/мм²) и совпадают с литературными данными для пирсеита (Генкин, Добровольская, 1965; Кочаловская, Тронева, 1969; Мънков, 1971).

В отраженном свете пирсеит серовато-белый со слабым сиреневатым оттенком. Рядом с галенитом этот эффект усиливается. Внутренние рефлексии не наблюдались. Отражательная способность пирсеита измерена на серийной установке ПООС-1 (эталон ТФ № 3, объектив 21^а). Из-за отсутствия зерен с кристаллографическими очертаниями измерения выполнены на зернах произвольных сечений, для которых получены максимальное (R'_g) и минимальное (R'_p) значения отражения. Спектр отражения пирсеита из руд Озерного месторождения (и для сравнения из других месторождений) приведен на рис. 2. Минимум и максимум кривой диспер-

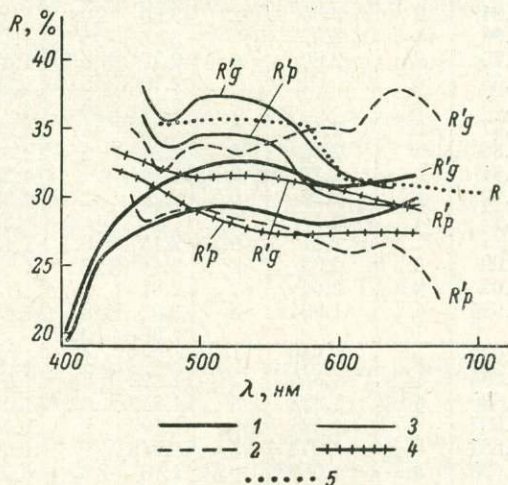


Рис. 2. Кривые дисперсии отражения пирсеита.

Минерал из месторождений: 1 — Озерное, 2 — Сокольское (Генкин, Добровольская, 1965), 3 — Миргалимсай (Кочаловская, Тронева, 1969), 4 — Руен, Болгария (Мънков, 1971), 5 — по данным И. Грея и А. Миллмана (Gray, Millman, 1962).

Результаты расчета рентгенограмм пирсеита и полибазита (Å)

Пирсеит				Полибазит		Пирсеит				Полибазит	
Озерное		Аспен (Колорадо) (Bergy, Thompson, 1962)		Кяли (Онтарио) (Bergy, Thompson, 1962)		Озерное		Аспен (Колорадо) (Bergy, Thompson, 1962)		Кяли (Онтарио) (Bergy, Thompson, 1962)	
d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I
3.71	0.5			3.62	1	1.614	3			1.621	1
				3.48	0.5					1.595	2
3.42	4			3.28	0.5	1.558	3	1.561	1	1.554	1
				3.19	9	1.528	3	1.526	1		
3.06	3	3.11	1	3.00	10	1.495	3	1.495	2	1.517	4
3.04	2	3.05	2	2.88	8	1.477	3	1.467	1	1.488	1
2.96	10	2.97	10	2.77	0.5	1.450	3	1.435	1	1.463	0.5
2.79	9	2.80	9	2.70	5	1.399	1	1.397	1	1.435	2
2.68	0.5			2.53	6	1.373	0.5	1.372	0.5	1.363	1
2.59	1			2.42	4	1.346	3	1.349	1	1.342	1
2.47	7	2.47	6	2.34	2	1.321	1	1.321	0.5		
2.35	5	2.34	5			1.259	1	1.278	0.5		
2.31	6	2.30	6	2.21	2	1.242	4	1.237	1		
2.22	1	2.22	0.5	2.15	0.5	1.221	1	1.220	1	1.228	0.5
2.17	4	2.17	3	2.11	2	1.194	3	1.193	1	1.212	1
		2.11	0.5	2.11	2	1.175	3	1.172	1	1.182	0.5
2.09	2	2.08	1	2.07	1	1.155	1	1.160	1	1.173	0.5
2.05	2	2.04	2	2.02	3	1.138	1	1.142	0.5	1.157	0.5
1.994	4	1.994	5	1.977	0.5			1.131	0.5	1.130	1
				1.933	1	1.085	2	1.084	1	1.072	1
1.902	1	1.899	1	1.892	6	1.070	2	1.069	0.5		
1.864	1	1.859	2	1.859	0.5	1.058	2	1.055	0.5		
1.830	6	1.828	6	1.799	1	1.041	2				
1.807	0.5	1.804	0.5	1.743	1	1.026	2	1.024	0.5		
1.681	5	1.678	3	1.707	3	0.985	4				
1.659	3	1.656	0.5	1.658	2						

Примечание. Условия съемки: камера РКД-57.3 мм, Со-излучение, Fe-фильтр, экспозиция 12 час., УРС-55, 10 па, 40 кв.

сии минерала приходится на фиолетовую и сине-зеленую область спектра. Расхождения в значениях отражательной способности и несовпадающий характер кривой дисперсии отражения пирсеита объясняются, по-видимому, измерениями различно ориентированных зерен, на разных приборах и при различных условиях измерений.

Стандартные реактивы (HCl, HNO₃, KOH) на пирсеит не действуют; от KCN минерал буреет; от HgCl₂ слабо протравливается. В противоположность данным справочных руководств (Минералы, 1960; Рамдор, 1962) и пирсеиту из Сокольного месторождения (Генкин, Добровольская, 1965) на исследованном пирсеите от действия FeCl₃ мгновенно появляется плотный не стирающийся бурый налет.

Рентгенограммы пирсеита, отобранного из пяти пространственно разобщенных участков, в которых он находился в сростании с разными минералами, сходны между собой. В табл. 1 приведена одна из них, полученная с резинового шарика по методу С. А. Химстре (Hiemstra, 1956). В шарик отобран мономинеральный агрегат зерен пирсеита размером 0.5 мм. Рентгенограмма позволяет определить изученный минерал как пирсеит, а не полибазит (табл. 1). Следует отметить некоторые особенности порошкограммы пирсеита Озерного месторождения. Линии 2.68 (0.5) и 2.59 (1), характерные для полибазита, отмечены на всех полученных нами порошкограммах. Кроме того, получены отражения — 1.477 (3), 1.259 (1) и 1.041 (2), отсутствующие у эталонного пирсеита.

Химический состав минерала изучен на микроанализаторе MS-46 фирмы «Камека» (Франция). Эталоны — синтетические антимонит (на Sb и S), висмутин (на Bi), галенит (на Pb), сфалерит (на Zn), прустит (на Ag и As), а также природные халькопирит (на Fe и Cu) и киноварь (на Hg). Ускоряющее напряжение при анализе на Ag, Sb и S 20 кв, при анализе на As и Cu — 30 кв, ток 40 на. Анализ проведен расширенным зондом с движением образца. Число импульсов составляло около 20 000 в секунду. В измеренные отношения интенсивностей вводились поправки на поглощение по методу Д. Филибера (Philibert, 1965) с учетом потенциала возбуждения характеристического излучения по К. Ф. Хейдричу (Heinrich, 1966), на атомный номер по Дункамбу—Риду (Duncumb, Shields, 1966) и на флуоресценцию от характеристического спектра по С. Дж. Риду (Reed, 1965). Поправки вычислены на ЭВМ методом последовательных приближений. Анализ сопровождался выгоранием поверхности образца и восстановлением серебра до металлического. Проанализировано 3 образца пирсеита из жилок с различными парагенезисами минералов (зерна из пространственно разбросанных участков). Повышенное содержание сурьмы в ан. 2 и 3 объясняется, по-видимому, микровключениями блеклой руды. Судя по результатам анализов (табл. 2), изученная сульфосоле из руд Озерного месторождения является промежуточным членом серии пирсеит—стибиопирсеит и по составу определяется как пирсеит (14.1 ат. % Sb). По К. Фронделю (Frondel, 1963) и Х. Холлу (Hall, 1967), стибиопирсеиты содержат свыше 50 ат. % сурьмы.

Таблица 2

Химический состав пирсеита

Компоненты	Мономинеральный агрегат среди галенита			Из сростаний с блеклой рудой и сфалеритом			Каемка вокруг блеклой руды		
	вес. %	атомные количества	коэффициенты в формуле	вес. %	атомные количества	коэффициенты в формуле	вес. %	атомные количества	коэффициенты в формуле
Cu	8.90	1400	1.61	7.14	1126	1.01	7.40	1164	1.02
Ag	66.40	6155	7.07	64.20	5949	5.37	64.30	5961	5.23
As	5.60	747	0.86	5.70	765	0.69	5.90	787	0.69
Sb	1.50	123	0.14	4.20	342	0.31	4.30	353	0.31
S	15.40	4802	5.52	16.30	5090	4.5	16.40	5115	4.49
Zn	Не обн.			Не обн.			Не обн.		
Fe	То же			То же			То же		
Bi	» »			» »			» »		
Hg	» »			» »			» »		
Сумма	97.80			97.50			98.30		
Ag : Cu	4.4 : 1			5.28 : 1			5.12 : 1		
As : Sb	6.1 : 1			2.23 : 1			2.46 : 1		

ЛИТЕРАТУРА

Генкин А. Д., Добровольская М. Г. О находке пирсеита в свинцово-цинковом месторождении Сокольное (Рудный Алтай). — Тр. Минер. музея АН СССР, вып. 1965, вып. 16.

Кочаловская В. М., Тронева Н. В. Пирсеит из месторождения Миргалмсай. — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1969, ч. 98, вып. 2.

Минералы. Т. I. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М., ИЛ, 1962.

Berry L. G., Thompson R. M. X-ray powder data for ore minerals. Geol. Soc. Amer., 1962.

Duncumb P., Shields P. K. Effect of critical excitation potential on the absorption correction. Electron. Microprobe. Wiley, N. Y., 1966.

- Fron del C. Isodimorphism of polibasite and pearceite series. — Amer. Miner., 1963, v. 48, № 5—6.
- Hall H. T. The pearceite and polibasite series. — Amer. Miner., 1967, v. 52, № 9—10.
- Hiemstra S. A. An easy method to obtain X-ray diffraction patterns of small amounts of material. — Amer. Miner., 1956, v. 41, № 5—6.
- Heinrich K. F. J. X-ray absorbtion uncertainty. Electron Microprobe. Wiley, N. Y., 1966.
- М ъ н к о в С л. Пирсент от Осоговското оловно-цинково находище Руен. — Сп. на Българ. геол. друж., 1971, кн. 1, г. 32.
- Philibert J. L'analyse quantitative en microanalyse par sonde electronique. — Publication IRSID, 1965, ser. B., № 51.
- Reed S. J. B. Characteristic fluorescence corrections in electron-probe microanalysis. — Br. J. appl. Phys., 1965, v. 16.
- Gray I. M., Millman A. P. Reflection characteristics of ore minerals. — Econ. Geol., 1962, v. 57, № 3.

Г. Б. ПАТАЛАХА, А. П. СЛЮСАРЕВ

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА И ДРУГИЕ ЯВЛЕНИЯ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕ КОНТАКТОВЫЙ МЕТАМОРФИЗМ РУД НА СВИНЦОВО-ЦИНКОВОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ АКЖАЛ (ЦЕНТРАЛЬНЫЙ КАЗАХСТАН)

Изучение поведения основных и примесных элементов при метаморфизме представляет несомненный интерес, в частности, для правильной оценки генезиса и условий формирования руд. В предлагаемой статье, наряду с другими аспектами контактово-метаморфических преобразований, рассматривается поведение серебра — ведущего из примесных элементов свинцово-цинковых руд месторождения Акжал в Центральном Казахстане.

Месторождение приурочено к узкому вытянутому в широтном направлении горизонту массивных известняков фаменского возраста. Рудные залежи обладают линзообразной, пластообразной и седловидной формой. Главные рудообразующие минералы — сфалерит (клеюфан) и галенит. В подчиненном количестве присутствуют пирит, халькопирит, сульфoантимониты свинца и серебра, фаматинит и некоторые другие минералы. Рудам свойственны тонкозернистое сложение и тесные сростания сульфидов с карбонатами и баритом. Наряду с зернистыми структурами в них устанавливаются колломорфные агрегаты сульфидов.

В западной части месторождения руды прорваны небольшим (200 м в поперечнике) штоком диоритовых порфиристов. Вокруг штока развиты тесно сближенные послойные дайкообразные апофизы мощностью 0.5—10 м и длиной в плане около 100—150 м. Контактво-метаморфические изменения известняков (мраморизация, ороговикование, скарнирование) и руд, связанные со штоком и окружающими частными апофизами, сливаются в единый ореол шириной 150—250 м. Однако наиболее интенсивные преобразования в рудах локализованы в узких (от 2—10 до 50 см) зонах вдоль контакта с порфиритами.

Метаморфизм руд в целом состоит в их перекристаллизации (с возрастанием зернистости и уничтожением колломорфных структур), перегруппировке рудного вещества и некотором изменении минерального состава (Паталаха, 1970). Установлено, что в ореол метаморфизма привнесены железо, небольшие количества меди, висмута, теллура и золота. Основными рудными минералами измененных руд по-прежнему остаются

сфалерит и галенит. Вместе с тем, в узких приконтактных зонах возрастает количество пирита и халькопирита, появляются пирротин, магнетит, арсенопирит и новообразования серебряных минералов. Перераспределение рудного вещества выразилось также в обогащении руд цинком и обеднении свинцом: соотношение этих элементов изменилось от 4 : 1 до 10 : 1.

Наиболее явные преобразования испытывает сфалерит, типоморфные особенности которого (цвет, размер и форма зерен, набор и содержания элементов-примесей) отчетливо отражают степень метаморфизма. Сфалерит неизмененных руд — тонкозернистый светло-желтый клейофан с сероватым и зеленоватым оттенком. Размер его зерен 0.01—0.05 мм, форма округлая. В контакте с порфиритами клейофан превращается в крупнозернистый (до 2—5 мм и более) темно-коричневый и черный сфалерит с вкрапленностью мелких идиоморфных кристалликов пирита и эмульсией халькопирита. По данным декрепитации (определения А. Р. Грошенко), максимум растрескиваний клейофана приходится на 130° С, а темноокрашенного сфалерита — на 350° С.

Метаморфизм способствует значительному уменьшению содержания серебра в сфалерите, в прямой зависимости от степени его изменения. Так, в клейофане за пределами зоны контактовых изменений количество серебра в среднем 96 г/т (от 23 до 330 г/т, а в одной из проб даже 1400 г/т) при отсутствии видимой серебряной минерализации. В клейофане же из зоны контактового метаморфизма содержится всего 22.5 г/т серебра (от 0.3 до 40 г/т). Коричневый сфалерит характеризуется еще меньшим количеством Ag (12.5 г/т), а темно-коричневый — 3.5 г/т (см. таблицу, рис. 1).

Прочие элементы-примеси сфалерита условно можно разбить на три группы. Первая группа включает элементы, поведение которых сходно с поведением серебра, т. е. их концентрация при метаморфизме уменьшается. Это ртуть, германий, галлий, сурьма и мышьяк (см. таблицу), свойственные низкотемпературным сфалеритам (Кабанова, 1966). Содержание элементов второй группы при термальном метаморфизме увеличивается. К ним относятся в первую очередь железо и медь, а также висмут, кобальт и никель. Наиболее значительно увеличивается содержание железа — с 0.37 до 8%. И только кадмий — единственный представитель третьей группы элементов — не реагирует на метаморфические изменения сфалерита.

Легкость выноса серебра из клейофана (по сравнению, например, с неизменной концентрацией изоморфно входящего кадмия — 0.46—0.47%) может быть объяснена преимущественным нахождением его в этом сульфиде в сорбированном состоянии. Так, при выщелачивании серебра из сфалерита 10%-ным раствором аммиака (аналитик Т. Д. Неталиева) установлено, что в клейофане легко растворимая форма (сорбированное серебро) составляет более 30% от общего содержания этого металла, в коричневом — 7.6%, а в черном полностью исчезает.

Серебро, высвободившееся из сфалерита, фиксируется галенитом, который, как известно, может изоморфно поглощать серебро и образовывать эпитаксические срастания с серебряными минералами.

Размер зерен галенита в приконтактной зоне увеличивается с 0.03—0.5 до 0.3—6 мм. Статистически установлено, что содержание серебра в галените по мере приближения к контакту с порфиритами закономерно возрастает. В галените за пределами зоны метаморфизма количество серебра изменяется от 370 до 1700 г/т, в среднем составляя 745 г/т. В галените из мраморизованных известняков примесь серебра увеличивается до 1150 г/т (от 520 до 5200 г/т), в минерале из мраморов — до 1460 г/т, а непосредственно из контакта с порфиритами — до 1590 г/т.

Содержание серебра и других элементов-примесей в галените и сфалерите месторождения Акжал

Руды	Минерал	Число проб	Ag, г/т	Sb, вес.‰	As, вес.‰	Bi, вес.‰	Fe, вес.‰	Cd, вес.‰	Cu, вес.‰	Ge, г/т	Hg, вес.‰	Co, вес.‰	Ni, вес.‰	Te, вес.‰	Au, вес.‰
Свинцово-цинковые неизменные	Сфалерит (клеюфан)	22	96	0.01—0.3	0.01	He обн.	0.37	0.46	0.005	1.3	36‰ до 0.007	64‰ до 0.003	0.005— 0.01		
	Галенит	27	$\frac{745}{300}$	0.38	31‰ до 0.62	18‰ до 0.001	—	—	0.017	—	—	—	—	He обн.	
Контактово-метаморфизованные	Сфалерит светло-желтый	7	22.5	57‰ до 0.01	He обн.	He обн.	0.37	0.46	0.005	1.3	20‰ до 0.001	0.003	0.003		
	Сфалерит коричневый	17	12.5	He обн.	То же	19‰ до 0.002	4.5	0.47	0.01	0.5	He обн.	—	0.003		
	Сфалерит темно-коричневый	3	3.5	То же	» »	0.001	8.0	0.46	0.1	0.5	То же	0.003— 0.01	0.02		
	Галенит из мраморизованного известняка	46	$\frac{1150}{310}$	0.64	37‰ до 0.14	65‰ до 0.01	—	—	0.05	—	—	—	—	He обн.	2.5
	Галенит из контакта с порфиритами	5	$\frac{1590}{330}$	0.97	60‰ до 0.08	100‰ до 0.028	—	—	0.03	—	—	—	—	40‰ до 0.1	
	Пирит	12	5.2	He обн.	0.5	He обн.	—	—	0.003	—	—	0.01‰ до 0.1	0.01‰ до 0.1	50‰ до 0.1	

Примечание. В галените содержание серебра в числителе — суммарное, в знаменателе — рассеянное. Серебро, золото, сурьма, мышьяк, висмут, железо, кадмий и германий определены количественно (спектрографически золото, серебро и германий, химически — остальные), прочие элементы определены полукваликативно (спектральный анализ) с чувствительностью: медь, кобальт, никель, ртуть — $1 \cdot 10^{-3}\%$, теллур — $1 \cdot 10^{-2}\%$. Процент в графиках содержаний элементов-примесей показывает, в какой части проб установлено присутствие элемента.

В ореоле контактовых изменений соотношения галенита и сфалерита в руде составляют приблизительно 1 : 10. Из условной единицы объема сфалерита высвобождается $96 - 12.5 = 83.5$ г/т серебра, а из 10 объемов 835 г/т. При суммировании имеющегося (745 г/т) и поглощенного серебра (835 г/т) галенит должен содержать его 1580 г/т. Полученная цифра удовлетворительно согласуется с фактическим содержанием серебра в галените из зоны наибольшего метаморфизма (1590 г/т). Возрастание сереброносности происходит в основном за счет увеличения числа микровключений серебряных минералов, тогда как доля серебра, находящегося в рассеянном состоянии, меняется незначительно (с 300 до 330 г/т).

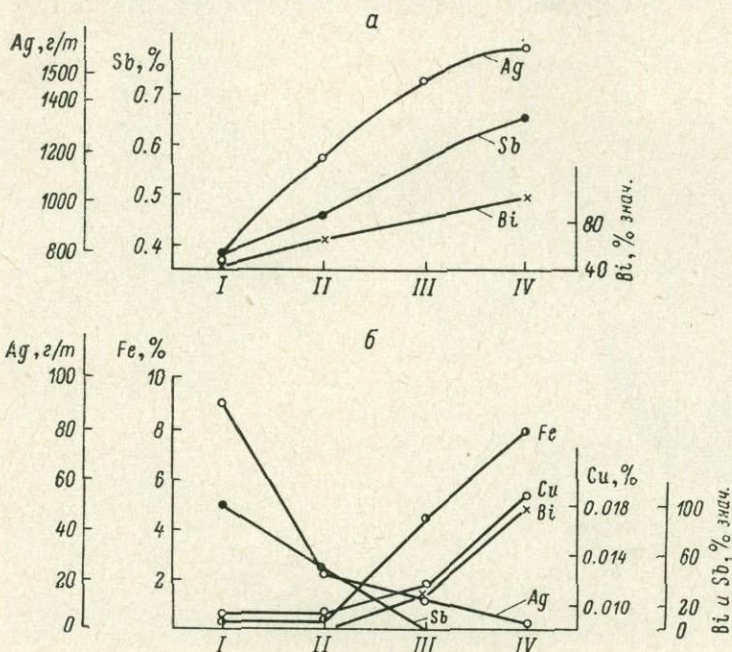


Рис. 1. Изменение концентрации серебра и других элементов-примесей в галените (а) и сфалерите (б) Акжала при контактовом метаморфизме.

I — руды за пределами зоны метаморфизма; II—IV — руды из ореола контактовых изменений: II — из зоны мраморизованных известняков, III — из мраморов и скарнов, IV — из непосредственного контакта с порфиритами.

Одной из форм нахождения рассеянного серебра в слабо- и нематаморфизованном галените является, по-видимому, твердый раствор кубического миаргирита $\alpha\text{-AgSbS}_2$ (Паталаха, Парилов, 1971). На возможность такого вхождения серебра в богатые сурьмой галениты указывается в ряде работ (Wernik, 1960; Годовиков, 1966; Годовиков, Ненашева, 1969). В галените наиболее интенсивно преобразованных руд Акжала появляется примесь висмута (в среднем 0.028%), хотя висмутовых минералов не установлено. Возможно, что висмут совместно с серебром и сурьмой входит в кристаллическую решетку галенита. Кроме того, в обоих случаях часть рассеянного серебра может существовать в виде эпитаксических вrostков серебряных минералов, размер которых ниже разрешающей способности рудного микроскопа. Возможны и другие формы нахождения серебра в галените.

Степень перераспределения серебра между сфалеритом и галенитом определяется интенсивностью метаморфизма руд (рис. 1). В конечном итоге элементы-примеси обособляются в том минерале, с которым они спо-

способны образовывать изо- или гомеоструктурные фазы (Бадалов, Поваренных, 1967) — серебро, сурьма и висмут в галените, а железо и медь в сфалерите.

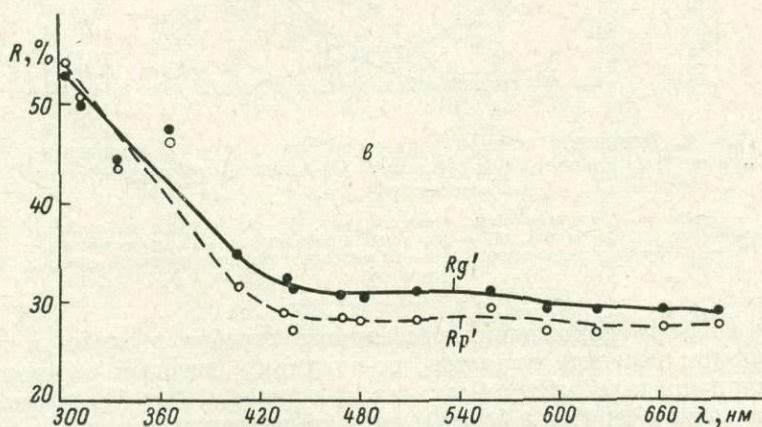
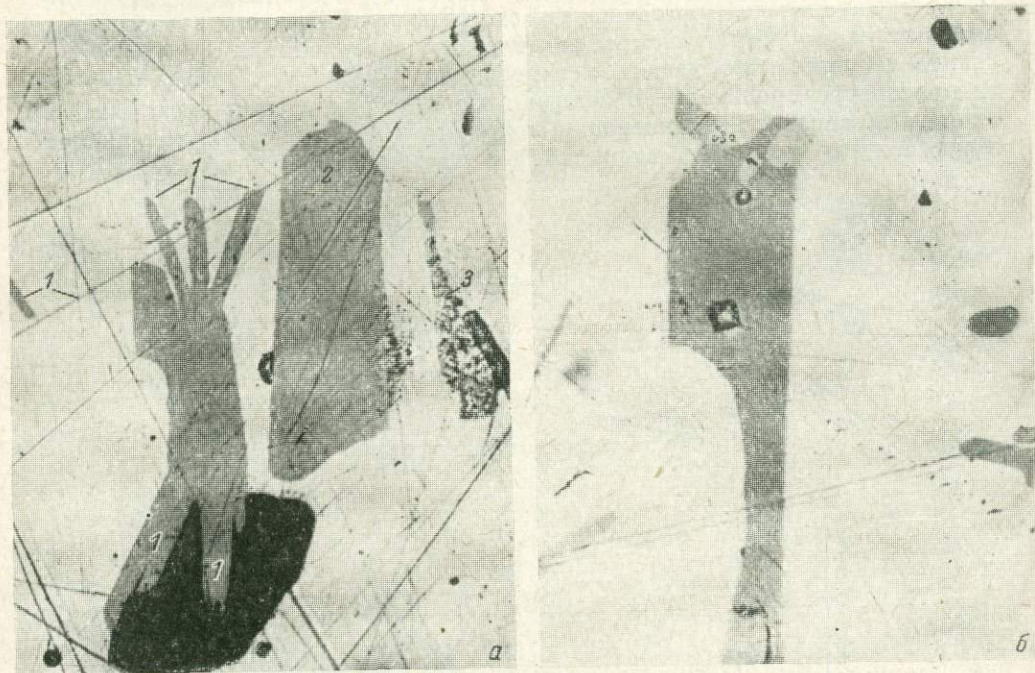


Рис. 2. Микрофото (а, б) и кривые дисперсии отражения (в) X-минерала.

а — сростание иголок X-минерала (серое) и галенита (белое), черное — доломит. 1 — продольное и 2 — косое сечение зерен минерала. Часть зерна 2 и зерно 3 замещены полибазитом, обладающим шагрневой поверхностью вследствие светотравления. Полир. шлиф, увел. 510. б — сростание X-минерала (серая пластина) с гесситом (?) (светло-серое) в поле галенита (белое). Точки на поверхности гессита (?) — следы светотравления. Видны следы вдавливания алмазной пирамидки. Полир. шлиф, увел. 1500, масляная иммерсия.

Вследствие контактового метаморфизма руд широкое развитие получает пирит. В неизмененных рудах Акжала он устанавливается обычно микроскопически в виде редких глобулярных обособлений. При метаморфизме руд в приконтактовой зоне возникают густая вкрапленность

(до 15% объема) и гнезда крупных (1—12 мм) порфиробластов пирита в форме кубов и пентагондодекаэдров. Спектральный анализ показал обогащенность пирита (до 0.1% и более) теллуrom, мышьяком, кобальтом и никелем — элементами, присутствие которых связано с метаморфизмом. Вместе с тем содержание серебра в нем оказалось низким — в среднем 5 г/т (от 1.5 до 26 г/т) — по-видимому, вследствие того, что возникновение этого пирита связано не с основным рудным процессом, а с контактными явлениями.

В связи с перегруппировкой и привнесом ряда элементов в узкой при-контактной полосе изменяется характер серебряной минерализации. Появляются два новых минерала: соединение серебра с сурьмой, теллуrom и серой (X-минерал) и электрум. Вне этой полосы минералы серебра представлены микровключениями в галените пираргирита, стефанита, поли-

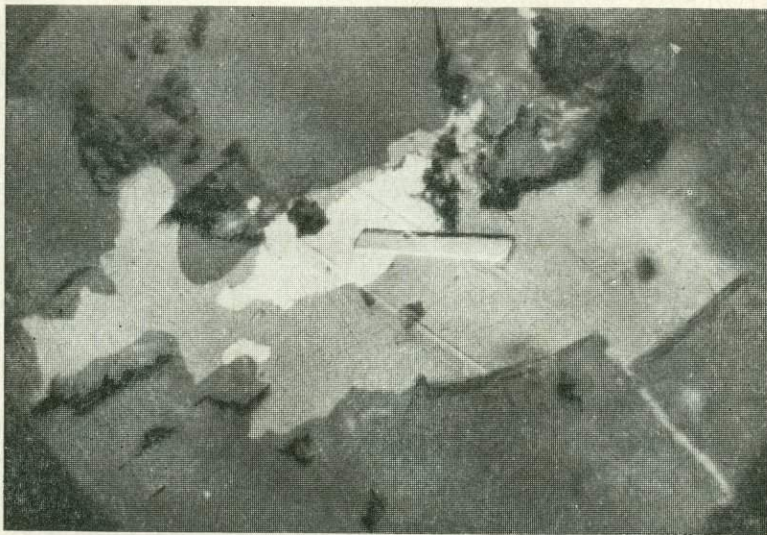


Рис. 3. Электрум (ярко-белое) в ассоциации с галенитом (светло-серое) и пирротинном (светлая пластинка) в сфалерите (темно-серое).

Полир. шлиф. увел. 1500, масляная иммерсия.

базита, фрейбергита, аргентита, дискразита и самородного серебра (Пата-лаха, Париллов, 1971).

X-минерал распространен значительно шире электрума. Мельчайшие иголки его (обычно 0.006—0.03 мм длиной и 0.002—0.005 мм в поперечном сечении) хаотично рассеяны среди галенита. Иногда они образуют ориентированные прорастания. Более крупные обособления (до 0.1 мм по удлинению) зачастую группируются в виде сростков нескольких зерен (рис. 2, а). X-минерал ассоциирует с электрумом, иногда находится в сростаниях с полибазитом и гесситом (?) (рис. 2, а, б).

Микроскопическое изучение X-минерала в отраженном свете показало, что он хорошо полируется; рельеф его почти не отличим от рельефа галенита, цвет серо-белый со слабым нежно-зеленоватым оттенком, усиливающимся в иммерсии. Двухотражение отчетливое, заметное и в воздухе, и в иммерсии, анизотропия сильная, без цветных эффектов, внутренних рефлексов нет.

Отражательная способность (замерена С. Д. Абулгазиной на МИМ-7 с фотоумножителем) умеренная, ниже, чем у галенита. Кривая дисперсии отражения обнаруживает повышение в ультрафиолетовой и сине-зеленой

областях спектра (рис. 2, *в*), что находится в соответствии с наблюдаемым зеленоватым оттенком минерала. С увеличением длин волн от 302 до 694 мм отмечается вначале резкое (302—435 нм, ультрафиолетовая область), а затем плавное снижение отражательной способности от 53.1 до 28.8% (по Rg') и от 54.7 до 27.5% (по Rp'). Твердость (прибор марки «Рейхерт») при нагрузке 30 гс изменяется от 139 до 145 кгс/мм² (среднее по 6 измерениям 143 кгс/мм²).

Состав X-минерала установлен на микронзонде JXA-3а по описанной ранее методике (Слюсарев, 1971). Количество замеров на каждом из зерен (на рис. 2, *а*, *б*) не менее пяти. Состав минерала оказался следующим (вес. %): Ag 60.5, Sb 11.5, Te 17.5, S 8.9, сумма 98.4. Учитывая близость химических свойств серы и теллура, естественно ожидать изоморфизм этих элементов в X-минерале. Подобные минералы были недавно установлены в рудах Зыряновского месторождения на Алтае (Аксенов и др., 1969).

Электрум, как и X-минерал, обнаружен нами в галените из руд вблизи контакта с интрузией. Он слагает округлые овальные и неправильной формы зерна размером 0.002—0.02 мм в поперечнике (рис. 3). Оптические свойства типичны для электрума: высокая отражательная способность, ярко-желтый цвет, изотропен, рельеф выше, чем у галенита. Твердость минерала при нагрузке 25 гс 86 кгс/мм². Состав, по данным электронного микронзонда: Au 53% и Ag 49% (среднее из 5 замеров).

Таким образом, контактовый метаморфизм вызывает перераспределение серебра между ведущими сульфидами. Серебро высвобождается из сфалерита и поглощается галенитом, а в последнем обособляется в форме микровключений X-минерала и электрума.

ЛИТЕРАТУРА

- Аксенов В. С., Гаврилина К. С., Литвинович А. Н., Беспяев Х. А., Пронин А. П., Косяк Е. А., Слюсарев А. П. Находка новых минералов серебра и теллура в рудах Зыряновского месторождения на Алтае. — Изв. АН Каз. ССР, сер. геол., 1969, № 3.
- Бадалов С. Т., Поваренных А. С. О формах вхождения элементов-примесей в сульфиды. — Минер. сб. Львовск. ун-та, 1967, вып. 21.
- Годовиков А. А. О примесях серебра, висмута и сурьмы в галените. — Геология рудн. месторождений, 1966, т. 8, № 2.
- Годовиков А. А., Ненашева С. Н. Система $AgSbS_2$ — PbS при температуре выше 480° С. ДАН СССР, 1969, т. 185, № 1.
- Кабанова Е. С. Элементы-примеси в сфалерите. — В кн.: Итоги науки. Геохимия. Минералогия. Петрография. М., 1966.
- Паталаха Г. Б. О возрастных соотношениях свинцово-цинкового оруденения, малых интрузий и взрывных брекчий месторождения Акжал (Центральный Казахстан). — Изв. АН Каз. ССР, сер. геол., 1970, № 4.
- Паталаха Г. Б., Париллов Ю. С. Формы вхождения серебра в сульфиды некоторых полиметаллических месторождений Центрального Казахстана. — В кн.: Минералогия и геохимия Центр. Казахстана и Алтая. Алма-Ата, 1971.
- Слюсарев А. П. Определение состава сульфотеллуридов серебра рентгено-спектральным микроанализом. — ДАН СССР, 1971, т. 200, № 1.
- Wernick J. H. Constitution of the $AgSbS_2$ — PbS , $AgBiS_2$ — PbS and $AgBiS_2$ — $AgBiSe_2$ systems. — Amer. Miner., 1960, v. 45, № 5—6.

КАРРОЛИТ ИЗ КОЛЧЕДАНЫХ РУД ЮЖНЫХ МУГОДЖАР

Колчеданные руды Южных Мугоджар, как и многих других районов (Крутов, 1959), характеризуются повышенной кобальтоносностью. Спектроскопическое изучение мономинеральных фракций основных рудообразующих минералов (115 проб из шести типичных колчеданных месторождений района) показало, что кобальт концентрируется преимущественно в пирите и пирротине, на что ранее указывалось С. Г. Грешнером (1963). В 20 из анализированных 62 проб пирита примесь кобальта составляет 0.01—0.05%, в трех — 0.05—0.1%, в остальных — менее 0.01%. В пирротине (5 проб) содержание кобальта варьирует от 0.01 до 0.1%. В халькопирите (17 проб), сфалерите (18 проб) и других минералах примесь кобальта очень редка. В магнетите (7 проб) кобальт не фиксируется. Отсутствие находок минералов кобальта среди пирита и пирротина позволило

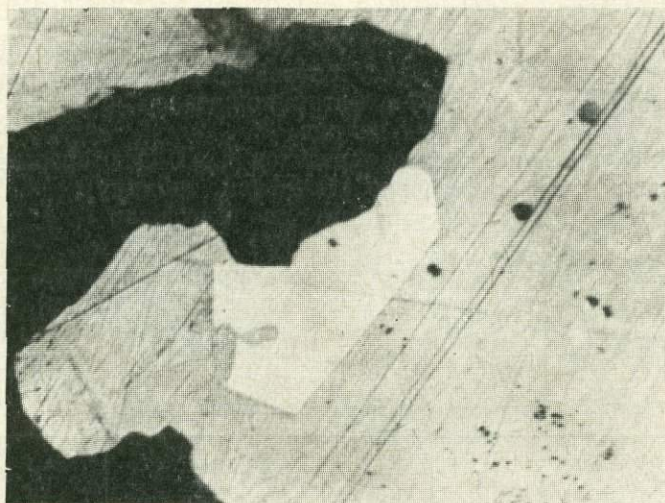


Рис. 1. Кристалл карролита (белое) на границе халькопирита (серое) с кварцем (черное).

Полированный шлиф, увел. 510.

высказать предположение об изоморфном вхождении кобальта в сульфиды железа (Павлова, 1968).

Исследованиями последнего времени на месторождении Джангана установлен сульфид кобальта и меди — карролит. Месторождение локализовано в эффузивах основного состава близ контакта с габброидной интрузией (Грешнер, 1963). Руды месторождения преимущественно сплошные, сложенные пиритом, пирротинном и халькопиритом с примесью магнетита, сфалерита, кварца, хлорита и некоторых других минералов.

Карролит встречен в участке руд, состоящем преимущественно из халькопирита с примесью кварца и магнетита. Содержание кобальта в халькопирите из этого участка по данным полуколичественного спектрального анализа составляет 0.03%. Карролит в виде одиночных зерен размером от тысячных до сотых долей миллиметра равномерно рассеян среди халькопирита. Более мелкие из них (размером в тысячные доли миллиметра)

имеют неправильную форму и располагаются по границам зерен и двойниковых пластинок халькопирита. Более крупные зерна обычно приурочены к границам халькопирита с небольшими гнездами нерудных минералов. Они обнаруживают склонность к образованию идиоморфных кристаллов (рис. 1). Карролит, по-видимому, выделялся в заключительные моменты кристаллизации халькопирита.

Цвет карролита под бинокляром серовато-белый, блеск металлический. Твердость (кгс/мм²), замеренная В. И. Ельцовой на микроскопе фирмы «Рейхерт» при нагрузке 50 гс, — для зерен неправильной формы 410—445, среднее 427 (5 замеров), для кристаллов 438—505, среднее 480 (10 замеров). Полученные данные близки к литературным (Лебедева, 1963).

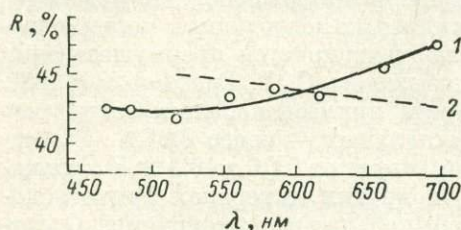


Рис. 2. Кривые дисперсии отражательной способности карролита.

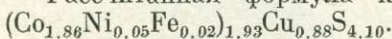
1 — из Мугоджар; 2 — по данным С. И. Юшко (1966).

В отраженном свете в полированных шлифах карролит в сравнении с халькопиритом белый со слабым розоватым оттенком, двуотражения нет, изотропен.

Кривые дисперсии отражательной способности по результатам пяти замеров на микроскопе МИМ-7 с фотоумножителем, а также по данным С. И. Юшко (1966), приведены на рис. 2.

Химический состав карролита определен А. П. Слюсаревым на рентгеноспектральном микроанализаторе JXA-3 (см. таблицу).

Рассчитанная формула карролита из Мугоджар



Рентгенометрическое изучение четырех проб карролита, проведенное Т. П. Поляковой методом резинового шарика ($d \approx 0.5$ мм), подтвердило диагностику минерала. Во всех пробах наряду с карролитом присутствовали примеси халькопирита и кварца.

Химический состав карролита (вес.%)

Карролиты	Cu	Co	Ni	Fe	S	Сумма
Из Мугоджар	18.0	35.6	0.9	0.3	43.5	98.3
По данным Г. А. Крутова (1959)	14—23	27—42	Сл. —7	Сл. —4	39.5—41.7	
Теоретический	20.53	38.06	—	—	41.41	100.00

ЛИТЕРАТУРА

Грешнер С. Г. Вопросы геологического строения и типы медных месторождений Западных Мугоджар. — В кн.: Вопросы геологии и меденосности Мугоджар. Алма-Ата, 1963.

Крутов Г. А. Месторождения кобальта. М., Госгеолтехиздат, 1959.

Лебедева С. И. Определение микротвердости минералов. М., Изд-во АН СССР, 1963.

Павлова З. Н. Элементы-примеси медных руд в южной части Западной зеленокаменной зоны Мугоджар. — Мат-лы перв. республ. научн.-теор. конференции молодых геологов Каз. ССР. Алма-Ата, 1968.

Юшко С. А. Методы лабораторного исследования руд. М., «Недра», 1966.

ОБ УРАЛЬСКИХ ГЕРСДОРФИТАХ

Герсдорфит на Урале известен давно. Еще В. В. Никитин (Федоров, Никитин, 1901) упоминал о находке герсдорфита в Пестеревском и Башмаковском медных рудниках. О герсдорфитах Урала упоминается в трудах А. Н. Заварицкого (1929), Г. М. Мазаева (1934), Е. Е. Захарова и С. А. Юшко (1935) и других, но при этом все исследователи ссылаются на находки В. В. Никитиным в Турьинских рудниках. Герсдорфит в Пышминском месторождении установлен П. И. Кутюхиным (1941). Однако физические свойства и химический состав этого минерала не были определены. Более подробное описание уральского герсдорфита сделано Г. Н. Андриющенко (1957) для минерала из Южно-Уральского хрусталеносного месторождения. Однако и в этом случае его полный химический состав не был изучен. Нами исследован герсдорфит из Пышминского золоторудного и Южно-Уральского хрусталеносного месторождений.

Пышминское золоторудное месторождение (Свердловская обл.) сложено серпентинитами и пересекающими их дайками кварцевых кератофинов. Как серпентиниты, так и дайки подверглись лиственитизации (серпентиниты) и березитизации. Кварцевые и кварцево-карбонатные жилы залегают в дайках и в серпентинитах. Помимо кварца и доломита в жилах установлены пирит, самородное золото, тетраэдрит, халькопирит, сфалерит, галенит и герсдорфит, а также продукты их окисления (лимонит, азурит и малахит).

Герсдорфит встречается в кварцево-карбонатных жилах, залегающих в серпентинитах, где он является одним из поздних минералов. Лишь галенит и золото, по нашим наблюдениям, выделялись позднее, о чем свидетельствуют пересечения зерен герсдорфита тончайшими прожилками этих минералов. П. И. Кутюхин (1941) считает и халькопирит более поздним по отношению к герсдорфиту.

Герсдорфит Пышминского месторождения образует мелкие (1—2 мм) зерна или их агрегаты, расположенные чаще по границам зерен кварца и доломита. В полированных шлифах слабо катаклазированных образцов отчетливо заметна спайность минерала (рис. 1). Наиболее характерна приуроченность герсдорфита к трещинам спайности в доломите (рис. 2). Здесь он тесно ассоциирует с самородным золотом.

Рудное поле Южно-Уральского месторождения приурочено к экзоконтактной зоне крупной Джабык-Карагайской гранитной интрузии. Хрусталеносные кварцевые жилы залегают в измененных туфогенных и эффузивных породах среднего и кислого состава. Образование альбитов и залегающих в них кварцевых жил связано с проявлением натриевого метасоматоза вдоль зон дробления. Формирование хрусталеносных полостей, к которым приурочен герсдорфит, происходило в более поздний этап их образования (карбонато-альбитовые породы).

Герсдорфит присутствует в виде включений правильной формы в кристаллах кварца и в окологнездовых слабо аргиллитизированных и окварцованных карбонато-альбитовых породах. Герсдорфит образует хорошо ограненные октаэдрические (реже кубооктаэдрические) кристаллики размером до 3—4 мм (рис. 3), расположенные зонально вдоль направлений призмы или ромбоэдра кристаллов кварца. Причем характерно, что одна из граней октаэдра герсдорфита параллельна грани призмы или ромбоэдра горного хрусталя, а оси октаэдров располагаются беспорядочно относительно кристаллографических направлений кварца. Иногда кристаллы кварца и герсдорфита образуют индукционные грани совместного

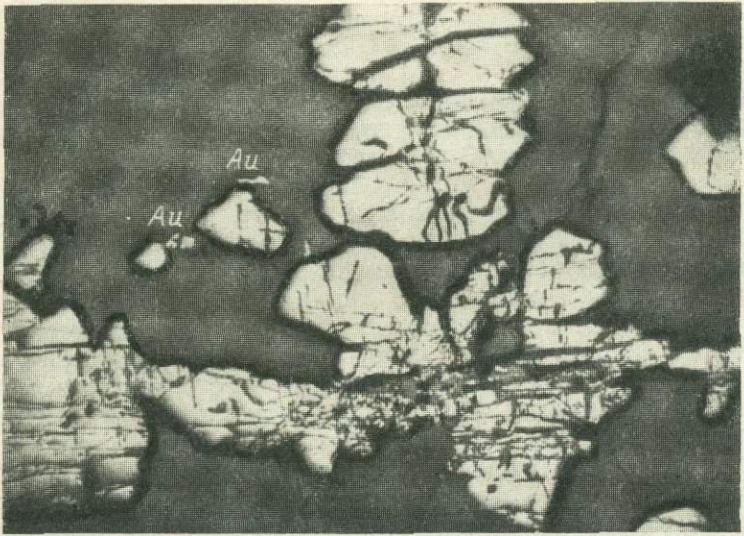


Рис. 1. Герсдорфит (белое) и золото (Au) среди нерудных минералов (черное). Пышминское месторождение.
Полированный шлиф, увел. 150.



Рис. 2. Герсдорфит (белое) в доломите (черное). Пышминское месторождение.
Полированный шлиф, увел. 25.

роста, причем на герсдорфите наблюдаются сложные ступенчатые грани из комбинаций (100) и (111). Совместно с герсдорфитом выделяются другие никелевые минералы: миллерит и виоларит (Андрющенко, 1957).

Для герсдорфитов из обоих месторождений были выделены мономинеральные фракции. Химический анализ этих проб показал, что изученные герсдорфиты имеют состав, близкий к теоретическому (табл. 1). Незна-

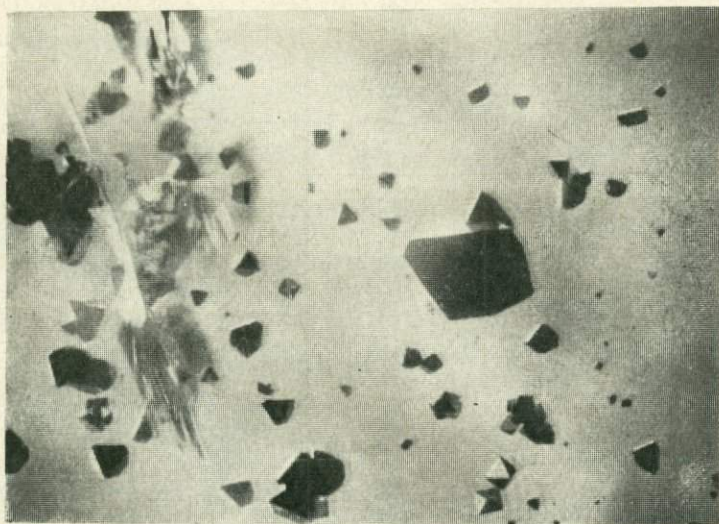


Рис. 3. Октаэдры герсдорфита в кристалле горного хрусталя. Южно-Уральское месторождение. Увел. 8.

чительная часть никеля в минералах замещена кобальтом и железом, сурьма, видимо, замещает мышьяк. Присутствие небольшого количества цинка, вероятно, следует отнести за счет механической примеси сфалерита.

Рассчитанные кристаллохимические формулы (Булах, 1967) изученных герсдорфитов следующие: для Пышминского месторождения — $Ni_{0.85}Co_{0.05}Fe_{0.06}[As_{1.02}Sb_{0.01}S]$, для Южно-Уральского — $Ni_{0.85}Co_{0.06}Fe_{0.05}As_{0.97}S$.

В качестве микропримесей в герсдорфите хрусталеносного месторождения присутствует Cu — 0.0n%, золотоносного месторождения — Cu 0.0n и Ag 0.n%. Состав микропримесей изучен в полированных шлифах на

Таблица 1

Химический состав герсдорфита уральских месторождений

Компоненты	Пышминское (Средний Урал)	Южно-Ураль- ское	Южно-Уральское (Андрющенко, 1957)	Теоретический состав (Минералы, 1960)
As	46.07	45.15	44.00	45.26
Sb	0.47	0.15		
Fe	2.13	1.76		
Zn	0.20	Не обн.		
Co	1.80	1.87		
Ni	30.13	30.85	31.50	35.41
S	19.20	19.80	17.83	19.33
Сумма	100.00	99.58	93.33	100.00

Результаты расчета дебаеграммы герсдорфита

Пышминское месторождение		(Бокий, Цинобер, 1954)		hkl
I	d/n	I	d/n	
1	4.02	26	4.01	110
1	3.30	15.6	3.31	111
6	2.85	125	2.86	200
7	2.55	210	2.54	210
6	2.32	176	2.31	211
4	2.010	58	2.000	220
4	1.891	3.4	1.882	221
2ш	1.802	7.8	1.792	310
10	1.715	210	1.705	311
3	1.636	36	1.632	222
7	1.576	53	1.576	320
8	1.516	88	1.510	321
2	1.420	13	1.419	400
3	1.339	13	1.337	411
1р	1.306	7.8	1.305	331
4	1.271	15.6	1.268	420
7	1.240	49	1.237	421
3	1.215	31	1.208	332
5	1.161	22	1.153	422
3	1.116	22	1.111	510
10	1.094	82	1.089	511; 333
9—10	1.055	53	1.051	520; 432
9	1.037	32	1.034	521
10ш	1.003	81	1.002	440

Примечание. Условия съемки: $D = 53.7$ мм, Fe-излучение.

установке для микроспектрального анализа при помощи лазера конструкции УЛСАМ-ВИМС-66.

Диагностика герсдорфитов подтверждена рентгенометрически (табл. 2). Параметр элементарной ячейки (a), рассчитанный по порошкограммам для обоих месторождений, равен 5.687 ± 0.005 Å. Герсдорфит, по данным Г. Б. Бокия и Л. И. Цинобера (1954), имеет $a = 5.67$ Å.

Плотность пышминского и южно-уральского герсдорфитов равна соответственно 6.07 ± 0.02 и 7.11 ± 0.02 . Твердость, определенная методом микровдавливания при нагрузке 100 гс, 515 кгс/мм².

Ввиду совершенно различных оптических характеристик, приводимых разными исследователями (Рамдор, 1962; Грей, Миллман, 1966; Ляхницкая, Шумская, 1966 и др.), что, по-видимому, связано, с одной стороны, с непостоянством состава этого минерала, а с другой — измерениями на различных приборах, нами проведено измерение дисперсии отражательной способности герсдорфита из обоих месторождений на приборах ПООС(ИМГРЭ) и МСРФ(ГОИ). На обоих приборах для пышминского и южноуральского герсдорфитов получены тождественные данные (табл. 3, рис. 4).

Таблица 3

Показатели отражения R герсдорфита Южно-Уральского месторождения в воздухе

λ , нм	440	460	480	500	520	540	560	580	600	620	640	660
R , %	49.2	48.4	47.5	46.7	46.0	45.5	45.2	45.0	45.0	45.2	45.6	46.1

Эталон — кремний.

В отраженном свете цвет минерала белый. По результатам измерений дисперсии R насыщенность цветового тона, вычисленная по формуле

$$\Delta R_{\lambda_1-2}^{\text{отн}} = \frac{R_{\lambda_1} - R_{\lambda_2}}{R_{\lambda_1}}$$

относительно точки перегиба, составляет для интервала спектра 590—660 нм +0.09, для интервала спектра 590—660 нм —0.03. Минерал характеризуется умеренно высокой (около 50%) отражательной способностью и смешанным типом дисперсии. В спектральном профиле более значительная часть кривой имеет нормальный тип дисперсии, чем и обусловлен белый цвет минерала.

Вторичные минералы иногда тонкой корочкой покрывают герсдорфит (особенно на Пышминском месторождении; на Южно-Уральском герсдорфит законсервирован в кварце и почти не подвержен вторичным изменениям). Один по физическим свойствам (пластинчатый или чешуйчатый яблочно-зеленого цвета, твердость 2—3, плотность 2.8, $Np=1.60$, $Ng=1.66$) близок к аннабергиту, другой (лучистый красно-бурого цвета, двупреломление порядка 0.010—0.012, $Nm=2.01$, твердость 2—3) напоминает джерстлиит.

Источником никеля на рассматриваемых месторождениях послужили породы, вмещающие кварцевые жилы. Так, на Пышминском месторождении породы, вмещающие рудные жилы, содержат 0.1% Ni. На Южно-Уральском месторождении пириты ранних этапов щелочного метасоматоза содержат от 0.17 до 0.63%, в единичных случаях до 1% никеля. Более поздние пириты кварцевых гнезд, ассоциирующие с герсдорфитом, характеризуются низкими содержаниями никеля (0.024—0.14, среднее 0.050%). Рассматриваемые хрусталеносные гнезда образованы в результате выщелачивания пород ранних этапов щелочного метасоматоза.

В процессе метасоматической переработки вмещающих пород извлеченный из них никель, по-видимому, переотложен в жильных образованиях в форме миллерита, виоларита и герсдорфита.

ЛИТЕРАТУРА

- Андрющенко Г. Н. Включения никелевых минералов в кварце Южного Урала. — Тр. ИГЕМ, вып. 17. М., 1957.
- Боккий Г. В., Цинобер Л. И. Рентгеноструктурное исследование кобальтина, герсдорфита и ульманита. — Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 9. М., 1954.
- Булах А. Г. Руководство и таблицы для расчета формул минералов. М., «Недра», 1967.
- Грей И., Миллман А. Результаты измерения отражательной способности рудных минералов. — В кн.: Новое в зарубеж. исследованиях по рудн. микроскопии, сб. 1. М., 1966.
- Заварицкий А. Н. Геологический очерк месторождений медных руд на Урале, ч. II. — Тр. Геол. Ком., вып. 173, 1929.
- Захаров Е. Е., Юшко С. А. Очерки по геохимии Урала. — Тр. ВИМС, вып. 75. М., 1935.
- Кутюхин П. И. Герсдорфит. Минералогия Урала, т. III. М., 1941.
- Ляхницкая И. В., Шумская Н. И. О новой разновидности герсдорфита в Бериккульском месторождении. — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1966, ч. 95, вып. 5.

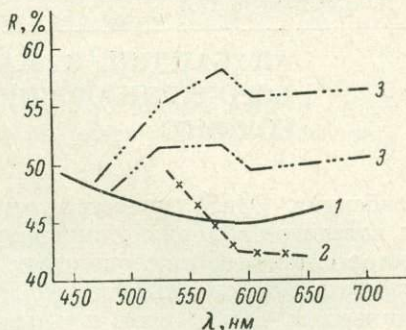


Рис. 4. Кривые дисперсии отражательной способности.

1 — уральские герсдорфиты; 2 — по данным П. Рамдора (1962); 3 — по данным И. Грея и А. Миллмана (1966).

Мазаев Г. М. Кобальт в Уральских контактово-метасоматических месторождениях. — Редкие металлы, № 6. М., 1934.

Минералы. Т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М., ИЛ, 1962.

Федоров Е. С., Никитин В. В. Богословский горный округ, ч. II. Минералы Богословского округа, СПб, 1901.

И. И. ВЛАДИМИРСКАЯ

АЛАБАНДИН В МАГНЕТИТОВЫХ РУДАХ БОРО-ЖЕЛЕЗОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ СОЛОНГО

Алабандин (MnS) является относительно редким минералом. Обычно он встречается в низкотемпературных сульфидных и золото-серебряных месторождениях, в ассоциациях с пиритом, галенитом, сфалеритом, теллуридами, самородным золотом, аргентитом и рядом других минералов (Минералы, 1960), реже в альпийских и пегматитовых жилах (Рамдор, 1962). В СССР алабандин известен на медно-молибденовом Дастакертском месторождении (Арм. ССР), в марганцевых рудах (с карбонатами кальция и марганца) Икат-Гаргинского (Бурятская АССР) и Чиатурского месторождений (Груз. ССР) (Минералы, 1960), на скарновом молибдено-вольфрамовом месторождении Тырнауз в сульфидных рудах в субграфических сростаниях с магнетитом и кальцитом (Курдюкова, 1971), а также на медно-никелевом Октябрьском месторождении в кубанито-галнахитовых рудах (Генкин и др., 1971). Алабандин установлен нами в необычной ассоциации в магнетитовых и магнетито-людвигитовых рудах месторождения Солонго.

Месторождение (Лисицын, Малинко, 1968; Малинко, Цыденова, 1970) расположено в юго-западной части Витимского плоскогорья и находится в пределах Еравнинского рудного узла. В строении месторождения принимают участие нижнекембрийские вулканогенно-осадочные породы, прорванные серией даек и штоком гранитоидов. На контакте эффузивных и карбонатных пород широко развиты кальцифиры, магнезиальные и известковые скарны, интенсивно замещенные магнетитовыми и борными рудами. Магнетитовые руды, образовавшиеся главным образом по магнезиальным скарнам, представлены несколькими пласто- и линзообразными залежами, согласными с вмещающими породами, протягивающимися с севера на юг почти на 4 км. Борные руды — курчатовито-саханитовые и людвигито-ссайбелиитовые (Малинко, Цыденова, 1970) — более локально распространены, преимущественно на южном фланге месторождения.

Характерной геохимической особенностью магнетитовых руд является повышенная их марганцевистость, которая объяснялась Г. С. Румянцевым (1965) наличием в этих рудах минералов магнетит-якобитового ряда при отсутствии каких-либо других минералов марганца.

Алабандин на месторождении является довольно распространенным минералом. Он присутствует в магнетито-людвигитовых и в магнетитовых рудах, нередко обогащенных сульфидами железа. Алабандин образует вкрапленность в зонах мощностью от 3 до 19 м, которая на отдельных участках переходит в концентрированные скопления. Минерал слагает зерна изометрической формы и агрегаты размером от 0.03 до 2 мм и более. В единичных случаях алабандин встречается в форстеритовом кальцифире,

где совместно с магнетитом и сфалеритом цементирует кристаллы форстерита.

Алабандин тесно ассоциирует с магнетитом, сфалеритом (рис. 1), людвигитом (рис. 2), пирротинном, пиритом, марказитом и халькопиритом. Он является более поздним по отношению к магнетиту и людвигиту, кристаллы которых он нередко цементирует (рис. 1 и 2).

Характерной особенностью алабандина месторождения Солонго является насыщенность его зерен обильной вкрапленностью пирротина (рис. 1 и 3). Пирротин присутствует в виде неравномерно распределенных мелких включений неправильной формы размером в тысячные доли миллиметра или в виде идиоморфных табличек, ориентированных по системе определенных направлений, возникающих, по-видимому, в результате распада твердого раствора $MnS-FeS$. Кроме того, пирротин, а также замещающие пирротин пирит и марказит, развиваются по алабандину или выполняют интерстиции его зерен.



Рис. 1. Ксеноморфные выделения алабандина (1) в магнетитовой руде.

2 — магнетит; 3 — сфалерит, замещающий алабандин; белое — пирротин. Увел. 120.



Рис. 2. Взаимоотношения алабандина (светло-серое), людвигита (лучистые агрегаты), магнетита (серое) и сфалерита (темно-серое). Увел. 70.

Интересны взаимоотношения алабандина со сфалеритом. Как правило, сфалерит выполняет интерстиции зерен алабандина, замещает этот минерал (рис. 1). Кроме того, в сфалерите нередко наблюдаются включения алабандина самой разнообразной формы. Это либо мельчайшие овальные зерна иногда с тонкой каймой пирротина (рис. 4, а, б), либо тонкие пластинки, ориентированные параллельно определенным кристаллографическим направлениям сфалерита (рис. 4, в), либо различного размера неправильной формы включения, сопровождаемые также неправильными по форме выделениями пирротина (рис. 4, г). Описываемые срастания сфалерита с алабандином аналогичны структурам распада пирротина в алабандине и могут интерпретироваться как структуры распада твердого раствора $ZnS-MnS$. В литературе подобное явление описано для сфалеритов из касситерито-кварцевых жил и сфалеритовых руд месторождения Хапчеранга (Доломанова и др., 1971). Халькопирит, сопровождающий алабандин, обычно присутствует в виде включений в сфалерите. Из нерудных минералов алабандин сопровождается клиногумитом, пироксеном и карбонатами кальциево-марганцевого ряда (установлены методом диагностического травления).

Алабандин имеет железно-черный цвет, в тонких сколах просвечивает коричневым, блеск металлический. При раздавливании минерала

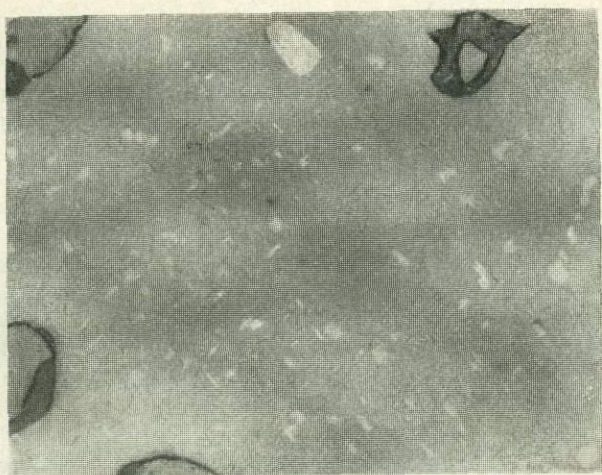


Рис. 3. Структура распада пирротина (белое) в алабандине (светло-серое). Увел. 340.

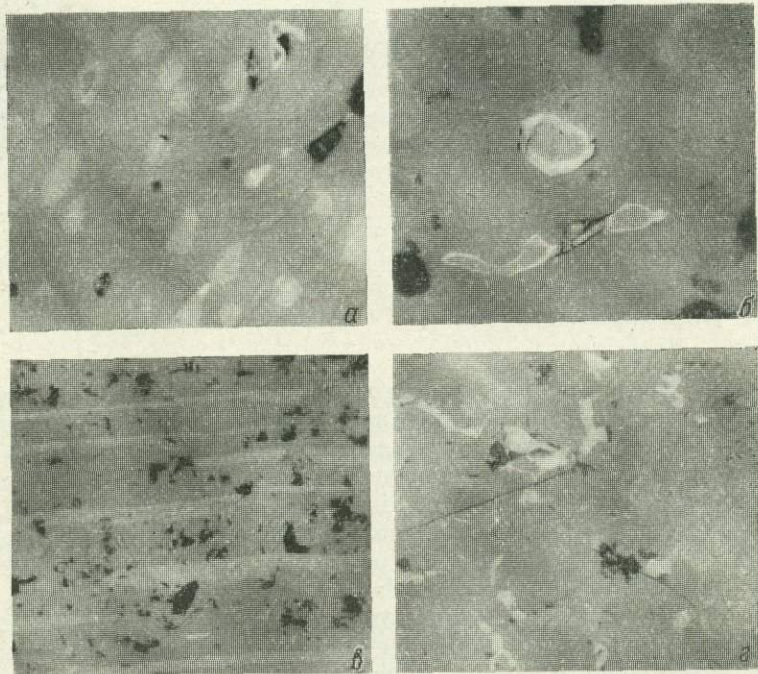


Рис. 4. Характер срастаний алабандина (светло-серое), пирротина (белое) и сфалерита (серое).

a — закономерно расположенные включения алабандина округлой формы в сфалерите, увел. 450; *b* — те же включения алабандина, оконтуренные рамкой пирротина, увел. 600; *c* — пластинчатые зерна алабандина в сфалерите увел. 160; *d* — включения алабандина и пирротина неправильной формы в сфалерите, увел. 200.

выявляется совершенная спайность по (100), по плоскостям спайности наблюдается буроватая побежалость. Плотность алабандина, измеренная методом микроплавка, в разных образцах варьирует в пределах 4.064—4.133 (каждое определение по 3—5 замерам).

В отраженном свете алабандин серовато-белый с едва различимым зеленоватым оттенком, особенно заметным при сравнении с буроватым магнетитом. В скрещенных николях под микроскопом часто наблюдаются темно-красные, красновато-коричневые или коричневые внутренние рефлексы. От сходных сфалерита и магнетита легко отличается реакцией травления сернистой кислотой (H_2SO_3), под действием которой только алабандин быстро покрывается коричневым налетом, буреет, что сразу выделяет его из сфалерито-магнетитовой массы.

Отражение (%) алабандина (Яшма-2, эталон — СТФ-351, объектив 20 \times) для различных длин волн (нм): 25.4 — 461, 2.49 — 490, 24.1 — 546, 23.8 — 582, 23.6 — 629, 23.4 — 698. Твердость минерала (ПМТ-3, нагрузка 50 гс, аналитик Аксенова, ВИМС) 151 кгс/мм², что соответствует 3.7 по шкале М. М. Хрущева. Дисперсия и величина R , а также значение твердости изученного минерала типичны для алабандина (Генкин и др., 1971).

Рентгенограмма минерала из Солонго обычна для алабандина (Минералы, 1960; Курдюкова, 1971). Интенсивные линии полученной рентгенограммы: 2.608 (10), 1.838 (9), 1.507 (6) и 1.167 (5). $a=5.219 \pm 0.002 \text{ \AA}$ изученного минерала типичен для алабандина: $a=5.225 \text{ \AA}$ (Минералы, 1960), $a=5.21 \text{ \AA}$ (Рамдор, 1962), $a=5.22 \text{ \AA}$ (Штрунц, 1962).

Химический состав алабандина *

Компоненты	Вес. %	Атомные количества, 10^{-4}				
		общие	кальцит	сфалерит	алабандин	
Mn	61.10	11109	—	—	11109	1.035
Cu	0.20	31	—	—	31	0.003
Zn	0.50	76	—	76		
Fe	Не обн.					
S	34.59	10809	—	76	10733	1.000
CaO	2.01	358	358			
MgO	Не обн.					
Сумма	98.40					

* Аналитик Т. И. Столярова (ВИМС), CO_2 не определялось.

Химический состав определен микрохимическим анализом из навески 100 мг (см. таблицу). Алабандин выделен из тонкоизмельченной фракции алабандино-магнетитовой руды с примесью пирротина и сфалерита методом центрифугирования в тяжелых жидкостях. Отобранная навеска содержала лишь незначительную примесь карбоната и сфалерита.

После исключения примесей кристаллохимическая формула алабандина Солонго имеет вид $(Mn_{1.035}Cu_{0.003})_{1.038}S_{1.000}$ и близка к теоретической. Отсутствие железа в алабандине из Солонго, по-видимому, является следствием распада твердого раствора $MnS-FeS$.

ЛИТЕРАТУРА

Генкин А. Д., Филимонова А. А., Лапутина И. П. Первая находка алабандина в медно-никелевых сульфидных рудах. — ДАН СССР, 1971, 200, № 5.

Доломанова Е. И., Боярская Р. В., Вяльсов Л. Н., Дмитриева М. Т., Лапутина И. П. Неоднородность сфалерита из оловорудных месторождений Забайкалья. — В кн.: Вопросы однородности и неоднородности минералов. М., «Наука», 1971.

Курдюкова З. П. Алабандин в сульфидных рудах Тырныауза. — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1971, ч. 100, вып. 1.

Лисицын А. Е., Малинко С. В. Некоторые генетические особенности боратовой минерализации в условиях гипабиссальной фации. — В кн.: Минер. сырье, вып. 15. М., «Недра», 1968.

Малинко С. В., Цыденова Д. Э. О новом типе эндогенных борных руд. — Разведка и охрана недр, 1970, № 9.

Минералы, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Румянцев Г. С. Состав и свойства вновь обнаруженных минералов ряда магнетит—якобит в месторождении Магнетитовое (Бур. АССР). — ДАН СССР, 1965, т. 164, № 5.

Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М., ИЛ, 1962.

Штрунц Х. Минералогические таблицы. М., Гос. научн.-тех. изд-во лит. по горн. делу, 1962.

Р. А. АМОСОВ, Ю. С. БЕРМАН

О СКЕЛЕТНЫХ КРИСТАЛЛАХ САМОРОДНОГО ЗОЛОТА ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ХАКАНДЖА

Формы роста минералов могут быть представлены сочетанием собственных граней с рациональными индексами или определяться в основном конфигурацией заполняемого пространства, взаимодействием с другими индивидами в процессе одновременного совместного роста, формой замещаемого минерала (при псевдоморфизации).

Для самородного золота перечисленные факторы имеют резко неравноценное значение. Особенностью золотых руд является относительно позднее отложение основной массы золота, следующее за внутриминерализационными деформациями жильного вещества при подчиненной роли метасоматических явлений. Набор минералов, близких к золоту по времени отложения, в каждом месторождении весьма ограничен; признаки одновременного совместного роста кристаллов самородного золота и других минералов удается наблюдать чрезвычайно редко (Зелигер, 1956; Свяжин, 1960), хотя в ряде случаев они, вероятно, остаются незамеченными из-за малого размера индивидов.

Таким образом, самородное золото является преимущественно наложенным по отношению к большинству минералов золотых руд и кристаллизуется на их поверхностях скола (в трещинах) или поверхностях роста (в интерстициях). Этому способствует также каталитическое влияние поверхностей ранее возникших минералов на зарождение самородного золота (Амосов, Гуреев, 1971). Соответственно форма индивидов и агрегатов самородного золота в большинстве случаев может быть охарактеризована как «жилковидно-пластинчатая» или «пленочная» (Петровская, Фасталович, 1952), т. е. ксеноморфная и существенно уплощенная с теми или иными осложнениями. Уплотнение может быть обусловлено не только конфигурацией заполняемого пространства (трещины), но и преимущественным ростом в плоскости подложки при ориентированной кристаллизации.

Полногранные кристаллы самородного золота встречаются сравнительно редко и, по-видимому, характерны для специфических условий рудоотложения. В имеющихся описаниях кристаллов золота — см. сводку в справочнике «Минераль» (1960) — основное внимание уделено анализу идеальных форм с позиций «чистой» кристаллографии. Между тем кри-

сталлы самородного золота, относящиеся к высокосимметричному — гексоктаэдрическому классу (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) кубической системы, представляют собой весьма благоприятный объект для анализа условий роста, в частности, симметрии среды минералообразования на основе сопоставления идеальной (структурной) и реальной (морфологической) симметрии (Шафрановский, 1961). Авторы попытались провести такой анализ на кристаллах самородного золота из месторождения Хаканджа.

Золото-серебряное месторождение Хаканджа, расположенное в южной части Охотско-Чукотского вулканогенного пояса, является типичным представителем близповерхностных месторождений, связанных с вулканогенными формациями. Рудные тела представлены линейными штокверкоподобными зонами, состоящими из кварцевых и кварцево-адуляровых жил и прожилков. Вещающие их верхнемеловые липариты в процессе гидротермальных изменений превращены в гидрослюдисто-кварцевые и адуляро-кварцевые метасоматиты.

Текстура руд прожилковая (прожилки часто ориентированы согласно с флюиальностью липаритов) и брекчиевая. В рудах брекчиевой текстуры обломки подвержены интенсивному замещению глинистыми минералами и сцементированы кварцем. Текстура отдельных прожилков массивная или симметричнополосчатая. Для руд в целом характерна высокая пористость (Воин и др., 1971).

Кроме кварца и адуляра, в рудах Хаканджи установлены родонит, родохрозит, манганкальцит, гидрослюда, глинистые минералы, самородное золото (электрум), кюстелит, аргентит, полибазит, пирсеит, штернберит, пираргирит, блеклая руда, галенит, сфалерит, халькопирит, пирит, марказит и арсенопирит. Суммарное количество гипогенных рудных минералов не превышает в среднем 0.5%.

Самородное золото присутствует в двух минеральных ассоциациях: ранней кварцево-родонито-родохрозитовой и поздней золото-аргентито-полибазитовой, которая является основной продуктивной ассоциацией. Размер индивидов самородного золота в среднем 0.3 мм, средняя проба по 52 определениям методом атомно-абсорбционной фотометрии 540.

Объектом изучения было в основном золото из делювия и делювиально-аллювиальной россыпи ручья Наш. Здесь обращает на себя внимание широкое распространение ограненных кристаллов (составляющих по данным изучения шлихов и протолочек около 30% всего золота). Кристаллы окатаны слабо, но имеют шероховатые грани и иногда смяты, что не позволяет провести измерения на гониометре. Однако большинство кристаллов представлено одной простой формой или комбинацией 2—3 простых форм, легко определяемых визуально. Чаще всего это кубы, октаэдры и кубооктаэдры, иногда в комбинации с тетрагексаэдром и тригонтриоктаэдром (рис. 1—6). Встречаются также нитевидные или ленточные кристаллы, дендриты и ступенчатые сростки кристаллов (рис. 7). На большинстве кристаллов обнаруживаются проявления скелетного роста преимущественно в виде воронок на гранях, причем скелетные образования распределены неравномерно, обуславливая снижение их внешней симметрии.

В коренном залегании полногранные кристаллы характерны лишь для верхних горизонтов рудных тел. Уже на глубине 80 м от современной поверхности они составляют не более 10% всего золота. Здесь кристаллы обычно представлены одной простой формой, а скелетный рост проявлен слабо и лишь в единичных случаях. На более глубоких горизонтах (~200 м от современной поверхности) ограненные кристаллы самородного золота в руде не установлены. Ниже рассмотрены более подробно наиболее интересные и характерные кристаллы из россыпи.

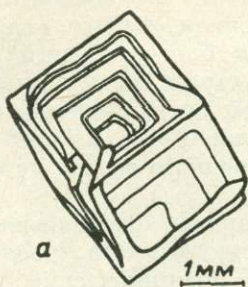


Рис. 1. Кубический скелетный кристалл самородного золота с внешней симметрией $3m$.

Общий вид (а), фото скелетной воронки на грани куба (б) и вид снизу (в).

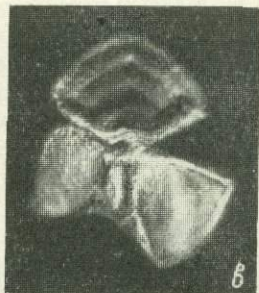
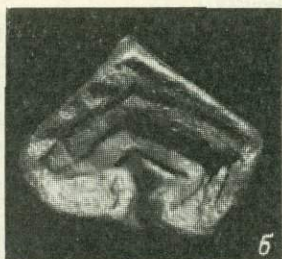


Рис. 2. Скелет самородного золота с внешней симметрией $3m$.

Общий вид (а) и вид сверху (б).

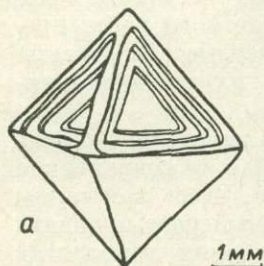
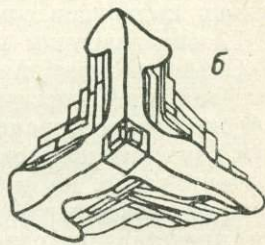
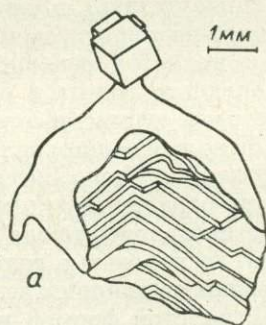


Рис. 3. Октаэдрический кристалл самородного золота с внешней симметрией $4m$.

Общий вид (а) и фото грани октаэдра со скелетной воронкой (б).

Рис. 4. Плоский скелет самородного золота с внешней симметрией m . На рисунке (а) и фото (б) показаны разные стороны скелета.

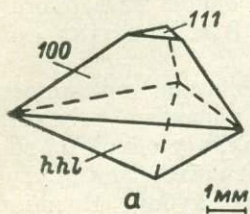
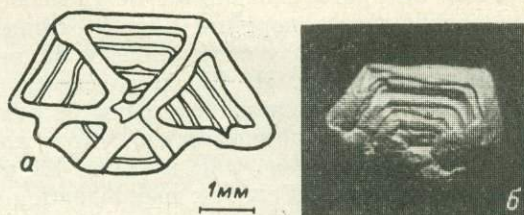


Рис. 5. Искаженный кристалл самородного золота с внешней симметрией $3m$.

Общий вид (а) и вид сверху (б).

Рис. 6. Скелетный кристалл самородного золота с внешней симметрией m .

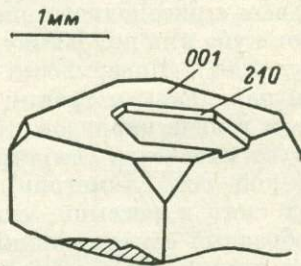


Рис. 7. Ступенчатый сросток кристаллов (а) и проволоковидный «кристалл» (б) самородного золота.

На рис. 1 показан кубический кристалл самородного золота, на трех гранях которого, связанных между собой тройной осью, развиты глубокие ступенчатые воронки в виде отрицательных «тетрагональных пирамид», образующих в совокупности половинку разновидности № 3 ромбододекаэдра (по И. И. Шафрановскому, 1961). Скелетные воронки асимметричны: их вершины смещены к основанию кристалла (в установке с вертикальной тройной осью), где в каждой воронке имеется щель, образованная гранями $\{100\}$ и $\{110\}$. На трех других гранях куба скелетный рост проявлен слабее: наблюдаются нарастания в виде валиков вдоль ребер, прилегающих к щелям, и сравнительно невысокие, сглаженные ступени на гранях; грани слегка вогнуты (рис. 1, *в*). Кристалл обладает отчетливо выраженной морфологической полярностью, которая, вдобавок к закономерному распределению скелетных воронок и щелей, подчеркивается увеличением высоты и ширины ступеней у одной из вершин и асимметрией воронок. Внешняя симметрия кристалла $3m$. Кристалл смят и слегка окатан в россыпи.

У другого кубического скелета (рис. 2) морфологическая полярность проявляется в уменьшении толщины и неполном развитии реберных нарастаний, незавершенности ступеней и всего кристалла у одной из вершин (у нижнего конца тройной оси на рис. 2) и в увенчивающем другую вершину параллельном ступенчатом росте мелких кубов. Внешняя симметрия этого скелета близка к $3m$.

У октаэдрического кристалла, показанного на рис. 3, четыре грани, связанные друг с другом четверной осью, сравнительно плоские, а четыре оставшиеся скелетные, с глубокими ступенчатыми воронками в виде отрицательных «тригональных пирамид», образующих в совокупности гранный пучок куба или половинку разновидности № 3 куба (по И. И. Шафрановскому, 1961). Поверхности ступеней параллельны граням октаэдра; их торцы параллельны граням куба или криволинейны и нависают друг над другом в виде карнизов. Кристалл в целом морфологически полярен (отсутствует плоскость симметрии, перпендикулярная единственной морфологической оси симметрии). Внешняя симметрия кристалла $4mm$. Кристалл смят в россыпи, слабо окатан.

Своеобразный односторонний плоский скелет, приведенный на рис. 4, образован плоским «гексагональным» реберным пучком и серией вложенных друг в друга незавершенных «гексагональных» рамок. Внешняя симметрия этого скелета m . Если часть скелета, недоразвитую из-за взаимодействия с субстратом, мысленно реконструировать до завершения рамок, его внешняя симметрия повысится до $6mm$, но не $6/mmm$ (благодаря одностороннему развитию реберного пучка), т. е. и в этом случае имеет место морфологическая полярность.

Кристалл тригонально-дипирамидального облика (рис. 5) образован тремя гранями куба в комбинации с тремя гранями тригон-триоктаэдра $\{hhl\}$ и небольшой гранью октаэдра. Внешняя симметрия кристалла $3m$. Развитие граней разных простых форм на разных концах кристалла и неравномерное развитие скелетных воронок (только на гранях куба и октаэдра) обуславливают отчетливую морфологическую полярность.

На рис. 6 показан кубический кристалл с небольшими октаэдрическими притуплениями на четырех вершинах и скелетной впадиной на одной из граней куба. Стенки впадины образованы гранями $\{210\}$ и $\{100\}$. Внешняя симметрия кристалла m (близка к $mm2$). Нижняя часть кристалла недоразвита из-за взаимодействия с субстратом.

Известно, что отклонения от идеальной формы могут быть обусловлены как симметрией пространства кристаллизации, так и аномальной внутренней анизотропией (двойники, дислокации и др.), влияющей на относительные скорости роста в разных направлениях. К категории ложных

форм, обусловленных внутренней анизотропией, относится, по-видимому, кристалл, показанный на рис. 7, б. Он состоит из серии параллельных проволочек, образующих в совокупности ленту. Описываемое образование, возможно, представляет собой полисинтетический двойник, преимущественный рост которого в одном направлении был вызван ускоренным за­растанием входящих углов. Для проверки этого предположения была предпринята попытка выявить травлением взаимную ориентировку про­волоков по разные стороны от предполагаемых двойниковых швов (канавок на рис. 7, б). Однако получить закономерные фигуры травления не уда­лось. При съемке лауэграмм обнаружилось, что кристалл дает рентгено­граммы в виде очень слабо текстурированных дебаевских колец.* Повто­ренная съемка после стравливания поверхностного слоя ** дала тот же ре­зультат. Таким образом, описываемый скелет обладает поликристалли­ческим строением (вероятно, в результате деформации в россыпи). Поли­кристаллическим оказался и скелет, показанный на рис. 3, для которого предполагалось двойникование по (111).

Поскольку распределение скелетных образований целиком подчи­няется морфологической симметрии скелетов, причиной скелетного роста была несомненно симметрия пространства кристаллизации, определить которую можно с помощью сопоставления идеальной и реальной симме­трии кристаллов на основе универсального принципа симметрии П. Кюри.

Внешняя симметрия кристаллов и соответствующая ей симметрия минералообразующей среды

Номера рисунков	Ложные формы кристаллов	Внешняя симметрия кристаллов	Симметрия минералообразующей среды	Совпадающие элементы симметрии среды и кристаллов
1	Две «тригональные пирамиды»	$3m$	$3m$	L_3 и L_3
2	«Тригональная призма» с входящими углами + вершинник	$3m$	или ∞m	L_∞ и L_3
5	Две «тригональные пирамиды» + «моноэдр»	$3m$	или ∞m	L_∞ и L_3
3	Две «тетрагональные пирамиды»	$4mm$	или $4mm$	L_4 и L_4
4	Незавершенный «гексагон» + гексагональный реберный пучок	m	или $m(P)$	L_∞ и L_4
6	Псевдомоноклинная комбинация, близкая к ромбической: Две «ромбические призмы» + «моноэдр» + «ромбическая пирамида» (близкая по углам к «тетрагональной пирамиде»)	m	или ∞m	То же
			$m(P)$	» »
			или $L_n n P$	» »
			или ∞m	» »

Ложные формы рассмотренных скелетов, их симметрия и соответствующая симметрия среды кристаллизации приведены в таблице. Анализ подобного рода описан неоднократно — один из последних примеров в работе В. В. Готовцева и И. И. Шафрановского (1970), поэтому его детали здесь не рассматриваются. Как следует из таблицы, общей для всех разобранных случаев является симметрия конуса ∞m , которой, по-видимому, и обладала реальная среда минералообразования.

При росте скелетов симметрия конуса имеет место при кристаллизации на границе разнородных сред в условиях всестороннего равномерного питания или при кристаллизации во взвешенном состоянии

* Рентгеновские исследования выполнены Н. Г. Чувикиной.

** В связи с сильным поглощением в пучок каждый раз вводили только край образца.

при одностороннем питании (Шафрановский, Мокиевский, 1956). В рассматриваемом случае заманчиво считать, что скелетный рост связан с кристаллизацией в микропустотах на границе с рыхлым слюдисто-глинистым материалом. Однако, как показали эксперименты (Мокиевский, Семенюк, 1952), в этом случае на кристаллах должны наблюдаться «особые» плоскости, отделяющие скелетную часть от плоскогранной и совпадавшие с границей разнородных сред при росте кристаллов. На описываемых скелетах, за исключением, может быть, случая на рис. 3, выделить такие плоскости не удается.

Морфология и детали скульптуры кристаллов свидетельствуют о росте грубыми слоями, зарождавшимися у вершин и ребер и постепенно замедлявшими свой рост, так что зарождение новых слоев происходило до завершения предшествовавших. Наилучшие условия для роста имелись у одной из вершин и прилегающих к ней ребер или у нескольких вершин и ребер на одном конце кристалла, тогда как у другого конца часть ребер оставалась недоразвитой, а грани, особенно их центральные части, явно «голодали». Подобная резкая анизотропия в распределении питающего вещества около кристалла в среде с симметрией конуса возможна только в условиях динамического обтекания кристалла потоком, по отношению к которому разные грани имеют разный угол атаки (Бадиков, Годовиков, 1966; Ковалевский, 1970). Описанные выше скелеты поразительно похожи на выращенные В. В. Бадиковым и А. А. Годовиковым (1966) скелетные кристаллы галенита, детали строения которых авторы успешно объясняют особенностями явлений обтекания кристаллов потоком.

Таким образом, проведенный анализ позволяет считать, что рассматриваемые скелеты самородного золота росли во взвешенном состоянии в высокопроницаемой поддающейся уплотнению среде в условиях одностороннего поступления питающего вещества. Неизбежно приходится сделать и другой, несколько неожиданный вывод: в процессе кристаллизации самородного золота направление потока и его скорость оставались постоянными, по крайней мере в некоторых участках месторождения, так как в противном случае распределение скелетных образований на кристаллах было бы случайным и периодически происходила бы консервация (заращение) скелетных воронок.

Наблюдения на Хаканджинском и ряде других близповерхностных месторождений Северо-Востока и Дальнего Востока СССР в сочетании с литературными данными (Воларович и др., 1966; Петровская и др., 1971) показывают, что широкое развитие кристаллов самородного золота и частое проявление на них скелетного роста (в гипогенных рудах) наблюдаются в месторождениях типа прожилково-вкрапленных и штокверковых зон среди высокопроницаемых пород (Белая Гора, Бухтянка, Хаканджа, Весеннее) и преимущественно на верхних горизонтах рудных тел. Кристаллы самородного золота не характерны для классических жильных месторождений золото-кварцевой формации.

Таким образом, кристалломорфологические наблюдения позволяют получить критерии для установления не только условий залегания рудных тел (Кораго, 1968), но и их морфологического типа и в некоторых случаях величины эрозионного среза.

Авторы признательны проф. И. И. Шафрановскому и С. Н. Самусиной за консультацию.

ЛИТЕРАТУРА

Амосов Р. А., Гуреев В. Ф. К онтогении самородного золота. — Тр. ЦНИГРИ, вып. 96, 1971.

Бадиков В. В., Годовиков А. А. Особенности морфологии кристаллов галенита, полученных в гидротермальных условиях. — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1966, ч. 95, вып. 5.

В о и н М. И., М и х а й л о в а М. С., Щ е п о т ь е в Ю. М. Особенности изменения с глубиной близповерхностного золотого оруденения, связанного с вулкано-генными формациями. — Матер. к симпозиуму по глубинности и зональности оруденения при VI Всесоюз. металлург. совещании. Владивосток, 1971.

В о л а р о в и ч Г. П., Н и к о л а е в С. С., Х а м и д у л и н Г. А. Необычные формы кристаллов золота. — В кн.: Генетич. особенности и общие закономерности развития золотой минерализации Дальн. Востока. М., «Наука», 1966.

Г о т о в ц е в В. В., Ш а ф р а н о в с к и й И. И. Искаженные формы кристаллов гроссуляра. — В кн.: Онтогенит. методы изучения минералов. М., «Наука». 1970.

З е л и г е р Э. О закономерных сростаниях минералов. — Минер. сб. Львовск. гос. ун-та, № 10, 1956.

К о в а л е в с к и й А. Н. К вопросу о сравнительной растворимости кристаллических граней. — Тр. ВНИИСИМС, вып. 11, 1970.

К о р а г о А. А. Использование кристалломорфологии кварца из развалов для определения залегания хрустальных гнезд. — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1968, ч. 97, вып. 5.

М и н е р а л ы, т. I. М., Изд-во АН СССР, 1960.

М о к и е в с к и й В. А., С е м е н ю к С. Н. Скелетный рост кристаллов в вязкой среде. — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1952, ч. 81, вып. 2.

П е т р о в с к а я Н. В., Ф а с т а л о в и ч А. И. Формологические и структурные особенности самородного золота. — В кн.: Матер. по минералогии золота. М., 1952.

П е т р о в с к а я Н. В., Н о в и к о в В. М., Ф о м и н П. С., Ф р о л о в а К. Е., Е в с т и г н е е в а Т. Л. Особенности самородного золота как показатели генезиса близповерхностных третичных месторождений Нижнего Приамурья. — Геология руд. месторождений, 1971, т. 13, № 1.

С в я ж и н Н. В. «Проволоки» золота в кристаллах айкинита из Березовского месторождения. — Тр. Свердловск. горн. ин-та, вып. 35, 1960.

Ш а ф р а н о в с к и й И. И., М о к и е в с к и й В. А. Условия роста, геометрия и симметрия скелетных кристаллов. — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1956, ч. 85, вып. 2.

Ш а ф р а н о в с к и й И. И. Кристаллы минералов, ч. II. Кривогранные, скелетные и зернистые формы. Л., Изд-во ЛГУ, 1961.

В. С. АПЛОНОВ, В. П. БЕРГЕР

ОСОБЕННОСТИ ХЛОРИТОВ ИЗ АЛДАНСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ГОРНОГО ХРУСТАЛЯ

Хлориты являются весьма распространенными минералами на алданских месторождениях горного хрусталя (Лазько, 1957; Бергер, 1966). Они наиболее широко развиты в околожилых и окологнездовых гидротермально измененных образованиях, замещают первичные минералы и образуют нередко мономинеральные хлоритовые породы. Не менее часто хлориты присутствуют в кварцевых жилах и хрустальных полостях.

Достаточно четко выделяются две генерации хлоритов (Бергер, 1966). Хлориты первой генерации образуются на начальной стадии гидротермальных преобразований вмещающих кварцевые жилы пород. С этой стадией связано отложение жильного кварца, т. е. формирование собственно кварцевых жил. Хлориты первой генерации чаще всего образуют псевдоморфозы по биотиту, но нередко при более интенсивных изменениях замещению подвергаются другие минералы, включая и кварц. Они представлены волокнистыми скоплениями, выделениями неправильной формы и шестиугольными изолированными чешуйками. Некоторые из последних имеют зональное строение, зоны повторяют очертания чешуек и различаются по изменению интенсивности окраски в проходящем свете. Оптические свойства хлоритов сведены в табл. 1.

Хлориты второй генерации связаны со стадией формирования наложенных хрустальных полостей. Они замещают хлориты первой генерации

Оптические свойства хлоритов

Свойства	Генерации						
	первая			вторая			
	обр. 21	обр. 21-1	обр. 52-п	обр. 12-д	обр. 12-з	обр. 43	обр. 63-о
<i>N_m</i>	1.613	1.624	1.607	1.616	1.602	1.574	1.626
Двупреломленные	0.003	0.006	0.005	0.003	0.004	0.003	0.005
2 <i>V</i>	Малый	0°	5°	Малый	0°	Малый	Малый
Цвет	Травяно-зеленый, серо-зеленый			Светло-зеленый, зеленовато-желтый			
Плеохроизм	По <i>N_g</i> светло-зеленый, почти бесцветный. По <i>N_p</i> зеленый, желтовато-зеленый			По <i>N_g</i> светло-зеленый, сине-зеленый. По <i>N_p</i> желтый, буро-желтый			
Интерференционные цвета	Фиолетово-синие, малиново-синие			Серо-синие, желтовато-сиреневые			
Удлинение	Положительное			Отрицательное			
Оптический знак	Положительный			Отрицательный			
Плотность	2.83—2.86			2.81—2.84			

и эпидот во вмещающих хрустальные полости породах, образуют выделения неправильной формы в жильном кварце и являются более поздними минералами по отношению к кварцу. В виде присыпок и включений они содержатся в кристаллах горного хрусталя, четко фиксируя положение фантомов и колпачков растворения в последних. Форма выделения хлоритов второй генерации самая разнообразная: это мелкие шестиугольные таблички размером 0.01—0.03 мм, своеобразные радиально-лучистые сферолиты с концентрически-зональной оболочкой, размер отдельных сферолитов достигает 2 мм, мельчайшие червеобразные выделения на гранях кристаллов горного хрусталя или внутри последнего. Хлориты первой и второй генераций четко различаются по оптическому знаку.

Настоящая работа является результатом детального изучения хлоритов алданских месторождений пьезокварца. Этому изучению предшествовало исследование хлоритов из хрусталеносных кварцевых жил Верхоянья и Приполярного Урала (Аплонov, Герасимов, 1967), в результате которого было установлено достаточно резкое различие между хлоритами, образующимися до формирования кристаллов горного хрусталя, и хлоритами, возникшими при процессах хрусталеобразования. Впервые на эту особенность хлоритов хрусталеносных жил обратили внимание Е. И. Лавренко и Е. М. Лазько (1959, 1962).

Все приведенные в работе анализы выполнялись в соответствующих лабораториях Всесоюзного геологического института (ВСЕГЕИ) и Научно-исследовательского института геологии Арктики (НИИГА), за что авторы искренне благодарят аналитиков и руководителей лабораторий.

Полный химический анализ проведен для семи образцов хлоритов (табл. 2): три из них (обр. 21, 21-1 и 52-п) принадлежат первой генерации, четыре — второй (обр. 12-д, 12-з, 43 и 63-о).

Характерной особенностью хлоритов Алдана является соотношение между окисным и закисным железом и повышенное содержание первого по сравнению с хлоритами из других хрусталеносных провинций. Для подавляющего большинства хлоритов, связанных с кварцевыми жилами, наблюдается низкое содержание окисного железа (менее 4%) и значительное преобладание закисного железа над окисным (Лавренко, Лазько, 1962;

Химический состав хлоритов (вес.%)

Компоненты	Генерации						
	первая			вторая			
	обр. 21	обр. 21-1	обр. 52-н	обр. 12-д	обр. 12-з	обр. 43	обр. 63-о
SiO ₂	29.70	28.27	29.42	31.80	30.27	35.36	32.25
TiO ₂	1.17	0.47	0.04	0.07	—	0.81	2.72
Al ₂ O ₃	19.30	20.63	19.60	17.96	18.90	23.82	18.75
Fe ₂ O ₃	11.28	12.00	6.09	8.04	16.04	7.43	12.00
FeO	11.31	11.70	16.53	12.66	5.77	2.75	6.96
MnO	0.23	0.08	0.37	0.26	0.35	0.10	0.18
MgO	15.53	14.31	15.23	16.18	16.04	16.82	16.39
CaO	сл.	0.24	0.16	0.38	0.98	1.55	1.42
K ₂ O	0.23	0.25	0.57	0.12	сл.	0.64	сл.
Na ₂ O	0.08	0.35	0.08	0.08	0.37	0.08	0.27
п. п. п.	13.14	11.94	12.08	12.52	11.62	10.64	9.12
Сумма	100.17	100.24	100.17	100.07	100.34	100.00	100.06
P ₂ O ₅	0.04	—	0.06	0.03	—	0.03	—

Коэффициенты кристаллохимических формул

Si	2.99	2.99	3.09	3.36	3.17	3.55	3.29
Ti	0.09	0.04	—	—	—	0.06	0.21
Al ^{IV}	0.92	0.97	0.91	0.64	0.83	0.39	0.50
Al ^{VI}	1.52	1.61	1.52	1.59	1.50	2.43	1.76
Fe ³⁺	0.91	0.95	0.48	0.64	1.26	0.56	0.92
Fe ²⁺	1.02	1.04	1.46	1.12	0.51	0.23	0.60
Mg	2.48	2.26	2.39	2.55	2.51	2.52	2.50
Mn	0.02	0.01	0.03	0.02	0.03	—	0.01
Ca	—	0.03	0.02	0.04	0.11	0.17	0.16
K	0.03	0.03	0.08	0.02	—	0.08	—
Na	0.02	0.07	0.02	0.02	0.08	0.01	0.05
ОН	6.54	6.51	7.01	6.45	6.15	5.49	5.87
O	11.46	11.49	10.99	11.55	11.85	12.51	12.13

Коэффициенты

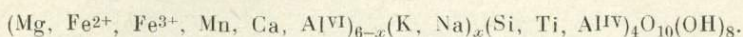
K _{Al}	0.25	0.26	0.26	0.22	0.23	—	0.24
F	43.9	46.9	45.2	41.8	41.2	24.1	37.9
K _O	0.31	0.31	0.14	0.22	0.55	0.55	0.44

Примечание. Обр. 21-1, 12-з и 63-о анализировались во ВСЕГЕИ (аналитик В. К. Коноплева), обр. 21, 52-н, 12-д и 43 анализировались в НИИГА (аналитик Т. М. Саблина). K_{Al} — коэффициент глиноземистости, F — коэффициент общей железистости, K_O — коэффициент окисления.

Буканов и др., 1966; Сердюченко, 1947; Кепежинскас, 1965; Буканов, Кепежинскас, 1970; Аглопов, Герасимов, 1967 и др.). Хлориты из алданских хрусталепроявлений характеризуются значительным содержанием окисного железа (6.09—16.04%) и заметным преобладанием окисного железа над закисным (обр. 12-з, 43 и 63-о). Для хлоритов подобного состава некоторыми исследователями (Tschermak, 1891; Бетехтин, 1950) предлагается термин лептохлориты. М. А. Хей (Heu, 1954) считает, что хлориты с содержанием Fe₂O₃ больше 4% окислены. К. Б. Кепежинскасом (1965) доказано, что часть окисного железа первична и входит в решетку хлоритов. Часть же приводимого в химических анализах окисного железа вторична и образуется при окислении двухвалентного железа. Это положение было доказано рядом исследователей (Dschang, 1931; Коржинский, 1959)

путем нагревания хлоритов. Однако при этом происходило значительное увеличение показателя преломления (до 1.674—1.780).

Результаты химических анализов были использованы при расчетах кристаллохимических формул по методике, предложенной И. Д. Борнеман-Старынкевич (1964), согласно которым наблюдается соотношение $X : Y : (O, OH) = 6 : 4 : 18$, где X и Y — ионы, занимающие соответственно октаэдрические и тетраэдрические пустоты. Принципиальная формула хлоритов принимается нами в виде



В отношении роли Ca , K и Na существуют две точки зрения: большинство исследователей (Winchell, 1936; Половинкина, Иванова, 1953) связывает наличие этих катионов с присутствием слюд или карбонатов; сторонники другой точки зрения (Сердюченко, 1953; Grüner, 1944) считают, что Ca , K и Na занимают крупные гексагональные ячейки, образуемые основаниями кремнекислородных тетраэдров. Мы склонны придерживаться второй точки зрения, так как рентгенометрический анализ не дает никаких оснований к утверждению о загрязненности хлоритов примесями слюд, карбонатов или каких-либо других минералов. Мы придерживаемся точки зрения ряда исследователей и в отношении роли титана: по-видимому, он располагается в четверной координации с заменой части кремнезема. В пользу этого предположения говорит прямая зависимость между содержанием в хлоритах двуокиси титана и показателем преломления (табл. 3).

Таблица 3

Зависимость показателя преломления хлоритов от содержания двуокиси титана

Параметры	Обр. 12-з	Обр. 52-н	Обр. 12-д	Обр. 21-1	Обр. 43	Обр. 21	Обр. 63-о
TiO_2 , вес. %	—	0.04	0.07	0.47	0.81	1.17	2.72
N_m	1.602	1.607	1.616	1.624	1.574	1.613	1.626

Отклонение от этой зависимости (обр. 43 и 21) может объясняться, по-видимому, рядом причин, одной из которых является очень низкое содержание окисного и закисного железа (см. табл. 2).

Сопоставляя коэффициенты рассчитанных кристаллохимических формул, необходимо отметить достаточно четкое различие между хлоритами первой и второй генераций (табл. 2).

В составе тетраэдрических пустот хлоритов первой генерации отмечается несколько пониженное содержание кремния (среднее из трех анализов — 3.02) по сравнению с хлоритами второй генерации (среднее из четырех анализов — 3.36). Соответственно увеличивается количество алюминия в четверной координации. Отношение $Al^{IV} : (Al^{IV} + Ti + Si)$ в хлоритах первой генерации составляет 0.23, второй генерации — 0.14.

Состав октаэдрических пустот хлоритов первой и второй генераций также несколько отличается. Несмотря на то что содержание магния в хлоритах обеих генераций остается постоянным (2.38), за счет резкого снижения роли двухвалентного железа (в хлоритах первой генерации оно составляет 1.17 и значительно уменьшается в хлоритах второй генерации — 0.61) отношение $Mg : (Mg + Fe^{2+})$ повышается от первой (0.67) к второй генерации (0.81), т. е. в процессе хрусталеобразования хлориты становятся более магнезиальными. Подобная закономерность выявляется и при анализе общей железистости (F): для первой генерации она соста-

влияет 43.9, 45.2 и 46.9 (в среднем — 45.3), для второй — 29.4, 37.9, 41.2 и 41.8 (в среднем — 37.6). Аналогичная картина отмечается и в поведении частной железистости $Fe^2 : (Fe^{2+} + Mg)$. Она падает от хлоритов первой генерации (среднее 0.33) к хлоритам второй генерации (среднее 0.19).

Интересно отметить, что поведение алюминия в шестерной координации в хлоритах обеих генераций практически одинаково. Отношение алюминия в шестерной координации к сумме трехвалентных катионов (K_{Al}) составляет соответственно 0.67 и 0.68, отношение суммарного количества алюминия к сумме трехвалентных катионов также примерно одинаково — 0.76 и 0.74. Содержание алюминия в тетраэдрических и октаэдрических пустотах хлоритов обеих генераций очень близко (2.49 и 2.41).

На диаграмме М. А. Хейя (Heу, 1954) хлориты первой и второй генераций попадают в совершенно различные поля (рис. 1). Все три хлорита первой генерации ложатся в поле пикнохлорита, близок к этому полю и обр. 12-з, который вместе с образцами 12-д и 63-о лежит в поле диабантита, только обр. 43 попадает в область талькохлорита. Для сопоставления на эту же диаграмму нанесены некоторые образцы хлоритов из хрусталеносных (обр. 42, 8, 19 и 4) и нехрусталеносных (обр. 8/1, 9, 11 и 49) кварцевых жил Приполярного Урала (Буканов и др., 1966; Буканов, Кепежинская, 1970). Характерно, что все хлориты из хрусталеносных кварцевых жил попадают в поле рипидолита (подобная закономерность свойственна хлоритам и из других хрусталеносных провинций), тогда как хлориты из нехрусталеносных жил имеют более магнезиальный характер, попадая в поле пикнохлорита и клинохлора. Хлориты, сингенетичные образованию кварцевых жил Приполярного Урала и Алдана, находятся либо в одном поле (пикнохлорита), либо в смежных полях, характеризующихся узким интервалом содержания кремния (2.84—3.09).

Хлориты, связанные с процессом хрусталеобразования, в этих двух провинциях резко различаются. Если в алданских хрусталеобразованиях для хлоритов второй генерации характерно увеличение магнезиальности и содержания кремния в тетраэдрических пустотах, то хлоритам из хрусталеносных жил Приполярного Урала свойственна противоположная тенденция: увеличение железистости и уменьшение содержания кремния в тетраэдрических пустотах. Причины этого различия кроются, по-видимому, в разных условиях хрусталеобразования на Приполярном Урале и Алдане.

Для более точной диагностики хлоритов был использован рентгенометрический анализ (аналитик В. Н. Герасимов, НИИГА). Параметры элементарной ячейки приведены в табл. 4. Каких-либо различий между хлоритами обеих генераций по параметрам элементарной ячейки устано-

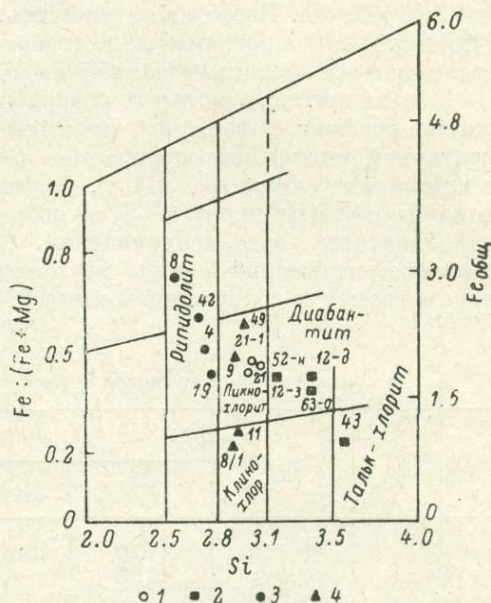


Рис. 1. Положение хлоритов хрусталеносных жил Алдана и Приполярного Урала на диаграмме М. А. Хейя (Heу, 1954).

Хлориты Алдана: 1 — первой генерации, 2 — второй генерации; хлориты Приполярного Урала: 2 — из хрусталеносных жил, 4 — из нехрусталеносных жил.

Параметры элементарной ячейки хлоритов (Å)

Параметры	Генерации					
	первая			вторая		
	обр. 21	обр. 52-н	обр. 226	обр. 12-д	обр. 14-н	обр. 43
b	9.228	9.252	9.246	9.240	9.258	9.240
$c \cdot \sin \beta$	14.12	14.15	14.15	14.16	14.13	14.11

вить не удается. Необходимо отметить, что проанализированные образцы, судя по их порошкограммам, не содержат примесей других минералов, что позволяет все сделанные дальше выводы относить именно к хлоритам.

Для хлоритов, в которых содержание Fe_2O_3 не превышает 4%, существуют графики и формулы, показывающие зависимость параметров элементарной ячейки от содержания двухвалентного железа (параметр b) и алюминия (параметр $c \cdot \sin \beta$). Ограниченность применения этих графиков и формул (Бриндли, 1965) не позволяет использовать их для хлоритов из алданских хрусталепроявлений. Следует отметить, что проведенный рентгенометрический анализ не подтвердил прямой зависимости между параметром b и содержанием железа (табл. 5); по-видимому, эта зависи-

Таблица 5

Зависимость параметра b от содержания в хлоритах железа

Номер образца	b , Å	Содержание, вес. %			
		FeO	Fe_2O_3	FeO + Fe_2O_3	в пересчете на FeO
21	9.228	11.31	11.28	22.59	21.46
12-д	9.240	12.66	8.04	20.70	19.90
43	9.240	2.75	7.43	10.18	9.44

мость имеет более сложный характер для хлоритов, подобных алданским. Вероятно, изменение параметра b зависит не только от содержания железа в хлорите, но и от того, какой тип изоморфизма происходит: в случае, если трехвалентное железо замещает двухвалентное, должно происходить уменьшение параметра b за счет меньшего радиуса иона трехвалентного железа; если оно замещает алюминий, то должна наблюдаться обратная картина, аналогичная той, что имеется в хлоритах из алданских хрусталепроявлений. Эта особенность исследуемых хлоритов резко отличает их от хлоритов из других хрусталоносных провинций (Аплонов, Герасимов, 1967; Буканов и др., 1966; Буканов, Кеpezинская, 1970; Лавренко, Лазько, 1962).

Термограммы исследованных хлоритов (рис. 2) достаточно четко делят их на две группы, отвечающие генерациям: на двух термограммах (обр. 21 и 21-1) полностью отсутствует второй эндотермический эффект и вся конституционная вода выделяется при 500—700° (максимум соответствует 645—650°); на остальных термограммах хлоритов второй генерации отмечаются два эндотермических эффекта, свидетельствующие о выделении конституционной воды двумя порциями: первая удаляется при 500—700° (максимум около 660°), т. е. в том же температурном интервале, что и в хлоритах первой генерации, вторая удаляется в диапазоне 735—840° (максимум около 800°). Интенсивность второго эндотермического эффекта

несколько различается: в обр. 43, 43-1 и 52-н он выражен достаточно четко, на других термограммах слабее.

Экзотермический эффект во всех образцах выражен достаточно четко в интервале температур 750—940°. Максимумы экзотермического эффекта у хлоритов первой генерации несколько ниже (805—850°), чем у второй (860—890°). По данным В. П. Ивановой (1949), интенсивность экзотермической реакции прямо пропорциональна содержанию окиси магния. По-видимому, эта зависимость носит общий характер и свойственна хлоритам различных групп, выделяемых В. П. Ивановой, но внутри каждой из этих групп не выдерживается. Так, интенсивность экзотермического эффекта в обр. 43 примерно в два раза больше, чем в обр. 63-о, хотя содержание окиси магния в них примерно одинаково и составляет соответственно 16.82 и 16.39%. В какой-то степени можно связать с содержанием окиси магния температуру максимума экзотермической реакции: обр. 21-1 — 805° и 14.31% окиси магния, обр. 63-о — соответственно 860° и 16.39%, обр. 43—890° и 16.82%.

Интересные выводы при изучении хлоритов могут быть получены о термодинамических условиях среды минералообразования. Об изменении температурного режима минералообразующих растворов можно судить по коэффициенту глиноземистости K_{Al} : уменьшение его для хлоритов второй генерации (табл. 2) свидетельствует о росте температуры (Седова, Дук, 1970). Повышение температуры образования хлоритов второй генерации по сравнению с первой определяется также и по уменьшению их железистости (Иванов, 1970). Для первой генерации среднее из трех значений общей железистости (табл. 2) составляет 45.3%, в то время как для второй железистость (среднее для четырех образцов) резко снижается до 36.2%.

Высказанные предположения о повышении температуры в период формирования хлоритов второй генерации не совпадают с определениями температур гомогенизации и декрепитации газовой-жидких включений в жильном кварце и горном хрустале (Бергер, 1966). Жильный кварц, по этим данным, формировался в интервале температур 300—400°, а температура хрусталеобразования редко превышала 300°. Подобное «несоответствие» в настоящий момент не имеет убедительного объяснения, так как для большинства хрусталеносных провинций отмечается совпадение температурного режима минералообразования, определенного по хлоритам и по температурам гомогенизации и декрепитации включений в кварце. Для хлоритов Приполярного Урала, Памира, Верхоянья характерно увеличение железистости в процессе формирования кристаллов горного хрусталя, что лишней раз подчеркивает падение температуры при хрусталеобразовании. Данное «несоответствие» свидетельствует о специфичности физико-химических условий образования алданских хрусталепроявлений.

Своеобразие химизма хлоритов из хрустальных полостей Алдана, вероятно, обусловлено влиянием не столько температуры (данные термометрии достаточно убедительны), сколько другими факторами. Умень-

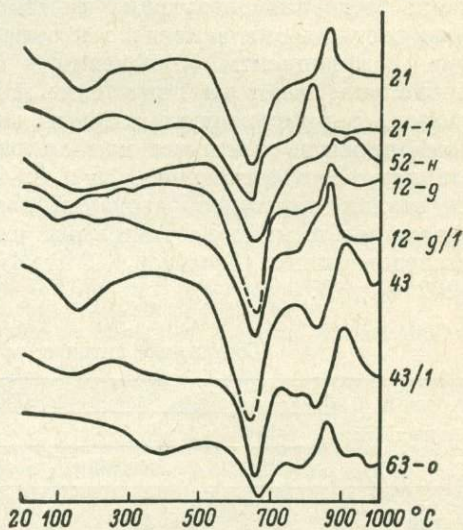


Рис. 2. Термограммы хлоритов.

Первая генерация — обр. 21, 21-1 и 52-н;
вторая генерация — обр. 12-д, 12-д/1, 43,
43/1 и 63-0.

шение глиноземистости хлоритов второй генерации свидетельствует также и о повышении щелочности минералообразующих растворов (Иванов, 1970). В щелочной среде большую подвижность приобретает кремнезем, о чем говорит обогащение им хлоритов второй генерации. При этом полуторные окислы, главным образом глинозем, практически становятся инертными. Формирование хлоритов первой генерации происходило в условиях относительной подвижности глинозема. Подобное явление в процессе минералообразования характерно для хрусталеносных кварцевых жил Среднего Урала (Белковский, 1970).

Окислительно-восстановительные условия среды минералообразования устанавливаются по концентрации ионов с различными степенями валентности (двухвалентное и трехвалентное железо). Установлено (Бетехтин, 1949), что окисление происходит значительно легче в щелочной среде, чем в кислой. Свидетельством изменения окислительного потенциала минералообразующих растворов является изменение молекулярного соотношения закисного и окисного железа в хлоритах. Рассчитанные коэффициенты окисления — $K_0 = \text{Fe}_2\text{O}_3 : (\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ (табл. 2) также указывают на повышение щелочности минералообразующих растворов, формировавших хлориты второй генерации. Средние значения коэффициента окисления для хлоритов первой и второй генераций составляют соответственно 0.25 и 0.44. Увеличение щелочности растворов на стадии хрусталеобразования доказывается многочисленными геологическими и минералогическими наблюдениями и экспериментальными исследованиями (Ермаков, 1946; Захарченко, 1955; Бергер, Москалюк, 1962 и др.).

Т а б л и ц а 6

Содержание лития и рубидия в хлоритах (10^{-3} %)

Компоненты	Генерации					Из золото-кварцевой жилы
	первая	вторая				
	обр. 21	обр. 63-о	обр. 43	обр. 43/59	обр. 14-н	обр. 541-я
Литий	7	10	9	6	10	3
Рубидий	1.8	1.3	0.72	0.52	0.27	1.4
Литий	3.88	7.70	11.11	11.50	37.04	2.14
Рубидий						

Интересная картина наблюдается при анализе отношения лития к рубидию (табл. 6): если в хлоритах первой генерации оно составляет 3.88, то во второй оно становится значительно большим (среднее по четырем образцам — 16.84, т. е. в 4.3 раза больше). Следовательно, с увеличением щелочности отношение лития к рубидию также увеличивается. Характерно, что хлорит из золото-кварцевой жилы (обр. 541-я) имеет отношение лития к рубидию, близкое к таковому у хлоритов первой генерации.

Проведенные исследования выявили специфические особенности хлоритов из алданских хрусталепроявлений, отличающие их от хлоритов из кварцевых жил других хрусталеносных провинций Советского Союза. Достаточно четкое различие между хлоритами первой и второй генераций позволяет использовать хлориты для разбраковки кварцевых жил по степени их хрусталеносности.

ЛИТЕРАТУРА

- А п л о в В. С., Г е р а с и м о в В. Н. Хлориты из кварцевых жил Северного Верхоянья. — Учен. зап. НИИГА, регион. геол., 1967, вып. 10.
Б е л к о в с к и й А. И. Высокоглиноземистый хлорит из кварцевых жил восточного склона Среднего Урала. — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1970, ч. 99, вып. 3.

Бергер В. И. Особенности гидротермальных изменений вмещающих пород на алданских месторождениях горного хрусталя. — В кн.: Метасомат. изменения боковых пород и их роль в рудообразовании. М., «Недра», 1966.

Бергер В. И., Москалюк А. А. К генезису хрусталеносных жил Алданского щита. — Тр. ВСЕГЕИ, нов. сер., т. 83, 1962.

Бетехтин А. Г. О влиянии режима серы и кислорода на парагенетические соотношения минералов в рудах. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1949, № 3.

Бетехтин А. Г. Минералогия. М., Госгеолиздат, 1950.

Борнеман-Старынкевич И. Д. Руководство по расчету формул минералов. М., «Наука», 1964.

Бридли Г. В. Хлоритовые минералы. — В кн.: Рентген. методы изучения и структуры глин. минералов, М. «Мир», 1965.

Буканов В. В., Кежежинская К. Б. Хлориты кварцевых жил Приполярн. Урала. — Геология и геофизика, 1970, № 2.

Буканов В. В., Разницына Л. А., Юшкова Г. Е. Хлорит из жил альпийского типа района горы Неройки на Приполярном Урале. — В кн.: Петрогр. и минер. Приполярн. Урала, М., «Наука», 1966.

Ермаков Н. П. О происхождении кварцевых жил и месторождений горного хрусталя. — Сов. геология, 1946, № 12.

Захарченко А. И. Минералообразующие растворы и генезис кварцевых жил. Матер. ВСЕГЕИ, минер. и геохимия, нов. сер., вып. 6, 1955.

Иванов В. С. О влиянии температуры и химической активности калия на состав биотита в гранитоидах. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1970, № 7.

Иванова В. П. Хлориты. — Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 120, 1949.

Кежежинская К. Б. Статистический анализ хлоритов и их парагенетические типы. М., «Наука», 1965.

Коржинский А. Ф. Термооптические исследования некоторых хлоритов Восточной Сибири. — Зап. Вост.-Сиб. отдел. Всесоюз. минер. общ., 1959, вып. 1.

Лавренко Е. И., Лазько Е. М. Три хлорита из хрусталеносных кварцевых жил. — Минер. сб. Львовск. геол. общ., 1959, № 13.

Лавренко Е. И., Лазько Е. М. К характеристике хлоритов из хрусталеносных кварцевых жил. — Минер. сб. Львовск. геол. общ., 1962, № 16.

Лазько Е. М. Хрусталеносные кварцевые жилы и их генезис. Львов, Изд-во Львовск. ун-та, 1957.

Половинкина Ю. И., Иванова В. П. О некоторых хлоритах и гидрослюдах Кривого Рога. — В кн.: Вопр. петрографии и минералогии. М., —Л., Изд-во АН СССР, 1953.

Седова И. С., Дук Г. Г. Особенности состава биотитов гранитоидов южного обрамления Алданского щита. — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1970, ч. 99, вып. 4.

Сердюченко Д. П. Хлориты из некоторых кварцевых жил на Северном Урале. — ДАН СССР, 1947, т. 54, № 2.

Сердюченко Д. П. Хлориты, их химическая конституция и классификация. — Изв. АН СССР, вып. 140, минер.-геохим. сер., 1953, № 14.

Dschang G. K. Chemical composition and optical properties of chlorites. — Chem. der Erde, 1934, v. 6.

Grüner J. W. The caolinite structure of amesite $(\text{OH})_8(\text{Mg}, \text{Fe})_4\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_{10}$, and additional data on chlorites. — Amer. Miner., 1944, v. 29.

Hey M. A. A new review of the chlorites. — Miner. Mag., 1954, v. 30, № 24.

Tschermak G. Die Chloritgruppe. II Teil. Sitzungsber. — Acad. Wiss., Wien, Math.-nat. Kl., 1891, v. 100, Abt. 1.

Winchell A. N. A third study of chlorite. — Amer. Miner., 1936, v. 21.

С. В. МАЛИНКО

О ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ИЗМЕНЕНИИ КУРЧАТОВИТО-САХАИТОВЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ СОЛОНГО

Месторождение Солонго в Бурятской АССР, где установлен новый тип боратовых руд (курчатовито-сахайтовы руды), неоднократно описывалось ранее (Малинко и др., 1965; Лисицын, Малинко, 1968; Малинко, Цыденова, 1970). В настоящей работе приведены результаты изучения

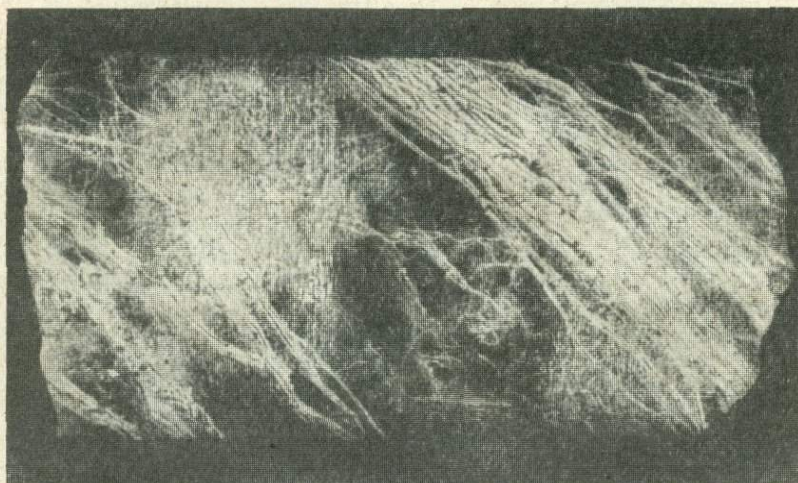


Рис. 1. Прожилки фроловита в курчатовито-сахатитовой руде. Уменьшено в 1.5 раза.



Рис. 2. Изменение курчатовита (*K*) в зальбандах фроловитовых прожилков.

Ф — фроловит. Николи скрещены, увел. 72.

пироксен, магнетит и сфалерит на контакте с прожилками фроловита не изменяются (рис. 3).

В качестве более поздних образований в измененных курчатовите и сахаите вблизи выделений фроловита наблюдаются мельчайшие прожилки и линзочки пентагидроборита (рис. 4).

Макроскопически продукты изменения курчатовита и сахаита в зальбандах фроловитовых прожилков имеют белую, иногда голубоватую окраску. Под микроскопом этот агрегат обнаруживает волокнистое сложение и низкое двупреломление. На фоне общей слабополяризующей массы в нем иногда различаются мельчайшие иголки ссайбелиита с высоким двупреломлением.

Продукты изменения курчатовита на контакте с фроловитовыми прожилками подверглись химическому, рентгеновскому, спектроскопическому и термическому исследованию. Для рентгеновского анализа материал отбирался непосредственно из шлифа. По дебаеграммам установлено присутствие таумасита, брусита и кальцита (табл. 1).

Таблица 1

Состав продуктов замещения курчатовита в зальбандах фроловитовых прожилков по данным рентгенометрического анализа

Анализ смеси		Фазовый состав					
		таумасит		брусит		кальцит	
<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
9.668	10	9.668	10				
5.551	7	5.551	7				
4.9224	1						
4.777	6			4.777	6		
4.70	1						
3.84	9	3.84	9				
3.547	3	3.547	3				
3.441	5	3.441	5				
3.20	4	3.20	4				
3.045	8					3.045	8
2.747	7	2.747	7				
2.536	7	2.536					
2.381	10			2.381	10		
2.190	6	2.190	6				
2.126	3					2.126	3
1.917	5	1.917	5				
1.883	2					1.883	2
1.803	6			1.803	6		
1.750	3	1.750	3				
1.644	3	1.644	3				
1.584	6			1.584	6		
1.558	2			1.558	2		
1.498	3			1.498	3		
1.445	3						
1.375	5			1.375	5		
1.314	4			1.314	5		
1.185	2			1.185	2		

Примечание. Условия съемки: РКД = 57.3 мм, Fe_{Kα}-излучение.

Микрохимическим анализом (навеска 200 мг, аналитик Т. И. Столярова) и пересчетом его данных на минеральные компоненты (табл. 2) установлено, что в исследуемом материале присутствуют ссайбелиит и пентагидроборит, диагностируемые и оптическим методом. По-видимому, материал, отобранный непосредственно из шлифа для рентгеновского анализа, был лишен примеси боратов, присутствующей в пробе, отобранной для химического анализа. Незначительный избыток H₂O, выявляю-



Рис. 3. Прожилки флюорита (Ф) пересекают зерна сфалерита (черное) и пироксена (П).



Рис. 4. Пентагидроборит (П) в измененном курчатовите вблизи флюоритовых прожилков (Ф). Николи скрещены, увел. 72.

Химический состав продуктов изменения курчатовита

Компоненты	Вес. %	Молекулярные количества					
		общие	таумасита	брусита	кальцита	пентагидроборита	ссайбелиита
SiO ₂	1.10	0.018	} 0.038	} 0.085	}	}	}
Fe ₂ O ₃	1.70	0.011					
Al ₂ O ₃	1.00	0.009					
MnO	0.30	0.004					
MgO	6.60	0.163					0.082
CaO	36.00	0.643	0.114		0.407	0.122	
B ₂ O ₃	7.40	0.163				0.122	0.041
CO ₂	19.60	0.445	0.038		0.407		
H ₂ O	26.10	1.450	0.575	0.085		0.610	0.041
Сумма	99.80						
Содержания минерала, мол. %			27.5	6.1	29.5	31.0	5.9

щийся при пересчете (0.14H₂O), по-видимому, связан с присутствием гигроскопической влаги.

На термограмме исследованного материала выявлены три резких эндотермических эффекта (рис. 5). Эндотермическая реакция с максимумом в интервале 100—160° и слабый экзотермический пик при 710—720° могут быть обусловлены суммарным термическим эффектом, связанным с присутствием в анализированных образцах таумасита и пентагидроборита. Эндотермический эффект при 450° типичен для брусита; температурный минимум 820°, вероятно, связан с кальцитом. Небольшое количество ссайбелиита в исследованном материале (5.9%) на термограмме отражено слабым эндотермическим эффектом в интервале 600—700°.

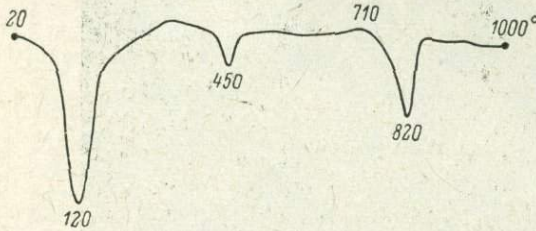
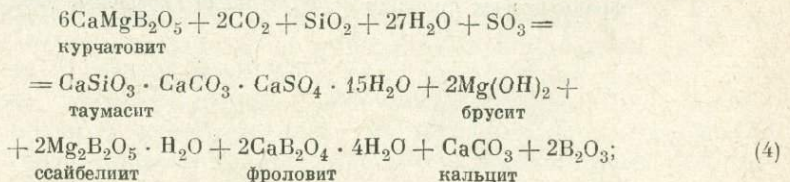


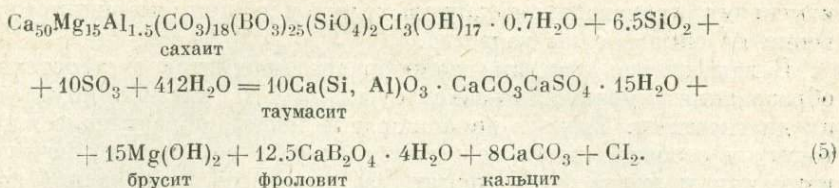
Рис. 5. Кривая ДТА продуктов изменения курчатовита в альбандах фроловитовых прожилков.

(570 см⁻¹), [CO₃]²⁻ (720, 880, 1400 и 1810 см⁻¹), [BO₃]³⁻ (1250 см⁻¹), H₂O (1655 и 1690 см⁻¹) и OH⁻ (3590, 3620 и 3700 см⁻¹).

В отличие от продуктов замещения курчатовита в контакте с фроловитовыми прожилками в зонах контакта последних с сахаитом ссайбелиит обычно отсутствует.

По-видимому, позднее низкотемпературное преобразование курчатовита и сахаита при развитии прожилков водных кальциевых боратов происходит следующим путем:





Судя по реакциям, этот процесс осуществляется при высокой активности воды и некотором привносе SiO_2 , SO_3 и CO_2 .

Появление небольших количеств SiO_2 в поздних гидротермальных растворах, по-видимому, связано с гистерогенным преобразованием сахайта в более раннюю стадию (2). Бор, высвобождающийся при замещении курчатовита и Mg-роуита (1 и 3), на поздних стадиях гидротермального процесса обуславливает появление наиболее низкотемпературных боратов — пентагидроборита, а также канита, образующегося за счет разложения свабита:



Таким образом, гистерогенное преобразование курчатовита и сахайта протекало в два этапа. В начале под воздействием низкотемпературных гидротермальных растворов, циркулирующих по трещинкам в породе, курчатовит и сахайт замещались агрегатом кальциевых и магниевых минералов — таумаситом, бруситом, кальцитом и ссайбелиитом. На втором этапе в полостях трещинок отлагались водные кальциевые бораты. Какие-либо более поздние гидротермальные преобразования боратов в курчатовито-сахайтовых рудах не отмечались.

При проходке буровых скважин продукты низкотемпературного гидротермального замещения курчатовита и сахайта подвергаются интенсивному разрушению. Макроскопически это выражается в образовании белой порошковой массы в зальбандах фроловитовых прожилков. Фроловит на поверхности зерна частично растворяется, благодаря чему в прожилках этого бората возникают углубления (рис. 1). Изучение образовавшейся порошковой массы рентгеновским и термическим методами показало, что она состоит из брусита с примесью кальцита. Следовательно, в процессе бурения зерна и последующего взаимодействия обуренной поверхности с агентами атмосферы происходит разрушение и вымывание таумасита и фроловита. По-видимому, аналогичные явления имеют место и при изготовлении шлифов, так как в последних в зальбандах фроловитовых прожилков образуется непрозрачный чрезвычайно тонкозернистый агрегат, не поддающийся исследованию обычными методами микроскопии.

Гистерогенные преобразования курчатовито-сахайтовых руд наблюдаются в различных участках рудных залежей. Наиболее интенсивно они проявляются в зонах дробления и трещиноватости пород.

Оценивая практические следствия гидротермального изменения курчатовито-сахайтовых руд, отметим, что гистерогенное замещение курчатовита (~ 41% B_2O_3) ссайбелиито-брусито-кальцитовым агрегатом снижает качество курчатовитовых руд, развитие этих агрегатов по сахайту (16% B_2O_3) не отражается на качестве сахайтовых руд; образование же низкотемпературной прожилковой ассоциации водных, обогащенных бором (32—40% B_2O_3) кальциевых метаборатов, повышает качество сахайтовых руд. Таким образом, генетически сопряженные гистерогенные

изменения курчатовито-сахайтовых руд в общем, по-видимому, существенно не снижают их качества.

В заключение отметим разнообразие продуктов гистерогенного преобразования курчатовито-сахайтовых руд и чрезвычайную трудность их диагностики. Рыхлые порошковатые массы, образующиеся по курчатовиту и особенно часто по сахаиту, внешне совершенно не привлекают внимания и могут быть приняты за продукты разложения карбонатов и многих других минералов, что, в свою очередь, может привести к пропуску залежей богатых борных руд.

Автор пользуется случаем выразить благодарность Л. И. Рыбаковой, Г. А. Сидоренко, Л. С. Солнцевой, Т. И. Столяровой и Д. П. Шашкину за участие в проведении данного исследования.

ЛИТЕРАТУРА

Лисицын А. Е., Малинко С. В. Некоторые генетические особенности боратовой минерализации в условиях гипабиссальной фации (на примере контактово-метасоматического месторождения Сибири). — В кн.: Минеральное сырье, вып. 15. М., «Недра», 1968.

Малинко С. В., Лисицын А. Е., Дорофеева К. А., Островская И. В., Шашкин Д. П. Курчатовит — новый минерал. — Зап. Всесоюз. минер. общ., 1965, ч. 94, вып. 6.

Малинко С. В., Цыденова Д. Э. О новом типе эндогенных борных руд. — Разведка и охрана недр, 1970, № 9.

Г. С. РУМЯНЦЕВ, З. В. ПУДОВКИНА

ГИНСДАЛИТ ИЗ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ КОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ИЕРРО (О. КУБА)

Месторождение Иерро расположено в западной части о. Куба в структурно-фациальной зоне Северо-Пинарского антиклинорного поднятия (Пущаровский и др., 1967). Оно приурочено к продольному тектоническому нарушению. Породами, вмещающими рудные тела месторождения, являются терригенно-карбонатные образования формации Сан-Кайetano (J_{1-2}), представленные полевошпатово-кварцевыми песчаниками, тонкослоистыми аргиллитами, глинистыми и серицито-хлоритовыми сланцами, тонкослоистыми и массивными известняками. Встречаются прослои, значительно обогащенные углистым веществом, а также рассланцованные эффузивы.

Рудные тела месторождения имеют линзовидную форму и сложены пиритом, халькопиритом и пиротином при резком преобладании пирита. На колчеданные руды наложена полиметаллическая (галенит и сфалерит) и редкометалловая (реньерит) минерализация. Промышленная ценность месторождения определяется широко развитой зоной вторичного сульфидного обогащения, образовавшейся в результате сочетания благоприятных структурно-тектонических и литологических факторов, тогда как первичные руды маломощны и характеризуются низкими содержаниями полезных компонентов. Среди существенно халькозиновых руд первичные колчеданы сохраняются только в виде реликтов.

Зона окисления развита в месторождении в целом незначительно. По-видимому, она в большей мере уничтожена и уничтожается современной эрозией. В ее строении устанавливается слабовыраженная зональность (сверху вниз):

1) подзона гидроокислов железа (в нижней части с ярозитом и гипсом); 2) горизонт обеленных и разложившихся пород; 3) подзона окисленных руд и самородной меди. Мощность отдельных подзон измеряется первыми метрами при общей мощности зоны окисления 10—15 м.

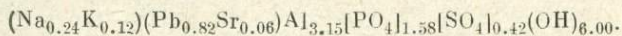
Характерной особенностью зоны окисления является широкое развитие вторичных фосфатов, среди которых наиболее распространены бирюза, ваввелит и вивианит. Эти минералы чаще всего встречаются в нижней части подзоны гидроокислов железа и в верхней части горизонта обеленных пород, где также присутствуют гётито-гидрогётитовые скопления.

В составе светлых белых, серых, розоватых или бледно-фиолетовых пород этого горизонта полуколичественным спектральным анализом были установлены повышенные содержания свинца и стронция (0.1—1.0%), а также германия и галлия (до 0.1%). Образцы из этих пород представляли собой макроскопически однородные скрытокристаллические штучные пробы светло-серого цвета. Под микроскопом в их составе были установлены каолинит, гинсдалит, отдельные зерна барита, реликты разложившегося альбита, кальцит и гипс. Диагностика всех перечисленных минералов была подтверждена рентгенометрически.

Гинсдалит в виде очень мелких (сотые доли миллиметра) светлых зерен, образующих мономинеральные скопления размером до 0.2—0.3 мм, имеет в пределах горизонта неравномерное, пятнистое распределение. Отдельные зерна минерала в шлифе в проходящем свете бесцветные, имеют неправильные формы и тонкое агрегатно-чешуйчатое строение. Спайность не наблюдалась. Оптически одноосный, положительный. Показатели преломления, измеренные в иммерсионных препаратах, $N_e=1.697$, $N_o=1.687$ (± 0.001).

Для химического анализа был отобран максимально чистый материал, однако избавиться от примеси редких зерен альбита, барита, тончайших пленок гипса и кальцита оказалось невозможным. Поэтому при расчете кристаллохимической формулы гинсдалита соответствующие количества компонентов-примесей были отброшены. Существенной примесью являлся и гематит (Fe_2O_3 8.65 вес. %). Рентгенограмма материала содержала линии гематита, что дало основание отбросить Fe_2O_3 при пересчете анализа на формулу гинсдалита как механическую примесь. Результаты химического анализа и пересчет его на состав гинсдалита за вычетом механических примесей приведен в табл. 1. По CO_2 рассчитан кальцит, остаток Са и соответствующее количество SO_3 отнесены к гипсу, барий и SO_3 к бариту, по кремнию рассчитана примесь альбита, весь Fe_2O_3 , как сказано выше, отнесен к гематиту. Отметим, что исправленный таким образом анализ минерала прекрасно пересчитывается на формулу гинсдалита, а коэффициент при ОН точно совпадает с формульным. Поскольку в минералогической литературе известен всего один полный химический анализ гинсдалита, он также приведен в табл. 1 для сравнения. Анализ относится к образцу из рудника Голден-Флис (Хинсделл, Колорадо), где этот минерал впервые обнаружен и описан (Дэна и др., 1954). Здесь гинсдалит найден в кварцевой жиле, секущей вулканогенные породы, в ассоциации с баритом, родохрозитом и сульфидами.

Кристаллохимическая формула рассчитана для гинсдалита из Иерро по кислородному методу:



Сравнение состава двух гинсдалитов показывает их близость, однако минерал из Иерро существенно обогащен группой PO_4 ($PO_4 : SO_4 = 3 : 1$, тогда как для другого образца оно близко к 1 : 1). По-видимому, этот факт является отражением существенного преобладания аниона PO_4

Таблица 1

Химический состав и расчет кристаллохимической формулы гинсдалита

Компоненты	Вес, %	Молекулярные количества, 10 ⁴	Атомные количества катионов	Атомные количества катионов в минералах-примесях					Атомные количества катионов без примесей	Вес. % без примесей	Вес. %, пересчитанные на 100	Молекулярные количества, 10 ⁴	Атомные количества		Коэффициенты	Гинсдалит из Голден-Флис
				Кальцит	Альбит	Барит	Гипс	Гематит					катионов	анионов		
SiO ₂	0.89	75	75	—	75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	21.29	2088	4176	—	25	—	—	—	4151	21.16	28.3	2776	5550	8330	3.15	26.47
Fe ₂ O ₃	8.65	536	1072	—	—	—	—	1072	—	—	—	—	—	—	—	—
CaO	0.75	134	134	30	—	—	104	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SrO	0.78	75	75	—	—	—	—	—	75	0.78	1.0	96	100	100	0.06	3.11
BaO	1.90	124	124	—	—	124	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PbO	24.34	1090	1090	—	—	—	—	—	1090	24.34	32.6	1460	1460	1460	0.82	31.75
Na ₂ O	1.69	172	344	—	25	—	—	—	319	0.98	1.3	210	420	210	0.24	—
K ₂ O	0.72	76	152	—	—	—	—	—	152	0.72	1.0	106	210	105	0.12	—
P ₂ O ₅	14.85	1046	2092	—	—	—	—	—	2092	14.85	19.9	1402	2800	7005	1.58	14.50
CO ₂	0.13	30	30	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SO ₃	6.57	820	820	—	—	124	104	—	592	4.74	6.3	787	790	2360	0.42	14.13
H ₂ O ⁺	7.20	3996	7992	—	—	—	—	—	7992	7.20	9.6	5329	10660	5330	6.00	10.29
H ₂ O ⁻	9.74	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	99.50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100.0	—	—	24900	—	100.21

Примечание. Анализ выполнен в лаборатории «Исаак дель Корраль» Объединения горнорудных предприятий Кубы, г. Гавана. Щелочи определены Н. М. Миловатской (ЦНИГРИ г. Москва).

в растворах, что находится в соответствии с наблюдаемым широким развитием в месторождении других фосфатов. Включение в кристаллохимическую формулу гинсдалита щелочных металлов обусловлено двумя причинами. Во-первых, при детальном исследовании материала для химического анализа в нем не обнаружено никаких калийсодержащих минералов, а количество зерен альбита крайне ничтожно и по кремнию не компенсирует Na_2O ; во-вторых, известно существование в природе промежуточных разностей в изоморфном ряду гинсдалит—алунит. Исследованный Мельниковым и др. (1969) фосфато-сульфат свинца содержал 2.25 вес. % K_2O , что соответствует по расчетам этих авторов формульному коэффициенту калия — 0.25. Гинсдалит из Иерро содержит калия вдвое меньше (коэффициент 0.12). Можно предполагать, что и натрий аналогично входит в решетку минерала.

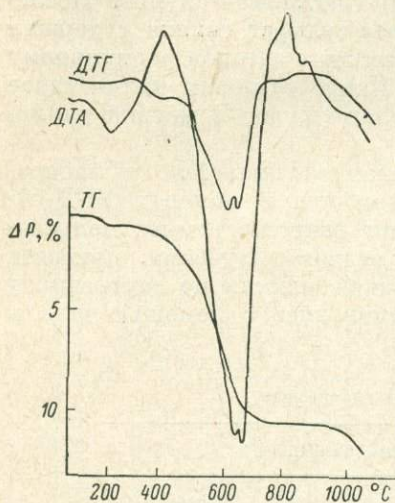
Рентгенометрическое исследование гинсдалита проведено в лаборатории кристаллохимии ИМГРЭ методом порошка в камерах РКД-57, РКУ-114, а также на дифрактометре. Расчет рентгенограммы, полученной в камере РКУ-114 на фильтрованном медном излучении, приведен в табл. 2. Экспозиция съемки 30 час., поправки внесены по внутреннему стандарту NaCl . Интенсивность линий оценивались с помощью шкалы

Таблица 2

Результаты расчета дебаеграмм гинсдалита

Данные автора		(Sabina, Traill, 1960)		
<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>hkl</i>
10	6.4	5	6.2	100
76	5.7	80	5.7	101, 003
13	4.9	5	4.9	012
35	3.50	50	3.49	110
100	2.97	100	2.96	021, 113
9	2.86	20	2.84	202
9	2.79	20	2.78	006
13	2.46	30	2.45	024
9	2.274	10	2.25	205, 211
50	2.222	70	2.21	107, 122
9	2.178	10	2.18	116
13	2.014	20	2.01	214, 300, 116
4	1.881	10	1.969	018
44	1.897	50	1.892	125, 303
35	1.750	40	1.743	221
4	1.721	10	1.716	208
4	1.673	10	1.664	
13	1.641	20	1.640	
4	1.615	10	1.612	
7	1.506	10	1.499	
13	1.488	20	1.480	
7	1.468	30	1.463	
5	1.424	10	1.416	
7	1.371	20	1.365	
4	1.351	10	1.338	
4	1.332	20	1.318	
13	1.287	30	1.284	
3	1.265	10	1.255	
6	1.203	20	1.197	
4	1.187	20	1.180	
3	1.167	10	1.161	
3	1.144	10	1.141	
7	1.125	30	1.118	
3	1.106	10	1.100	
3	1.093	10	1.086	

из марок почернения. В табл. 2 не приводятся линии с d больше 1.093 из-за большой диффузивности этих отражений. Для сравнения в той же таблице приведены межплоскостные расстояния для гинсдалита (Sabina, Traill, 1960). Анализ полученной дифракционной картины и сравнение рентгеновских данных с имеющимися в литературе не вызывает сомнений в том, что исследованный минерал из месторождения Иерро является гинсдалитом. По порошковой диаграмме рассчитаны параметры решетки минерала — $a_0 = 6.95 \pm 0.02 \text{ \AA}$ и $c_0 = 16.74 \pm 0.04 \text{ \AA}$ — хорошо совпадающие с литературными данными для гинсдалита ($a_0 = 6.97 \text{ \AA}$, $c_0 = 16.8 \text{ \AA}$).



Дериватограмма гинсдалита.

640—670° отвечают потере минералом гидроксильной воды. Характерной особенностью кривой ДТА является экзотермический пик при 805° и небольшой эндотермический перегиб кривой при 870°. Природа этих эффектов остается неясной, так как рентгенограммы отожженного материала пробы индифферировать не удалось.

Находка гинсдалита в месторождении Иерро является второй находкой в мире. * Особенности состава гинсдалита из Иерро ($\text{PO}_4 : \text{SO}_4 = 3 : 1$) еще раз свидетельствуют о широком изоморфизме для сульфато-фосфатов типа $\text{AB}_3(\text{XO}_4)_2(\text{OH})_6$ в анионной части.

ЛИТЕРАТУРА

Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии, т. II, шт. 2. М., ИЛ, 1954.

Мельников В. С., Фишкин М. Ю., Костенко А. И. Новая минеральная разновидность в изоморфном ряду алузит—гинсдалит. — Минер. сб. Львовск. гос. ун-та, 1969, № 23, вып. 1.

Пущаровский Ю. М., Книппер А. Л., Пуиг-Рифа М. Тектоническая карта Кубы, масштаб 1 : 1 250 000. — В кн.: Геология и полезн. ископаемые Кубы. М., «Наука», 1967.

Sabina P., Traill R. J. Catalogue of X-ray diffraction patterns and specimen mounts on file at the Geol. Surv. of Canada. — Geol. Surv. of Canada, 1960, v. 49, № 4.

Van Wambeke L. Hinsdalite and corkite: indicator minerals in central Africa. — Miner. deposita, 1971, v. 6, № 2.

* Недавно опубликовано сообщение о находке гинсдалита в Киву (Заир). Выполнена только оптическая диагностика минерала, совпадающая с нашими данными (Van Wambeke, 1971).

РЕФЕРАТЫ

УДК 549.324.31 : 548.32 : 546.22/19/86

Об изоморфном замещении серы в пирите мышьяком и сурьмой. Бородаев Ю. С., Мозгова Н. Н. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов гидротермальных месторождений. «Наука», Ленингр. отд., Л., 1974, с. 3—13.

С помощью электронного микронанализа установлен мышьяк- и сурьмосодержащий пирит (МСП) в рудах свинцово-цинкового месторождения Михайловское (Восточное Забайкалье). МСП представлен тонкими прожилками и каймами шириной 15—30 мкм, розоватыми в отраженном свете и имеющими тонкозонное строение. Площадным и линейным сканированием в рентгеновских лучах, а также количественным локальным анализом установлена обратная корреляция между содержанием As и Sb, а также суммарным количеством этих примесей и содержанием S. Определен состав двух зон прожилка (вес. %): центральная зона — (Fe 42.7, As 7.8, Sb 1.8, S 47.7; кайма — Fe 43.4, As — 4.2, Sb — 3.1, S — 49.3. В центральной, наиболее широкой, зоне измерена отражательная способность, которая на 6—8% ниже R окружающего пирита, твердость — 740 кгс/мм² (против 1200 кгс/мм² у обычного пирита). Параметр элементарной ячейки той же зоны 5.454 ± 0.007 Å. Все имеющиеся в литературе значения a_0 .

As-пирита нанесены на график, интерполяция которого показывает, что увеличение примеси (As+Sb) в МСП на 1% должно вызывать возрастание параметра a_0 на 0.005 Å. Впервые детально охарактеризованный состав зон МСП подтверждает высказывавшиеся ранее предположения, что Sb и As входят в структуру пирита на место S. Библ. 31, рис. 6, табл. 2.

УДК 549.324.3 : 553.661.2

Пирит, содержащий медь, кобальт, цинк, и Cu-пирит из колчеданных руд Летнее месторождения (Южный Урал). Рудашевский Н. С., Кондратьев А. В., Болдырева М. М., Сидоров А. Ф., Спиридонов Г. В. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов гидротермальных месторождений. «Наука», Ленингр. отд., Л., 1974, с. 13—19.

Пирит, содержащий Co, Cu и Zn, а также Cu-пирит обнаружены в массивных сфалерито-халькопиритопиритовых рудах колчеданного месторождения Летнее. Пирит образует тонкозонные кристаллы размером 0.01—0.02 мм, краевые зоны которых имеют розовый оттенок. Cu-пирит присутствует в единичных зернах размером до 0.1 мм изометрической формы. Цвет минерала светло-серый, характерны двуотражение и оптическая анизотропия, твердость ниже, чем у пирита, но выше, чем у халькопирита. Количественный, качественный (концентрационные кривые и картины сканирования) и микронанализы показали обогащение краевых зон пирита Cu (до 1.09%), Co (до 2.38%) и Zn (до 0.19%) и Cu-пирита — Cu и Co. С увеличением количества примесей в пирите (Cu и Co) твердость и отражение минерала уменьшаются, причем влияние Cu значительнее, чем Co. Заметные количества Cu (более 2.5 вес. %) вызывают деформацию структуры пирита, фиксирующуюся в оптической анизотропии минерала. Установленный Cu-пирит характеризует природные составы системы FeS₂—CuS₂—CoS₂. Особенности состава и зонального строения пирита обусловлены неравновесными условиями кристаллизации из растворов, обогащенных медью, цинком и кобальтом. Библ. 14, рис. 5, табл. 1.

УДК 549.324.3

Зональность бравоитов разных генераций из метасоматитов Ховуаксинского никелево-кобальтового месторождения (Тувинская АССР). Рудашевский Н. С., Кондратьев А. В., Сидоров А. Ф. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов гидротермальных месторождений. «Наука», Ленингр. отд., Л., 1974, с. 20—31.

Изучены зональные кристаллы пирита—бравоита I из скарнов и апоскарнов, а также бравоита II из околожильных талько-каолинито-хлорито-карбонатных метасоматитов. Пирит-бравоит I ассоциирует с минералами никеля, а бравоит II с минералами меди и арсенидами. Химический состав и зональность кристаллов изучены на микрозонде «Камека». Установлено, что бравоит I обогащен Ni и Co, распределенным по зонам. Выделяются зоны пирита (центральные) и бравоита существенно «никелевого» (до 6% Ni) и существенно «кобальтового» (до 10.8% Co). Краевые зоны кристаллов бравоита I обычно «кобальтовые». Содержание примесей (вес. %) в отдельных зонах бравоита II: Co до 10.8, As до 14, Ni до 6, Cu до 3.8. Тонкие краевые зоны кристаллов бравоита II обычно обогащены Ni и As. Различия химического состава бравоита I и II позволяют сделать вывод об обогащении поздних метасоматизирующих растворов Cu, Co и As. Развитие этой тенденции, по-видимому, приводит к образованию Ni-Co-арсенидных руд. Зональность кристаллов объясняется с позиций их роста из гидротермальных застойных растворов. Библ. 25, рис. 6, табл. 1.

УДК (549.321.1+549.324.31) : 553.43'44 (235.222)

Типоморфные особенности разных генераций сфалерита и пирита из Орловского колчеданно-полиметаллического месторождения (по данным электронной микроскопии). Чекалова К. А., Левицкая В. Л. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов гидротермальных месторождений. «Наука», Ленингр. отд., Л., 1974, с. 31—38.

Излагается материал о детальном исследовании сфалерита и пирита Орловского месторождения. Ранний пирит имеет кристаллически-зернистое строение, поздний — колдоморфно-зональный с глобулярными выделениями. Сфалерит I зернистого строения с полисинтетическими двойниками, поздний сфалерит II — скорлуповатый. Установленные различия подтверждают наличие двух генераций каждого минерала и свидетельствуют о одновременном их отложении. Библ. 6, рис. 6.

УДК 549.322 : 550.42 : 553.439 (574.25)

Минералы никеля и кобальта и некоторые вопросы геохимии этих элементов на молибденово-медном месторождении Боцекуль. Филимонова Л. Е., Слюсарев А. П. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов гидротермальных месторождений. «Наука», Ленингр. отд., Л., 1974, с. 38—46.

В рудах молибденово-медного месторождения Боцекуль обнаружены минералы никеля и кобальта, связанные с ранней стадией рудоотложения. Рассмотрено распределение кобальта и никеля в рудовмещающих породах и наиболее распространенных сульфидов. Полученные данные указывают на изоморфное замещение железа кобальтом в пиритах. Учитывая обилие этого минерала в рудах, его можно рассматривать как основной источник получения кобальта. Библ. 17, рис. 3, табл. 5.

«Призматические» и игольчатые кристаллы пирита из Коммунарковского рудного поля. И ш е н ч и к и н А. Я., К о р о б е й н и к о в А. Ф. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов гидротермальных месторождений. «Наука», Ленингр. отд., Л., 1974, с. 46—51.

Призматические и игольчатые кристаллы пирита обнаружены в карбонатном прожилке, сложенном параллельно-шестоватыми агрегатами кальцита и секущем золото-кварцевые жилы. Вдоль шестоватых индивидов кальцита и ориентированы удлиненные кристаллы пирита, длина которых достигает 2—3, толщина до 0,05 мм. Сечение кристаллов квадратное, нередко встречаются пластинчатые, скелетные, цилиндрические и неправильной формы агрегаты. Кристаллы прямолинейные, криво-гранные или содержат изломы и встречаются в комбинации {100}, {210} и {100}, {210}, {111}, реже {100}, {210}, {111}, {321}. Совместно с удлиненными наблюдаются и изометричные кристаллы пирита в комбинации {100} и {210}, которые являются более ранними образованиями. Нередко удлиненные кристаллы вырастают на гранях {100} или {210} изометричных кристаллов. Причинами, вызывавшими рост призматических и игольчатых кристаллов пирита, явились симметрия среды и симметрия питающего раствора. Библ. 7, рис. 1.

УДК 549.322.21/22 (479.24)

Пирротин Физизайского колчеданно-полиметаллического месторождения (Азербайджан). К а ш а й М. А., А л и е в А. А., М а х м у д о в С. А., М у с т а ф а з а д е Б. В. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов гидротермальных месторождений. «Наука», Ленингр. отд., Л., 1974, с. 51—54.

Пирротин — один из главных рудообразующих минералов Физизайского месторождения. Установлены троилит, гексагональный и моноклинный пирротин. Состав пирротинов (по рентгенометрическим данным) варьирует от FeS и $\text{Fe}_{10}\text{S}_{14}$ до Fe_8S_7 . Наиболее распространены в месторождении пирротин состава Fe_8S_9 — $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$. Последовательность образования пирротинов: троилит—гексагональный—моноклинный пирротин. Библ. 11, рис. 1, табл. 1.

УДК 549.731.13 : 553.435 (234.854)

О двухфазном зональном магнетите из медноколчеданных руд Западных Мугоджар. П а в л о в а З. Н. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов гидротермальных месторождений. «Наука», Ленингр. отд., Л., 1974, с. 54—61.

Магнетит в медноколчеданных рудах повсеместно состоит из двух компонентов, отчетливо различимых в отраженном свете под микроскопом, что создает часто простое или сложное зональное строение. Один из компонентов по своим свойствам соответствует обычному магнетиту, другой представляет собой соединение ряда Fe_xO_y — FeO . Это соединение имеет избыточное в сравнении с нормальным магнетитом содержание FeO , не влияющее на структуру решетки, но ведущее к некоторому увеличению параметров (8,41 Å вместо 8,396 Å). Библ. 10, рис. 3, табл. 5.

УДК 549.517.2

О магнетите из эксплозивных брекчий Обкорондинского молибденового месторождения (Восточное Забайкалье). П и к и т и н а Е. И., С о т н и к о в В. И., П р о с к у р я к о в А. А., А р х и п е н к о Д. К., К р и в о п о л ц к а Я. М. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов гидротермальных месторождений. «Наука», Ленингр. отд., Л., 1974, с. 61—67.

В эксплозивных брекчиях Обкорондинского молибденового месторождения субвулканического типа обнаружен сравнительно редкий и слабо изученный минерал — магнетит. Магнетит в тесной ассоциации с магнетитом и гематитом образует гнездо- и прожилкообразные выделения в цементирующей массе, а также приурочен к трещинкам и полостям выщелачивания в обломках брекчий. Общее содержание его по результатам анализа протолок достигают 15 кг/т. Наличие на рентгенограмме рефлексов (302) и (310) позволяет отнести магнетит к тетрагональной модификации. Параметры элементарной ячейки магнетита: $a_{\text{ср.}} = 8,335 \text{ \AA} \pm 0,003$; $c_{\text{ср.}} = 25,03 \text{ \AA} \pm 0,1$. Образование магнетита, очевидно, следует связывать с процессами окисления (при участии вадозных вод, обогащенных CO_2 и O_2) в условиях высоких температур. Согласно анализу газово-жидких включений в кварце брекчиевого тела эти температуры составляют 260—330° С, что близко к температуре (300°) полного перехода магнетита в магнетит, установленной экспериментально. Библ. 9, рис. 5, табл. 1.

УДК 549.313/02

О составе и свойствах теллурувисмутита из некоторых колчеданных месторождений. И ш е н ч и к и н Г. Н., Ш а д л у т Н. Н., В я л ь с о в Л. Н., Т р о н е в а Н. В. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов гидротермальных месторождений. «Наука», Ленингр. отд., Л., 1974, с. 67—76.

Приведены детальная характеристика обнаруженного авторами теллурувисмутита из Узельгинского медно-колчеданного месторождения (Южный Урал), новые данные о теллурувисмутите из месторождений Учталы (Южный Урал) и Болиден (Швеция), результаты определения дисперсии отражения, твердости, рентгенометрические данные (методом порошка), а также химический состав (микронзондовые анализы) для минерала из трех месторождений. Полученные данные сопоставлены с литературными сведениями о теллурувисмутитах других месторождений мира. Библ. 33, рис. 4, табл. 4.

УДК 549.361.1 : 535.32

Минералогия и физические свойства сульванита. Ю ш к и н Н. И., Б р ы з г а л о в П. А., Я н у л о в К. П. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов гидротермальных месторождений. «Наука», Ленингр. отд., Л., 1974, с. 76—93.

Сульванит — редкий минерал, известный лишь в нескольких пунктах земного шара. В последние годы установлено, что одной из наиболее интересных сульванитовых провинций является Пай-Хой. Сульванит встречается преимущественно в медно-цинковых телетермальных рудопрооявлениях в ассоциации с кварцем, кальцитом, баритом, сфалеритом, халькопиритом, блеклыми рудами, галенитом, пиритом в виде ксеноморфных выделений, реже в виде кристаллов. Габитус кубический, формы {100}, {110}, {111} и {012}. Состав Cu_2VS_4 , количество формульных единиц Cu меняется от 2,91 до 3,33, V — от 0,97 до 1,19, примеси Sb, Zn, Fe, Sn, Ga, Cd, Ge и Ag. Параметр элементарной ячейки меняется от 10,742 до 10,790 Å. Твердость 145—160 кгс/мм², средняя 151 ± 16 кгс/мм², коэффициент

анизотропии твердости 1.19. Максимальные значения показателя преломления характерны для области 640—670 нм (3.22—3.32), показателя поглощения для 446—472 нм (0.47—0.53), отражательной способности — для 446 нм (29.4—30.5). ИК-спектр характеризуется двумя полосами поглощения: 440 и 1045 см⁻¹. В таксономическом отношении целесообразно выделение группы сульфаниа с самостоятельными минеральными видами: сульванит, арсеносульванит, лазаревичит. Библ. 42, табл. 5, рис. 8.

УДК 549.328.1 : 548.4 : 549.352

Микровключения висмутовых минералов в галените из месторождения Перевальное (Западный Карамазар). Болдырева М. М., Бородаев Ю. С. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов гидротермальных месторождений. «Наука», Ленингр. отд., Л., 1974, с. 93—100.

Методом рентгеноспектрального анализа на микрозонде JXA-5 изучены микровключения в галените, айкинит, виттихенит и новая разновидность блеклых руд — цинкисто-висмутитый тетраэдрит: имеющий состав (вес. %): Cu 35.9, Zn 7.3, Bi 19.7, Sb 16.7, S 22.7. Для микровключений приводятся значения чисел твердости и кривые дисперсии отражения, полученные на установке ПООС-1. Висмутовые минералы кристаллизуются неоднократно совместно с галенитом из сложного по составу раствора. Библ. 16, рис. 3, табл. 3.

УДК 549.359.11 (925.16)

Пирсит из колчеданного месторождения Озерное (Западное Забайкалье). Кочеткова К. В., Поспелова Л. Н., Лаврентьев Ю. Г. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов гидротермальных месторождений. «Наука», Ленингр. отд., Л., 1974, с. 100—104.

Редкая сульфосоли серебра — пирсит (Ag, Cu)₁₆(As, Sb)₂S₁₁ обнаружена в рудах колчеданного свинцово-цинкового месторождения. Минерал присутствует в виде неправильных по форме желтоподобных скоплений в ассоциации со сфалеритом, пиритом, галенитом, аргентитом, Ag-содержащей блеклой рудой и самородным серебром в поздних кварцево-карбонатных жилах. Размер скоплений до 0.7 мм. Твердость минерала по 40 замаркам при нагрузке 10 и 20 гс в среднем 147 кгс/мм². Приведена кривая дисперсии отражательной способности и дебаэграмма пирсита. Результаты анализа минерала на микроанализаторе (вес. %): Cu 8.90, Ag 66.40, As 5.60, Sb 1.50, S 15.40, сумма 97.8. Библ. 14, рис. 2, табл. 2.

УДК 546.57 : 553.4.0.68 9 (574.3).

Перераспределение серебра и другие явления, сопровождающие контактовый метаморфизм руд на свинцово-цинковом месторождении Акжал (Центральный Казахстан). Паталаха Г. Б., Слюсарев А. П. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов гидротермальных месторождений. «Наука», Ленингр. отд., Л., 1974, с. 104—110.

Свинцово-цинковые руды, залегающие в известняках, на одном из участков интродуцированы штоком диоритовых порфиров. В приконтактной зоне, пронизанной многочисленными инъекциями порфиров, возникает ореол измененных пород и руд шириной 150—250 м. Наиболее интенсивные преобразования отмечаются в зоне руд, измеряемой от 2—10 до 50 см. Руды перекристаллизуются, обогащаются Fe, в небольшом количестве Cu, As, Bi, Te и Au. Свойственный месторождению тонкозернистый клейофан превращается в крупно- и среднезернистый железистый сфалерит; при этом содержание серебра в нем падает с 96 до 3.5 г/т. Высвободившееся серебро поглощается галенитом, в котором концентрация его возрастает с 745 до 1590 г/т, и обособляется в нем в виде микровключений серебряных минералов. Степень перераспределения серебра между этими сульфидами определяется интенсивностью метаморфизма руд. В галените приконтактной зоны возникают новообразования сульфосоли состава 60.5% Ag, 11.5% Sb, 17.5% Te и 8.9% S (X-минерал) и электрума (53% Au и 49% Ag). Состав их определен на микрозонде JXA-3A. X-минерал в отраженном свете серо-белый, двуотражает, сильно анизотропен, твердость 143 кгс/мм², отражательная способность в видимой части спектра 31—29%, форма зерен игольчатая. Библ. 9, рис. 3, табл. 1.

УДК 549.351.34 (234.854)

Карролит из колчеданных руд Южных Мугоджар. Павлова З. Н., Полякова Т. П. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов гидротермальных месторождений. «Наука», Ленингр. отд., Л., 1974, с. 111—112.

Приводятся результаты изучения карролита (отражение, твердость и химический состав). Диагностика минерала подтверждена рентгенометрически. Библ. 5, рис. 2, табл. 1.

УДК 549.342 (47.5)

Об уральских герсдорфитах. Айзикович А. Н., Берзон Р. О., Нейкур Т. Л., Соболев М. Т., Чвилева Т. Н. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов гидротермальных месторождений. «Наука», Ленингр. отд., Л., 1974, с. 113—118.

Впервые даны подробные описания герсдорфитов из двух месторождений: Пышминского золоторудного и Южно-Уральского хрусталоносного. Химический состав изученных герсдорфитов близок к теоретическому. Часть никеля замещена кобальтом (1.80 и 1.87%) и железом (2.13 и 1.76%), мышьяк замещается сурьмой (0.47 и 0.15%). Полученная кривая дисперсии *R* резко отлична от приводимых ранее в литературе. Источником никеля для образования герсдорфита на описываемых месторождениях послужили вмещающие основные и ультраосновные породы. Библ. 12, рис. 4, табл. 3.

УДК 549.321.12

Алабандин в магнетитовых рудах боро-железородного месторождения Солонго. Владимирская Н. И. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов гидротермальных месторождений. «Наука», Ленингр. отд., Л., 1974, с. 118—122.

В статье описывается первая находка алабандина на контактово-метасоматическом месторождении Солонго. Сульфид марганца приурочен к магнетитовым и борным рудам и находится в них в тесном парагенезисе с магнетитом, людовитом, сфалеритом, пиритом, марказитом, халькопиритом и рядом других минералов. Приводятся физические и оптические константы минерала, его

химический состав и рентгеновская характеристика. Описывается широко проявленный на данном месторождении распад пирротина в алабандине. Дана характеристика структур распада твердого раствора $ZnS-MnS$. Библ. 9, рис. 4, табл. 1.

УДК 549.283 : 548.575 (571.6)

О скелетных кристаллах самородного золота из месторождения Хаканджа. Амосов В. А., Берман Ю. С. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов гидротермальных месторождений. «Наука», Ленингр. отд., Л., 1974, с. 122—129.

Исследованные кристаллы самородного золота из россыпи и делювия месторождения Хаканджа представляют собой трехмерные или односторонние плоские скелеты. Сопоставление их морфологической симметрии со структурной симметрией самородного золота показало, что кристаллы росли в среде с симметрией конуса ∞m . Анализ морфологии и скульптуры граней кристаллов в сочетании с геологическими наблюдениями позволяют считать, что причиной скелетного роста была кристаллизация во взвешенном состоянии (в высокопроницаемой среде, поддающейся уплотнению) в условиях гидродинамического обтекания кристаллов раствором. Скелетные кристаллы самородного золота характерны для верхних горизонтов месторождений типа прожилково-вкрапленных и штокверковых зон в высокопроницаемых породах. Библ. 15, рис. 7, табл. 1.

УДК 529.623.772/.75 : 553.876 (571.56—13)

Особенности хлоритов из алданских месторождений горного хрусталя. Аглонов В. С., Бергер В. И. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов гидротермальных месторождений. «Наука», Ленингр. отд., Л., 1974, с. 129—137.

Среди хлоритов, связанных с хрусталеносными кварцевыми жилами, четко выделяются две генерации: хлориты первой генерации, сингенетичные формированию собственно кварцевых жил, и второй генерации — стадии образования наложенных хрустальных полостей. Характерной особенностью хлоритов Алдана, отличающей их от хлоритов из других хрусталеносных провинций, является соотношение между окисным и закисным железом и повышенное содержание окисного железа. Хлориты первой генерации отличаются несколько пониженным содержанием кремния, большими значениями общей и частной железистости. Для второй генерации характерно увеличение магнезиальности и уменьшение глиноземистости. Последнее обстоятельство свидетельствует о повышении щелочности хрусталеобразующих растворов. На это же указывает увеличение коэффициента окисления в хлоритах второй генерации. В процессе хрусталеобразования происходит увеличение отношения лития к рубидию. Проведенные исследования показывают четкую зависимость состава и свойств хлоритов от физико-химических условий минералообразования, что позволяет использовать эти широко распространенные в природе минералы в качестве индикаторов термодинамических условий минералообразующих сред и по составу и свойствам хлоритов судить о степени хрусталеносности кварцевых жил. Библ. 28, рис. 2, табл. 6.

УДК 549.73 : 553.24.065

О гидротермальном изменении курчатовито-сахайтовых руд месторождения Солонго. Малинко С. В. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов гидротермальных месторождений. «Наука», Ленингр. отд., Л., 1974, с. 137—144.

Гидротермальное преобразование курчатовито-сахайтовых руд происходит под воздействием воды и уголекислоты. Оно выражается в развитии по курчатовиту агрегата ссайбелита, брусита и кальцита, по сахайту — ссайбелита, сибирскита и кальцита. Магнийевый роуит в этом процессе замещается агрегатом марганцевого ссайбелита и кальцита. Более низкотемпературные гидротермальные преобразования курчатовито-сахайтовых руд выражаются в пересечении их многочисленными минеральными прожилками водных кальциевых боратов — фроловита, реже вимсита и пентагидроборита. Формирование прожилков сопровождается изменением курчатовита и сахайта в их залебндах, которое выражается в замещении этих минералов агрегатом таумасита, брусита и кальцита. Приводятся реакции минералообразования установленных процессов. Гистерогенные преобразования курчатовито-сахайтовых руд не снижают их качества. Библ. 3, рис. 5, табл. 2.

УДК 549.754.12

Гинсдалит из зоны окисления колчеданного месторождения Иерро (о. Куба). Румянцев Г. С., Пудовкина З. В. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов гидротермальных месторождений. «Наука», Ленингр. отд., Л., 1974, с. 144—148.

Описана вторая в мире находка редкого сульфато-фосфата гинсдалита. Он ассоциирует с каолинитом, баритом, альбитом, кальцитом и гипсом. $Ne=1.697$, $No=1.687$. В результате пересчета химического анализа мономинеральной фракции получена формула $(Na_{0.24}K_{0.12})(Pb_{0.82}Sr_{0.06})Al_{3.15}[PO_4]_{1.58} \cdot [SO_4]_{0.42}(OH)_{6.00}$. Приведены данные рентгенометрического ($a_0=6.97$, $c_0=16.8 \text{ \AA}$) и термического анализа минерала. Особенности состава гинсдалита из Иерро ($PO_4 : SO_4=3 : 1$) еще раз свидетельствуют о широком изоморфизме для сульфато-фосфатов в анионной части. Библ. 5, рис. 1, табл. 2.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Ю. С. Бородаев, Н. Н. Мозгова. Об изоморфном замещении серы в пирите мышьяком и сурьмой	3
Н. С. Рудашевский, А. В. Кондратьев, М. М. Болдырева, А. Ф. Сидоров, Г. В. Спиридонов. Пирит, содержащий медь, кобальт, цинк и Cu-пирит из колчеданных руд Летнего месторождения (Южный Урал)	13
Н. С. Рудашевский, А. В. Кондратьев, А. Ф. Сидоров. Зональность кристаллов бравоита разных генераций из метасоматитов Хоуаксинского никелево-кобальтового месторождения (Тувинская АССР)	20
К. А. Чекалова, В. Л. Левин. Типоморфные особенности разных генераций сфалерита и пирита из Орловского колчеданно-полиметаллического месторождения (по данным электронной микроскопии)	31
Л. Е. Филимонова, А. П. Слюсарев. Минералы никеля и кобальта и некоторые вопросы геохимии этих элементов на молибденово-медном месторождении Бошекуль	38
А. Я. Пшеничкин, А. Ф. Коробейников. «Призматические» и игольчатые кристаллы пирита из Коммунарского рудного поля	46
М. А. Кашкай, А. А. Алиев, С. А. Махмудов, Б. В. Мустафазаде. Пирротины Флизичайского колчеданно-полиметаллического месторождения (Азербайджан)	51
Э. Н. Павлова. О двухфазном зональном магнетите из медноколчеданных руд Западных Мугоджар	54
Е. И. Никитина, В. И. Сотников, А. А. Проскуряков, Д. К. Архипенко, Л. М. Кривошукская. О магнетите из эксплозивных брекччй Обкорондинского молибденового месторождения (Восточное Забайкалье)	61
Г. Н. Пшеничный, Т. Н. Шадлуи, Л. Н. Вяльсов, Н. В. Тронова. О составе и свойствах теллурувисмутита из некоторых колчеданных месторождений	67
Н. П. Юшкин, И. А. Брызгалов, К. П. Янулов. Минералогия и физические свойства сульванита	76
М. М. Болдырева, Ю. С. Бородаев. Микровключения висмутовых минералов в галените из месторождения Перевальное (Западный Карамазар)	93
К. В. Кочеткова, Л. Н. Поспелова, Ю. Г. Лаврентьев. Пирсит из колчеданного месторождения Озерное (Западное Забайкалье)	100
Г. Б. Паталаха, А. П. Слюсарев. Перераспределение серебра и другие явления, сопровождающие контактовый метаморфизм руд на свинцово-цинковом месторождении Акжал (Центральный Казахстан)	104

З. Н. Павлова, Т. П. Полякова. Карролит из колчеданных руд Южных Мугоджар	111
А. Н. Айзикович, Р. О. Берзон, Т. Л. Нейкур, М. Т. Соболев, Т. Н. Чвилева. Об уральских герсдорфитах	113
Н. И. Владимирская. Алабандия в магнетитовых рудах боро-железородного месторождения Солонго	118
Р. А. Амосов, Ю. С. Берман. О скелетных кристаллах самородного золота из месторождения Хаканджа	122
В. С. Аглонов, В. И. Бергер. Особенности хлоритов из алданских месторождений горного хрусталя	129
С. В. Малинко. О гидротермальном изменении курчатовито-сахантовых руд месторождения Солонго	137
Г. С. Румянцев, З. В. Пудовкина. Гинсдалит из зоны окисления колчеданного месторождения Иерро (о. Куба)	144
Рефераты	149

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

*Утверждено к печати
Всесоюзным минералогическим обществом*

Редактор издательства Л. П. Барышников
Технический редактор О. А. Мокеева
Корректор Г. А. Мошкина

Сдано в набор 16 VII 1974 г. Подписано к печати 11/XI
1974 г. Формат бумаги $70 \times 108^{1/16}$. Бумага № 1.
Печ. л. $9^{3/4} = 13.65$ усл. печ. л. Уч.-изд. л. 13.85
Изд. № 5643. Тип. зак. № 1347. М-26107. Тираж 1300.
Цена 1 р. 33 к.

Ленинградское отделение издательства «Наука»
199164, Ленинград, Менделеевская линия, д. 1

1-я тип. издательства «Наука»
199034, Ленинград, В-34, 9 линия, д. 12

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

По плану выпуска на 1975 год готовятся книги:

Минералы и парагенезисы минералов эндогенных месторождений. 10 л. 1 р.

Статьи очередного сборника посвящены описанию парагенезисов и отдельных минералов широкого комплекса эндогенных месторождений (магматических, пневматоолито-гидротермальных и гидротермальных). Результаты исследований с применением современных физико-химических методов — микронзондового, рентгено-спектрального, электронной микроскопии и др. — включают новые данные по химизму, физическим свойствам, структуре, внутренней и внешней морфологии кристаллов ряда рудообразующих и редких минералов.

Минералы и парагенезисы минералов метасоматических и метаморфических горных пород. 10 л. 1 р.

Статьи очередного сборника посвящены описанию особенностей пороодообразующих и акцессорных минералов (кварца, амфиболов, слюд, хлоритов, кордиерита, флюорита, бадделлита и др.), образовавшихся в результате контактового и регионального метаморфизма и метасоматоза. Изучены химизм, структура, морфология, пространственная ориентировка и парагенезисы минералов. Рассмотрены вопросы типоморфизма минералов и ряда закономерностей происхождения различных формаций горных пород, со многими из которых связаны важные месторождения минерального сырья.

Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. 25 л. 2 р. 85 к.

Книга содержит материалы, освещающие широкий круг вопросов, связанных с применением современных физических методов изучения минералов осадочных пород для решения геологических проблем. Большое внимание уделяется возможностям использования кристаллохимических особенностей и физических констант минералов как индикаторов определенных обстановок осадочного процесса, метаморфизма и гидротермальных преобразований. Рассматриваются экспериментальные работы, моделирующие различные типы формирования и изменения минералов.

В МАГАЗИНАХ КОНТОРЫ «АКАДЕМКНИГА»
ИМЕЮТСЯ В НАЛИЧИИ КНИГИ:

Александров С. М. и др. Геохимия эндогенного бора. 1968, 311 с., 70 к.

Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования (Все-союзному минералогическому обществу 150 лет). 1967, 240 с., 1 р. 68 к.

Заказы просим присылать по адресу:

117463, Москва, Мичуринский проспект, дом № 12

Магазин «Книга — почтой»

Центральной конторы «Академкнига»

197110, Ленинград, Петрозаводская улица, дом № 7

Магазин «Книга — почтой»

Северо-Западной конторы «Академкнига»

1 р. 38 к.

1124



ИЗДАТЕЛЬСТВО
«НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ
ОТДЕЛЕНИЕ