

Минералы благородных металлов

СЕРИЯ ВОСЕМЬ



Минералы благородных металлов

СПРАВОЧНИК

18901



МОСКВА „НЕДРА“ 1986



Минералы благородных металлов: Справочник/ О. Е. Юшко-Захарова, В. В. Иванов, Л. Н. Соболева и др. — М.: Недра, 1986—272 с., с ил.

Изложены обобщенные данные о природных соединениях около 280 благородных металлов. Рассмотрены главные геохимические особенности металлов. Подробно охарактеризованы химический состав, физические свойства и способы диагностики минералов благородных металлов. Приведено большое число новых микронзондовых и рентгеноструктурных анализов минералов, кривых дисперсий отражения (в том числе впервые для ультрафиолетовой области спектра). Составлены диагностические таблицы для ускоренного определения микровключений благородных металлов.

Для минералогов, геохимиков, геологов, а также специалистов в области переработки и комплексного использования минерального сырья. Табл. 28, ил. 53, список лит.— 50 назв.

Авторы: О. Е. Юшко-Захарова, В. В. Иванов, Л. Н. Соболева, Л. С. Дубакина, Д. К. Щербачев, Р. Д. Куличихина, О. С. Тимофеева

Рецензент: Д. А. Минеев, проф., д-р геол.-минер. наук (Московский геологоразведочный институт им. С. Орджоникидзе)

ОКСАНА ЕВГЕНЬЕВНА ЮШКО-ЗАХАРОВА,
ВЛАДИМИР ВАСИЛЬЕВИЧ ИВАНОВ,
ЛАДА НИКОЛАЕВНА СОБОЛЕВА И ДР.

МИНЕРАЛЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Редактор издательства Р. В. Добровольская
Технический редактор Н. В. Жидкова
Корректор М. П. Курылева

ИБ № 6003

Сдано в набор 10.12.85 г. Подписано в печать 03.04.86. Т-08067. Формат 60×90^{1/16}. Бумага типографская № 2. Гарнитура Литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 17,0. Усл. кр.-отт. 17,0. Уч.-изд. л. 20,0. Тираж 9600 экз. Заказ № 2579/371—2. Цена 1 р. 30 к.

Ордена «Знак почета» издательство «Недра», 103633, Москва, Третьяковский проезд, 1/19

Ленинградская типография № 4 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 191126, Ленинград, Социалистическая ул., 14.

Восемь химических элементов, относящихся к группе благородных (драгоценных) металлов, обладают рядом общих особенностей и большим числом отличительных черт. Для благородных металлов, и в первую очередь для Au, а также для Pt, минеральная форма является основной в природе. Число минералов благородных металлов в настоящее время превысило 280 и продолжает увеличиваться. Более ста из них открыто за последние двадцать лет с помощью новых микрометодов. Среди геологических методов исследований для этих элементов основное значение имеют минералогические. В то же время при изучении минералов в настоящее время одинаково важен как минералогический, так и геолого-геохимический подход.

На современном этапе список минеральных видов благородных металлов представляется довольно полным. Об этом свидетельствует наступивший спад интенсивности открытий минералов, несмотря на увеличение разрешающей способности приборов и объемов исследований, а также прогноз возможного обнаружения новых минеральных видов.

Добыча благородных металлов из руд основана на выделении минералов соответствующих элементов или попутном получении в процессе переработки различных видов минерального сырья, содержащего примесь этих элементов. Отсюда практическая важность изучения состава, свойств и парагенезисов минералов, а также других форм нахождения этих элементов в рудах и большое число исследований, посвященных этим вопросам. Только за последнее десятилетие изданы тысячи специальных работ по этим направлениям. Одним минералам посвящены самостоятельные крупные монографии и большое число статей; другим — единичные малоизвестные публикации. Характеристика многих минералов приведена в ряде обобщающих работ по месторождениям и минералам.

Геолого-геохимический анализ закономерностей образования благороднометалльных минералов позволил сделать общий вывод, что их распределение в природе тесно связано с особенностями атомного строения элементов и что их минералы и промышленные минеральные концентрации образуются при удачном сочетании благоприятных геологических условий, главные из которых охарактеризованы в предлагаемой работе. На примере этих минералов подтверждаются некоторые общие правила минералогии, а также выявляются специфические особенности, связанные с чрезвычайно низким их содержанием во всех природных системах, высокой физико-химической инертностью и одновременно геохимической подвижностью благородных металлов.

Цель работы — всесторонне проанализировать данные по минералам благородных металлов и условиям их образования, накопленные у авторов и опубликованные другими исследователями. Это необходимо для расширения и уточнения сведений об их химическом составе, физических свойствах, выяснения соотношений свойств с составом; сопоставления особенностей состава и свойств минералов с условиями образования; выяснения форм нахождения благородных металлов в самых различных природных образованиях, что повысит результативность минералогического анализа и целенаправленность поиска и оценки сырьевых источников каждого из благородных металлов.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

ГЛАВА I.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ

Двукратное увеличение числа минералов благородных металлов, имевшее место за последние два десятилетия, связано с появлением новых технических средств и методов изучения микрообъемов вещества. Решающее значение среди них принадлежит рентгеноспектральному микрозондовому анализу, позволившему выявить химический состав минеральных микрофаз, ранее недоступных для исследования. Велика также роль прецизионного рентгеноструктурного анализа и усовершенствованных количественных минералогических методов изучения свойств минералов [4, 6, 10, 21].

Изучение химического состава

Все используемые в работе анализы состава минералов, изученных авторами, выполнены на рентгеновских микроанализаторах. С 1965 по 1968 г. исследования проводились в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР (ИОНХ) совместно с Л. А. Черняевым, а с 1969 г. совместно с Л. С. Дубакиной в лаборатории ВИМС на приборах JXA-3A (Япония) и Camebax (Франция). Некоторая часть определений выполнена в той же лаборатории В. П. Быковым, А. С. Авдониным и К. В. Юркиной.

Микрозондовое определение благородных металлов имеет свою специфику. Аналитические особенности платиновых металлов подробно рассмотрены Л. А. Черняевым, О. Е. Юшко-Захаровой в 1967—1968 гг., Л. Н. Ярцевой, А. Ф. Сидоровым в 1979 г., А. П. Слюсаревым в 1971 г., С. М. Сандомирской, Т. А. Куприяновой, А. Е. Миркиным в 1982 г.

При исследовании минералов большое внимание обращалось на точность определения химического состава. Поскольку в основном погрешности при количественном анализе связаны с экспериментальными ошибками, кратко рассмотрим некоторые применявшиеся технические и методические приемы. При определении химического состава минерала предъявлялись жесткие требования к качеству полированной поверхности образца и эталона. Причем чем меньше угол выхода рентгеновских лучей, тем лучшим качеством должна обладать поверхность.

Исследованные минералы в большинстве случаев представляли собой проводящие объекты — проводники или полупроводники, однако их микровключения в непроводящей среде ведут себя как диэлектрики. При

установке образца в держателе исследуемые зерна минералов либо заземлялись, либо поверхность образца напылялась слоем проводящего материала толщиной до 10 нм с одновременным напылением эталона. В некоторых случаях поверхность непроводящей матрицы экранировалась слоем серебряной эмульсии. На точность измерения характеристического рентгеновского излучения испускаемого образцом, влияют также физико-химические свойства объекта. Некоторые из изученных минералов оказались неустойчивыми к термическому воздействию зонда. Одни из них при воздействии электронного зонда значительно изменяли исходный химический состав, другие подвергались быстрому разрушению. Такие образцы исследовались с напылением медью или алюминием либо при минимально допустимых токах, либо при перемещении образца под зондом.

При количественном микронзондовом анализе большое значение имеют оптимальные условия рентгеноспектральных измерений, включающие правильный выбор величины ускоряющего напряжения и тока зонда, эталонов, аналитических линий, режима работы амплитудного дискриминатора и время измерения в каждой точке образца и эталона. Оптимальное напряжение ускорения электронов должно примерно в 3 раза превышать потенциал возбуждения характеристического излучения элемента. Обычно одновременно определялось несколько компонентов, поэтому оптимальное напряжение выбиралось с учетом всех элементов. В то же время учитывалось, что с ростом ускоряющего напряжения электроны зонда проникают на большую глубину. Это снижает локальность анализа и уменьшает его разрешающую способность, в связи с чем возрастает поправка на поглощение. При очень низком ускоряющем напряжении интенсивности характеристического излучения очень чувствительны к изменению проводящего покрытия и к загрязнению образца углеродом (за счет образования нагара). В большинстве случаев нами использовалось ускоряющее напряжение в диапазоне 10—30 кэВ, ток через образец 20—30 нА.

При исследовании многокомпонентных минералов особое внимание обращалось на эталонирование и возможность наложения характеристических линий различных элементов, присутствующих в анализируемом объекте. В качестве эталонов использовались химически чистые элементы и природные соединения PbS , Bi_2Se_3 , $PbSe$, $FeAsS$ или специально подготовленные сплавы соответствующего состава.

Интенсивности аналитических линий и их наложения для благородных металлов и других элементов, с которыми они образуют минералы, приведены в табл. 1. Проанализировав данные этих таблиц, можно определить, какие из характеристических линий исследуемых элементов перекрываются и какие из них следует выбрать для изучения того или иного элемента при совместном присутствии в минерале.

Анализ, по возможности, проводился по наиболее интенсивным линиям K -, L -, M -серий. Выбор подходящей аналитической линии определялся характером спектра каждой серии. По K -серии анализировались элементы до атомного номера 35, по L -серии — от 35 до 65, по M -серии — тяжелые элементы. Выбор аналитической линии анализируемого элемента определялся отсутствием перекрывания с линиями другого эле-

Таблица 1

Интенсивности аналитических линий и их наложений при микрорентгенспектральном анализе благородных металлов

| Номер элемента | Элемент | Аналитическая линия | Длина волны, нм^{-1} | Порядок отражения | Наложение на аналитическую линию | | | |
|----------------|---------|---------------------|-------------------------------|-------------------|----------------------------------|-------|------------------------------|-------------------|
| | | | | | элемент | линия | длина волны нм^{-1} | порядок отражения |

Благородные металлы

| | | | | | | | | |
|----|----|----------------|-------|---|----|----------------|-------|---|
| 44 | Ru | L_{α_1} | 4,846 | 1 | | | | |
| 45 | Rh | L_{α_1} | 4,597 | 1 | Ru | L_{β_1} | 4,621 | 1 |
| 45 | Rh | L_{β_1} | 4,371 | 1 | Ru | L_{β_2} | 4,371 | 1 |
| | | | | | Pd | L_{α_1} | 4,368 | 1 |
| 46 | Pd | L_{α_1} | 4,368 | 1 | Ru | L_{β_2} | 4,371 | 1 |
| | | | | | Rh | L_{β_1} | 4,371 | 1 |
| 46 | Pd | L_{β_1} | 4,151 | 1 | Rh | L_{β_2} | 4,130 | 1 |
| | | | | | Ag | L_{α_1} | 4,154 | 1 |
| 47 | Ag | L_{α_1} | 4,154 | 1 | Pd | L_{β_1} | 4,151 | 1 |
| 47 | Ag | L_{β} | 3,931 | 1 | Pd | L_{β_2} | 3,944 | 1 |
| 76 | Os | L_{α_1} | 1,391 | 1 | | | | |
| 76 | Os | M_{α_1} | 6,478 | 1 | | | | |
| 76 | Os | M_{β_1} | 6,271 | 1 | Ir | M_{α_1} | 6,262 | 1 |
| 77 | Ir | L_{α_1} | 1,351 | 1 | | | | |
| 77 | Ir | M_{α_1} | 6,262 | 1 | Os | M_{β} | 6,271 | 1 |
| 77 | Ir | M_{β} | 6,041 | 1 | Pt | M_{α} | 6,047 | 1 |
| 78 | Pt | L_{α} | 1,313 | 1 | | | | |
| 78 | Pt | M_{α} | 6,050 | 1 | Ir | M_{β} | 6,041 | 1 |
| 78 | Pt | M_{α} | 5,831 | 1 | Fe | K_{α_1} | 5,823 | 3 |
| | | | | | Au | M_{α} | 5,840 | 1 |
| 79 | Au | M_{α} | 5,840 | 1 | Fe | K_{α_2} | 5,820 | 3 |
| | | | | | Sb | L_{γ_5} | 5,863 | 2 |
| | | | | | Pt | M_{β} | 5,831 | 1 |

| Номер эле- мента | Эле- мент | Аналити- ческая линия | Длина волны нм ⁻¹ | Поря- док от- раже- ния | Наложение на аналитическую линию | | | |
|------------------------|--------------|-----------------------------|------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| | | | | | эле- мент | линия | длина волны, нм ⁻¹ | поря- док от- раже- ния |
| 16 | S | K_{α_1} | 5,371 | 1 | Co | K_{α_1} | 5,367 | 3 |
| | | | | | Co | K_{α_2} | 5,378 | 3 |
| 26 | Fe | K_{α_1} | 1,937 | 1 | Pb | L_{β} | 1,938 | 2 |
| | | | | | Ru | K_{α} | 1,942 | 3 |
| | | | | | Pt | L_{γ} | 1,916 | 2 |
| 27 | Co | K_{α_1} | 1,790 | 1 | | | | |
| 28 | Ni | K_{α_1} | 1,659 | 1 | | | | |
| 29 | Cu | K_{α_1} | 1,542 | 1 | Ir | L_I | 1,541 | 1 |
| 33 | As | K_{α} | 1,177 | 1 | Pb | L_{α} | 1,175 | 1 |
| | | | | | Ir | $L_{\beta_{1-6}}$ | 1,158— —1,179 | 1 |
| | | | | | Os | $L_{\beta_{2-3}}$ | 1,169— —1,179 | 1 |
| | | | | | | | | 1 |
| 33 | As | L_{α} | 9,671 | 1 | Pd | K_{α_2} | 1,170 | 2 |
| 34 | Se | K_{α} | 1,106 | 1 | Pd | $L_{\beta_{2-3}}$ | 1,102— —1,104 | 1 |
| | | | | | Ir | L_{β_5} | 1,106 | 1 |
| | | | | | Au | L_{β_4} | 1,106 | 1 |
| 50 | Sn | L_{α_1} | 3,600 | 1 | Sb | L_{γ} | 3,607 | 1 |
| 51 | Sb | L_{α_1} | 3,439 | 1 | Te | L_{γ} | 3,438 | 1 |
| 52 | Te | L_{α_1} | 3,289 | 1 | Sn | L_{β_3} | 3,305 | 1 |
| 82 | Pb | M_{α} | 5,286 | 1 | Fe | K_{β} | 5,269 | 3 |
| 82 | Pb | M_{β} | 5,065 | 1 | Bi | M_{α} | 5,118 | 1 |
| 83 | Bi | M_{α} | 5,118 | 1 | Pb | M_{β} | 5,065 | 1 |
| 83 | Bi | M_{β} | 4,911 | 1 | | | | |

мента, который присутствовал в исследуемом объекте, достаточно большой интенсивностью линии и оптимальным отношением пика к фону (см. табл. 1). Иногда из-за низкого отношения пика к фону приходилось выбирать линию с более высоким значением этого отношения. Так, например, Au измеряли по Au M_{α} , а не по Au L_{α} . При исследовании минералов, в которые входят Ig и Pt, Ig определялся по M_{β} (если нет Au), а Pt по M_{β} (если нет Au). В том случае, когда исследуемый минерал содержит Os, Ig и Pt, измерение аналитических линий проводится по L-серии. Анализируя минералы, в которые входили Pt и Fe, можно установить завышение содержания Fe за счет наложения характеристических линий по Fe K_{α} 0,19374 нм первого порядка и Pt L_{γ} 0,1961 второго порядка, особенно при больших содержаниях Pt. В таких случаях железо мерили по Fe K_{β} (1,761 нм). В системе Au—Ag отмечалась возможность систематического занижения содержания Ag из-за наложения M-края поглощения Au 0,4093 нм на аналитическую линию Ag $L_{\alpha 1}$ 0,4154 нм. Подобные погрешности отмечались в 1983 г. С. М. Сандомирской.

Погрешность в анализе может возникнуть не только за счет наложения характеристических линий, но и за счет флюоресценции вблизи границ раздела фаз. На точность измерения характеристических линий влияют и инструментальные погрешности. В процессе анализа иногда в работе прибора не наблюдается стабильности, что связано с «дрейфом» во времени в источниках питания электронной пушки, нити накала и линз. Поэтому ток электронного зонда может изменяться в течение времени работы прибора. В этих случаях при точных измерениях вводится поправка на ток зонда. Мертвое время счетчика также является погрешностью, поправка на него рассчитывается по формуле $N = N_1 / (1 - \tau_0 N_1)$, где число импульсов: N — истинное; N_1 — зарегистрированное; τ_0 — мертвое время счетчика (берется из паспортных данных счетчика). Существенная погрешность может возникнуть и при неудовлетворительной фокусировке образца. Погрешности, вносимые в расчеты концентраций по измеренным интенсивностям, зависят не только от метода расчета, но и от точности параметров (значения массовых коэффициентов поглощения, потенциалов ионизации и др.), используемых при расчетах. Так, например, С. М. Сандомирская в 1983 г. пришла к выводу, что минимальная погрешность массового коэффициента поглощения среди многочисленных решений принадлежит аппроксимирующей формуле Р. Дьюи.

Как установили А. П. Слюсарев и др. в 1971 г. и С. М. Сандомирская в 1979 г., особенно сложной является задача микрозондового изучения минералов Ag. С. М. Сандомирская показала, что под воздействием электронного пучка минералы серебра претерпевают фазовые превращения, при которых одной из вновь образуемых фаз является металлическое Ag, причем в минералах системы Ag—Sb—S нестабильность резко возрастает с увеличением Ag : Sb. Область перераспределения элементов может иметь площадь более 100×100 мкм, интенсивность рентгеновского излучения Ag L_{α} завышается, а Sb L_{α} и SK $_{\alpha}$ занижается по сравнению с истинной. Наиболее оптимальным для минералов системы Ag—Sb—S считается режим анализа: напряжение в 25—30 кВ, ток в 5 нА и сканирование.

При изучении полного химического состава минералов для каждого химического элемента проводилось от трех до пяти измерений интенсивности его характеристического излучения в разных участках. Фон измерялся на эталоне и образце. Поправки рассчитывались на поглощение, атомный номер и в отдельных случаях на флюоресценцию. Погрешность количественного анализа составляла в среднем $\pm 3\%$ относительно концентрации. Для проверки достоверности результатов в необходимых случаях параллельно исследовались контрольные образцы. Нередко параллельно рентгеноспектральному анализу проводился химический анализ тех же образцов. Внешние контрольные микрзондовые определения были выполнены Ю. С. Бородаевым из Московского государственного университета (МГУ) и С. М. Сандомирской из Центрального научно-исследовательского геологоразведочного института (ЦНИГРИ). Во всех случаях наблюдалась удовлетворительная сходимости результатов [2, 36].

Все приведенные в данной работе анализы были пересчитаны и нанесены на диаграммы состава. Расчеты проводились на предполагаемое число молекулярных единиц, соответствующее определенной стехиометрии минерала. При этом сумма катионов и анионов должна соответствовать целочисленному теоретическому количеству молекулярных единиц, а различие между ними при удовлетворительном качестве анализа допускалось не более 0,09.

Изучение физических свойств

Рентгенографическое изучение минералов проводилось в Институте минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ) под руководством Ю. А. Пятенко методом порошка. Съемка велась в камере РКД-57 на медном и железном излучении, расшифровку производила Р. А. Александрова. При исследовании мелких зерен (20—30 мкм) для взятия микропроб порошка Д. К. Щербачев применял алмазный отечественный РП-2 объединения ЛОМО, установленный на металлографическом микроскопе. Необходимо отметить, что индентирование дебаеграмм, полученных путем извлечения порошка из единичного микрозерна (10—20 мкм), не всегда дает надежные результаты, в связи с чем необходимо использовать рентгеноструктурные данные только в комплексе с данными, полученными при использовании других методов; в спорных же случаях эти методы не имеют решающего значения, особенно при дискредитации минеральных видов и открытии новых минералов, состав и свойства которых аналогичны уже известным в литературе минеральным видам. Среди интерметаллов примером может служить таймырит, данные по которому в 1982 г. приведены В. Д. Бегизовым, М. Е. Завьяловым, Е. Г. Павловой и др. Особенно много номенклатурной путаницы среди сульфосолей, открытие и дискредитация которых далеко не всегда обоснованы, что отмечалось А. А. Годовиковым в 1976 г. [3], Н. Н. Мозговой в 1977 г. и др.

В связи с чрезвычайно мелкими включениями исследуемых минералов и сложностью изучения их свойств большое значение придавалось изучению соответствующих искусственных сплавов. Сплавы заранее заданного состава готовились А. Ю. Малевским и П. И. Кузьменко.

Материалом для синтеза служили чистые металлы (примесь посторонних элементов не более 0,2%). В единичных случаях использовалась Pt с примесью Rh до 3%. Сплавление проводилось в эвакуированных кварцевых ампулах объемом 0,5—1,5 см³ [36].

Сравнительное исследование минеральных и синтетических фаз — необходимое условие надежности минералогических исследований и выводов. Вместе с тем необходимо обратить внимание на недопустимость одностороннего подхода. Так, например, М. П. Ложечкиным в 1935 г. было обнаружено и изучено химически природное медистое золото состава Cu_3Au_2^* — купроаурид. П. Рамдор в 1950 г., не имея анализа состава, определил медистое золото как Cu_3Au и дал ему название ауруприда. Аналогично П. Михалик, С. Химстра, Ж. де Виллер в 1975 г. в ряду твердых растворов системы Pt—Pd—Sn назвали крайние члены Pt_3Sn и Pd_3Sn соответственно «рустенбургит» и «атокит», хотя такие минеральные фазы ими не были изучены.

Для изучения минералогических диагностических свойств минералов и выяснения зависимости состав — свойства применялись количественные методы исследования оптических, механических и электрических свойств минералов. Изучение отражения до 1979 г. проводилось на полуавтоматической установке ПИОР конструкции Л. Н. Вяльсова в диапазоне спектра 440—700 нм. Разработки В. Е. Клейнбока и усовершенствования Д. К. Щербачева позволили расширить этот диапазон в область ближнего ультрафиолета до 250 нм, что позволило отличать минералы, ранее не распознаваемые оптически. Эти исследования проводились на автоматической установке МСФУ-10. В качестве эталонов использовались международные стандарты отражения WTiC и SiC . Все измерения проводились при комнатной температуре и предварительной приполировке шлифа. Микротвердость минералов определялась С. И. Лебедевой [10] и И. Е. Максимюк на установке ПМТ-3.

ГЛАВА II.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

Геохимическое сходство рассматриваемых элементов впервые предсказал Д. И. Менделеев в 1906 г., поместив их все в VIII группу одного из вариантов Периодической системы. В современном варианте менделеевской таблицы элементов Au и Ag относятся к I группе, что подчеркивает их химическое отличие от платиновых металлов (VIII группа), которые также различаются и между собой (см. табл. 2).

По ядерному строению (массовым числам) металлы триады (Ru, Rh, Pd) и Ag отличаются от металлов триады платины (Os, Ir, Pt) и Au примерно вдвое меньшим числом протонов и нейтронов в ядре атома. Первые (более легкие) имеют значительно большие энергии связи нуклонов в ядрах. Это указывает на возможность большей природной распространенности легких элементов по сравнению с тяжелыми, что пока

* Как выяснила М. И. Новгородова в 1983 г., в данном случае исследовались не однофазные зерна.

установленно не для всех элементов. В пределах каждой из этих групп металлов происходит постепенное изменение главных физических свойств.

Рассматриваемые металлы имеют близкие величины атомных объемов и занимают сходное положение на соответствующей кривой, располагаясь в минимумах (Ru, Rh, Os, Ir) — признак преимущественной сидерофильности, или в начале восходящих ветвей (Pd, Pt, Au, Ag) — признак халькофильных тенденций. По электронному строению все они относятся к *d*-металлам, и общность их электронной структуры заключается в наличии свободного *f*-уровня.

Благородные металлы, находясь в 5 и 6 длинных периодах системы Менделеева, значительно отличаются от своих гомологов *d*-металлов 4 периода (Fe, Co, Ni, Cu), которые легко образуют простые ионы, значительно более активны в химическом отношении и т. д. Это различие является следствием эффекта лантаноидного сжатия, в связи с чем переходный элемент 5 периода имеет гораздо большее сходство с расположенным под ним элементом 6 периода, чем с гомологом 4 периода. Исключение составляет Ag, которое не разделено подобным эффектом с Cu и проявляет большое сходство с ней и Pb. Наибольшее сходство проявлено у гомологов 5 и 6 периодов, расположенных ближе к лантану: так, у Ag—Au и Ru—Os оно максимальное, у Pd—Pt — минимальное, что определяет состав благороднометаллических минералов (см. табл. 2). С этим же эффектом связано геохимическое и минералогическое диагональное сходство многих элементов. Если такое правило применять и для рассматриваемых металлов, то можно выделить следующие диагональные пары сходных элементов: Ru—Ir, Rh—Pt, Pd—Au, иногда встречающиеся совместно в минералах.

По конфигурации электронов — свойства, определяющего многие геохимические особенности элементов, наиболее близки между собой Ag ($4d^{10}5s^1$) и Au ($5d^{10}6s^1$), а также Ru ($4d^75s^1$), Rh ($4d^85s^1$); Ir ($5d^76s^2$), Os ($5d^66s^2$). Ближе к Au и Ag стоит Pd— $4d^{10}$, у которого также полностью достроен *d*-уровень. Известно, что сжатие атомов благородных металлов приводит к переходу электрона $s \rightarrow d$. Это важно, поскольку *d*-электроны существенно изменяют величину энергии связи, и чем больше их участвует в образовании связи, тем устойчивее металлы и их минералы. Элементы с заполненными *d*-уровнями (Ag, Au, Pd) отличаются наименьшими теплотами атомизации* (68,4; 87,3; 91 соответственно) по сравнению с Os — 187; Ru, Ir — 155; Pt — 135; Rh — 133. То же самое можно сказать о температурах плавления и точках кипения элементов [13]. Они наименьшие у Ag и Au и максимальные у Os, Ir, Ru. Это согласуется с минералого-геохимическими и металлогеническими особенностями элементов — приуроченностью концентраций первичных минералов самых тугоплавких Os, Ir, Ru к наиболее высокотемпературным и, вероятно, глубинным магматическим процессам; Ag — к низкотемпературным средне- и малоглубинным, а Rh, Pt, Pd, Au — к промежуточным, с некоторым уменьшением глубинности от Pt к Pd и Au.

Для всех элементов значения потенциалов ионизации высоки, а величины химического сродства к кислороду наиболее низки и по расчет-

* Теплота испарения (в кДж) 1 г-атома вещества до газообразного состояния.

ным данным, в силикатных системах при нормальных условиях уменьшаются в ряду Os—Ru—Ir—Pd—Pt—Ag—Au. Довольно низко также средство элементов к сере, которое, по А. А. Маракушеву, уменьшается в ряду Ru—Pd—Ir—Os—Pt—Ag—Au. Это определяет тенденцию элементов к образованию электронейтральных самородных минералов-металлов, твердых растворов на их основе и интерметаллических соединений, которые имеют большое значение в минералогии благородных металлов.

Анализ термодинамических констант элементов позволил М. И. Новгородовой сделать однозначное заключение о преимущественной энергетической выгодности самородного минерального состояния для них по сравнению со всеми прочими. При этом наиболее благоприятно электронейтральное (нульвалентное) состояние для Pt, Rh, Ru, Os, Ir, затем идет Pd, к которому приближаются Au и Ag. С этим же связана их слабая реакционная способность в окислительных условиях земной поверхности. Поэтому они и получили свое название. Однако следует отметить, что, во-первых, реакционная способность платиновых металлов не остается постоянной и увеличивается к концу каждой триады, в связи с чем Pd и Pt являются наиболее химически активными из элементов платиновой группы. Во-вторых, многие свойства металлов, и в частности растворимость, в стандартных условиях изменяются в зависимости от размера минеральных включений, и в ультрамикроскопических зернах они часто не имеют сходства с относительно крупными. М. И. Новгородова [19], рассматривая средство металлов к различным окислителям, показала, что Au и Ag, встречающиеся совместно в виде минералов — твердых растворов, должны быть разобщены в водородной флюидной среде производных мантийных процессов. Это связано с тем, что Ag относительно индифферентно к водороду, а Au способно к образованию гидридов. Важно также, что в среде, богатой Cl и F, более реакционноспособно Ag, а в среде, богатой S — Au, в связи с чем они разделяются в процессах минералообразования с участием этих элементов. Причем при обилии Cl средство к S больше у Au, а в среде, обогащенной F, с S ассоциируется Ag. Важна также установленная М. А. Белозерским в 1968 г. особенность Os, Ir, Ru, Rh образовывать подвижные карбонильные соединения, что определяет возможность их вторичного минерального накопления в отличие от Pt и Pd. Сопоставление химических особенностей элементов показывает, что Os отличается от всех платиновых металлов чрезвычайно легким взаимодействием с кислородом и инертностью по отношению к водороду, за Os в ряду снижения оксифильности стоят Ru, Ir и Pd. Наиболее устойчивы к O₂ Pt и Au, к S — Ru, к Cl — Ir, к F — Rh.

Наряду с металлическим состоянием и склонностью к образованию минералов-сплавов рассматриваемые элементы проявляют тенденцию к образованию минералов с направленными ковалентными связями. В качестве их партнеров выступают элементы, атомы которых обладают высокой электроотрицательностью (Se, Te, As, Sb). Серебро и в какой-то мере Pd отличаются более низким средством к постороннему электрону и чаще образуют сульфидные и сульфосольные минералы (см. табл. 2).

Гораздо меньшие абсолютные величины свободной энергии сульфидов рассматриваемых элементов по сравнению с оксидами, вероятно, определяют большую их устойчивость.

Для рассматриваемых элементов, как и для Fe, Co, Ni, Cu, более устойчивыми являются хлоридные комплексы, а также комплексы с S и другими халькогенидами, что во многом определяет характер геохимической миграции и минералообразования. Это вообще характерно для элементов с заполненными или близкими к заполнению *d*-уровнями. Поскольку стабильность ковалентных комплексов возрастает у элементов с наиболее заполненными *d*-уровнями, последние три элемента в ряду Os—Ru—Ir—Rh—Pt—(Pd, Au, Ag) могут, по-видимому, дольше находиться в рудообразующих системах. Для Ag и Au это установленная геохимическая закономерность, для Pd — реальная возможность, которая должна быть проверена для различных генетических типов месторождений. Тем же определяется большая возможность Pd и Ag образовывать минералы разного состава (рис. 1). С рядом заполнения *d*-уровней примерно совпадает и диффузионная геохимическая подвижность элементов, связанная с их летучестью, которая наибольшая у Ag. Миграция Ag в газовой и твердой фазах происходит гораздо интенсивнее в соответствии с более высокими значениями давления его паров и более легкой испаряемостью по сравнению с остальными благородными металлами, с чем связано «очищение» самородного Au от примеси Ag в процессах метаморфизма и выветривания.

Важнейшее значение для минералогии имеют кислотно-основные свойства элементов. По А. А. Годовикову все благородные металлы, и особенно Os, Ru и Rh, являются амфотерными элементами.

Валентность, устойчивая в природных условиях, для благородных металлов, кроме наиболее часто встречающейся нулевой, следующая (в скобках менее достоверные данные): Ag¹⁺, Au^{1+, 3+}, Pd^{2+, (3+, 4+)}, Rh^{(1+), 3+, (4+)}, Ir^{3+, (4+)}, Os^{(3+), 4+, 6+}, Ru^{(3+), 4+, 5+}, Pt^{2+, (3+, 4+)}.

Исключительное проявление в природе нейтральной и самой низкой валентности катиона Ag связано с большой разницей потенциалов ионизации первого и второго электронов. Валентное состояние элементов определяет формы переноса и отложения минералов. Так, например, Au¹⁺ проявляет большое сродство с S, а Au³⁺ — с Cl, и в этом отношении геохимически, как отмечал А. А. Маракушев в 1975 г., они ведут себя как разные элементы.

Обладая самыми высокими значениями окислительно-восстановительного потенциала, золото (Au¹⁺=1,55, Au³⁺=1,38 эВ) проявляет большую способность к самородному минеральному состоянию (см. рис. 1), в результате чего почти все рудное Au находится или переходит в самородный вид. Эта же особенность характерна и для всех остальных благородных металлов и несколько снижается в ряду Au³⁺>Pt³⁺>Ir³⁺>Pd²⁺>>Os³⁺>Ag¹⁺>Ru³⁺>Rh³⁺. Отмеченные геохимические особенности благородных металлов определяют их сочетания в минералах между собой и с другими элементами, которые показаны на рис. 1.

Большое значение для минералогии и рудной концентрации благородных металлов имеют особенности их предполагаемого изоморфного (эндокриптного) вхождения в структуры широко распространенных породо- и рудообразующих минералов. Так, ортосиликаты, и особенно оливин, допускают изоморфное вхождение наиболее мелких ионов, каковыми являются платиновые металлы, и неблагоприятны для Au и Ag. Отметим,

($\bar{x}=0,002$ г/т) и при этом распределено очень неравномерно, что скорее, как отмечал А. Панагос в 1982 г., свидетельствует о его неизоморфном, а минеральном нахождении. Типично первичное изоморфное вхождение платины, и, по всей вероятности, других платиновых металлов в оливин, а также некоторых платиновых металлов и Au с Ag в пироксены, титаномагнетит при снижении возможности изоморфного захвата их более ионными соединениями, например полевыми шпатами и др. В этих случаях, по-видимому, осуществляется изоморфизм: $Rh^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$ или $Rh^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + e$, Ru^{4+} и $Os^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + e$, Pt^{2+} и $Pd^{2+} \rightarrow Fe^{2+}$ и Ni^{2+} , $Au^{1+} \rightarrow Cu^{1+}$, $Au^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + e$ или $Au^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + e$, $Ag^{1+} \rightarrow Cu^{1+}$. В то же время более крупные по размерам нейтральные и низковалентные формы этих элементов должны быть связаны с кристаллическими решетками гораздо менее прочно и могут легче мигрировать в процессах метаморфизма [36].

Серебро (Ag^{1+}) в силикатах может также в какой-то мере замещать Ca^{2+} и Na^{1+} . По данным 1968 г. Р. Бойла и Деворэ, оно установлено во многих минералах этого класса, среди которых количества, несколько повышенные относительно кларка, характерны для граната ($\bar{x}=4,9$ г/т), хлорита (0,98 г/т), биотита (0,66 г/т), альбита (0,29 г/т). Значительно более высокие концентрации примеси Ag характерны для сульфидов, теллуридов и сульфосолей (в %): халькопирит до 18,29*, борнит до 8,76*, халькозин до 6,8, сфалерит до 1,5, станнин до 4,12, пирротин до 0,5, пентландит 0,03, леллингит 0,7, антимонит до 0,5, галенит до 6,4, гейровскит до 10,5 и т. д., а также для самородного мышьяка до 1,5.

Кроме перечисленных минералов, высокие содержания Ag характерны для тиосолей (см. гл. IV). В подавляющем большинстве случаев это минералы Au, Cu и Pb, и лишь иногда повышенные его концентрации встречаются в минералах Co, Ni и Bi.

Большинство исследователей, рассматривая формы нахождения Au в породообразующих минералах, в последнее время отдают предпочтение не изоморфному вхождению, а наличию микродисперсных фаз или атомарному рассеянию — нахождению его не в кристаллической решетке минералов, а в дислокациях и микротрещинах. Г. Н. Аношин в 1972 г. рассчитал, что энергия внедрения ионов Au^{+} и Ag^{+} в октаэдрические позиции решетки минералов энергетически не выгодна, а И. К. Давлетов, Е. Е. Щелков, В. В. Соловьева в 1973 г. экспериментально подтвердили отсутствие изоморфного Au в силикатных минералах интрузивных пород. В то же время А. Г. Мироновым в 1984 г. экспериментально, с использованием меченых изотопов показано, что Au входит в кристаллическую решетку пирротина (изоморфизм внедрения) и в галенит, халькопирит (изоморфизм замещения). В пирите, сфалерите и магнетите Au образует микровключения на гранях растущих кристаллов. С отсутствием изоморфизма Au в силикатах и оксидах связаны низкие его содержания даже в присутствии собственных минеральных включений. По данным Ю. Г. Щербакова, И. К. Давлетова, А. Ф. Коробейникова, Л. Тиллинга,

* Э. А. Кулагов в 1978 г. обнаружил высокосеребристые медные минералы: аргентохалькопирит $Ag_{4,7}Cu_4Fe_6S_9$ и аргентоборнит $AgCu_{10}Fe_2S_8$. Они характеризуются пониженными значениями микротвердости и обнаружены на контакте сульфидов с самородным Au.

Л. В. Разина и др., они составляют (в г/т): кварц 0,002, полевой шпат 0,002, оливин 0,003, роговая обманка 0,003, пироксен 0,01, мусковит 0,007, сфен 0,009, хлорит 0,002, биотит 0,004, магнетит 0,01, хромит 0,003, эпидот 0,002.

Аналитический материал по платиновым металлам в породо- и рудообразующих минералах не дает однозначного ответа о форме их нахождения. По единичным данным различных исследователей, содержание платиновых металлов Pt (1), Pd (2), Rh (3), Ir (4), Os+Ru (5) в главных породо- и рудообразующих минералах следующее (в г/т): хромит 1) 1,2; 2) 0,2; 3) 0,3; оливин — 1) 0,02; 2) 0,02; 3) 0,008; 4) 0,003; 5) 0,0001; амфибол — 1) 0,03; 2) 0,007; 3) 0,001; 4) 0,0008; 5) 0,0001; бронзитит — 1) 0,01; 2) 0,02; диопсид — 1) 0,01, 2) 0,02; серпентин — 1) 0,05, 2) 0,08; плагиоклаз — 1) 0,004, 2) 0,008, 3) 0,0001; титаномагнетит — 1) 0,007, 2) 0,006, 3) 0,035, 4) 0,0005, 5) 0,003; магнетит — 1) 0,08, 2) 0,03; халькопирит — 1) 0,15, 2) 0,1, 3) 0,05. Кроме того, по проверенным данным 1933 г., И. Ноддак и В. Ноддак до 1—5 г/т Pt и Pd и 0, n г/т Ir и Ru обнаружено в некоторых редкометалльных минералах (циркон, гадолинит, тортвейтит, колумбит).

В высокотемпературных сухих двойных системах Pt и Pd обладают полной смесимостью между собой, а также с Fe, Co, Ni, Cu; Rh с Fe, Ni и Co; Ir — с Fe и Co; Ru и Os с Co, что связано с их структурным сходством. С этим же связано наличие изоморфной примеси платиновых металлов в сульфиде и сульфоарсенидах Fe, Ni и Co. В. В. Дистлером в 1979, 1982 гг. и Ю. Н. Нерадовским в 1981 г. в кобальтине установлено (в %): Rh 10,5; Ru 3,29; Ir 5,7; Os 3,21; Pt 0,9; в герсдорфите Os 9,57; Rh 3,67; Ru 2,08; Ir 0,23. Изоморфизм Rh, Ir, Pt облегчен тождественностью структур сульфоарсенидов этих металлов (холлингвортита, ирарсита, платарсита) с кобальтином и герсдорфитом. Для Os, сульфоарсенид которого (осарсит) кристаллизуется в моноклинной сингонии, вопрос изоморфизма остается неясным.

Повышенные количества (0,000n—0,0n %) Pt, Ir, Rh, Os, Ru установлены в пирротинах, более высокие содержания Ru до 9,6 %, Rh до 4,0, Pd до 1,5 обнаружены в пентландите. Изоморфная примесь Ag и Au в этих минералах ограничена долями процента, в связи с чем в ассоциации с пентландитом может образоваться самостоятельный минеральный вид — $Ag(Fe, Ni)_8S_8$ — аргентопентландит.

Специальные экспериментальные исследования изоморфизма благородных металлов в минералах других элементов были проведены А. Ю. Малевским, И. П. Лапутиной, В. В. Дистлером в 1977 г., В. В. Дистлером в 1980 г., О. Кнором в 1976 г. для платиновых металлов в пирротине и пентландите; для серебра в галените — С. Н. Ненашевой в 1975 г. и Ван Хуком в 1960 г. Изоморфная природа Os, Ir, Rh и Ru в пирротине подтверждается статистически равномерным их распределением в объеме этого минерала; для Rh она также подтверждена В. В. Дистлером в 1974 г. при изучении кинетики кислотного выщелачивания пирротина. Результаты изучения системы Fe—Pd—S при 650 и 1000 °C и Fe—Rh—S при 700 °C показали, что при 650 °C в троилите возможная концентрация Pd ограничивается первыми сотыми долей процента, однако по мере снижения Me:S она существенно возрастает — до 1—2 %. При дости-

10681

жени предела растворимости совместно с сульфидом Fe образуются железопалладиевые сплавы, а в более сульфидной области — палладиевый пирротин с продуктами распада в виде PdS и Pd₂8S. При температуре >1000 °C происходит существенное расширение области твердых растворов.

Опыты А. Ю. Малевского и В. В. Дистлера по растворимости других платиновых металлов в пирротине показали, что при высоких температурах и Fe:S, соответствующих гексагональному пирротину, в него могут изоморфно входить Os, Ir, Ru, Rh в количестве не менее 0,5%. Учитывая близость кристаллических структур гексагонального и моноклинного пирротина, можно предположить, что и в нем пределы растворимости платиновых металлов достаточно близки. В троиците даже при высоких температурах растворимость всех платиновых металлов, исключая Rh, мала. Для Rh при 760 °C установлено существование гомогенной пирротиновой фазы этого элемента, массовое содержание в 40%. Однако в стехиометрическом сульфиде Fe его содержание не превышает десятых долей процента, а избыточное количество выделяется в виде железородиевого сплава. Изучение В. В. Дистлером, А. Ю. Малевским, И. П. Лапутиной в 1977 г. системы Fe—Ni—Me—S с платиноидами показало, что растворимость легких платиноидов Ru, Rh, Pd выше, чем тяжелых Os, Ir, Pt, и уменьшается для каждой из триад в указанной последовательности. При этом Ru и Rh при высоких температурах и активности S полностью входят в моносльфидные твердофазные продукты твердых растворов Fe—Ni—S, Pd накапливается в остаточном расплаве, а Pt образует собственные минералы. Однако в условиях высокой активности S возможно формирование богатых палладием Fe—Ni сульфидов.

Постоянная примесь Ag, иногда до нескольких процентов, характерна для галенита, не содержащего видимых микроскопических включений серебряных минералов. А. А. Годовиков в 1965, 1980 гг. объясняет это компенсационным гетеровалентным изоморфизмом $2Pb^{2+} \leftarrow Sb^{3+} (Bi^{3+}) + Ag^+$. Изоморфное вхождение Bi и (или) Sb в PbS требует компенсации заряда каким-либо из одновалентных элементов. Серебро из всех одновалентных элементов наиболее близко к Pb, является главным компенсационным элементом и должно входить в решетку PbS в количествах, эквивалентных Bi или Sb.

Экспериментальными исследованиями С. Н. Ненашевой в 1975 г. при высоких температурах пирсинтеза получены твердые растворы AgBiS₂—PbS и AgSbS₂—PbS. В системе AgBiS₂—PbS при T>220 °C имеет место непрерывная смешимость (матильдит—галенит), при 200—150 °C и массовом содержании PbS 40—95% имеются два твердых несмешивающихся раствора на основе PbS и α=AgBiS₂ с составом, зависящим от температуры, то есть при этих температурах высокие содержания Ag и Bi могут быть связаны с механическими включениями α-AgBiS₂ в галените при ультрамикроскопической структуре сростаний. При T<150 °C носителем серебра в галените может быть примесь ширмерита. В системе AgSbS₂—PbS непрерывные твердые растворы существуют при T>400 °C. Уже при 400 °C молекулярное содержание AgSbS₂, изоморфно входящего в PbS, составляет не более 16—17%, при T~300 °C — 4%, при 200 °C — 2,5%,



что соответствует массовому содержанию Ag 0,85 %. Высокое содержание Ag и Sb в низкотемпературном PbS с Ag : Sb = 1 : 1, связано с мельчайшими включениями мшиаргирита или фрейеслебенита, а при еще более низких температурах оно находится в виде моноклинного AgSbS_2 , образующего ультрамикроскопические структуры распада. Н. С. Бортников, И. Я. Некрасов, Н. Н. Мозгова в 1980 г. в условиях гидротермального синтеза при $T=400^\circ\text{C}$ в системе $\text{PbS}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ установили незначительную область твердых растворов Ag_2S и Sb_2S_3 при содержании молекулярных долей PbS около 5 и 3 % соответственно, тогда как при 300°C эта область отсутствует.

В природных условиях наличие Ag в галените обусловлено несколькими различными формами. Так, по данным 1983 г. Ю. С. Бермана, Б. Г. Вацадзе, Г. С. Коринтели фазовый анализ серебросодержащего галенита показал, что основное его количество связано с сульфидными соединениями (56—66 %), размер которых выходит за пределы разрешающей способности оптических микроскопов, присутствуют также сульфосольные соединения Ag с Sb и Bi, теллуриды (петцит) и самородные Ag. На изоморфную примесь серебра приходится от 3 до 21 %, причем доля изоморфного Ag обратно пропорциональна его валовому содержанию в галените. Соотношение форм Ag в галените зависит от типа минерализации и может изменяться в широких пределах. Отметим также, что экспериментальное изучение в 1976 г. М. С. Сахаровой, Ю. А. Батраковой, С. К. Ряховского соосаждения Ag, Au и Cu на различных сульфидных фазах показало разное их поведение при неодинаковом составе растворов и температурах минералообразования.

С перечисленными геохимическими особенностями элементов в итоге связана частота распространения того или иного минерала, а также закономерности их нахождения, на которые в такой же степени влияют природная распространенность элементов и геологические условия минералообразования.

По величине распространенности в геологических образованиях все рассматриваемые элементы относятся к самым редким металлам, кларки которых в земной коре составляют всего $n \cdot 10^{-6}$ — $n \cdot 10^{-8}\%$, и разными исследователями — А. П. Виноградовым в 1962 г., В. Мезоном в 1971 г., К. Ведеполем в 1973 г., О. Е. Юшко-Захаровой в 1975 г. по весьма ограниченному данным оцениваются (в %): Ag ($2-7 \cdot 10^{-6}$) > Pt ($1-2 \cdot 10^{-6}$) — Pd ($1 \cdot 10^{-6}$) > Ru ($9 \cdot 10^{-7}$) — Os ($7 \cdot 10^{-7}$) — Rh ($5 \cdot 10^{-7}$) — Ir ($1-5 \cdot 10^{-7}$) — Au ($1-4 \cdot 10^{-7}$). По данным 1975 г. А. А. Беуса и С. В. Григоряна кларки в континентальной литосфере (I) и в гранитной оболочке (II) следующие: Ag $9 \cdot 10^{-6}$ и $4,8 \cdot 10^{-6}$, Pd $n \cdot 10^{-7}$ и $n \cdot 10^{-8}$, Ir $2 \cdot 10^{-8}$ и $1,5 \cdot 10^{-8}$, Au $1,7 \cdot 10^{-7}$ и $1,2 \cdot 10^{-7}$. Для остальных элементов данные для вывода генеральных средних оценок эти авторы считают недостаточными.

Для среднего углеродистого хондрита C_1 , который использован Л. Кабри, А. Налдретт [5] для нормирования содержаний в природных объектах, генеральное среднее содержание (в г/т) составляет: Pt — 1,02, Pd — 0,54, Rh — 0,2, Ru — 0,69, Ir — 0,54, Os — 0,52, Au — 0,15. Отношение содержаний в железной и силикатной фазах метеоритов для всех элементов, кроме серебра, > 1: Rh (25) > Au (10) > Pt (5) \approx Ir (5) > Ru (4) > Pd (3) > Os (2) > Ag (0,7), что в какой-то мере свидетельствует о сиде-

рофильных тенденциях соответствующих элементов в метеоритах. С повышенной сидерофильностью Rh, возможно, и связаны его низкая распространенность в земной коре за счет более полного разделения между силикатной (кора, мантия) и железной (ядро) фазами и нераспространенность его собственных минералов (см. рис. 1). Для платиновых металлов сидерофильные геохимические свойства проявлены достаточно отчетливо и в условиях верхних частей Земли. В то же время для Ag и Au в земной коре эта тенденция проявлена далеко не так четко.

Для Au, так же как и для Ag, характерна легкая растворимость сульфок комплексов в водных растворах. Ф. Г. Смит в 1968 г. и С. Т. Бадалов в 1974 г. отнесли Au к гидрофильным элементам. В связи с этим в условиях земной коры может происходить неоднократное перераспределение Au и Ag, что, вероятно, затушевывает их первичные минералогеохимические особенности и определяет столь характерную высокую дисперсию содержаний в породах и рудах. Это же, по-видимому, создает многообразие геохимических путей этих элементов. Например, как отмечал С. Т. Бадалов в 1974 г., Au обладает сильными биофильными (органофильными), халькофильными, галогенофильными и в какой-то мере литофильными свойствами. Следует еще раз подчеркнуть тенденцию Au, а также Ag и других благородных металлов к образованию комплексных соединений, в виде которых они могут мигрировать в природе. В частности, Au, по данным 1974 г. В. Г. Моисеенко, легко мигрирует в гидротермальных растворах щелочно-хлоридно-бикарбонатного состава, в которых основу газовой фазы составляют углекислый газ и метан, а также азот и водород при $T=300-250$ °C и $P=3-5$ МПа. Изучение геохимических параметров современных гидротермальных систем, как показали Л. М. Бабури и Л. П. Викулов в 1982 г., связано с вероятностью миграции этих элементов в форме металлосероорганических комплексных соединений. Однако большая часть исследователей склоняется к мнению о галогенных и гидроксильных комплексах. Обнаружение в самородном Au кубических микрокристаллических востков сильвина и галита указывает на возможность высоких концентраций в рудообразующих системах хлоридов щелочных металлов [19]. Наилучшим переносчиком для Pt в природных процессах В. Б. Науом также считает Cl.

В гипергенных условиях повышенную подвижность проявляет Ag, а также Au, несмотря на очень высокие значения окислительно-восстановительных потенциалов. На диаграмме Eh—pH (рис. 2) показаны примерные поля существования Pt и Pd, Au и Ag различной валентности, а также некоторых других металлов (Cu, Ni, Co). Самородное Au, а также самородные Pt, Pd и Ru в кислой среде устойчивы при высоких значениях Eh, а в щелочных — при более низких. Это не относится к самородному Ag, устойчивость которого ограничивается низкими значениями Eh, не зависящими от pH среды. Таким образом, переход Au, Pt и Pd, а также, вероятно, и остальных их аналогов из одной валентности в другую при прочих равных условиях легче осуществляется в щелочной среде. Поэтому вынос этих металлов должен быть наиболее интенсивным из зоны гипергенеза ультраосновных, щелочных и карбонатных пород в засушливых жарких районах, чем холодных. В отличие от них Ag может мигрировать практически в любой обстановке.

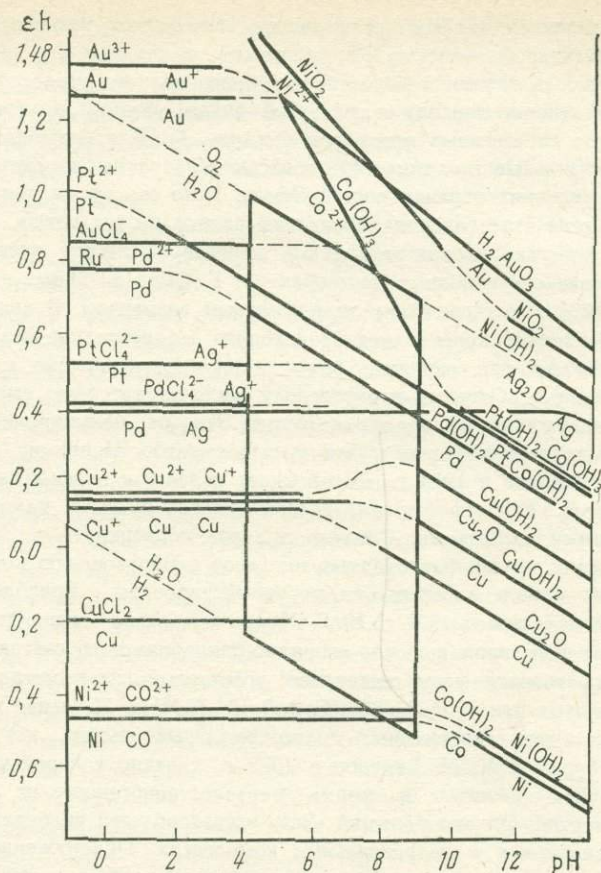


Рис. 2. Поля устойчивости ионов и гидроокислов благородных и других металлов VIII и 16 менделеевских групп при $T=25^\circ\text{C}$, $p=100$ Па, концентрации ионов 10^{-7} моль/л. По Латимеру, 1954 г.

Прежде чем перейти к характеристике минералогии благородных металлов, необходимо подчеркнуть, что чрезвычайно низкие содержания в породах должны значительно отличать эти элементы от более широко распространенных металлов в отношении особенностей минералообразования и рудной концентрации. Гидротермы, по мнению Б. Д. Скиннера, могли не успеть обогатиться ими в количестве, достаточном для формирования собственных минералов и руд, и, вероятно, была необходима предварительная концентрация этих элементов еще до взаимодействия с мобилизующими их растворами.

Завершая характеристику особенностей геохимии благородных металлов, следует сказать, что она изучена для Au, в меньшей степени для Ag, очень мало для Pt и Pd и остается почти не раскрытой для остальных платиновых металлов. Отсюда можно сделать вывод, что металлы платиновой группы, Au и их минералы и в какой-то мере Ag, являются

характерными для всей обозримой геологической истории Земли. Всем им, но особенно Au, присуща геохимическая двойственность: с одной стороны, являясь легко подвижными элементами, они склонны к рассеянию, а с другой, как химически устойчивые — к минеральной концентрации. Характерно интенсивное и многократное перераспределение их в породах земной коры и рудах как в коренном залегании, так особенно в россыпях, в которых образуются самородки Au и Pt массой до нескольких десятков килограммов. Минеральное Au в рудах наиболее тесно связано с кремнеземом, сульфидами, сульфосолями Fe и Cu, Ag — с сульфидами и сульфосолями Sn и Pb, минералы платиновых металлов — с хромшпинелидами, сульфидами, сульфоарсенидами Fe, Ni и Sn. Поведение благородных металлов в эндогенных процессах породо- и рудообразования, а также образование их минералов тесно связано со строением атомов элементов. Наибольшее ядерное сходство элементов в пределах каждой из платиновых триад, а также Au и Ag создает возможность более тесной ассоциации в мантийных геологических процессах и их производных Pt с Ir и Os, Pd с Rh и Ru, а Au с Ag. Близкие по термическим свойствам атомов, с одной стороны, Au и Ag, Pt, Pd, Rh, а с другой стороны — Ru, Os, Ir, вероятно, разделяются уже в глубинных геохимических процессах. Следовательно, в первичных геохимических системах эти ассоциации элементов должны индивидуализироваться. Сходство по электронной структуре атомов в парах Pt—Rh, Ru—Ir, Pd—Au и их существенное отличие от других элементов семейства железа может способствовать разделению каждой из этих пар в ходе процессов породообразования. Большее геохимическое сходство платиновых металлов с элементами семейства Fe, чем Au и Ag, и близость последних к Cu, между собой и с щелочными металлами благоприятствует разделению тех и других в рудных процессах. Наибольшее сходство структурных, размерных и энергетических показателей атомов в парах Ag—Au, Pd—Pt, а также Os—Ir—Ru и др. определяет кристаллохимические и минералогические закономерности распределения и сочетания этих элементов в породах, рудах и минералах, а также их поведение при образовании конкретных пород и месторождений.

ГЛАВА III ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ

В данном справочнике основные сведения о минералах приведены в табл. 2, где систематизированы данные об изученных минералах благородных металлов. Информация получена из первоисточников, причем предпочтение отдавалось работам, основой которых являлось детальное изучение состава и свойств с применением современных методов исследований. Выполнялись эти работы в основном в течение последних 15 лет. Учитывались сведения о первых находках и результаты наиболее комплексных последующих исследований. Расположение материала в табл. 2 подчинено принятому химико-минералогическому принципу А. Г. Бетехтина, Г. Б. Бокия, А. А. Годовикова, Е. И. Семёнова: классы, подклассы, группы, ряды минералов выделялись по составу. В пределах крупных подразделений классов и подклассов минералы распределены

Минералы благородных металлов

| Название, формула, пределы атомных содержаний, % | Химический состав (массовое содержание, %); (число анализов) | Кристаллографические данные: сингония; пространственная группа; параметры ячейки, число формульных единиц, основные линии дебаграммы | Физические свойства | | Исследователи, год |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | | оптические | твердость; T плавления, °C | |
| <i>1. Самородные металлы, сплавы и интерметаллические соединения (A, A_I — A_{II}, AB)</i> | | | | | |
| Золото Au, сплавы на его основе | Au 66—98; Ag 2—30; Pd до 6,5; Bi, Pt, Cu, Fe, Ti, Mn до 1—3; (28) | Куб.; <i>Fm3m</i> ; 4,07; 4; 2,35—1,23—1,02—0,90—0,78 | 240—31; 32, 83, 89 | 45—68; 1062 | Н. В. Петровская, 1973; М. И. Новгородова, 1983; Ф. В. Чухров, 1960 и др. |
| Электрум AuAg, золото-серебряные сплавы | Ag 36—63; Au 37—63; Pd до 8; Cu 0,5—2; Se 1,2—1,4; (34) | Куб. | (82—73); (87—72); (87—85) | 80—120; 1061 | Н. В. Петровская, 1973; М. И. Новгородова, 1983; Ф. В. Чухров, 1960 и др. |
| Кюстелит Ag ₃ Au и высокосеребристые сплавы | Ag 61,8—80; Au 20—35,6; Sb до 15,4; Cu до 2,7; Hg до 2,7; Pb до 1; (12) | Куб.; 4,08 | 330 (12—17); 80, 90, 90 | 70—80 | Н. В. Петровская, 1973; М. И. Новгородова, 1983; Ф. В. Чухров, 1960 и др. |
| Серебро Ag | Ag 97,8—99,3; Au 0,1—1,8; Bi 0,2—0,3; Sb 0,1—2,8; Hg, As, Cu до 0,5; (12) | 1). Куб.; <i>Fm3m</i> ; 4,08; 4 2). Гекс.; <i>P 6₃mc</i> 2,93—4,79; 1). 2,37—2,05—1,44—1,23 2). 2,24—1,67—1,29 | 316—4; 84, 90, 91 | 40—57 | Н. В. Петровская, 1973; М. И. Новгородова, 1983; Ф. В. Чухров, 1960 и др. |
| Амальгама зо- | Au 40; Hg 60 | Гекс.; | 240—17—6; | 50—60 | Г. Гагарин, 1949; |
| лота Au ₂ Hg ₃ | | | 40—30; 81—66; 85—75 | | Э. М. Спиридонов, Т. Н. Чвилева, Д. К. Щербачев, 1983 |
| Амальгама золота—серебра Au ₅ Ag ₁₀ Hg | Au до 90; Ag до 95; Hg 1—35; Cu < 1; | Куб.; 4,08 2,36—2,03—1,44—1,23—1,18 | 40, 73, 83 | 34—62 | Г. Н. Назьмова, Э. М. Спиридонов, 1979; М. И. Новгородова, 1976; О. В. Вершковская, С. М. Сандомирская, Е. Н. Горшков, 1984 |
| Парашихнерит Ag _{1,2} Hg _{0,8} | Ag 48; Hg 52; (1) | Ромб.; <i>Стст</i> ; 2,96—5,13—4, 83; 2 2,40—2,26—1,36—1,26—0,83 | 74, 71 | | Е. Зеелигер, А. Мук, 1972 |
| Шахнерит AgHg | Ag 40; Hg 60; (1) | Гекс.; <i>P6₃/mmc</i> ; 2,98—4,84; 2 2,42—2,27—1,27—0,95—0,85 | 72 | | Б. Зеелигер, А. Мук, 1972 |
| Мошеландсбергит Ag ₂ Hg ₃ | Hg 64—74,8; Ag 25,2—36; (7) | Куб.; <i>Im3m</i> ; 10 2,67—2,36—1,97—1,28—1,24 | 60, 70, 72 | — | Х. Берман, Г. Харкерт, 1938 |

| Название, формула, пределы атомных содержаний, % | Химический состав (массовое содержание, %); (число анализов) | Кристаллографические данные: сингония; пространственная группа; параметры ячейки, число формульных единиц; основные линии дебаеграммы | Физические свойства | | Исследователи, год |
|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| | | | оптические | твердость: T плавления, °C | |
| Тетраурикуприд $AuCu$ | Au 69,8—72,6; Cu 21,6—28,1; Ag 0,5—0,6; (4) | Куб.; 3,88 Тетр.; 3,98—3,72 2,24—1,94—1,37—1,1 | 55, 78, 93 | 170—180 | М. И. Новгородова, 1983; Р. Д. Куличихина, А. М. Губанов, 1977 |
| Аурикуприд $AuCu_3$ | Au 53—56; Cu 44—46; (2) | Куб.; $Pm\bar{3}m$ 3,75; 2,17—1,87—1,33—1,13— 1,08 | 45, 66, 83 | 54 | М. И. Новгородова, 1983 |
| Купроаурид палладия (Cu, Pd) ₃ Au ₂ | Au 62—85; Cu 9—25; Pd 6,1—6,5; Pt до 5,1; Ag, Rh > 1; (4) | Ромб.; Pmm 3,88—2,88—3,84 2,23—1,94—1,92—1,37— 1,17 | 46—49, 63—59, 71—67 | 173—204 | Л. В. Разин, А. М. Гомонова, В. П. Быков и др., 1971 |
| Платина Pt | Pt 98—99,8 Pd 0,3—0,8; Rh 0,2—0,3; (5) | Куб.; $Fm\bar{3}m$; 3,92; 4 2,27—1,96—1,39—1,18— 0,90 | 50, 79, 80 | 270 | Г. Кингстон, С. Тодд, Д. Кейт, 1982 |
| Изоферроплатина Pt_3Fe | Pt 86—93,5; Fe 8,5—10; Rh до 1,9; Ir до 3,8; Pd до 1,9; Os до 1,5; Ru до | Куб.; $Fm\bar{3}m$; 3,86; 2,23—1,93—1,37—1,17— 1,12 | 63, 69, 71 | 440 | Л. Кабри, Д. Лафлам, 1975; О. Е. Юшко-Захарова, 1975; К. Фетер, |

| | | | | | |
|-------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|---------------------------|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | 3,2; Ni до 1,3; Cu до 1,3; (73) | | | | 1976, 1978; Г. Кингстон, С. Тодд, Д. Кейт, 1982; Н. С. Рудашевский, В. В. Жданов, 1983 |
| Тетраферроплатина Pt_4Fe | Pt 75,5—79,5; Fe 13,3—16,4; Cu до 3,1; Ni до 3,7; Ir до 2; (21) | Тетр.; $P4/mmm$ 3,85—3,69; 2,19—1,92—1,33—1,15— 1,09 | 56, 59, 61 | 320 | Л. Кабри, Д. Лафлам, 1975; О. Е. Юшко-Захарова, 1975; К. Фетер, 1976, 1978; Г. Кингстон, С. Тодд, Д. Кейт, 1982; Н. С. Рудашевский, В. В. Жданов, 1983 |
| Ферроникельплатина Pt_2FeNi | Pt 65—77,6; Ir 0,3—12; Fe 9,1—14,7; Ni 10,2—11,2; Cu до 4,3; Pd до 0,3; Os до 1,5; Rh до 0,8; Ru до 0,5; (12) | Тетр.; 3,87—3,63; 2,19—1,93—1,32—1,15— 1,09 | 57, 60, 63 | 340 | О. Е. Юшко-Захарова, Д. К. Щербачев, Л. С. Дубакина, 1981; Н. С. Рудашевский, В. В. Жданов, 1983 |
| Железистая платина Pt Fe | Pt 74,8; Ir 3,6; Fe 18,5; Cu 1,6; Ni 0,3; (15) | Куб.; 3,82; 2,23—1,93—1,36—1,16— 1,12 | — | — | Л. Кабри, К. Фетер, 1973 |
| Туламинит Pt_2FeCu | Pt 73,7—77,8; Ir до 2; Ru до 0,3; Rh до 0,3; Fe 8,4—12,9; Cu 6,9—13,1; Ni до 3,8; (9) | Тетр.; 3,89—3,58 2,10—1,91—1,15—1,05— 1,02 | 65—61, 66—62, 66—61 | 422 | Л. Кабри, Р. Дальтон, 1973 |

| Название, формула, пределы атомных содержаний, % | Химический состав (массовое содержание, %); (число анализов) | Кристаллографические данные: сингония; пространственная группа; параметры ячейки, число формульных единиц; основные линии дебаеграммы | Физические свойства | | Исследователи, год |
|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | | оптические | твердость; T плавления, °C | |
| Платосмиридий рутенистый $80 > (Pt + Ir) > 62$ $38 > (Os + Ru) > 10$ | Pt 16,3—41,9; Ir 19,9—51,4; Os 12,9—28,5; Ru 3,2—15,6; Rh до 2,6; Pd до 1,3; Fe до 2,3; Ni до 2,3; (12) | Куб.; $Fm\bar{3}m$ 3,80; 2,19—1,90—1,33—1,15— $\frac{1,09}{1,09}$ | 68, 73, 75 | 570 | О. Е. Юшко-Захарова, Д. К. Щербачев, Л. С. Дубакина, и др. 1982; К. Фетер, 1976; Н. С. Рудашевский, В. В. Жданов, 1983 |
| Платиридрутеносмин никелистый $80 > (Pt + Ir + Ni) > 62$ $38 > (Os + Ru) > 62$ | Pt 18,6—38,1; Ir 18,6—34,8; Os 18,3—25,1; Ru 10,4—18,9; Ni 3,4—8,6; Rh 0,2—2,5; Pd 1,1—1,4; Fe до 4,5; (8) | Гекс.; $P6_3/mmm$ 2,75—4,34. 2,38—2,17—2,07—1,36— 1,15 | 67, 72, 73 | 1070 | О. Е. Юшко-Захарова, Д. К. Щербачев, Л. С. Дубакина, и др. 1982; К. Фетер, 1976; Н. С. Рудашевский, В. В. Жданов, 1983 |
| Иридий самородный $Ir > 80$ | Ir 80,0—95,0; Os 0,1—17,7; Ru 0,9—2,7; Pt до 6,1; (47) | Куб.; $Fm\bar{3}m$; 3,84; 4 $\frac{2,21-1,91-1,36-1,15-0,88}{0,88}$ | 66, 74, 74 | 533—657 | Л. Сванберг, 1834; О. Е. Юшко-Захарова, В. И. Быков, 1970; Д. Харрис, Л. Кабри, 1973; К. Фетер, 1976 |
| Осмиридий $80 > Ir > 62$ | Ir 54,9—78,9; Os 16,7—39,2; Ru 0,1—4,8; Pt 0,2—7,5; | Куб.; $Fm\bar{3}m$ 3,85; 4 | 67, 76, 76 | 542—676 | О. Е. Звягинцев, 1934, К. Леви, П. Пико, 1961; |
| $20 < Os < 38$ | Rh до 0,4; Fe 0,3—2,8; Ni до 0,1; Pd до 0,1; Cu до 0,1; (42) | | | | Р. Форд, 1981; О. Е. Юшко-Захарова, 1975; Л. Кабри, Д. Харрис, 1975; К. Фетер, 1976; Д. Берд, В. Бассет, 1980; В. В. Жданов, Н. С. Рудашевский, 1980 |
| Платинистый иридий $Ir > 80$ $Pt > 10$ | Ir 76,5—77,6; Os до 2,9; Ru 2,5—4,3; Pt 12,1—19,6; Rh 0,4—0,7; Fe 1,4—3,8; Pd до 0,8; Cu 1,8; (2) | Куб.; $Fm\bar{3}m$ 3,85 | 80 | 515—617 | К. Фетер, 1976; К. Леви, П. Пико, 1961; Л. В. Разин, 1966 |
| Рутеносмиридий $80 > Ir > 62$ $28 > Os > 10$ $Ru > 10$ | Ir 63,5—75,4; Os 24,2—31,1; Ru 6,1—8,0; Pt 3,1—7,9; Rh до 3,1; Fe до 1,9; (8) | Куб. | | | К. Фетер, 1976 |
| Осмий самородный $Os > 80$ | Os 82—98,9; Ir 0,9—19,8; Rh до 1,3; Pt 0,1—3,0; Fe до 1,0; Cu до 0,3; Ru до 1,0; (82) | Гекс.; $P6_3/mmc$ 2,73—4,32; 2,14—2,06—1,22—1,15 | 65—64, 60—59, 57—57 | 400 | О. Е. Юшко-Захарова, В. П. Быков, 1970; К. Фетер, 1976; Н. С. Рудашевский, В. В. Жданов, 1983 |
| Иридосмин $80 > Os > 55$ $Ir < 45$ $Ru < 10$ | Os 47,9—80,3; Ir 15,3—46,5; Ru 0,2—5,8; Pt 0,2—2,4; Rh до 0,6; Fe 0,1—0,4; Ni до 0,1; (91) | Гекс. $P6_3/mmc$ 2,73—4,32. 2,15—2,07—1,23—1,15 | 64—57, 66—64, 65—65 | 591 | В. В. Жданов, Н. С. Рудашевский, 1980; К. Леви, П. Пико, 1961; Д. Берд, В. Бассет, 1980; Д. Харрис, Л. Кабри, 1973 |

| Название, формула, пределы атомных содержаний, % | Химический состав (массовое содержание, %); (число анализов) | Кристаллографические данные: сингония; пространственная группа; параметры ячейки, число формульных единиц; основные линии дебаграммы | Физические свойства | | Исследователи, год |
|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | | оптические | твердость; T плавления, °C | |
| Рутениридосмин $80 > Os > 55$, $Ir < 45$; $Ru > 10$ | Os 35,7—68,3; Ir 21,7—45,0; Ru 5,9—21,2; Pt до 14,2; Rh до 6,8; Pd до 1,4; Cu до 1,2; Fe до 1,0; (118) | Гекс.; $P6_3/mmc$; 2,73; 4,31 2,37—2,17— <u>2,07</u> —1,23— 1,15 | 65, 68, 66 | 670 | О. Е. Юшко-Захарова, Д. К. Щербачев, Л. С. Дубакина и др., 1984; Л. Кабри, Д. Харрис, 1975; К. Фетер 1976; Д. Берд, В. Бассет, 1980; В. В. Жданов, Н. С. Рудашевский, 1980 |
| Потарит PdHg | Pd 35; Hg 65; (1) | Терп.; $P4/mmm$; 3,02—3,70; 1; <u>2,31</u> —2,11—1,39—1,27 | 58, 62, 65 | | Л. Сренсер, 1928 |
| Родий $Rh_{0,57}Pt_{0,4}$ | Rh 42; Pt 58; (1) | Куб.; 3,86 2,23—1,36—0,88—0,86— <u>0,80</u> | 75, 73, 46 | 165 | Л. Кабри, 1974 |
| Рутений самородный $Ru > 80$ | Ru 64—80; Ir 3,4—15; Pt 1—9; Rh до 7; Os 5—7; Fe до 1; Co до 0,2; Ni до 0,7; Mn до 0,4 до (2) | Гекс.; 2,70—4,29 2,36—2,15— <u>2,06</u> —1,14— 1,08 | 54—60 | 665 | У. Юкитоси, 1974; Н. С. Рудашевский, А. Г. Мочалов, Н. И. Шумская, 1985 |
| Масленицковит | Pt 25,9—68,4; Pd 10,6— | Куб.; $Pm3m$; 3,98—4,01; | 300—40; | 321—387 | О. Е. Юшко-Захарова, |
| $(Pt, Pd)_3 Sn$ | 44,9; Sn 17,6—24,0; Bi до 4,7; Ag до 4,6; Au до 5,4; Pb до 3,3; Ir до 2,5; Cu до 1,8; Ni, Fe, Sb до 1; (21) | <u>2,32</u> —2,01—1,42—1,21— 1,15 | 51, 54, 57, 61, 58, 61 | | 1975; О. Е. Юшко-Захарова, А. С. Авдонин, В. П. Быков 1972; О. Е. Юшко-Захарова А. Ю. Малевский, С. И. Лебедева и др., 1973; Л. В. Разин, и др. 1976 |
| Атокит Pd_3Sn | Pd 38; Pt 46; Sn 12; (1) | Куб.; $Fm3m$; 3,99 2,29—1,99—1,41— <u>1,20</u> — 0,91 | 61, 63, 66 | 357 | П. Михалик, С. Химстра, Ж. де Вильер, 1975 |
| Рустенбургит Pt_3Sn | Pt 57; Pd 27; Sn 13; (1) | Куб.; $Fm3m$; 3,99 2,29—1,99—1,41—1,20— 0,91 | 56, 61, 62 | 365 | П. Михалик, С. Химстра, Ж. де Вильер, 1975 |
| Звягинцевит $(Pd, Pt)_3(Pb, Sn)$ | Pd 48—64,9; Pt 0—20,7; Pb 12,8—41,6; Sn 14,4; Ag 3,4; Te 3,1; Au 0,8; Rh 1,9; Bi 0,4; Cu 1,3; Fe, Ni 1; (14) | Куб. $Pm3m$; 4,02 <u>2,32</u> —2,01—1,42—1,21 | 300—34; 63, 65, 68 | 235—296 | А. Д. Генкин, Н. В. Тронева, И. В. Муравьева, 1966 Л. Кабри, Р. Трайл, 1966 |
| Кабрит Pd_2SnCu | Pd 52,1; Pt 2,6; Sn 30,0; Cu 16,2; (1) | Ромб.; $Pmmm$; 7,88 7,88; 3,94; 4 2,29—2,17—1,84—1,43— 1,23 | 45—42, 57—48, 66—56 | — | Т. Л. Евстигнеева, А. Д. Генкин, 1982 |

| Название, формула, пределы атомных содержаний, % | Химический состав (массовое содержание, %); (число анализов) | Кристаллографические данные: сингония; пространственная группа; параметры ячейки, число формульных единиц; основные линии дебаеграммы | Физические свойства | | Исследователи, год |
|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | | оптические | твердость; T плавления, °C | |
| Тетрагональная фаза (Pd, Pt, Cu) ₃ × × (Sn, Cu) | Pd 34,2—65,0; Pt 0—27,8; Sn 17—26; Cu 4—15; Pb 0—6,5; Sb 0—4; Bi 0—3,1; Rh 0—1,4; Ag 0—24; Au 0—1,1; Ni, Fe 0—0,5; (8) | Терп.; 4,06; 3,64, 2,36—2,03—1,395—1,211— 1,128. | 300—37, 46—52, 52—56, 57—60 | 229—301 | О. Е. Юшко-Захарова, 1973, 1975; А. Ю. Малевский, С. И. Лебедева, 1973 |
| Таймырит (Pd, Cu) ₃ Sn | Pd 46,9—54,0; Pt 1—15,4; Sn 18,7—24,7; Cu 8,6— 10,3; Pb 0—2,8; Sb 7,4; (6) | Ромб.; 16,11; 11,27; —8,64. 2,36—2,29—2,16—1,44 | 39—42, 47—51, 53—59 | 480 | В. Д. Бегизов, Е. Н. Завьялов, В. Д. Бенцов, Е. Н. Завьялов, В. П. Хвостова, 1976; Е. Г. Павлов, 1982 |
| Паларстанид Pd ₈ (Sn, As) ₃ | Pd 64—66; Sn 11—14; Pt 4—5; As 6—7; Pb 2—7; Sb 1—4; Bi 0,7—1,6; (4) | Гекс.; 6,78; 14,80; 2,50—2,22—1,99—1,19— 1,18 | 52—50, 55—53, 60—59 | 470 | В. Д. Бегизов, Е. Н. Завьялов, Е. Г. Павлов, 1981 |
| Паоловит Pd ₂ Sn | Pd 58,3—64,8; Pt 0—6,9; Sn 34,4—37,0; Pb, Bi < < 0,5; (8) | Ромб. <i>Pbnm</i> ; 8,11; 5,66; —4,32. 2,36—2,28—2,16—1,95— 1,32 | 49—40, 47—48, 59—54 | 380 | А. Д. Генкин, Т. Л. Евстигнеева, Л. Н. Вяльсов, 1974; О. Е. Юшко-Захарова, 1975 |
| Станнопалладинит Pd ₃ Sn ₂ | Pd 57,6—59,4; Pt 0—20; Sn 19—38; Cu 0—6; Pb | Гекс. <i>P6₃/mmc</i> ; 4,39; 5,65; 2 | 300—32, 48—46, | 387—452 | И. Н. Масленицкий, 1947; С. А. Юшко, |
| | 0—9,1; Sb 0—5,4; Bi, As ~ 1; (3) | 2,25—2,19—1,57—1,28 | 53—45 63—61 | | О. Е. Юшко-Захарова, С. И. Лебедева и др., 1969; А. Д. Генкин, Т. Л. Евстигнеева, Л. Н. Вяльсов, 1974 |
| Плюмбопалладинит Pd ₃ Pb ₂ | Pd 37,2—42,0; Pb 47,5— 58,7; Sn 0—4,2; Ag 0—2,6; Bi 0—2,1; Cu 0—1,2; Au, Rh < 1; (6) | Гекс.; 4,47, 5,72; 3,20—2,30—2,23—1,602— —1,434 | 48—45, 57—54, 63—60 | 297—360 | А. Д. Генкин, Т. Л. Евстигнеева, Л. Н. Вяльсов, 1970; О. Е. Юшко-Захарова, Л. А. Черняев; 1967, О. Е. Юшко-Захарова, 1975; А. Д. Генкин, В. В. Дистлер, Г. Д. Гладышев и др. 1981 |
| Нигглиит PtSn | Pt 59,9—61,1; Pd 0—0,8; Sn 29,4—40,0; Sb 0—6,5; Bi 0—2,9; Te 0—0,9; Cu 0—0,1; (5) | Гекс.; <i>P6₃/mmc</i> , 4,09; —5,45 2,15—2,04—1,480—1,275— —1,342 | 300—37—39, 63—46, 62—41, 64—38 | 310—499 | Д. Шольц, 1937; О. Е. Юшко-Захарова, Л. А. Черняев, 1966 О. Е. Юшко-Захарова, 1975 |
| Полярит Pd (PbBi) | Pd 27—37,6; Pt 0—2,5; Pb 14,4—55,0; Bi 12,2— 47,5; Te 0—17,6; Ag 0— 1,3; Au, Sb, Cu < 0,5; (19) | Ромб.; 7,19; 8,59; 0,68 2,65—2,50—2,25—2,16— —1,638 | 50—57, 57—60, 59—61 | 147—226 | А. Д. Генкин, 1969; О. Е. Юшко-Захарова, Л. А. Черняев, 1967; О. Е. Юшко-Захарова, 1975 |
| * Боришанскит Pd _{1+x} (Pb, As) ₂ | Pd 29,8—31,4; Pb 50,4; As 20—21,4; Ag 1; (2) | Ромб.; <i>Pdm</i> , 7,18; 8,62; 10,66, 2 2,65—2,50—2,25—2,16— 1,67 | 55, 57, 60 | 180—290 | Л. В. Разин, Л. С. Дубакина, В. И. Мещанина и др., 1975 |

| Название, формула, пределы атомных содержаний, % | Химический состав (массовое содержание, %): (число анализов) | Кристаллографические данные: сингония; пространственная группа; параметры ячейки, число формульных единиц; основные линии дебаеграммы | Физические свойства | | Исследователи, год |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | | оптические | твердость; T плавления, °C | |
| Урванцевит $Pd(Pb, Bi, As)_2$ | Pd 18—20,9; Bi 63,9—65; Pb 0—16,7; (5) | Гекс.; 13,82; 6,53 <u>2,64—2,37—1,42—1,16—1,11</u> | 55—54, 56—55, 61—60 | 45 | Н. С. Рудашевский, В. Н. Макаров 1976 |
| Мальдонит Au_2Bi | Au 65,9; Bi 34,1; (1) | Куб. $Fd\bar{3}m$; 7,97; 8 <u>2,82—2,41—2,30—2,54—1,41</u> | 47, 55, 61 | 262—373 | Р. Ульбрих, 1980; П. В. Прокуронов, Ю. И. Дрыжак В. В. Шкурский, 1976 |
| Анимикит $Ag_{17}Sb$ | Ag 89; Sb до 11 | Куб. | 72, 80, 82 | 84—119 | А. Вюртц, 1879; И. Я. Некрасов, Ю. В. Чевычелов., 1980 |
| Алларгентум Ag_6Sb | Ag 79,8—85,7; Sb 14,1—15,7; Hg < 1; (7) | Гекс.; 2,95; 4,77; <u>2,37—2,26—2,04—1,23</u> | 68, 72, 74 | 120—189 | П. Рамдор, 1950; А. Н. Некрасова, С. М. Сандомирская, Н. Г. Чувикина и др.; 1977; И. Я. Некрасов, Ю. В. Чевычелов, 1980 |
| Дискразит Ag_3Sb | Ag 73—76; Sb 23—27; (2) | Ромб.; $Pm\bar{2}m$; 4,82; 5,22; 2,99 | 60—63, 63—65, | 152—178 | В. Бедант, 1832; И. Я. Некрасов, |
| | | 2,59—2,40— <u>2,28</u> —1,77— 1,50 | 63—69 | | Ю. В. Чевычелов, 1980 |
| Ауростибит $AuSb_2$ | Au 41,3—50,9; Sb 48,1—59,8; (17) | Куб.; $Pa\bar{3}$; 6,66 <u>3,33—2,97—2,34—2,00—1,21</u> | 59; 62, 63 | 290 | А. Грэхем, С. Кайман, 1952; Г. Н. Гамянин, И. Я. Некрасов, Ю. Я. Жданов и др., 1984 |

2. Интерметаллические соединения: металл (А) — полуметалл

| | | | | | |
|---------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Монцеит $Pt(Te, Bi)_2$ | Pt 22,3—43,4; Pd 0—33,5; Bi 1,4—50,0; Te 28,9—55,2; As 0—8,6; Sb 0—1,5; Ni < 0,5; (35) | Триг.; $P\bar{3}m1$; 4,05; —5,29; 1 <u>2,93—2,11—2,02—1,46—1,28</u> | 56—52, 59—54, 60—54 | 117—185 | А. Д. Генкин, Н. Н. Журавлев, Е. М. Смирнова, 1963; О. Е. Юшко-Захарова, 1972, 1975; Л. Кабри, Дж. Роулленд, Дж. Лафлам, 1979; А. Д. Генкин, В. В. Дистлер, Г. Д. Гладышев, 1981 |
| Меренскит $(Pd, Pt, Ni)(Te, Bi)_2$ | Pd 12—33,2; Pt 0—21,7; Te 33—69; Bi 0,5—26,4; Ni 0—17,1; Sb 0—1,9; (19) | Триг.; $P\bar{3}m1$, 3, 98; —5,13 <u>2,92—2,10—3,07—2,02—1,67</u> | 57—53, 58—53, 60—53 | 100—130 | Г. Кингстон, 1966; О. Е. Юшко-Захарова, 1975; Дж. Раклидж, 1969; Л. Кабри, Т. Чен, Дж. Стюарт, 1976; Л. Кабри, Дж. Роулленд, Дж. Лафлам, 1979; Р. Лукс, М. Мак—Каллум, 1980 |

| Название, формула, пределы атомных содержаний, % | Химический состав (массовое содержание, %); (число анализов) | Кристаллографические данные сингония; пространственная группа; параметры ячейки, число формульных единиц; основные линии дебаеграммы | Физические свойства | | Исследователи, год |
|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | | оптические | твердость; T плавления, °C | |
| Инсизвант (Pt, Pd)(Bi, Te) ₂ | Pt 30,7—36,4; Pd 0—2,4; Bi 49,6—57,1; Te 0—10,3; Sb 1,5—14,8; Sn, Ni < 0,5; (13) | Куб.; $Pd3$; 6,62 2,96—2,70— <u>2,00</u> —1,77— 1,28 | 61, 61, 62 | 520 | Л. Кабри, Д. Харрис 1972, Л. Кабри, Т. Чен, Дж. Стюарт, 1976 |
| Масловит (Pt, Pd)(Bi, Te) ₂ | Pt 26,6—28,6; Pd 4,5—5,5; Bi 49,6—53,0; Te 15,7—16,9; Sb 0,8—1,6; Pb < 1,2; (3) | Куб.; P 3; 6,68; 4, <u>3,01</u> —2,71—2,02—1,79— 1,17 | 55, 56, 57 | 330 | В. А. Коваленкер, В. Д. Бегизов, Т. Л. Ев- стигнеева и др., 1979 |
| Майченерит (Pd, Pt)(Te, Bi) ₂ | Pd 12—28,3; Pt 0—10,4; Bi 25,4—50,0; Te 25,2— 33,8; Ni 0—2,6; Sb 0—11,6 (36) | Куб.; $P2$, 3, 6,65; 4, 2,98—2,72— <u>2,01</u> —1,80— 1,46 | 49—55, 55—59, 56—63 | 228—300 | Дж. Хоули, Л. Берри, 1958; А. Д. Генкин, Н. Н. Журавлева, Е. М. Смирнова, 1963; В. А. Коваленкер и др., 1972; О. Е. Юшко-Захаро- ва, 1975; Л. Кабри, Т. Чен, Дж. Стюарт, 1976; Л. Кабри, Дж. Роулэнд, Дж. Лафлам, 1979 |
| * Янцхонгит PdTe | Pd 47,4; Te 52,0; Bi, Ag, | 4,12; 5,62 | 54, 62, 63 | 16—40 | Т. Ю, С. Лин. Р. Чао, |

| | | | | | |
|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | Hg < 1; (1) | 3,04—2,85—2,22—2,09— 2,01 | | | 1974 |
| Котульскит Pd (Te, Bi) | Pd 31,3—45,9; Pt 0—0,3; Te 27—53,4; Bi 1,2—3,3; Pb 0—3; Sb 0—1; Cu, Ag < 0,5; (21) | Гекс. $P6_3/mmc$, 4,19; 5,67; 2 3,05—2,24—2,09—1,53— —1,24 | 57—55 65—62, 68—65 | 236—340 | А. Д. Генкин, Н. Н. Жу- равлева, Е. М. Смирно- ва, 1963; В. А. Ковален- кер, И. П. Лапутина, Л. Н. Вяльсов и др., 1972; О. Е. Юшко-Захаро- ва, 1975; Л. Кабри, Т. Чен, Дж. Стюарт, 1976; Л. Кабри, Дж. Роулэнд, Дж. Лафлам, 1979 |
| Соболевскит Pd (Bi, Te) | Pd 27,8—38; Pt 0—10,8; Bi 40,2—66,2; Te 1,8—9,4; Pb 0—6; Sb 0—7,8; Ag 0— 2,2; Sn 0—1,5; Au, Cu < < 0,5; (12) | Гекс.; $P6_3/mmc$, 4,23;; —5,69, 2 3,07—2,26—2,11—1,7—1,82 —1,69 | 52—47, 61—55, 67—61 | 240 | Т. Л. Евстигнеева, А. Д. Генкин, В. А. Ко- валенкер, 1975 |
| Фрудит PdBi ₂ | Pd 12,8—30,59; Pt 0—1,79; Bi 72,6—79,9; Te 0—2,4; Ni, As, Sn < 0,5; (16) | Мон.; $C2/m$, 12,75; 4,29; 5,67; 4, 2,97— <u>2,77</u> —2,48—2,21— 1,64 | 57—61, 56—60, 67—64 | 80—120 | Дж. Хоули, Л. Берри, 1958 Л. Кабри, Т. Чен, Дж. Стюарт, 1976; О. Е. Юшко-Захарова, 1975 |

| Название, формула, пределы атомных содержаний, % | Химический состав (массовое содержание, %): (число анализов) | Кристаллографические данные: сингония; пространственная группа; параметры ячейки, число формульных единиц; основные линии дебаеграммы | Физические свойства | | Исследователи, год |
|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------------------------------------------------|
| | | | оптические | твердость; T плавления, °C | |
| Кейтконнит $Pd_{3-x}Te$ | Pd 68—71,9; Te 14,2—29,9; Bi 0—3,4; Sn 0—5,0; Sb 0—1,4; Pb 0—1,6; Hg < 0,4; (5) | Гекс., $R\bar{3}$, 11,45—11,40; 2,26—2,16—1,32—0,88—0,79 | 44—42, 48—45, 51—48 | 410 | Л. Кабри, Дж. Роулэнд, Дж. Лафлам, 1979 |
| Теллурипалладинит Pd_3Te_4 | Pd 64,6—65,4; Te 31,6—34,1; Bi 0—2,2; Sb, As, Pb < 0,5; (8) | Монокл.; $P2_1/c$; 7,45—13,94—8,82; 2,24—2,13—2,09—1,98—1,40 | 45—42, 50—47, 53—52 | 376—399 | Л. Кабри, Дж. Роулэнд, Дж. Лафлам, 1979 |
| Теларгпалит $(Pd, Ag)_4Te$ | Pd 38,9—42,3; Ag 28,2—31,2; Te 19,6—27; Pb 0—8,5; Bi 2,1—8,3; Se 0—0,6; (12) | Куб.; 12,6 3,05—2,75—2,42—2,10—1,48 | 45, 52, 56 | 62 | В. А. Коваленкер, А. Д. Генкин, Т. Л. Евстигнеева и др., 1974 |
| Сопчеит $Ag_4Pd_3Te_4$ | Pd 23,9—25; Ag 32,6—33,5; 41,3—42,1; Bi, Te 0,2; (2) | Ромб.; 9,64; —7,91— —11,04; 4 3,33—2,70—2,56—1,86—1,37 | 40,44, 47 | 170 | Д. А. Орсов, С. А. Реженова, А. Н. Богданова, 1982 |
| Штумпфлит $Pt(Bi, Sb)$ | Pt 50—57; Sb 26; Bi 16,3—15,3; (2) | Гекс.; $P6_3/mmc$; 4,18; —5,50; 2 | 580, 62, 67 | 380 | З. Иохан, П. Пико, 1972 |

| | | | | | |
|---------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-----|--------------------------------------------------------------------------------|
| | | 3,62—3,03—2,09—1,51 | | | |
| Боровскит Pd_3SbTe_4 | Pd 32,4; Pt 1,2; Te 52; Bi 3,4; Ni, Fe < 0,5 (1) | Куб.; $Fm\bar{3}m$, 5,79; 1; 2,90—2,05—1,55—1,30—1,18 | 54,54,65 | 88 | А. А. Яловой, А. Ф. Сидоров, Н. С. Рудашевский и др., 1973 |
| Винцентит $(Pd, Pt)_3(As, Sb, Te)$ | Pd 59,6—61,3; Pt 14,4—17,6; Te 6,3—8,9; As 7,2—7,3; Sb 6,3—9,3; (6) | Монокл.; 4,18—3,95—3,24—2,75—2,00 | 48—46, 54—52, 56—55 | 494 | Е. Штумпфль, 1974; В. А. Коваленкер, И. П. Лапутина, Л. Н. Вяльсов и др., 1972 |
| Генкинит Pt_3PdSb_3 | Pt 43,1—51,3; Pd 6,4—15,1; Sb 31,7—36,3; Rh 1,5—7,17; Ir 0—6,79; Bi 0—0,34; (4) | Тетр.; $P4_2$; 7,74—24,16; 2; 8 3,02—2,26—1,93—1,91 | 53—51, 55—54, 57—56 | 640 | Л. Кабри, Дж. Лафлам, Дж. Стюарт, 1977; Н. С. Рудашевский, В. В. Жданов, 1983 |
| Темагамит Pd_3HgTe_3 | Pd 34,6—35,1; Te 41,6—42,3; Hg 21,5—22,6; Sb 0—0,3 Bi 0—0,5; (4) | Ромб.; 11,57—12,16; —6,76; 6 2,91—2,19—1,96—1,66—1,62 | 53—52, 55—54, 58—57 | — | Л. Кабри, Дж. Лафлам, Дж. Стюарт, 1973 |
| Стибиопалладинит Pd_3Sb_3 | Pd 59—73; Sb 25—38,1; Pt 0—6; Cu 0—16; As 0—1,3; S 0—0,8 (11) | Гекс.; $P6_3/mmc$ (Pd_3Sb_3) 12,8; —15,04; —11,36; 24 2,28—2,17—2,04—1,21—1,19 | 47, 54, 57 | 607 | П. Вагнер, 1929; А. Д. Генкин, 1968; П. Рамдор, 1962 |

| Название, формула, пределы атомных содержаний, % | Химический состав (массовое содержание, %): (число анализов) | Кристаллографические данные: сингония пространственная группа; параметры ячейки, число формульных единиц; основные линии дебаеграммы | Физические свойства | | Исследователи, год |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | | оптические | твердость: T плавления, °C | |
| Калаверит $AuTe_2$ | Au 38,7—44,3; Te 52,7—58,1; Ag до 2,2; Pb до 1,7; Sb, Fe, Cu, S > 1; (15) | Монокл.; $C2/m$; 7,19; —4,41; —5,08 или триклин.; PI 3,01—2,20—2,10—1,20—0,89 | 300—60—55; 52—49, 58—55, 58—56 | 144—214 <464° >180° | Ф. Гент, 1861; Н. Маркем 1960; М. Г. Андреева, Л. И. Бочек, А. М. Гаврилова, 1978; Т. С. Тимофеева, М. М. Мансуров, Ю. А. Волков, 1980; Э. М. Спиридонов, Н. Ф. Соколова, 1974 |
| Костовит $AuCuTe_4$ | Au 25,0—27,4; Cu 3—4,8; Te 64—68; Sb до 0,3; (6) | Ромб.; 16,5; 8,84; 4,42; 3,04—2,94—2,10—2,05 | 53—50, 59—54, 55—50 | 40 | Г. Терзиев, 1966; В. А. Коваленкер, В. Д. Бегизов, Т. Л. Евстигнеева и др., 1979; Т. С. Тимофеева, М. М. Мансуров, Ю. А. Волков, 1980 |
| Креннерит (Au, Ag) Te_2 | Au 30,7—43,9; Ag 1,5—6,7; Te 56—62; Sb до 3,6; Fe < 0,5; (13) | Ромб.; Pma 2; 16,54; 8,82; 4,48; 8 3,03—2,94—2,23—2,11—1,32 | 45—40, 56—48, 64—58 | 182—217 <382° | Ж. Креннер, 1877; Н. Маркем, 1960; Э. М. Спиридонов, Н. Ф. Соколова, 1974 О. Е. Юшко-Захарова, |
| | | | | | Д. К. Щербачев и др., 1984; О. Е. Юшко-Захарова, Р. Д. Куличихина, В. В. Довгалецкий, 1984 |
| Сильванит $AuAgTe_4$ | Au 24—29,8; Ag 9,1—15; Te 60—64; Cu до 1,1; Fe, Ni, Bi < 0,5; (14) | Монокл.; $P2/c$; 14,62; 4,49; 8,96; 2 3,05—2,14—2,25—1,98—2,98 | 300—45—30, 57—45, 60—51, 61—52 | 120—148 <354° | С. Неккер, 1835; Э. М. Спиридонов, Н. Ф. Соколова, 1974; О. Е. Юшко-Захарова, 1978 |
| Петцит Ag_3AuTe_2 | Ag 34,8—43,4; Au 23,6—27,4; Te 21,3—34,4; Fe до 1,8; Cu, Bi, Sb, Se < 0,5 (12) | Куб.; $I4_32$; 4,32; —10,38; 8 2,77—2,45—2,23—2,12—2,04 | 240—30; 41, 39, 39 | 50; 210 ± 10° | Н. Симата, 1981; В. Хайдингер, 1845; Э. М. Спиридонов, Н. Ф. Соколова, 1974 М. А. Яренская, А. П. Слюсарев, Э. М. Муратов, 1978; М. Г. Андреева, Л. И. Бочек, А. М. Гаврилова и др. 1978; О. Е. Юшко-Захарова, Р. Д. Куличихина, В. В. Довгалецкий, 1984 |

| Название, формула, пределы атомных содержаний, % | Химический состав (массовое содержание, %); (число анализов) | Кристаллографические данные: сингония; пространственная группа; параметры ячейки, число формульных единиц; основные линии дебаеграммы | Физические свойства | | Исследователи, год |
|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | | оптические | твердость; T плавления, °C | |
| Гессит Ag_2Te | Ag 47,4—66,9; Au до 14,7; Te 24,7—40,6; Pb до 18,1; Cu, Fe, Se, Ni, Pt, Sb < 0,5; (38) | Монокл.; $P2_1/c$; 8,09; —4,48; —8,94; 3,01—2,88— <u>2,32</u> —2,21—2,15 | 38—39, 41—39, 42—39 | 38 | Г. Роуз, 1830; В. А. Коваленкер, Л. Н. Вьяльсов, Н. В. Тронева и др., 1980; М. А. Яренская, А. П. Слюсарев, Э. М. Муратов, 1978, О. Е. Юшко-Захарова, 1978, И. В. Покровская, А. П. Слюсарев, 1971 О. Е. Юшко-Захарова, Р. Д. Куличихина, В. В. Довгалецкий, 1984; Ю. Н. Нерадовский, А. С. Кузнецова Я. А., Пахомовский, 1982 |
| Штютцит Ag_5Te_3 | Ag 56,5—59,9; Te 39,7—43,2; Au до 1; As до 1,2; Pb до 0,7; (7) | Гекс.; $P6/mmm$; 13,38—8,45 3,56—3,03—2,62—2,55— <u>2,16</u> | 38, 38—39, 37—39 | 80—120 | А. Шрауф, 1878; В. А. Коваленкер, Л. Н. Вьяльсов, Н. В. Тронева и др. 1980. С. М. Сандомирская, С. В. Яблокова, В. К. Прейс, 1983; М. Г. Андреева, Л. И. Бочек, А. М. Гаврилова |
| | | | | | и др., 1978; Е. Штумпфль, Дж. Раклидж, 1968 |
| Эмпрецит $AgTe$ | Ag 44—45; Te 53,6—55,8; Pb, Cu, Fe, S < 0,5; (5) | Ромб.; Pmm ; 8,90; —20,07; —4,62; 16 3,81—3,36— <u>2,70</u> —2,23—1,35 | 34—33, 34—32, 31—30 | 120 170° | В. Брэдли, 1914; М. А. Яремская, А. П. Слюсарев, Э. М. Муратов, 1978; В. А. Коваленкер, В. Д. Бегизов, Т. Л. Евстигнеева, 1979; Е. Штумпфль, Дж. Раклидж, 1968 |
| Генриит $(Cu, Ag)_2Te$ | Cu 22—23; Ag 29—30; Te 46—49; (5) | Куб.; $Fm\bar{3}m$; 12,20; 8 7,03—3,04—2,35— <u>2,16</u> —1,36 | 38,31, 28 | 109—119 | А. Кридл, В. Стенли, Дж. Чихолм, 1983 |
| 3. Сульфосоединения полупроводникового типа | | | | | |
| Нагнагит $Pb_7Au(Te, Sb)_5S_6$ | Au 8; Pb 56; Sb 11; Te 8; S 16; (1) | Тетр.; $P\bar{4}$; 4,15; —30,21; <u>3,02</u> —2,82—2,44—2,07—1,51 | 45—41, 39—38, 37—37 | 90—124 | В. Хайдингер, 1845; Ф. В. Чухров, 1947 |
| Фишессерит Ag_3AuSe_2 | Ag 47,5—52,8; Au 24,5—28,4; Se 12,8—24,9; S до 7,9; Cu до 4; (9) | Куб. 14, 32; 9,97; 8 <u>2,66</u> —2,23—2,04—1,82—1,27 | 33, 32, 36 | 32 270 | З. Иохан, П. Пико, Р. Пверро, 1971; М. М. Ботова, Ю. С. Берман, А. А. Балясников, 1981 |

| Название, формула, пределы атомных содержаний, % | Химический состав (массовое содержание, %); (число анализов) | Кристаллографические данные: сингония; пространственная группа; параметры ячейки, число формульных единиц; основные линии дебаграммы | Физические свойства | | Исследователи, год |
|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | | оптические | твердость; T плавления, °C | |
| Пенжинит (Ag, Cu) ₄ Au (S, Se) ₄ | Ag 50,7—51,3; Au 24,5—25,4; Cu 3—4; Se 12,8—14,1; S 6,9—7,9; (4) | Гекс.; $P6_322$; 13,78; —16,98; 18 3,38— <u>2,59</u> —2,14—1,69—1,34 | 33—32, 34—31, 32—30 | 54,8 | Л. И. Бочек, С. М. Сандомирская, Н. Г. Чувикина и др., 1984 |
| Богдановичит AgBiSe ₂ | Ag 22—24,2; Bi 43—46; Se 27—34; S до 2,7; Cu до 1,4; Pb до 1,7; (5) | Гекс.; $P\bar{3}m1$; 4,18; —19,67; 3 6,54—3,40—3,26— <u>2,91</u> —2,03 | 46, 53, 52 | 75—114 | М. Банас, Дж. Оттеман, 1967, М. Банас, 1980 |
| Науманнит Ag ₂ Se | Ag 67,8—78,8; Se 17,1—26; Pb до 5; Cu до 1; S до 2,3; (15) | Ромб.; $P2_12_1$; 7,05; —7,87; —4,33; 4; Куб. > 133 °C; $Im\bar{3}m$; 4,93; 2 4,15— <u>2,67</u> —2,57—2,24—2,01 | 300—22—17; 40—30, 35—26, 33—23 | 37 | В. Хайдингер, 1895; М. Квачек, 1979; А. Н. Некрасова, Ю. С. Бородаев, 1972; М. С. Сахарова, И. А. Брызгалов, 1980; О. Е. Юшко-Захарова, Р. Д. Куличихина, В. В. Довгалецкий, 1984 |
| Эвкайрит AgCuSe | Ag 41,2—43,4; Cu 25,3—26,3; Se 28,5—32,3; (3) | Ромб.; 4,10; —20,4; —6,31 Тетр.; $P4/nmm$; 4,08; 6,30 | 42, 45, 42 | 28—35; 190 | Дж. Берцелиус, 1818; М. Квачек, 1979; З. Йохан, П. Пико, |

| | | | | | |
|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | 2,89—2,62—2,49— <u>2,13</u> —2,04 | | | Ф. Рульман, 1982 |
| Агвиларит Ag ₄ SeS | Ag 75,2—80,7; Se 12,9—19,6; S 1,4—7,1; Te до 5,7; Cu, Fe < 0,5; (22) | Ромб.; 4,23; 6,9; 7,87; Куб. при 130 °C; 2,82—2,44—2,22—2,09—1,99 | 36, 34, 32 | 30 | Ф. Гент, 1892; Ю. С. Берман Е. И. Казаринова, 1968; Л. Ф. Вассало-Моралес, Ю. С. Бородаев, 1982 |
| Палладсент Pd ₁₇ Se ₁₅ | Pd 55,8; Cu 4,0; Hg 1,7; Se 38, 6; (1) | Куб.; $Pm\bar{3}m$; 10,61; 2,83—2,57—2,43—1,89— <u>1,72</u> | 45 | 414 | Дж. Дэвис, А. Кларк, А. Кридл, 1977 |
| Остербошит Pd ₄ Cu ₃ Se ₅ | Cu 17,1—16,7; Pd 44,9—44,1; Se 38,8—39,2 (2) | Ромб.; 10,42—10,60—14,43; 2,74— <u>2,65</u> —2,60—2,24—1,94 | 44—41 50—46 48—43 | 340 | З. Йохан, П. Пико, Р. Пьерро, 1970 |
| Сперрилит PtAs ₂ | Pt 52—59; As 30,7—50,2 S до 10,8; Rh до 14; Ir до 17; Pd до 2,1; Au до 2,9; Ag, Te, Sb, Fe, Ni < 1; (44) | Куб.; $Pa\bar{3}$; 6,01; 4 1,79—1,14—0,83—0,80— <u>0,78</u> | 350—59; 54—56, 53—54, 53—50 | 635—1120 | Уэллс, 1889; Л. Кабри Т. Чен, Дж. Стюарт, 1976; А. Д. Генкин, 1968; Л. В. Разин, В. Д. Бегизов, В. И. Мещанкина, 1973; О. Е. Юшко-Захарова, 1975, 1972 |
| Иридарсенит IrAs ₂ | Ir 40,7—53,1; As 43,6—46,2; Ru 1,5—10,3; Pt 0,5—1,5; Rh, Pd, S < 1; (5) | Монокл.; 6,06—6,07—6,16; 4 3,90—2,84—2,61—2,07—1,91 | 47, 47—45, 44—41 | 448—606 | Д. Харрис, 1974 |

| Название, формула, пределы атомных содержаний, % | Химический состав (массовое содержание, %); (число анализов) | Кристаллографические данные: сингония; пространственная группа; параметры ячейки, число формульных единиц; основные линии дебаеграммы | Физические свойства | | Исследователи, год |
|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | | оптические | твердость; T плавления, °C | |
| Омейит OsAs ₂ | Os 46,5—51,2; Ru 3,1—4,6; Ir 0,4—1,1; As 42,3—45; Ni, Fe, Co < 0,5; (2) | Ромб.; <i>Pnnm</i> или <i>Pnn2</i> 5,41—6,17—3,02 4,06—2,67—2,63—2,04— 1,92 | 39—38; 42—42; 46—49 | — | Дж. Рен, 1978 |
| Палладоарсенид Pd ₂ As | Pd 67—74; As 24,4—26; Ag 3,4; Au 1,2; Cu, Sb, Fe < 1; (8) | Монокл.; <i>P2/m</i> 9,25; —8,47—10,44 2,60—2,35—2,21—2,14— 1,96 | 48, 53, 55 | 280—360 | В. Д. Бегизов, В. И. Мещанкина, Л. С. Дубакина 1974; А. Д. Генкин, В. В. Дистлер, Г. Д. Гладышев 1981 |
| Рутенарсенид RuAs | Ru 43,4—44,7; Rh 2,1—5,4; Ir 2,1—5,5; Pd 1,6—2; Ni 3,5—4,4; Os до 2,1; As 39,4—41,2; (3) | Ромб.; <i>Pm3n</i> ; 5,63; —3,24; —6,18; 2 2,07—2,02—2,06—1,78— 1,75 | 49—46, 51—49, 52—51 | 743—933 | Д. Харрис, 1974 |
| Андуит RuAs ₂ | Ru 31,4—35,5; Os 4,5—7,6; Ir 0,8—2,6; As 55,7—57; Cu, Sb, S < 1; (2) | Ромб.; <i>Pnnm</i> или <i>Pnn2</i> ; 2 5,41; —6,21; —3,01; 1,92—1,50—1,09—1,13— 1,21 | 55—49, 55—46, 62—47 | 1077 | Кексуе Тангбао, 1979 |
| Кутинаит AgCu ₂ As | Cu 44,6—45; Ag 31,5—31,6; As 25,6—25,7; (2) | Куб.; 11,76; 28; 2,70—2,40—2,26—2,08— 1,99 | 46, 41, 39 | 380—250 | У. Хак, З. Иохан, 1970 |
| Арсенопалладинит Pd ₅ (As, Sb) ₂ | Pd 66—79,8; As 16—18,6; Sb 3,8—5,6; Cu < 0,5; (5) | Гекс.; <i>P6/mmm</i> ; 6,80; —3,48; 2 Трикл.; <i>P1</i> 7,40; —14,06; —7,35; 6; 2,34—2,13—1,41—1,24— 1,21 | 44, 49, 53 | — | Г. Кларингбулл, М. Хей 1957; А. Д. Генкин, 1968; Л. Кабри, Дж. Лафлам, Дж. Стюарт, 1977 |
| * Атенеит (Pd, Hg) ₃ As | Pd 65,6—66; Hg 14,9—16,1; As 19—30; Cu, Sb < 0,5; (2) | Гекс.; <i>P6/mmm</i> ; 6,80—3,48; 2 2,42—2,25—1,37—1,30— 1,26 | 54—47, 61—53, 63—56 | 430 | А. Кларк, А. Кридл, 1974 |
| Стиллуотерит Pd ₈ As ₃ | Pd 76,2—79,2; As 17—21,2; Sb до 2,8; Sn до 3,8; Te до 1,1; Bi до 1,3; (15) | Гекс.; <i>P37,40</i> —10,31; 2,70—2,36—2,12—1,35— 0,89 | 63—52, 54—53, 55—54 | 380 | Л. Кабри, Дж. Лафлам, 1975 |
| Палладобисмутарсенид Pd ₂ As _{0,8} Bi _{0,2} | Pd 67,3; As 19,1; Bi 13,4; (1) | Ромб.; <i>Pm3m</i> ; 7,50—18,88—6,84; 20 2,51—2,22—2,09—1,88 | 53—52, 55—54, 56—56 | 370—480 | Л. Кабри, Т. Чен, Дж. Стюарт, 1976 |

| Название, формула, пределы атомных содержаний, % | Химический состав (массовое содержание, %); (число анализов) | Кристаллографические данные: сингония; пространственная группа; параметры ячейки, число формульных единиц; основные линии дебаграммы | Физические свойства | | Исследователи, год |
|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | | оптические | твердость; T плавления, °C | |
| Маякит (Pd, Ni) ₂ As | Pd 12—45,9; Ni 23—56; As 26—34; Ag до 1,7; Pt, Ni, Te < 1; (13) | Гекс.; $P6\bar{2}m$; 6,07—7,20; 6,265—2,30—2,19—1,99—1,80 | 51—41, 53—45, 55—47 | 240—420 | О. Е. Юшко-Захарова, В. В. Иванов, И. С. Разина и др., 1967; А. Д. Генкин, Т. Л. Евстигнеева, Н. В. Тронева, 1976; Л. В. Разин, В. Д. Бегизов, 1973; И. Вуорелайнен, Т. Хекли, Е. Хеннинен, 1982 |
| 4. Сульфантимониты и сульфоарсениды | | | | | |
| Толокит IrSbS | Ir 55,3; Sb 34,8; S 9,2; Pt 0,5; Os 0,3; Ni < 0,1; (1) | Куб.; $P2_3$; 6,03; 4,2,99—2,13—1,81—1,23—1,06 | 39, 42, 43 | 1431—1703 | Л. В. Разин, Н. С. Рудашевский, Г. А. Сидоренко, 1981 |
| Даоманит PtCuAsS ₂ | Pt 45,2; Cu 20,1; As 18,8; S 15,3; (1) | Ромб.; 8,08; —5,91; —7,31, 7,32—3,01—1,84—1,08—0,99 | 41—35, 44—39, 45—37 | 170 | Т. Ю, С. Лин, П. Чао, 1974 |
| Платарсит PtAsS | Pt 26,9—31,4; As 31—33,6; S 10—13; Ru 8,0—11,4; | Куб.; $Pa3$; 5,80; 4,3,34—2,90—2,05—1,75— | 49 | 1400 | Л. Кабри, Дж. Лафлам, Дж. Стюарт, 1977 |
| | Ir 0,5—6,1; Os 0,1—1,7; (5) | 1,11 | | | |
| Ирарсит (Ir, Ru, Rh, Pt) AsS | Ir 23—64; Rh 3,8—13,4; Ru 9—9,4; Pt до 17; Pd до 5,5; As 24—36,7; S 6,6—14,2; Fe до 1,4 Ni < 1; (10) | Куб.; $Pa3$; 5,76; 3,32—2,87—2,03—1,74—1,11 | 48, 47, 45 | 980 | А. Д. Генкин, И. В. Муравьева, Н. В. Тронева, 1966; Л. Кабри, Дж. Лафлам, 1975; А. Г. Мочалов, Н. С. Рудашевский, 1982 |
| Осарсит (Os, Ru) AsS | Os 35,6—60,3; Ir 0,7—20,1; Ru до 18; Pt до 3,6; As 16,3—30; S 2—15; Pd, Rh < 1; Ni до 1,8; Co до 2; Fe 2,5 (6) | Монокл.; 5,93; —5,92; —6,01; 4,3,79—2,78—2,74—2,01—1,89 | | | К. Снетзингер, 1972; Е. Штумпфль, М. Таркиан, 1976; К. Фетер, 1976 |
| Холлингвортит (Rh, Pt, Pd) AsS | Rh 11,6—44,8; Ru 0,5—27,4; As 28,6—38,1; Pd 6,4; Pt 0,6—23,9; S 7—17; Ir 0,4—7,5; Ni до 6,4; Fe до 8; Co до 4,9; (16) | Куб.; $Pa3$ 5,82 Ru — разность 5,77—5,80; 3,31—2,87—2,04—1,74—1,11 | 51, 52, 50 | 753 без Pd 657 | Е. Штумпфль, А. Кларк, 1964; А. Д. Генкин, И. В. Муравьева, Н. В. Тронева, 1966; Л. Кабри, А. Кридл, Дж. Лафлам, 1981; Т. Хекли, Е. Хеннинен, И. Вуорелайнен, 1976; Н. С. Рудашевский, А. Г. Мочалов, 1982; Д. Харрис, 1974 |
| Руарсит RuAsS | Ru 42,5; Os 5,9; Ir 1,7; Pt < 0,1 As 36,3; S 14,1; (1) | Монокл.; 5,93; 5,91; 6,0; 2,77—1,87—1,89—1,69—1,66 | 42, 43, 43 | | Т. Ю, Х. Чао, 1979 |

| Название, формула, пределы атомных содержаний, % | Химический состав (массовое содержание, %); (число анализов) | Кристаллографические данные: сингония; пространственная группа; параметры ячейки, число формульных единиц; основные линии дебаеграммы | Физические свойства | | Исследователи, год |
|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | | оптические | твердость; T плавления, °C | |
| Матильдит AgBiS_2 | Ag 14,0—27,3; Bi 30,1—60,7; S 15,1—17,9; Sb до 2,3; Se до 1,3; Cu, Fe, Te < 1; Pb до 7,1 (14) | Ромб.; <i>Immm</i> ; 3,93—4,05—5,67; 1 3,32—2,83—2,03—1,96—1,71 | 49—43, 47—41, 47—40 | 212—154 | К. Дачиарди, 1883; Ю. С. Бородаев, и др. В. Н. Гаврилец, 1983; М. М. Болдырева, 1981; В. К. Финашин, 1984 |
| Густавит-лиллианитовая гомологическая серия | | | | | |
| Густавит $\text{Ag}_3\text{Pb}_5\text{Bi}_{11}\text{S}_{24}$ | Ag 6,6—9,4; Pb 18,0—27,1; Bi 50,3—55,7; S 16,8—17,7; Sb до 3,6; Cu, Se, Te < 1; (13) | Ромб.; <i>Bbmm</i> ; 13,55—19,45—4,11; 1 3,64—3,40—3,36—3,00—2,90 | 49—40, 47—38, 46—37 | 229—167 | С. Каруп-Меллер, 1970; Е. Маковицки, В. Мамм, Дж. Уоттс, 1977; Р. Паттрик, 1984; В. К. Финашин, 1984 |
| Ширмерит $\text{AgPb}_2\text{Bi}_3\text{S}_7$ | Ag 8,9—10,7; Pb 18,6—33,9; Bi 38,4—54,4; S 14,9—16,9; Sb, Te, Se ≤ 1; (15) | Ромб.; <i>Bvmm</i> ; (?) ; 13,45—44,39—4,02; 8 3,21—2,92—2,79—2,58—2,04 | 47—40, 44—38, 44—38 | 98—90 | Дж. Ф. Гент, 1874; В. А. Коваленкер, В. С. Бортников, Н. В. Тронева, 1984; С. Каруп-Мюллер, 1973 |
| Урэйит $\text{Ag}_{12,5}\text{Pb}_{15}\text{Bi}_{20,5}\text{S}_{32}$ | Ag 4,9—14,0; Pb 27,6—48,2; Bi 31,0—42,7; | Ромб.; <i>Bbmm</i> ; 13,49; 44,17—4,05; 1 | 48—45, 43—41, | 174—154 | Е. Маковицки, В. Мамм, Дж. Уоттс, 1977; |
| | S 13,8—16,0; Cu < 1; Sb 0,6—2,3; (8) | 3,43—2,96—2,09—2,04—1,79 | 43—41 | | Р. Паттрик, 1984; В. К. Финашин, 1984 |
| Викингит $\text{Ag}_5\text{Pb}_8\text{Bi}_{13}\text{S}_{30}$ | Ag 4,7—10,6; Pb 20,3—41,7; Bi 35,8—47,6; S 13,3—17,1; Cu, Te < 1; Se до 4,3; Sb 0,4—2,7; (9) | Монокл.; <i>B2/m</i> (?); 13,60—25,25—4,11; 3, 62—3,40—2,91—2,06—1,75 | 46—44, 44—42, 43—41 | 174—160 | Е. Маковицки, В. Мамм, Дж. Уоттс, 1977; В. А. Коваленкер, Н. С. Бортников, Н. В. Тронева, 1984; В. К. Финашин, 1984 |
| Трежерит $\text{Ag}_7\text{Pb}_6\text{Bi}_{15}\text{S}_{32}$ | Ag 7,2—12,7; Pb 18,6—33,9; Bi 38,4—54,4; S 14,9—17,0; Cu, Te, Sb ~ 2; Se до 24; (23) | Монокл.; <i>B2/m</i> (?); 13,35—26,54—4,09 3,49—3,22—1,99—1,95 | | | Е. Маковицки, В. Мамм, Дж. Уоттс, 1977; В. А. Коваленкер, Н. С. Бортников, Н. В. Тронева, 1984 |
| Эскимонт $\text{Ag}_7\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{15}\text{S}_{36}$ | Ag 9,6—10,4; Pb 27,3—30,4; Bi 43,0—46,7; S 12,6—16,4; Cu, Te < 1; Se до 5,1; (5) | Монокл.; <i>B2/m</i> ; 13,46—30,19—4,10; 4 3,36—2,87—2,96—2,05—1,75 | | | Е. Маковицки, В. Мамм, Дж. Уоттс, 1977; В. А. Коваленкер, Н. С. Бортников, Н. В. Тронева, 1984 |
| Бенжаминит—павонитовая гомологическая серия | | | | | |
| Павонит AgBi_3S_5 | Ag 8,5—11,1; Bi 63,9—66,2; S 17,7—18,3; Sb < 1; Cu до 3; Pb до 7,5; (9) | Монокл.; <i>Cm</i> или <i>C2/m</i> 13,31—4,04—16,42; 4 3,58—3,44—3,33—2,84—2,01 | 48—41, 46—39, 44—38 | 197—172 | Е. Наффилд, 1954; Е. Маковицки, В. Мамм, Дж. Уоттс, 1977 |

| Название, формула, пределы атомных содержаний, % | Химический состав (массовое содержание, %); (число анализов) | Кристаллографические данные: сингония; пространственная группа; параметры ячейки, число формульных единиц; основные линии дебаеграммы | Физические свойства | | Исследователи, год |
|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | | оптические | твердость; T плавления, °C | |
| Купролавонит $Ag_{0,5}Cu_{0,9}Pb_{0,6}Bi_{2,5}S_5$ | Cu 6,1—7,5; Ag 5,7—7,0; Bi 56,4—59,3; Pb 7,7—13,5; S 17,6—18,1; Sb < 1; (3) | Монокл.; Cm или $C2/m$; 13,40; 4,00; 32,87; 16 2,89—2,26—2,19—2,02—2,01 | | | С. Каруп-Меллер, 1976; Е. Наффилд, 1980 |
| Бенжаминит $Ag_3Bi_7S_{12}$ | Ag 5,2—14,2; Bi 51,6—69,0; Pb 1,3—23,4; S 14,9—18,4; Cu до 3,8; Sb до 2; (19) | Монокл.; $C2/m$; 13,25; 4,04; 20,18 2,82—2,47—2,00—1,75—1,32 | 50—42, 48—41, 47—41 | 179—161 | Е. Шеннон, 1924; Э. Ф. Минцер, 1967; Е. Маковицки, В. Мамм, 1979; Х. Херберт, 1981 |
| Арамайонит $Ag_3BiSb_2S_6$ | Ag 34,8; Bi 14,0; Sb 30,6; S 20,7; (1) | Трикл.; $P1$; 7,76; 8,85; 8,23; 6 2,21—2,81—2,05—1,94—1,70 | 40—38, 37—35, 35—33 | | Л. Спенсер, 1926; А. Грэхэм, 1951; Д. Мулен, В. Новацки, 1974 |
| Ларозит $Ag_3Cu_{18}PbBiS_{13}$ | Cu 48,3—49,7; Pb 8,5—9,0; Bi 8,9—9,6; S 18,5—19,8; Ag 15,6; (2) | Ромб.; 22,15; 24,03; 11,67; 10 3,21—2,92—2,85—2,47—1,98 | 32—31, 31—30, 31—30 | | В. Петрук, 1972 |
| Беррит $Ag_{1,5}Cu_{3,5}Pb_3Bi_7S_{16}$ | Pb 18,4—22,1; Bi 42,3—51,5; Ag 6,5—8,8; Cu 4,5— | Монокл.; $P2_1/m$; 12,72; 4,02; 58,07; 6 | 50—46, 46—43, | 192—167 | Е. Наффилд, Д. Харрис, 1966; Ю. С. Боро- |
| | 7,0; S 14,4—20,0; Sb < 1; Te до 2; Se до 4; (16) | 3,47—2,89—2,80—2,18—2,00 | 46—43 | | даев, О. Л. Свешникова, Н. Н. Мозгова, 1971; В. А. Коваленкер, Н. С. Бортников, Н. В. Тронева, 1984 |
| Аркубит $AgCuBiS_4$ | Ag 59,1—64,7; Cu 4,3—6,8; Bi 15,7—17,9; S 11,5—13,7; Pb до 3,1; Fe < 1; Te до 2,3; (7) | | 34—34, 34—31, 33—31 | | С. Каруп-Меллер, 1976 |
| Самсонит $Ag_4MnSb_2S_6$ | Ag 46,8; Mn 6,0; Sb 26,4; S 20,9 (1) | Монокл.; $P2\ 2/n$ 10,36—8,10; 6,65; 2 3,18—3,01—2,84—2,59—2,43 | 32,24, 23 | | Б. Вернер, 1910; Г. В. Касавченко, 1978 |
| 5. Сложные сульфиды с сурьмой (мышьяком), Ag, (Cu), Pb | | | | | |
| Фрейбергит $(Ag, Cu)_{10}(Fe, Zn)_2Sb_4S_{13}$ | Ag 21,7—36,6; Cu 12,4—22,8; Zn 0,1—4,7; Fe 1,6—6,1; Sb 21,7—28,3; S 12,4—23,6; As, Cd, Bi, Pb < 1; (78) | Куб.; 10,50; 2 3,50—2,62—2,06—1,86—1,58 | 31, 31, 30 | 240 | С. Кенгготт, 1853; Н. Н. Мозгова, А. И. Цепин, 1983 |
| Маррит $AgPbAsS_3$ | Ag 22,0; Pb 45,0; As 15,0; S 20,0; (1) | Монокл.; $P2_1/a$; 7,29—12,68—6,00; 4 3,45—3,00—2,91—2,75—2,05 | | 166 | Р. Х. Солли, 1905; В. Новацки, 1967 |

| Название, формула, пределы атомных содержаний, % | Химический состав (массовое содержание, %); (число анализов) | Кристаллографические данные: сингония; пространственная группа; параметры ячейки, число формульных единиц; основные линии дебаеграммы | Физические свойства | | Исследователи, год |
|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| | | | оптические | твердость; T плавления, °C | |
| Фрейеслебенит $AgPbSbS_3$ | Ag 19,1—23,8; Pb 28,7—41,6; Sb 18,7—29,1; S 16,4—21,1; Sn до 3,0; As, Cu, Fe < 1; (19) | Монокл.; $P2_1/a$; 7,55—12,82—5,89; 4 3,46—2,95— <u>2,83</u> —2,07—1,78 | 40—37, 39—36, 38—34 | 167—135 | В. Хайдингер, 1845; О. Л. Свешникова, 1975; В. К. Финашин и др., 1984 |
| Дианфорит $Ag_3Pb_2Sb_3S_8$ | Ag 23,5—25,3; Pb 27,0—31,2; Sb 25,8—29,4; S 16,8—19,2; Cu, Bi, Cd, Fe, Te < 1; (15) | Монокл.; $P2_1/b$; 15,85—5,90 32,08; 8 3,29—2,95—2,81—2,04—1,7 | 54—38, 50—38, 47—36 | 217—170 | В. Цефарович, 1871; А. Д. Тимофеевский, 1979; В. К. Финашин и др., 1984 |

6. Сурьмяные сульфосоли серебра, свинца

| | | | | | |
|-------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------|----------------------------------------------------------------------------|
| Броньардит $Ag_2PbSb_2S_5$ | Ag 24,7—26,8; Pb 24,9—25,2; Sb 29,8—31,8; S 18,0—19,2; (4) | | | | М. Дамур, 1849; О. Л. Свешникова, 1975 |
| Андорит $AgPb_2Sb_3S$ | Ag 11,2—12,5; Pb 19,1—27,3; Sb 38,8—45,6; S 19,5—23,2; Cu, Cd, Fe < 1; (12) | Ромб.; $Pnma$; 12,98—19,15—4,26×12; 12 3,73— <u>3,31</u> —2,90—2,75—2,06 | 56—43, 52—41, 48—39 | 216—160 | Дж. Креннер, 1893; Н. Н. Мозгова и др., 1983; О. Л. Свешникова, 1975 |

| | | | | | |
|---------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Рамдорит $AgPb_2Sb_3S_7$ | Ag 9,6—11,3; Pb 32,0—35,7; Sb 35,5—36,1; S 19,4—21,2; Cu, Fe ≤ 1; (3) | Ромб.; $Pbmm$; 12,99; —19,21; 4,29×6; 6 3,48— <u>3,32</u> —2,94—2,78—2,21 | 45—35, 46—36, 42—33 | 195—126 | Ф. Альфельд, 1930; Н. Н. Мозгова и др., 1983; О. Л. Свешникова, 1975 |
| Овихинит $Ag_2Pb_5Sb_6S_{15}$ | Ag 5,7—8,8; Pb 40,8—46,4; Sb 28,2—31,3; S 17,5—20,8; As до 2,3; Cu ≤ 1; Bi, Cd, Zn, Fe, Sn, Te, Se > 1; (23) | Ромб.; $Pnam$; 22,8; 27,2; —8,2; 8 3,50—3,35— <u>3,24</u> —2,92—2,84 | 44—33, 44—33, 42—31 | 205—125 | Е. Шеннон, 1921; И. Моело, Н. Н. Мозгова, П. Пико и др., 1984 |
| Теремковит $Ag_2Pb_7Sb_8S_{20}$ | Ag 5,4—7,8; Pb 44,1—46,4; Sb 26,4—31,3; S 19,1—19,4; Cu, Fe, As, Bi < 1 (9) | Ромб.; 22,58; 26,68; 4,08 3,45— <u>3,23</u> —3,12—2,81—2,22 | | | А. Д. Тимофеевский, 1967, 1979, 1981; О. Л. Свешникова, Ю. С. Бордаев, 1972; О. Л. Свешникова, 1975 |
| Физелинит $Ag_2Pb_5Sb_8S_{18}$ | Ag 6,0—7,7; Pb 33,9—39,6; Sb 32,8—35,0; S 19,5—20,9; Fe, Cu < 1; (9) | Ромб.; $Pnmm$; 13,15—19,23—4,36×2; 2 3,79—3,47— <u>3,32</u> —2,94—2,29 | 40—33, 40—33, 38—32 | 156—113 | Дж. Креннер, И. Лочка, 1926; Н. И. Шумская, 1983; О. Л. Свешникова, 1975 |
| Наказеит $Ag_3CuPb_4Sb_{12}S_{24}$ | Ag 9,0; Cu 2,0; Pb 23,0; Sb 42,0; S 24,0; (1) | Монокл.; 13,02; 19,18; 4,26×24; 24 3,72—3,42— <u>3,30</u> —2,89—2,74 | | | Т. Ито, Х. Мураоко, 1960 |
| Сундит $AgFePbSb_3S_6$ | Ag 10,9; Pb 24,10; Fe 2,6; Sb 41,3; S 22,1; Cu < 1; (1) | Ромб., 13,03; 19,25; 4,29×6 | | | В. Брэггер, 1893; Н. Н. Мозгова и др., 1983 |

| Название, формула, пределы атомных содержаний, % | Химический состав (массовое содержание, %); (число анализов) | Кристаллографические данные: сингония; пространственная группа; параметры ячейки, число формульных единиц; основные линии дебаеграммы | Физические свойства | | Исследователи, год |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | | оптические | твердость: T плавления, °C | |
| Хатчит $AgPbTlAs_2S_5$ | Cu (Ag)—13; Pb 25; Tl 24,6 As 18,1; S—19,3; (1) | Трикл., $P1$; 9,22—7,84— 8,06; 2 3,58—3,31—3,2L— <u>2,87</u> — 2,71 | | | Р. Солли, 1912; В. Новацки, 1967 |
| Рэйит $Pb_8(Ag, Tl)_2Sb_8S_{21}$ | Ag 4,3—4,7; Pb 46,4— 47,8; Tl 2,0—2,4; Sb 27,0— 28,1; S 19,4—19,8; Cu < 1; (4) | Монокл., $C2/c$; 13,60— 11,96—24,49 3,90—3,74— 3,37—3,26—2,98 | 41—38, 39—37 37—36 | | К. Базу, Н. С. Бор- тников, А. Мукерье, Н. Н. Мозгова и др., 1983 |
| Ленгенбахит $Ag_2Pb_6As_4S_{13}$ | Cu 2,5—2,8; Ag 8,7—9,4; Pb 54,5; As 13,5—14,0; S 20,8; (2) | Монокл.; $P2_1/m$; 34,89— 11,51; 18,40.; 12 4,59— <u>3,06</u> —2,92—2,83— 2,04 | 37,35 | | Р. Солли, 1904, В. Новацки, 1968 |
| Простые сульфиды с As и Sb, Ag (Cu) Hg | | | | | |
| Пирсеит $Ag_{16}As_2S_{11}$ | Ag 56,6—74,2; Cu 1,4— 18,0; As 5,2—10,0; S 10,0— 18,0; Sb до 9,7; Se до 5,4; Fe, Zn < 1; (15) | Монокл.; $C2/m$; 12,86— 7,38—11,94 3,14— <u>2,99</u> —2,82—2,32— 1,85 | 37—30, 34—28, 38—27 | 160 | С. Пенфилд, 1896; Л. И. Бочек, 1978; А. Н. Некрасова, Ю. С. Берман, В. В. Крылова, 1979 |

| | | | | | |
|----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Полибазит $Ag_{16}Sb_2S_{11}$ | Ag 61,6—72,2; Cu до 11,4; Sb 2,7—10,7; S 11,0—18,5; Te, Fe, Zn ≤ 1; As до 6,5; Se до 8,2; Cu до 3,6; (31) | Монокл., $C2/m$; 26,17; 15,11; 23,89; 16 3,19— <u>3,00</u> —2,89—2,53— 1,89 | 32—31, 39—28, 29—28 | 134—113 | Г. Роуз, 1829; Н. П. Еремин, 1973; В. Ю. Орешин, С. С. Вартамян, 1981, 1979 |
| Биллингслеит Ag_7AsS_6 | Ag 76,2; As 5,8; Sb 1,5; S 16,4; Fe, Cu < 1 (1) | Псевдотетраг.; Ромб.; $C222$; 14,8; 10,5; 3,50— <u>3,04</u> —2,82—2,48— 1,86 | 30 | | К. Фрондел, Р. Хорни, 1968; С. Н. Ненашева, 1975 |
| Стефанит Ag_5SbS_4 | Ag 55,8—71,5; Sb 11,8— 16,6; S 1,0—18,6; Se до 30; Cu, Fe < 1 (19) | Ромб. $Cmc2_1$; 7,84; 12,47; 8,54; 2 3,08—2,88—2,59—2,18— 2,14 | 34—31, 30—27, 29—27 | 120 | В. Хайдингер, 1845; М. С. Сахарова, И. А. Брызгалов, 1981; С. М. Сандомирская, С. В. Яблокова, В. К. Прейс, 1983 |
| Пиротильпнит Ag_8SbS_8 | Ag 58,4—59,8; Sb 23,2— 23,5; S 17,2—18,1; As < < 1; (2) | Монокл.; $P2_1/c$; 12,18; 15,84; 6,24; 4 3,22— <u>2,86</u> —2,64—2,42— 1,89 | 34—33, 27—25, 25—23 | 120 | Е. Дэна, 1868; М. Г. Доб- ровольская и др., 1973 |
| Ксантоконит Ag_3AsS_3 | Ag 62,6—62,7; As 14,5— 14,7; S 18,7—18,8; (2) | Монокл.; $C2/c$; 11,99; 6,21; 16,98; 85,60—3,11— <u>2,98</u> — 2,81—2,14 | 27—25 | | А. Брейтгаупт, 1840; М. Г. Добровольская и др., 1973 |

| Название, формула, пределы атомных содержаний, % | Химический состав (массовое содержание, %); (число анализов) | Кристаллографические данные: сингония; пространственная группа; параметры ячейки, число формульных единиц; основные линии дебаеграммы | Физические свойства | | Исследователи, год |
|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | | оптические | твердость; T плавления, °C | |
| Лаффитит $AgHgAsS_8$ | Ag 21,5—22,5; Hg 41,0—43,7; As 14,8—16,0; S 20,3—20,4; Sb до 0,8 (4) | Монокл.; Aa ; 7,73; 11,28; 6,64; 3,50—3,20—3,00—2,68—2,13 | 35—34, 32—29, 28—26 | 115 | З. Иохан, 1974; Дж. Накаи, Д. Апплеман, 1983 |
| Прустит Ag_3AsS_8 | Ag 64,5—64,7; As 10,5—15,1; S 7,9—19,3; Sb до 5,6; Cu < 1; Se до 2,4; (3) | Триг.; $R\bar{3}c$; 10,79; 8,69; 6; 3,27—3,18—2,74—2,55—2,48 | 33—39, 27—23, 25—22 | 130 | В. Бедант, 1832; В. Петрук, 1971 |
| Пираргирит Ag_3SbS_8 | Ag 49,5—62,9; Sb 16,3—24,8; S 14,4—20,0; Se до 3,9; As, Cu, Pb, Te, Fe < 1; (51) | Триг.; $R\bar{3}c$; 11,06; 8,74; 6; 3,34—3,19—2,79—2,58—2,54 | 36—34, 29—26, 26—25 | 130 | Глокер, 1831; С. М. Сандомирская, С. В. Яблокова, В. К. Прейс, 1983; С. С. Двуреченская, 1983; В. Ю. Орешин, С. С. Вартамян, 1981 |
| Миаргирит $AgSbS_2$ | Ag 28,9—37,6; Sb 32,2—41,5; S 2,5—27,5; Se до 35,4; As, Cu ≤ 1; (39) | Монокл.; $C2/c$; 13,2; 4,4; 12,86; 8; 3,43—2,89—2,74—2,01—1,97 | 39—31; 35—28, 32—26 | 110 | Г. Роуз, 1829; А. Сугаки, К. Исобе, А. Китакаэ, 1982; С. М. Сандомирская, 1983 |
| Смитит | Ag 44,0; As 30,0; S 26,0; | Монокл.; $A2/a$; 17,23; 7,78; | | | Р. Солли, 1905; С. Грэ- |

| | | | | | |
|--------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------------------|--|--|--------------------------------------|
| $AgAsS_2$ | (1) | 15,19; 8; 3,20—2,82—2,72—1,96—1,70 | | | зер, 1965; Н. Имаи, 1976 |
| Трехманнит $AgAsS_2$ | Ag 44,0; As 30,0; S 26,0; (1) | Триг.; $R\bar{3}$; 14,02; 9,15; 6; 7,00—3,15—2,70—1,94—1,89 | | | Р. Солли, 1904; В. Новацки, 1975 |
| Дервиллит Ag_2AsS_2 | Ag 61,4; As 19,4; S 18,1; (1) | Монокл.; 6,83; 12,93; 9,64; 2; 3,25—3,08—3,02—2,84—2,66 | | | Х. Бэри, Ф. Чесброн, Дж. Моело, 1983 |

Простые сульфиды

| | | | | | |
|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Петровскит $AuAg(S, Se)$ | Au 55,9—60,5; Ag 29,8—33,3; S 9,1—9,7; Se 1,0—1,8; (7) | Монокл.; $P2_1/m$; 4,94; 6,67; 7,22; 4; 2,77—2,63—2,39—2,25—1,47 | 28, 28, 26 | 46 | Г. В. Нестеренко, А. И. Кузнецова, Н. А. Пальчик и др., 1984 |
| Итенбогартит Ag_3AuS_2 | Ag 53,2—57,1; Au 27,3—35,3; S 10,3—12,4; Cu до 3,6; (9) | Тетр.; $P4_1$; 9,76; 9,78; 4,33—2,81—2,71—2,60—2,12 | 35—33, 35—31, 33—30 | 20 | М. Бартон, К. Кифт, Е. Бурке и др. 1978 |
| Куперит PtS | Pt 71—86,4; Pd до 7,9; Ir до 2,5; S 12,7—17,3; Ni до 7,3; Fe до 2,3; Rh до 0,5; (23) | Тетр.; $P4_2/mmc$; 3,48; 6,11; 2; 3,05—1,92—1,76—1,51—1,23 | 40, 37, 36 | 680—750 | Вартенвейлер, 1928; О. Е. Юшко-Захарова, 1975; А. Д. Генкин, 1981; Л. Кабри, Дж. Лафлам, Дж. Стюарт, 1978 |

| Название, формула, пределы атомных содержаний, % | Химический состав (массовое содержание, %; (число анализов)) | Кристаллографические данные: сингония; пространственная группа; параметры ячейки, число формульных единиц; основные линии дебаеграммы | Физические свойства | | Исследователи, год |
|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | | оптические | твердость; T плавления, °C | |
| Брэггит (Pt Pd) S | Pt 26,1—68,8; Pd 8,5—43,3; S 16,5—21,8; Ni до 7,9; Rh, Ir, As, Ag < 1; (22) | Тетр.; $P4_2/m$ или $P4_2$; 6,38—6,59; 8 2,93— <u>2,87</u> —2,62—1,86—1,43 | 45—44, 45—44, 45—44 | 920—1129 | А. Баннистер, 1932; Л. Кабри, Дж. Лафлам, Дж. Стюарт, 1978; А. Д. Генкин, 1981; С. Тодд, Д. Кейт, Л. Рой, 1982 |
| * Йеншанит (Pd, Pt) S | Pd 55,6—57,7; Pt 17,4—19,4; S 21,8—23,9; (2) | Тетр.; 6,41—6,60 2,93— <u>2,87</u> —2,67—2,62—1,72 | 36, 43, 38 | 520—770 | Х. Йен, К. Ван, 1973 |
| Высоцкит (Pd, Ni) S | Pd 57,1—70,8; Pt 0,3—8,8; Ni 0,2—14,2; S 21,4—25,2; Fe, Te, Bi < 1; (13) | Тетр.; $P4_2/m$; 6,38—6,54; 8 <u>2,91</u> — <u>2,86</u> —2,61—1,72—1,18 | 45—44 | 407—535 | А. Д. Генкин, О. Е. Звягинцев, 1962; Л. Кабри, Дж. Лафлам, Дж. Стюарт, 1978; К. МакЛарен, 1982; Н. С. Рудашевский, В. В. Жданов, 1983; О. Е. Юшко-Захарова, 1975 |
| Маланит (P, Ir) S ₂ | Pt 31,2—36,7; Ir 17,6—28,2; Rh 5,2—11,0; | Куб. $Fd\bar{3}m$; 9,94 5,78— <u>3,01</u> —2,49—1,91— | 35, 37, 37 | 350—404 | Т. Ю. С. Лин, П. Чао, 1974; Н. С. Рудашевский, |
| | Cu 10,6—14,8; S 23,1—32,7; Fe < 0,5; (11) | 1,76 | | | А. Г. Мочалов, В. В. Шкурский, 1984 |
| Кондерит $Cu_3Pb(Rh, Pt, Ir)_8S_{16}$ | Rh 13,6—14,8; Pt 23,9—26,6; Ir 18,2—20,0; Pb 8,78—9,94; Cu 7,33—8,93; Fe 0,24—0,35; Ni 0,26—0,44; S 23,5—23,9; (10) | Гекс.; $P6/m$; 7,02—16,48 <u>2,98</u> — <u>2,85</u> —2,46—1,76—1,71 | 44—42, 45—43, 46—44 | 324—592 | Н. С. Рудашевский, А. Г. Мочалов, В. Д. Бегизов и др., 1984 |
| Инаглиит $Cu_3Pb(Ir, Pt)_8S_{16}$ | Ir 38,7—50,5; Pt 11,5—22,6; Rh 1,70—2,54; Pb 8,39—9,15; Cu 6,69—7,36; Fe 0,26—1,2; S 19,7—21,4; (8) | Гекс.; $P6/m$; 7,03—16,44 2,84— <u>2,98</u> —5,7—2,44—1,75 | 42—40, 42—40 42—40 | 347—726 | Н. С. Рудашевский, А. Г. Мочалов, В. Д. Бегизов и др., 1984 |
| * Дайингит Cu (Co, Pt) ₂ S ₄ | Pt 38,2; Cu 17,3; Co 14,7; S 29,2; (1) | Куб.; $Fm\bar{3}m$; 9,70 5,71—3,06— <u>2,44</u> —1,87—1,79 | 41, 43, 45 | 810 | Т. Ю. С. Лин, П. Чао, 1974 |
| Ксингцхонгит (Ir, Cu, Rh) S | Ir 47; Os 3; Pt 4; Rh 7,6; Cu 10; Fe 2,5; Pb 8; S 17,1; (1) | Куб.; 8,72 3,02—1,77— <u>1,21</u> —1,03—1,02 | 40, 41, 41 | 750 | Т. Ю. С. Лин, П. Чао, 1974 |
| Эрлихманит OsS ₂ | Os 47,2—72,4; S 25; Ru до 13,7 Ir до 6,8; Rh до 3,8; Pt до 1,5; Fe, Pd < 0,5; (5) | Куб.; $Pa\bar{3}$; 5,62; 4 3,22—2,80—1,98—1,70—0,78 | 43, 42, 40 | 1358—1786, 1854 (Борнео) | К. Снетзингер, 1971; В. Д. Бегизов, С. Ф. Служенкин, 1976; Л. Кабри, А. Кридл, Дж. Лафлам, 1981; В. А. Басина, А. А. Кашаев, Т. Б. Тарасова, 1981 |

| Название, формула, пределы атомных содержаний, % | Химический состав (массовое содержание, %); (число анализов) | Кристаллографические данные: сингония; пространственная группа; параметры ячейки, число формульных единиц; основные линии дебаеграммы | Физические свойства | | Исследователи, год |
|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | | оптические | твердость; T плавления, °C | |
| Лаурит RuS_2 | Ru 27,6—59,2; Os 1,2—25,6; Ir до 11; Rh до 6; S 32,8—42,1; Pt до 2,3; Fe, Cu < 0,5; (31) | Куб.; $Pa\bar{3}$; 5,60; 4 3,24—2,78—1,96—1,68— 1,24 | 47, 42, 39 | 1610— —2167 | Ф. Вёлер, 1866; А. Г. Бетехтин, 1935; Н. С. Рудашевский, В. В. Жданов, 1983; В. Д. Бегизов, А. Ф. Служенкин, 1976; О. Е. Юшко-Захарова, Д. К. Щербачев Л. С. Дубакина, 1984; Л. Кабри, Дж. Кридл, Дж. Лафлам, 1981 |
| Родплюмсит $Rh_3Pb_2S_2$ | Rh 39,1—40,2; Pb 51,5—53,5; S 7,7—8,3; Ir 0,1—0,5; Pt 0,2—0,5; (4) | Гекс.; $P\bar{3}m$; 5,73—1, 4,00; 3; 2,86—2,44—2,33—2,01—1,81 | 45—39, 51—37, 55—37 | | А. Д. Генкин, Л. Н. Вяльсов, Т. Л. Евстигнеева, 1983 |
| Акантит Ag_2S | Ag 77,6—89,4; S 12,6—15,4; Cu, Sn, Sb, As, Zn, Au, Mn, Fe ≤ 1; Se до 15,0; (15) | Монокл.; $P2_1/c$; 4,23; 6,91; 7,87; 4 2,83—2,61—2,46—2,38— 2,08 | 36, 34, 32 | 22—25 179 | А. Кенготт, 1855; В. Петрук, Д. Оуэнс, Дж. Стюарт 1974; Л. И. Бочек, 1979; В. В. Грищик, Ю. А. Юверик, Л. Н. Вяльсов, 1985 |
| Аргентопентландит $AgFe_5Ni_3S_8$ | Ag 10,2—20,1; Fe 31,9—38,2; Ni 12,6—23,8; | Куб.; $Fm\bar{3}m$; 10,52; 4 3,17—3,04—2,02—1,86— | 26, 37; 40 | 154— 132; | Н. Н. Шишкин, Г. А. Митенков, В. А. Ми- |

| | | | | | |
|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | S 29,6—32,1; Cu, Co < 0,5; (48) | 15,19; 8 3,21—2,82—2,72—1,95—1,70 | | 455 | хайлова, 1971; Н. С. Рудашевский, Г. А. Митенков, А. М. Карпенков, 1977; Ю. Н. Яковлев, Я. А. Пахомовский, 1982 |
| Ялпаит Ag_3CuS_2 | Ag 69,6—73,8; Cu 13,1—17,0; S 12,8—16,3; Sb до 2,3; (5) | Тетр.; $14_1/am\bar{d}$; 8,63; 11,74; 8 2,80—2,75—2,48—2,43— 2,55 | 30 | 25— 30; (высок) <112 | А. Брейтгаупт, 1858; М. С. Сахарова, И. А. Брызгалов, 1981; Д. Воган, Дж. Крейг, 1981 |
| Маккинстриит $Ag_{1.2}Cu_{0.8}S$ | Ag 60,0—70,5; Cu 16,3—24,9; S 13,2—15,4; (8) | Ромб.; $Pnam$; 13,96—15,67— 7,75; 32 3,09—2,86—2,59—2,40— 2,06 | 37—31, 31—24, 30—29 | 70—56 <97 | Б. Скиннер, Дж. Джамбор, М. Росс, 1966; Б. Робинсон, Р. Мортон, 1971 |
| Штромейерит $AgCuS$ | Ag 39,8—55,0; Cu 26,8—33,7; S 15,4—22,0; Ni, Fe, Zn, Mn, Pb < 1; (10) | Ромб.; $Стст$ 4,06; 6,66; 7,99; 2 3,46—3,33—2,61—2,02— 1,99 | 36—28, 28—25, 28—25 | 50 <90 | Бедант, 1832; В. А. Коваленкер, 1977; Н. Имай, Т. Марико, 1975, С. С. Двуреченская, 1983 |
| Балканит $Ag_5Cu_9HgS_8$ | Cu 37,1—37,4; Ag 33,1—33,3; Hg 13,8—14,0; S 16,9—17,2; (2) | Ромб.; $Pm\bar{3}m$ 10,62—9,42— 3,92; 1 2,98—2,81—2,69—2,55— 2,45 | 36—31, 33—26, 32—25 | 93—82 | С. Стойнов, В. Атанасов Т. Лилов, 1964; В. Атанасов, 1973 |

| Название, формула, пределы атомных содержаний, % | Химический состав (массовое содержание, %): (число анализов) | Кристаллографические данные: сингония; пространственная группа; параметры ячейки, число формульных единиц; основные линии дебаеграммы | Физические свойства | | Исследователи, год |
|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | | оптические | твердость; T плавления, °C | |
| Аргиродит Ag_8GeS_8 | Ag 63,6—75,3; Ge 5,7—6,9; S 6,8—21,9; Sb, Hg, Zn, Fe < 1; Cu до 10,4; Sn до 2,9; Se до 19,5; (10) | Ромб. при < 600 °C 14,96—12,24—6,82; куб. при $t > 600$ °C $Im\bar{3}m$; 3,18— <u>3,11</u> —2,64—2,56—1,87 | 25, 24, 25 | 170 455 | А. Вейсбах, 1886; М. М. Ботова, С. М. Сандомирская, Н. Г. Чувикина, 1981 |
| Канфилдит Ag_8SnS_8 | Ag 60,0—77,2; Sn 7,7—14,3; S 8,9—20,5; Bi, Ge ~ 2; Bi, Ge Pb, Fe, Cu ≤ 1; Se до 13,2; Te до 18,6; Te до 8,7; (60) | Ромб.—низкотемп.; куб.—высокотемп.; $Im\bar{3}m$; 21,11; 32 3,18— <u>3,11</u> —2,64—2,56—1,87 | 27, 24, 24 | 165—127 | С. Пенфилд, 1891; Д. О. Онтоев, Н. В. Тронева, А. И. Цепин, 1971; А. М. Подольский, Е. Г. Рябева, И. В. Юркина, 1977; А. Н. Некрасова, С. М. Сандомирская, Н. Г. Чувикина, 1981 |
| Аргентопирит $AgFe_2S_3$ | Ag 33,0—35,3; Fe 35,7—38,3; S 28,3—28,6; Cu, As < 1; (2) | Ромб.; $Pm\bar{3}m$ 6,64; 11,47; 6,45; 4 3,59— <u>3,31</u> —3,09—2,89—1,91 | 31—21, 37—27, 38—29 | 258— 247; <150 | С. Вальтерхаузен, 1866 О. Л. Свешникова, Л. И. Бочек, 1982 |
| Штернбергит $AgFe_2S_3$ | Ag 33,4—36,8; Fe 34,0—39,9; S 26,9—31,3; Cu, As, | Ромб.; $Cmma$ 6,63; 11,60; 12,70; 8 | 32—21, 36—24, | 268—184 100—145 | В. Хайдингер, 1827; П. Л. Балабонин, |
| | Zn < 1; (10) | 4,28—3,23—2,78—2,64— 1,79 | 37—26 | | С. А. Реженова, С. П. Атаманова, 1982; О. Л. Свешникова, Л. И. Бочек, 1982 |
| Окартит Ag_3FeSnS_4 | Ag 36,0—43,0; Sn 23,1—28,0; Fe 7,5—8,3; S 22,5—27,0; Sb, As < 1; Zn, Cu до 2—4; (10) | Тетр.; $I\bar{4}2m$; 5,74; 10,96; 2 3,26—2,87—2,03—1,98—1,72 | 24—24, 24—23, 24—23 | 256—220 | Р. Кае, И. Лоран, П. Пико, Р. Пьерро, 1968; И. Я. Некрасов, Н. В. Тронева, Г. Н. Гамянин, 1978; Н. И. Чистякова, А. С. Авдонин, Т. Л. Евстигнеева, 1979 |
| Пиркитасит Ag_2ZnSnS_4 | Ag 39,7; Zn 11,4; Sn 23,1; S 24,4; Cu 0,06; Fe 1,3; (1) | Тетр.; $I\bar{4}2$ или $I\bar{4}$; 5,78; 10,83; 2 3,26—2,90—2,05—1,97—1,73 | 24—23, 24—23, 23—22 | 218 | З. Иохан, П. Пико., 1982 |
| Фурутобейт (Cu, Ag) ₈ PbS ₄ | Ag 15,5—15,8; Cu 40,4—40,6; Pb 26,5—26,8; S 16,6—16,9; (7) | Монокл.; Cm , $C2$ или $C2/m$; 20,06; 3,96; 9,70; 4 2,95—2,61—2,55— <u>2,50</u> —21,4 | 35—32, 33—33, 35—34 | 108—100 | А. Сугаки, А. Китакапе, Ю. Одашима, 1981 |

Окисные и галогидные соединения

| | | | | | |
|-----------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-----------|------------|-------------------------------------------------------|
| Хлораргирит $AgCl$ | Ag 75,2; Cl 21,9—24,7; примесь Вг до 4,9 Hg < 1 (2) | Куб.; $Fm\bar{3}m$ 5,5; 4 <u>2,81</u> — <u>1,96</u> —1,24—1,13—0,8 | Nm 2,07 | 2,5 455 | Г. Смит, 1926; Г. Вейсбах, 1875; Ф. Хильдебрант, 1974 |
|-----------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-----------|------------|-------------------------------------------------------|

| Название, формула, пределы атомных содержаний, % | Химический состав (массовое содержание, %); (число анализов) | Кристаллографические данные: сингония: пространственная группа, параметры ячейки, число формульных единиц; основные линии, дебаеграммы | Физические свойства | | Исследователи, год |
|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------|
| | | | оптические | твердость; T плавления, °C | |
| Бромаргирит AgBr | Ag 56,7; Br 38,9; примесь I, 2,6; Cl < 1 | Куб.; $Fm\bar{3}m$ 5,75; 4 $\frac{2,83}{1,18}$ — $\frac{2,03}{1,18}$ — $\frac{1,66}{1,18}$ — $\frac{1,29}{1,18}$ — | Nm 2,25 | 422 | К. Раммельсберг, 1860; С. Пэлач, 1941 |
| Йодаргирит AgI | Ag 45—47; I 54—52; (4) | Гекс.; $P6_32$; 4,59—7,50; 2 $\frac{3,75}{0,87}$ — $\frac{2,30}{0,87}$ — $\frac{1,97}{0,87}$ — $\frac{1,10}{0,87}$ — | Ng 2,26; Np 2,18 | 552 при 146 | К. Раммельсберг, 1860; Р. П. Бадалова, 1970 |
| Майерсит (Ag, Cu) I ₄ | Ag 38; Cu 5,6; I 56; примесь Cl, (1) | Куб.; $F\bar{4}3m$ 6,39; 1 $\frac{3,72}{1,29}$ — $\frac{3,23}{1,29}$ — $\frac{2,28}{1,29}$ — $\frac{1,92}{1,29}$ — | Nm 2,2 | 2,5 | Л. Спенсер, 1901; Н. А. Читаева, 1971 |
| Аргентоярозит AgFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ | Ag 0—20; Fe ₂ O ₃ —42; SO ₃ —28; H ₂ O—9; теор. сост. | Триг.; $R\bar{3}m$; 7,23—16,43; 3 $\frac{3,13}{1,96}$ — $\frac{3,01}{1,96}$ — $\frac{2,49}{1,96}$ — $\frac{2,19}{1,96}$ — | Ng 1,905; Np 1,785 | 3,5 | В. Шаллер, 1923 |
| Эмболит Ag (Cl, Br) | Ag 63—67; Cl 8—13; Br 19—28; примесь Hg, I < (5) | Куб. $Fm\bar{3}m$; 5,55; 4 $\frac{2,81}{1,15}$ — $\frac{1,99}{1,15}$ — $\frac{1,62}{1,15}$ — $\frac{1,23}{1,15}$ — | Nm 2,07 | 412 | В. Бек, 1876; Я. В. Самойлов, 1906; Ф. В. Чухров, 1940 |
| * Иодобромит Ag (Cl, Br, I) | Ag 60—67; Cl 7—14; Br 15—22; I 2—10 (6) | Куб. | 2,2 | | А. Лазо, 1878 |

в зависимости от положения главного минералообразующего компонента в длинном варианте периодической системы справа налево, вначале от самого тяжелого благородного металла (А) Au (№ 79) и его гомолога по группе Ag (№ 47), а затем в порядке снижения атомных номеров: Pt (№ 78) и его гомолог Pd (№ 46), Ir (№ 77), Os (№ 76), Rh (№ 45), Ru (№ 44). То же самое относится и к остальным металлам (В) Cu, Ni, Co, Fe и их сочетаниям с благородными металлами. Для полуметаллов (Х) вначале идут наиболее металлические элементы в порядке снижения атомного номера — от самого тяжелого Bi (№ 83) V группы, затем Te (№ 52) — VI, Sb (№ 51) — V, Se (№ 34) — VI, As (№ 33) — V и S (№ 16) — VI. В пределах изоморфных групп и гомологических рядов на первом месте стоит преобладающий элемент, а среди полиморфных модификаций — наиболее высокотемпературные. Обычно первыми помещены простые бинарные фазы, затем — сложные многокомпонентные. В пределах однотипных изоэлементных минералов первыми помещены самые богатые благородным металлом: A , A_3B , A_2B и т. д. и A_3X , A_2X и т. д. Минералы, являющиеся аналогами ранее открытых минеральных видов, помещены звездочкой. Минералы, слабо изученные, не имеющие характеристического состава и свойств, а из старых (50—100-летней давности) — не подтвержденные более поздними исследованиями, в табл. 2 не включены. Общее число учтенных минералов достигает 280 и, хотя является относительно большим, безусловно не исчерпано. Об этом свидетельствуют данные по искусственным фазам. Например, число искусственных высокотемпературных сплавов благородных металлов только типа A_3B достигает 180. Прогноз возможных соединений этого типа, выполненный Е. М. Савицким и др. в 1977 г., показал, что можно ожидать получения около 600 подобных соединений.

В табл. 2 приведены сведения о химическом составе, кристаллографических и физических свойствах, даны сведения о первооткрывателях и авторах, внесших наибольший вклад в изучение минерала. Химический состав охарактеризован пределами массовых содержаний компонентов в процентах по данным микронзондовых исследований. Оптические свойства характеризуются значениями отражения R при трех длинах волн: 460, 580 и 660 нм. Для анизотропных минералов приведены R_1 — R_2 . Кроме того, для некоторых минералов даны значения R и длина волны, соответствующие минимальному отражению в ультрафиолетовой области спектра. Если приведена только одна цифра (или две), то она соответствует длине волны 580 нм. Твердость охарактеризована крайними пределами значений. В случае, если у различных исследователей даются разные оценки констант, это отмечается соответствующей ссылкой.

ГЛАВА IV.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

Благородные металлы, в отличие от всех других, характеризуются наибольшей долей собственно минеральной формы нахождения в природе (особенно в рудах) и одновременно недостаточной кристаллохимической изученностью. Общее число их минералов в настоящее время

превысило 280, что связано со стремлением атомов благородных металлов к минеральному электронейтральному — самородному состоянию, а также к комплексообразованию и миграции в связи с различными природными процессами. Две последние тенденции часто при преобладании первой приводят к преимущественному обособлению атомов большинства благородных металлов в виде минеральных фаз практически на любых стадиях формирования и преобразования геологических объектов.

Несмотря на чрезвычайно низкое содержание рассматриваемых элементов в земной коре, число их минералов относительно велико, и, по-видимому, должно удовлетворять известной общей зависимости от величины кларка. Наибольшим числом минералов характеризуется Ag, кларк которого выше, чем у других элементов, наименьшим — Ir, кларк которого, по-видимому, является самым низким. Вместе с тем, если сопоставлять с величиной кларка не общее число минеральных видов, а частоту встречаемости элементов в минеральной форме, то такие благородные металлы, как Ag, Au, Pd, Pt, в какой-то мере Ir, Os, Ru должны быть отнесены к минералогенным элементам, и лишь Rh — к рассеянным, примесным. При этом Au, а также Pd являются одними из наиболее минералогенных элементов, собственные минералы которых устанавливаются в рудах при концентрации первые единицы граммов на тонну ($n \cdot 10^{-4} \%$). Это значит, в 1 см^3 вещества, что примерно соответствует размеру стандартного аншлифа, при равномерном распределении может присутствовать всего одно условно сферическое включение размером 0,3 мм, 10 включений размером 37 мкм и т. д. Присутствие минеральных включений чрезвычайно мелких размеров является характернейшей особенностью всех рассматриваемых элементов. Наиболее обычный размер их выделений в эндогенных рудах составляет 0, n —10 мкм и менее, и лишь единичные зерна достигают более крупных размеров.

Ультрамикроскопический характер благороднометалльных минеральных объектов, по-видимому, определяет некоторые важные особенности минералогии этой группы минералов. Как показали В. Л. Таусон и М. Г. Абрамович в 1984 г., при переходе от макро- к микрофазовым объектам изменяются закономерности температурного полиморфного равновесия и изохимического смещения изотерм межфазового распределения компонентов. Установлено, что ультрамелкозернистые агрегаты, состоящие из двух полиморфных модификаций вещества, на некотором этапе могли образовываться в условиях равновесия этих модификаций, причем теоретически допустима эволюция системы с сохранением метастабильной фазы при увеличении размера кристаллических частей.

Все благородные металлы, наряду с наиболее характерным самородным минеральным состоянием, образуют минералы других классов, что в значительной мере связано с неравновесным состоянием самородных минералов, которое, как показано в [19] характерно для этого минерального класса [19]. Наибольшее число связей с другими элементами в минералах образуют Ag и Pd, наименьшее — Ru и Rh (см. рис. 1). Самым большим числом не только минеральных видов, но и минеральных классов, групп и рядов характеризуется Ag, для которого типичны самородное состояние, интерметаллиды, теллуриды, селениды, сульфиды, оксиды, галоиды, но особенно — различные сульфосоли. По числу минеральных

видов к Ag приближается Pd и в какой-то мере Pt, для которых известны самородная форма, различные интерметаллиды, сульфиды, теллуриды, висмутиды, арсениды, антимониды. Гораздо меньше минералов у остальных благородных металлов (см. рис. 1, табл. 2).

Большое значение для минералогии благородных металлов, как уже отмечалось, имеет сходство и различие их физических параметров (табл. 3). При оценке близости рассматриваемых элементов необходимо учитывать, что все они, за исключением Ag, поливалентны, и определение валентного состояния благородных металлов представляет большие трудности [13]. В этом отношении наиболее близки между собой Au—Ag, Pt—Pd, Rh—Ir и в какой-то мере Ru—Os.

В табл. 3 приведены атомные объемы, объемы элементарных ячеек, значения электроотрицательности (по данным разных авторов), а также степень электронной концентрации на единицу объема элементарной ячейки, рассчитанная как с учетом всех электронов по формуле

$$n_1 = Z \cdot N/V,$$

где Z — число формульных единиц на элементарную ячейку; N — атомный номер; V — объем элементарной ячейки, нм, так и с учетом только валентных электронов.

Первостепенное значение для минералого-кристаллохимической систематики минералов имеет их главнейшее физико-химическое свойство — электронное строение взаимодействующих атомов, одним из видимых выражений которого является электрическая проводимость минерала. С ним связаны такие фундаментальные физико-кристаллохимические понятия, как характер и тип связи, а также особенности размещения атомов в структурах соединений, которые определяют физические свойства (отражение, твердость, электропроводность, температуру образования минералов и т. д.). Так, для минералов платиновых металлов была показана [36] зависимость значений отражения и твердости от преобладающего типа связи атомов в минералах. Эта зависимость имеет статистический характер и более четко проявлена для отражения при сравнении групп минералов в целом. Самым высоким отражением характеризуются самородные минералы с металлическим характером связи, за ними идут интерметаллические соединения типа A_3B , затем A_2B и AB . Минеральные фазы состава AX и AX_2 , имеющие ионно-ковалентные связи, за некоторыми исключениями, отличаются низким отражением. При этом отмечается определенная тенденция: для соединений типа AX и AX_2 более высокие значения отражения характерны для минералов с менее электроотрицательным элементом X . В целом отражение снижается в ряду минералов по мере увеличения электроотрицательности компонента X : $Bi \approx Bi + Te \rightarrow Sb \approx Te \rightarrow Se \approx As \rightarrow S \rightarrow 0$. Значения твердости минералов находятся в обратной зависимости от степени металличности — ковалентности, а температуры образования (плавления) минералов — в прямой.

Использование этого принципа в качестве ведущего позволило выделить четыре типа минералов: металлы; узкозонные полупроводники с преобладанием ковалентной составляющей связи; широкозонные полупроводники с ионно-ковалентным типом связи и преимущественно ионные диэлектрики (табл. 4). Каждому из них отвечает одно или два круп-

Физические константы благородных металлов

| Элемент и его атомный номер | Атомный объем, нм | | Структурный тип | Параметры элементарной ячейки, нм | | Z | V, нм | Электроотрицательность, эВ | | Электронные концентрации на 1 ячейку | Электронные концентрации валентных электронов | | | | | | |
|-----------------------------|--------------------|-----------------------|-----------------|-----------------------------------|---------|---|-------|----------------------------|--------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|-------|
| | изолированный атом | в элементарной ячейке | | a | c | | | В. К. Григорович, 1966 г. | У. Пирсон, 1977 г. | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ⁴⁴ Ru | 0,813 | 1,357 | A (3) | 0,27053 | 0,4282 | 2 | 2,714 | 1,76 | 2,05 | 3,24 | — | — | 0,221 | <u>0,295</u> | <u>0,368</u> | 0,442 | 0,590 |
| ⁴⁵ Rh | 0,828 | 1,375 | A (1) | 0,3803 | — | 4 | 5,500 | 1,82 | 2,10 | 3,27 | — | — | 0,218 | — | — | 0,436 | — |
| ⁴⁶ Pd | 0,884 | 1,472 | A (1) | 0,38902 | — | 4 | 5,887 | 1,85 | 2,00 | 3,12 | — | <u>0,136</u> | 0,204 | 0,272 | — | — | — |
| ⁴⁷ Ag | 1,027 | 1,706 | A (1) | 0,4086 | — | 4 | 6,822 | 1,66 | 1,80 | 2,76 | <u>0,059</u> | — | — | — | — | — | — |
| ⁷⁶ Os | 0,842 | 1,398 | A (3) | 0,27338 | 0,43195 | 2 | 2,796 | 1,98 | 2,10 | 5,44 | — | 0,143 | 0,215 | <u>0,286</u> | — | 0,429 | 0,572 |
| ⁷⁷ Ir | 0,848 | 1,414 | A (1) | 0,38389 | — | 4 | 5,657 | 2,05 | 2,10 | 5,44 | 0,071 | 0,141 | <u>0,212</u> | 0,283 | — | 0,424 | — |
| ⁷⁸ Pt | 0,908 | 1,510 | A (1) | 0,39233 | — | 4 | 6,039 | 1,98 | 2,10 | 5,17 | — | <u>0,132</u> | 0,199 | 0,265 | — | 0,397 | — |
| ⁷⁹ Au | 1,020 | 1,696 | A (1) | 0,40782 | — | 4 | 6,783 | 1,97 | 2,3 | 4,66 | <u>0,059</u> | — | 0,177 | — | — | — | — |

Примечание. Подчеркнуты электронные концентрации наиболее часто встречаемых валентностей.

ных минералогических подразделения (класс, подкласс) минералов (металлы, интерметаллы, сульфосоли, сульфиды и т. д.) — (см. табл. 2). Внутри каждого минерального типа при выборе последовательности расположения минеральных групп, рядов и систем также учитывались их общие атомно-электронные характеристики, в том числе характер проводимости, зависящий от положения элемента в Периодической системе Д. И. Менделеева, по которой часто и определялось их взаиморасположение. Следует учитывать, что электрические свойства многих минералов экспериментально не изучены, поэтому положение некоторых из них в пределах подтипов и типов не всегда надежно обосновано, к тому же проводимость минералов не остается постоянной и зависит от температуры и давления их образования, количества примесей, стехиометрии, степени упорядочения и т. д. Теоретически можно провести границу между интерметаллами и полупроводниками, как показано в табл. 4 (подчеркнуто). Однако в этом случае привычные химико-минералогические группировки еще более нарушаются.

Различные минеральные классы и группы минералов благородных металлов, составленные разными металлами (см. рис. 1), отличаются по типу связей атомов, кристаллохимическими и другими особенностями.

В данной главе и в табл. 4 при рассмотрении физико-кристаллохимических особенностей минералов за ведущий принцип взята степень металличности соединений: металл \rightarrow узкозонный полупроводник ($E_g \leq 0,1$ эВ) \rightarrow широкозонный полупроводник ($E_g > 0,1$ эВ) \rightarrow диэлектрик. Сделано это потому, что проводимость наилучшим образом связана с остальными физическими свойствами минералов. В металлических соединениях связи между атомами ненаправленные, а наполовину заполненная валентная зона обеспечивает электронную проводимость во всем объеме кристалла. Это характерно для минеральных твердых растворов и минералов — интерметаллических соединений благородных металлов. Полупроводниковые связи характерны для халькогенных минералов благородных металлов и возникают тогда, когда атомы одного или нескольких металлов вступают с атомами полуметалла или неметалла в ковалентные взаимодействия, так что валентная зона оказывается полностью заполнена электронами, а ближайшая зона проводимости отделена от валентной зоной запрещенных состояний, для перехода в которую требуется дополнительная энергия.

Основные структуры минералов благородных металлов с металлическими или полупроводниковыми свойствами выводятся из кубической и гексагональной плотнейших упаковок. В случае плотнейшей кубической упаковки анионов при заполнении катионами всех октаэдрических пустот, половины или всех тетраэдрических пустот, половины тетраэдрических и всех октаэдрических пустот и, наконец, всех тетраэдрических и октаэдрических пустот можно получить 5 основных структурных типов: NaCl , ZnS , CaF_2 , CuMgSb и Li_3Bi , на основе которых образуются дополнительные производные структуры. При заполнении пустот гексагональной плотнейшей упаковки металлическими атомами получаем два основных типа структур: NiAs , в котором заняты все октаэдрические пустоты, и вюрцита ZnS , в котором занята половина тетраэдрических пустот. В структуре NiAs вдоль оси упаковки Ni -октаэдры сочленяются с аналогичными

Систематика благороднометалльных минералов по физико-химическим особенностям

| Подтип, группа | Кубический | Гексагональный (псевдогексагональный) |
|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>Тип I. Минералы с металлическими свойствами</i> | | |
| 1. Самородные металлы — минералы | Au, Ag, Pt, Pd, Ir | Os, Ru, Ag |
| 2. Сплавы — минералы благородных металлов (А): | | |
| а) бинарные | Au-Ag; Au ₃ Ag; Ag-Au; Au-Ir; Au-Rh; Pt-Pd; Pt-Ir; Pt-Rh; Ir-Os; | Ir ₂ Os; Os ₂ Ir |
| б) сложные | Rh ₆ Pt ₄ ; Pt-Os-Ir-Ru | Pt-Os-Ir-Ru-Ni; Os-Ru-Ir |
| 3. Сплавы благородных (А) и переходных (В) металлов | | |
| а) бинарные | Au-Cu; Au ₄ Cu; Cu ₃ Au; Au-Hg; Ag-Hg; Ag ₂ -Hg ₃ ; Pt-Cu; Pt ₃ -Fe; Rh-Fe; | Ag-Hg; Au ₃ Hg |
| б) сложные | Pt-Fe-Ni; Au-Ag-Cu-Pd | |
| 4. Интерметаллические соединения — минералы: | | |
| а) металл (А) — металл (В) IV, V и VI групп | (Pt, Pd) ₃ Sn; Pd ₃ Pb | Pd ₃ Sn ₂ ; Pd ₃ Pb ₂ ; PtSn; (Pd, Pt) _{7,6} (Sn, As) ₃ |
| б) металл (А) — полуметалл (Х), неметалл (У) | Au ₂ Bi; (Au, Ag) ₂ Te; AuSb ₂ ; Au ₃ Cu(Pb, Te, O); Au ₄ Cu ₂ (Te, Pb, O); Pt(Bi, Te) ₂ ; PtSb ₂ ; Pd(Te, Bi) ₂ ; (Pt, Pd) × ×(Bi, Te) ₂ ; Pd(Te, Bi, Sb) ₂ ; (Pd, Ag) ₄ Te; (Pd, Pt) ₃ (Sb, Bi)Te ₄ ; Pd ₃ HgTe ₃ ; Pd ₅ (As, Sb) ₂ ; Rh(Te, Bi) ₂ ? | Ag ₅ Te ₃ ; Ag ₆ Sb; Pt(Sb, Bi); PdBi; Pd(Bi, Te); Pd(Bi, Sb); Pd(Sb, Bi); PdTe; Pd(Te, Bi); (Ni, Pd)(Te, Sb); Pd(Bi, Pb) ₂ ; Pd ₃ Sb ₃ ; (Pd, Cu) ₈ (Sb, As) ₃ |

Тип II. Минералы — узкозонные полупроводники

1. Селениды и селеносульфиды, теллуриды и теллурувисмутиды

Ag₃AuSe₂; Ag₂SeAgBiSe₂; (Pt, Pd)Te₂

НОСТЯМ

| Тетрагональный | Тригональный | Ромбический | Моноклинный | Триклинный |
|---------------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| <i>лическими свойствами</i> | | | | |
| — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — |
| Pt(Fe, Ni); Pt(Cu, Fe); PdHg | — | (Cu, Pd) ₃ Au ₂ | — | — |
| (Pd, Cu) ₃ Sn | — Pd ₃ Te; Pd ₃ (As, Te) | Pd ₂ Sn; Pd(Pb, Bi) AuTe; (Au, Ag)Te ₂ ; Au ₄ Cu(Te, Pb, O); Ag ₄ Pd ₃ Te ₄ | — Au ₂ Te; Ag ₂ Te; (Pd, Ag) ₄ Te; PdBi ₂ ; Pd ₉ Te ₄ | — (Pd, Cu) ₅ × ×(As, Sb) ₂ |
| (Pt, Pd) ₄ Sb ₃ | | | | |

*ные полупроводники*Pt(Te,
Bi)₂;
Pd(Te,
Bi)₂(Au, Cu)Te₂;
(Ag, Bi)Te₂;
AgCuSeAuTe₂; (Au,
Ag)Te₄; Ag₄Se₈Au₂Te₃

| Подтип, группа | Кубический | Гексагональный (псевдогексагональный) |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 2. Сложные сульфиды Ag и Au | Ag_2FeSnS_4 ; $Ag_8(Sn, Ge)S_6$; $Ag_5Cu_3SnS_6$; $AgFe_5Ni_3S_8$ | Ag_3CuS_2 |
| 3. Висмутовые сульфосоли Ag, Cu и Pb: а) простые б) сложные | $AgBiS_2$ (псевдокуб.) | — |
| 4. Сурьмяные сульфосоли Ag, Cu и Pb | — | — |
| 5. Арсениды: а) диарсениды Os, Ru, Ir, Pt б) арсениды Pd, Ru и других металлов в) арсениды Ag с Cu г) стибносульфиды д) арсеносульфиды платиновых металлов | $PtAs_2$ — $AgCuAs_2$ $RhSbS$; $(Rh, Ir)SbS$ $(Ir, Ru, Rh, Pt)AsS$; $(Rh, Pt, Ir, Ru)AsS$; $PtAsS$ | — $PdNiAs$; $RuAs$; Pd_3As ; $(PdHg)_3As$ — — |

Тип III. Минералы — широко

| | | |
|--------------------------------------------------------------------------|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Сурьмяные сульфосоли серебра монометалльные и с примесью Cu и Mn | — | $Ag_{15.4}Cu_{0.6}Sb_2S_{11}$; $Ag_{14.7}Cu_{1.7}Sb_2S_{11}$; $Ag_4MnSb_2S_8$ |
| 2. Мышьяковые сульфосоли Ag, Cu и Pb: а) монометалльные б) сложные | — — | Ag_3AsS_3 ; Ag_2AsS_2 ; $Ag_{16}As_2S_{11}$ $(Ag, Cu)_2Pb_6As_4S_{13}$; $AgPbAsS_3$ |

| Тетрагональный | Тригональный | Ромбический | Моноклинный | Триклинный |
|----------------------------|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Ag_3AuS_2 ; Ag_3AuS | — | $AgCuS$; $AgFe_2S_3$; $Pd_4Cu_3Se_5$ | $AuAg(S, Se)$ | — |
| — | — | $AgBiS_2$; $Ag_4PbBi_4S_9$; $AgPbBi_3S_7$; $AgPb_{10}Bi_5S_{18}$; $Ag_{12}Pb_{15}Bi_{20}S_{32}$; $Ag_xPb_{6-2x}Bi_{18+x} \times$ $\times (S, Se)_{18}$ | $Ag_2Bi_6S_{10}$; $Ag_5PbBi_{13}S_{30}$; $Ag_7Pb_6Bi_{15}S_{32}$; $Ag_7Pb_{10}Bi_{15}S_{36}$ $AgCu_3PbBiS$; $Ag_{0.6}CuPb_{0.3}Bi_{2.5}S_5$; $(Cu, Ag)_2PbBi_7S_{12}$; $(Cu, Ag)_2Pb_7Bi_6S_{17}$; $Ag_3Cu_{18}PbBiS_{13}$ | — |
| — | — | $AgPbSb_3$; $AgPb_2Sb_3S_7$; $Ag_2Pb_5Sb_6S_{15}$; $Ag_2Pb_5Sb_8S_{18}$; $Ag_2Pb_7Sb_8S_{20}$ | $Ag_3Pb_2Sb_2S_8$; $AgPbSbS_3$; $Ag_3CuPb_4Sb_{12}S_{24}$ | — |
| — | — | $RuAs_2$; $OsAs_2$ | $IrAs_2$ | — |
| — | Pd_8As_3 | $Pd(As, Bi)$ | Pd_3As | — |
| $(Cu, Ag)_4As$ | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — |
| — | $Pd_9As_4S_{15}$ | — | $RuAsS$ | — |

зонные полупроводники

| | | | | |
|---|-------------|----------------------------|-------------|---|
| — | Ag_3SbS_3 | Ag_5SbS_4 ; $AgSbS_2$ | Ag_3SbS_3 | — |
| — | Ag_3AsS_3 | Ag_5SbS_4 ; $AgSbS_2$ | — | — |
| — | Ag_2AsS_2 | — | — | — |

| Подтип, группа | Кубический | Гексагональный (псевдогексагональный) |
|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------|
| 3. Сульфиды платиновых металлов и Ag | PtS_2 ; IrS; $CuCoPtS_4$; Ag_2S | — |

Тун IV. Минералы —

| | | |
|------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 1. Галогениды и гидрогалогениды Ag | $AgBr$; $AgCl$; $Pb_2AgCl_3 \times (F, OH)_2$; $(Pb_{26}(Ag_9Cu_{24}Cl_{62}(OH)_{48})$ | $AgIAgCuI$ |
|------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------|

через общие грани, что приводит к укороченным расстояниям Me-Me и возникновению металлической связи. В структурах вюртцитового типа возникновение металлической связи возможно в производных модификациях, когда рядом с занятым тетраэдром ZnS заполняется пустой. Как отметили Д. Воган и Дж. Крейг в 1981 г., структура типа NiAs наиболее важна для переходных металлов в сочетании с полуметаллами и атомами В-группы и характерна только для соединений, устойчивых при высоких температурах. В низкотемпературных минералах вместо исходной структуры NiAs часто образуются искаженные сверхструктуры с псевдогексагональной симметрией.

При взаимодействии с неметаллами по мере усложнения электронных оболочек атомов переходных металлов групп VIII—А подгруппы происходит гибридизация s-, p- и d-орбиталей с образованием прочных комплексов (связи ковалентные).

Дадим краткую характеристику некоторым кристаллохимическим особенностям соединений благородных металлов в порядке снижения степени их металличности с учетом их химико-минералогического сходства (см. табл. 2, 4).

Минералы с металлическими свойствами

1. Самородные металлы. Структуры рассматриваемых самородных благородных металлов относятся к плотнейшим кубической (Au, Ag, Pt, Ir, Rh, Pd) и гексагональной (Ru, Os, политипы Ag) упаковкам. Характерно отсутствие полиморфных модификаций. Металлы с плотнейшей кубической упаковкой (ПКУ) имеют гранецентрированную кубическую ячейку типа Cu, с гексагональной (ГПУ) — базоцентрированную гексагональную ячейку типа Mg. На рис. 3 эти группы металлов обозначены соответственно А1/ГЦК и А3/ГПУ. Для большей части металлов точные данные пределов растворимости в системах А1 и особенно А3, а также между ними отсутствуют. Такие пределы растворимости на рис. 3 показаны условно.

Возникновение той или иной структуры определяется механизмом образования связи, типом коллективизации орбиталей и их направлением.

| Тетрагональ- ный | Тригональ- ный | Ромбический | Моноклинный | Трик- линный |
|---------------------------------|-------------------|-------------|-------------------|-----------------|
| PtS; (Pt, Pd)S; (Pd, Ni)S | — | — | Ag ₂ S | — |
| | — | — | | — |

диэлектрики

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| — | — | — | — | — |
|---|---|---|---|---|

ностью. У гексагональных металлов М. И. Новгородова, А. Н. Горшков и А. В. Мохов в 1979 г. наблюдали отклонение от идеального отношения $c/a=1,633$ в 3,07 % (1,5828) у Ru, 3,31 % (1,579) — у Os, у поли типов Ag: Ag (4H) — 5,33 % (1,72), Ag (2H) — 0,18 % (1,63).

Золото и серебро имеют полностью достроенные d -оболочки. Относительная устойчивость конфигурации d^{10} приводит к тому, что в металлическом состоянии у этих атомов валентным является лишь s -электрон. Устойчивая валентность Ag и Au в металлических решетках 1+. Экспериментальными исследованиями эффекта Холла доказано, что эти металлы имеют лишь по одному электрону проводимости на атом [24]. Завершенность оболочек препятствует дополнительному отделению электронов в металлическом состоянии, несмотря на сравнительно невысокие 2-ые, 3-и и 4-ые потенциалы ионизации. Заполненные d^{10} -оболочки имеют малый радиус и не перекрываются вследствие низкой концентрации электронного газа (~ 1 эл/атом), т. е. ионы ведут себя как псевдосферические. Взаимодействуя с электронным газом, однозарядные псевдосферические ионы упаковываются в плотнейшую кубическую решетку. Это ненаправленное взаимодействие образовавшихся ионов с коллективизированными электронами и обуславливает главную, «металлическую» компоненту межатоминой связи в металлах. Чем выше концентрация электронного газа и меньше размеры ионов, тем выше энергия металлической связи.

Платина и палладий в свободном состоянии обладают конфигурацией d^9s^1 и d^{10} . Их ионы поливалентны (Me^{2+} и Me^{4+}) и, как правило, отвечают наиболее стабильным соединениям. Предполагается, что в металлическом состоянии от их

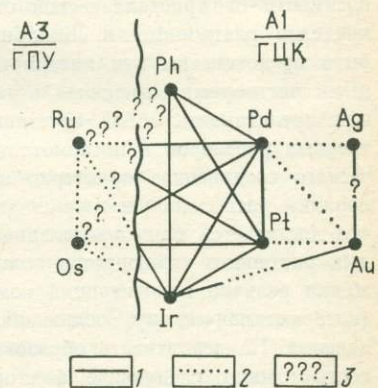


Рис. 3. Схема кристаллохимических связей металлов и сплавов.

1 — связи установленные; 2 — предполагаемые; 3 — невыясненные

атомов отщепляется по 4 электрона и образуются ионы Pt^{4+} и Pd^{4+} с конфигурациями $5d^6$ и $4d^6$. Для создания оболочки ближайшего инертного газа (Rn или Xe соответственно) ионам Pt и Pd необходимо принять еще 12 электронов, т. е. 6 пар, что соответствует симметричному октаэдрическому окружению. Структура металлических Pt и Pd кубическая гранцентрированная.

Родий и иридий имеют внешние электронные конфигурации d^8s^1 и d^7s^2 соответственно. Трехвалентное состояние наиболее устойчивое, хотя известны соединения со степенью окисления от 1+ до 6+. Ионы Rh^{3+} и Ir^{3+} с шестью электронами, также как Pt^{4+} и Pd^{4+} , стремятся к предельным электронным конфигурациям, создавая вокруг себя октаэдрическую координацию и образуя аналогичную кубическую гранцентрированную структуру.

Базоцентрированная гексагональная ячейка Ru и Os объясняется несферичностью атомов этих элементов, что связано с влиянием d -оболочки, состоящей из числа электронов, не приближающихся к 0, 5 и 10, и оказывающей влияние на расположение связывающих электронных пар. Подобные несферические атомы, представляющие в простейшем случае эллипсоиды вращения, могут укладываться лишь в гексагональную плотнейшую упаковку, с координационным числом Me-атома 6.

2. Сплавы и интерметаллические соединения благородных металлов подразделены на бинарные (а) и сложные (б) (см. табл. 2, 4).

а) *Бинарные фазы.* Фазовые диаграммы бинарных систем, содержащие только благородные металлы, простые [24, 33, 35]. Элементы с гранцентрированной кубической упаковкой (A1) атомов составляют серии твердых растворов как при низких, так и при высоких температурах. Осмий и рутений полностью смешиваются в твердом состоянии. Системы между элементами с АЗ-структурой (гексагональной плотнейшей упаковкой) и элементами с А1-структурой эвтектического или перитектического типа обычно с широкими областями твердых растворов.

На рис. 2 показаны природные сочетания благородных металлов в зависимости от кристаллической структуры, а также степень изученности пределов растворимости. Бинарные фазы благородных металлов могут быть представлены как интерметаллическими соединениями, так и твердыми растворами замещения с различной шириной области гомогенности, или представлять собой сочетания дискретных областей гомогенности твердых растворов и интерметаллических соединений. Для интерметаллического соединения характерно наличие структуры ближнего и дальнего порядка расположения атомов (при заданных температуре и давлении), что достигается при определенном (стехиометрическом) составе. В твердых растворах наблюдается только ближний порядок. По мере приближения величин концентраций компонентов к стехиометрическому составу (интерметаллическому соединению) соответственно растет степень упорядочения. На вероятность образования твердых растворов, на их устойчивость влияют следующие факторы: 1) химическая близость — близость электронных конфигураций, степень электронной концентрации, электроотрицательность; 2) близость размеров атомов — величина отклонения не должна превышать 15%; 3) принадлежность к одному или двум очень близким структурным типам.

Как видно из табл. 3, электроотрицательности благородных металлов, за исключением Ag и Au, близки. Что же касается степени концентрации электронов (в нм^{-13}) на элементарную ячейку, то здесь наблюдается четкое разделение легких и тяжелых платиноидов, и опять же особняком стоят Au и Ag. Можно ожидать, что значительная разница в степени концентрации электронов (в нм^{-13}) на элементарную ячейку будет ограничивать вероятность образования устойчивых твердых растворов не только между легкими и тяжелыми платиноидами, но также между платиноидами и Au и Ag.

Помимо фактора химической близости, влияющего на предельную растворимость, необходимо учитывать и размерный фактор. Т. Л. Евстигнеева в 1984 г. в основу систематики интерметаллических минералов благородных металлов кладет размер атомов. Так как рассматриваемые бинарные сплавы представляют собой металлы, а электроны в металле образуют «газ» квазисвободных электронов, а не направленные связи, то скорее более чувствительным параметром, характеризующим размер атомов, является атомный объем, поскольку это усредненный параметр в отличие от кратчайших межатомных расстояний, которые зависят от числа валентных электронов и координации. На рис. 4 представлены величины относительной разницы атомного объемного фактора при образовании бинарных сплавов благородных металлов. Согласно исследованиям У. Юм-Розери и др. (1959 г.), вероятность образования областей твердых растворов будет убывать с возрастанием величины относительной разницы атомного объемного фактора и при достижении различия в 15 % возможность образования твердых растворов мало вероятна. Из рис. 4 видно, что по величине относительной разницы атомного объемного фактора рассматриваемые бинарные сплавы благородных металлов довольно четко разделяются на две группы (в пределах 15 %): 1) с наименьшей разницей от 0,56 до 5 % — сплавы платиновых металлов, не содержащие Pt (за исключением пары Pt—Pd—2,52 %), включая сюда же пару Au—Ag; 2) сплавы с разницей от 6,30 (Ir—Pt) до 15 %, в большинстве содержащие платину; исключения составляют пары Rh—Pd 6,51 %, Ru—Pd 7,81 %, а также пары Pd—Au 13,19 % и Pd—Ag 13,68 %. Для сплавов платиновых металлов с Au и Ag величина относительной разницы атомного объемного фактора более 15 %, так что существование областей твердых растворов для этих сплавов мало вероятно (например, платинистое золото [15]). Вместе с тем структурный фактор не является единственно определяющим при рассмотрении вероятности возникновения твердых растворов в бинарных сплавах благородных металлов, поскольку все рассматриваемые элементы образуют плотноупакованные структуры (кубические гранецентрированные или гексагональные плотноупакованные).

Структуры благородных металлов и их сплавов могут быть интерпретированы на основе теории Энгела — Бревера. Правила, установленные П. Энгелом и Л. Бревером, легко обобщить, если за исходный параметр взять среднее число электронов на атом. Такие правила содержат четыре положения: 1) устойчивость или энергия связи зависит от среднего числа неспаренных электронов на атом, принимающих участие в образовании связи; 2) вклад d -электронов с ростом атомного номера увеличивается, а p -электронов — убывает; 3) кристаллическая структура зависит от числа

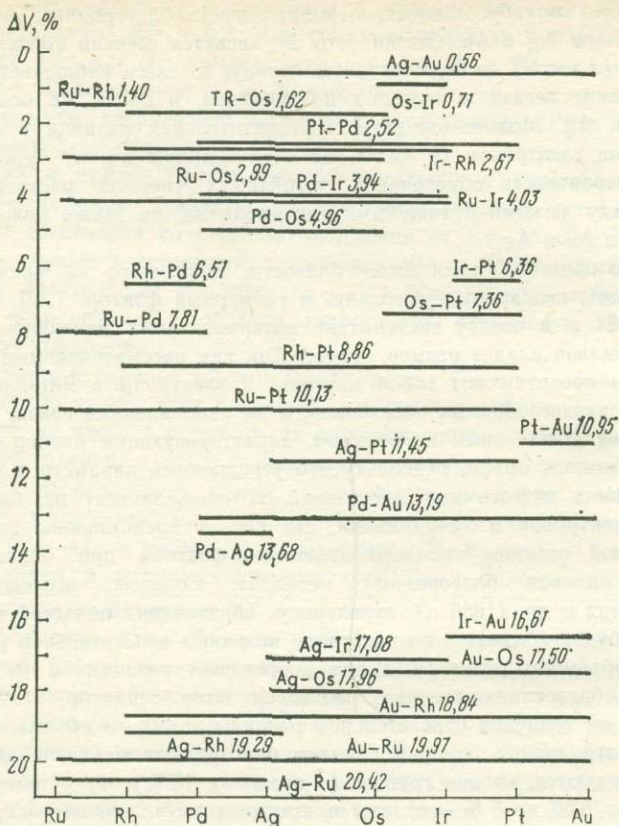


Рис. 4. Относительная разница атомного объемного фактора ΔV при образовании бинарных сплавов благородных металлов

s- и *p*-электронов. Объемноцентрированная кубическая решетка образуется, когда число *sp*-электронов на атом не превышает 1,5. Гексагональная плотнейшая упаковка возникает, когда число *sp*-электронов на атом составляет приблизительно $1\frac{3}{4}$ — $2\frac{1}{4}$. Для кубической гранецентрированной структуры число *sp*-электронов на атом ≈ 3 . Алмазная структура (или структуры типа ZnS и ZnO) наблюдались в тех случаях, когда число *sp*-электронов на атом равно 4; 4) распределение электронов (*sp*—*d*) в металлических фазах близко воспроизводит их распределение в атомах газа, но число неспаренных *d*-электронов бывает больше, если у соседних атомов существуют неспаренные *d*-электроны, участвующие в образовании связи.

П. Энгел и Л. Бревнер объясняют переход от объемноцентрированной кубической структуры к гексагональной плотноупакованной и далее к кубической гранецентрированной необходимостью сохранения большого числа неспаренных *d*-электронов и, следовательно, переводом возможно большего числа электронов в *s*- и *p*-состояния. По их данным структурные типы благородных металлов АЗ (Mg) и А1 (Cu) могут рассматриваться

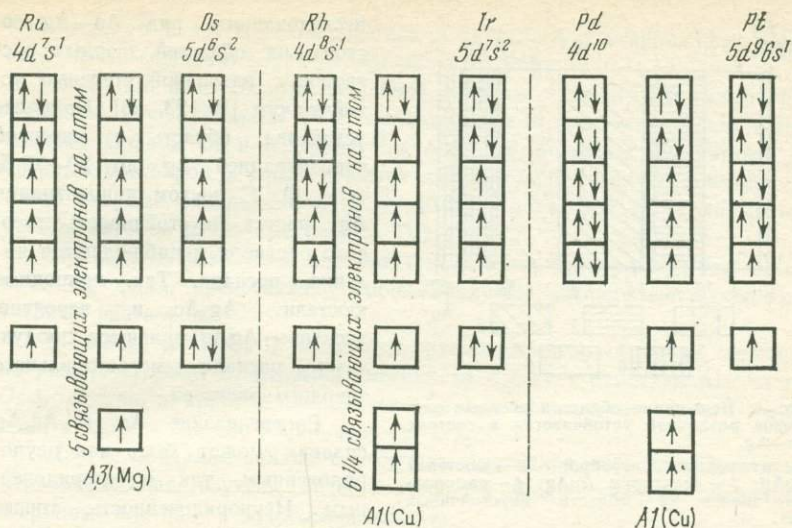


Рис. 5. Электронные конфигурации атомов платиноидов в состоянии изолированном и связанном в плотноупакованные структуры. По Энгелу — Бревверу, 1949 г.

как результирующие электронных конфигураций $d^{n-2}sp$ и $d^{n-3}sp^2$ соответственно (рис. 5).

Можно предположить, что большинство сплавов благородных металлов представляют собой ряды (при благоприятных факторах, рассмотренных выше), состоящие из областей твердых растворов и граничащих с ними фаз интерметаллических соединений. Следует отметить, что факторами, определяющими структуру интерметаллических соединений, являются соотношения размеров атомов, электронные концентрации, «примесь» к металлической связи ионной или ковалентной составляющей. Многие из интерметаллических соединений основаны на структурах образующих их чистых металлов. При этом Б. К. Вайнштейн в 1979 г. показал, что элементарная ячейка сплава с тем или иным понижением симметрии может либо соответствовать ячейке металла, либо быть основанной на кратко увеличенной его ячейке. Все интерметаллические соединения имеют большие координационные числа (КЧ). Соединения с высокой координацией и высоким коэффициентом упаковки возникают при значительной разнице атомных размеров; с низким КЧ обычно образуются при значительной разнице атомных размеров и заметном увеличении доли ковалентной или ионной связи.

Благородные металлы (особенно металлы Iв подгруппы — Au и Ag) при соединении с металлами, имеющими электронов более одного, образуют электронные соединения (так называемые фазы Юм-Розери). Их структура характеризуется определенным значением электронной концентрации — отношением числа валентных электронов в ячейке сплава к числу атомов в ней ($n_e : n_a$).

Ряд Au—Ag характеризуется самой низкой величиной относительной разницы атомных объемов среди благородных металлов (см. табл. 3). Это определяет наиболее частое сочетание их в природе. Согласно последним

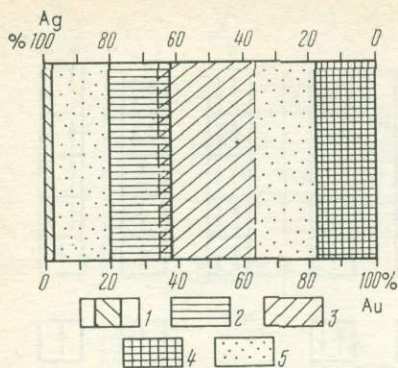


Рис. 6. Положение областей твердых растворов различной устойчивости в системе Au—Ag.

1 — самородное серебро; 2 — кюстелит Ag_3Au ; 3 — электрум AuAg; 4 — самородное золото; 5 — области неустойчивых фаз

атомов Ag по объему кристаллической решетки сплава А. Риз в 1954 г. связывал со взаимодействием атомов Ag, имеющих дефекты в кристаллической структуре сплава. Скапливаясь около таких дефектов, атомы Ag вызывают понижение общей энергии упаковки сплава.

Признаки упорядоченных фаз $AuAg$ и $AuAg_3$ были установлены Н. Норманом и Б. Уорреном в 1957 г. по наличию сверхструктурных линий на рентгенограммах. В результате исследований Н. В. Грум-Гржимайло в 1956 г. также были установлены возможные признаки образования интерметаллических соединений состава Au_3Ag , Au_2Ag_3 и $AuAg_3$. Размеры ячейки Au—Ag сплава при атомных содержаниях Au 89,5 % составляют $\sim 0,4069$ нм; при 50 % — $0,40678$ нм и 22 % — $0,40722$ нм. Сверхструктура сплавов золота, обнаруженная и изученная К. Буркхардом и Н. Ван-Хуком в 1966 г., определяется чередованием пачек, которые состоят из 4-х и 10-и плотноупакованных слоев, сдвинутых на половину постоянной решетки в направлении [110]. Установлена возможность образования плотнейших сверхструктурных слоев и групп слоев. Такие слои, которые могут быть плоскостями роста, характеризуются наиболее сильными связями атомов и высокой ретикулярной плотностью. Е. Шейл в 1943 г. связывал с ними, также как и с плоскими дефектами упаковки, «слоистое» распределение примесей в монокристаллах. Н. В. Петровская в 1973 г. отметила, что большинство природных твердых растворов Au и Ag метастабильны. Зональность природных золотин обусловлена распадом этих твердых растворов с выделением фаз, устойчивых в данной обстановке. Среди таких фаз могут быть и интерметаллические соединения Au и Ag. Наиболее вероятным членом гипотетического ряда интерметаллических соединений является Au_2Ag (21 % Ag), а не $AuAg$ (35 % Ag), что допускается по данным изучения сплавов. Умеренно высокопробное (особенно распространенное) Au — устойчивая форма Au_2Ag с незначительным избытком Ag; наиболее высокопробное Au представляет собой измененную модификацию Au_2Ag , потерявшую не только из-

исследованиям, ряд Au—Ag состоит из областей твердых растворов с различной степенью устойчивости [19, 23, 28]. Наиболее устойчива область с массовой концентрацией Ag до 20—22 % (рис. 6). С ростом концентрации Ag растет неустойчивость твердого раствора и наблюдаются явления распада. Так, природные кюстелит Ag_3Au и, вероятно, электрум AuAg являются продуктами распада метастабильного твердого раствора.

Распределение Ag в Au-Ag

сплавах может быть как неупорядоченным, так и упорядоченным. Неупорядоченность, точнее неравномерность распределения

атомов Ag по объему кристаллической решетки сплава А. Риз в 1954 г. связывал со взаимодействием атомов Ag, имеющих дефекты в кристаллической структуре сплава. Скапливаясь около таких дефектов, атомы Ag вызывают понижение общей энергии упаковки сплава.

Признаки упорядоченных фаз $AuAg$ и $AuAg_3$ были установлены Н. Норманом и Б. Уорреном в 1957 г. по наличию сверхструктурных линий на рентгенограммах. В результате исследований Н. В. Грум-Гржимайло в 1956 г. также были установлены возможные признаки образования интерметаллических соединений состава Au_3Ag , Au_2Ag_3 и $AuAg_3$. Размеры ячейки Au—Ag сплава при атомных содержаниях Au 89,5 % составляют $\sim 0,4069$ нм; при 50 % — $0,40678$ нм и 22 % — $0,40722$ нм. Сверхструктура сплавов золота, обнаруженная и изученная К. Буркхардом и Н. Ван-Хуком в 1966 г., определяется чередованием пачек, которые состоят из 4-х и 10-и плотноупакованных слоев, сдвинутых на половину постоянной решетки в направлении [110]. Установлена возможность образования плотнейших сверхструктурных слоев и групп слоев. Такие слои, которые могут быть плоскостями роста, характеризуются наиболее сильными связями атомов и высокой ретикулярной плотностью. Е. Шейл в 1943 г. связывал с ними, также как и с плоскими дефектами упаковки, «слоистое» распределение примесей в монокристаллах. Н. В. Петровская в 1973 г. отметила, что большинство природных твердых растворов Au и Ag метастабильны. Зональность природных золотин обусловлена распадом этих твердых растворов с выделением фаз, устойчивых в данной обстановке. Среди таких фаз могут быть и интерметаллические соединения Au и Ag. Наиболее вероятным членом гипотетического ряда интерметаллических соединений является Au_2Ag (21 % Ag), а не $AuAg$ (35 % Ag), что допускается по данным изучения сплавов. Умеренно высокопробное (особенно распространенное) Au — устойчивая форма Au_2Ag с незначительным избытком Ag; наиболее высокопробное Au представляет собой измененную модификацию Au_2Ag , потерявшую не только из-

быточное, но и часть находившегося в связанном состоянии Ag; низкопробное Au содержит много избыточного Ag [23].

Os-Ir. По величине относительной разницы атомного объемного фактора (см. рис. 3) сплавы Os-Ir находятся на втором месте после Au-Ag сплавов. Сплавы Os и Ir, также как Au и Ag, образуют дискретный ряд твердых растворов и гипотетических интерметаллических соединений. Области разрыва смесимости в ряду твердых растворов Os-Ir по данным разных авторов различные (см. гл. IV).

Природные фазы Os-Ir сплавов (см. табл. 2, 4), вероятно, так же как и Au-Ag фазы, представляют собой продукты распада метастабильных твердых растворов.

Большая часть Os-Ir минералов расположена в областях, лежащих по разные стороны от разрыва смесимости. Следует отметить, что чистые Os-Ir сплавы в природе практически не встречаются; основными примесями являются Ru, Rh, Pt (см. рис. 16, 17).

Другие бинарные сплавы благородных металлов, встречающиеся в минеральном виде, изучены недостаточно. Их можно условно объединить в группы: платино- и золотосодержащую.

В золотосодержащих минеральных фазах золото образует непрерывные твердые растворы только с Pd и Pt [33]. В обнаруженных недоизученных природных минеральных фазах, представляющих сплавы Au с Pd и Pt, содержание Au не ниже 85 %. По-видимому, эти фазы являются продуктами распада метастабильных твердых растворов. В. Г. Кузнецовым в 1946 г. было отмечено, что в сплавах Au-Pd период решетки изменяется практически линейно с составом. Природные сплавы Au с Rh (родит) с Os и Ir (ауроосмирид?) также нуждаются в дополнительных проверках, так как по экспериментальным данным [33] растворимость Ir в Au даже при температурах 900—950 °C чрезвычайно мала, поэтому существование «иридистого золота» [15] весьма проблематично. Об этом же свидетельствуют высокие значения разницы атомных объемов Rh—Au, Ir—Au, Os—Au (см. рис. 4).

Платиносодержащие минеральные фазы — бинарные сплавы благородных металлов — также представлены продуктами распада метастабильных твердых растворов платины с металлами платиновой группы, имеющими гранецентрированную кубическую структуру. Вероятно, наиболее широкую область устойчивости имеет твердый раствор Pt—Pd, однако существование природной палладистой платины [15] окончательно не установлено. Следует отметить, что величина относительной разницы атомного объемного фактора при образовании твердых растворов этих металлов составляет для Pt—Pd—2,52; Pt—Ir—6,36; Pt—Rh—8,86 % (см. рис. 4).

б. Сложные сплавы металлов. Среди сложных сплавов металлов платиновой группы между собой (минеральных фаз) по данным последних исследований [8] выделяются две разновидности фаз: Pt-Os-Ir-Ru и Os-Ir-Ru. Фазы Pt-Os-Ir-Ru можно разделить на собственно Pt-Os-Ir-Ru и никельсодержащую Pt-Os-Ir-Ru (см. гл. IV).

Собственно, Pt-Os-Ir-Ru фазы имеют кубическую гранецентрированную структуру [8], в то время как никельсодержащие — гексагональную плотноупакованную. Для гексагональных фаз характерно отношение

Os:Ru, приближающееся к единице. Более полных данных по структурным особенностям этих 2 фазовых разновидностей еще не получено.

По-видимому, Os-Ir-Ru фазы, также как и рассмотренные выше, представляют собой продукты распада метастабильных твердых растворов. Исходя из соотношения сумм гексагональных и кубических металлов был сделан вывод, что эти фазы могут быть охарактеризованы формулами $(Os, Ru)_2(Ir, Pt)$ и $(Os, Ru)_3(Ir, Pt)_2$ [8].

Для всех обнаруженных Os-Ir-Ru фаз характерно значительное преобладание Os и Ru над Ir и Pt. Рентгенометрические исследования порошков этих фаз позволили отнести их к гексагональной сингонии.

3. Сплавы благородных и переходных металлов. Сплавы платиноидов с переходными металлами из левой и правой частей Периодической системы различаются по электронным конфигурациям. У металлов из левой части не полностью используются доступные связывающие орбитали и полностью — имеющиеся электроны, в то время как у металлов правой части имеющиеся электроны используются частично, а связывающие орбитали заполнены. При смешивании металлов происходит перенос электронов от платиновых металлов к металлам с низко расположенными (в энергетическом отношении) вакантными орбиталями, в результате используются все электроны и все орбитали. Корреляция между специфической электронной конфигурацией и кристаллической структурой, отмеченная П. Энгелом и Л. Бревером, во многом дискуссионна. Однако в целом она довольно удачно объясняет большинство наблюдений, для которых пока нет других удовлетворительных решений.

Бинарные природные сплавы с медью. Из бинарных сплавов благородных металлов с Cu в природных условиях встречены в настоящее время тетрааурокуприд $CuAu$ и ауруприд Cu_3Au [20].

При упорядочении гранецентрированных кубических (ГЦК) твердых растворов Cu и Au могут возникнуть фазы со структурой $CuAuI$ (тетрагональная элементарная ячейка), а при сдвиге одной ячейки типа $CuAuI$ на $0,5(a+c)$ по плоскости (010) происходит нарушение «синфазности» в расположении сеток с атомами Au и Cu и появляется антифазная граница [24]. Если такая граница наблюдается через каждые 5 ячеек (считая по оси b кристалла), то образуется структура $CuAuII$, имеющая ромбическую симметрию и содержащая 10 псевдоячеек типа $CuAuI$, лежащих вдоль оси b .

В природных условиях встречена фаза со структурой $CuAuI$. Эту структуру можно рассматривать на основе упаковки прямоугольных сеток, состоящих из атомов Cu и Au и чередующихся в направлении 001. Отношение осей четырехатомной элементарной ячейки всегда < 1 , тогда как в двухатомной примитивной ячейке оно равно $\sim 1,3$. Наблюдаемые осевые отношения для фаз со структурой $CuAuI$ обычно изменяются от 1 до 0,8 (для четырехатомной ячейки). В случае, если отношение осей $c : a$ четырехатомной ячейки в фазах со структурой типа $CuAuI < 1$, то эти структуры представляют собой пример смешанной упаковки — промежуточной между плотнейшей и объемноцентрированной кубической (ОЦК) [24]. Для искусственных соединений состава $CuAuI$ и соответствующей структуры параметры элементарной ячейки, определенные К. Смитлзом в 1980 г., равны $a_0 = 0,398$ нм, $c_0 = 0,372$ нм, $c : a \approx 0,93$.

Природная фаза медистого Au — аурикуприд Cu_3Au возникла как производная структура в результате процесса упорядочения, при котором происходит увеличение размеров элементарной ячейки. Однако этого может и не быть, если упорядочение обуславливает снижение симметрии по сравнению с разупорядоченной структурой. При расчете дифракционной картины природной фазы Cu_3Au (аурикуприда) получился параметр элементарной ячейки $a_0 = 0,3753$ нм с пространственной группой $Pm\bar{3}m$ [20]. Предполагается, что в пластинчатых частицах аурикуприда существуют как разупорядоченные участки со статистическим распределением атомов Cu и Au по узлам гранцентрированной кубической ячейки, так и частично упорядоченные участки. Степень упорядочения аурикуприда более высокая, чем у тетрааурикуприда. К. Л. Опп в 1960 г. отмечал, что фазы, богатые Cu, имеют склонность к большему упорядочению. Кроме того, М. П. Новгородова и А. И. Цепин в 1976 г. установили природную фазу CuAu_4 , не известную в синтетических сплавах и образующую вытянутые скопления, поперечные к двум направлениям решетчатой структуры CuAu .

Сложные сплавы благородных металлов с медью. По Л. В. Разину, природные твердые растворы Ag, Cu и платиновых металлов в Au обладают неупорядоченной структурой со статистическим распределением атомов Ag, Cu и платиновых металлов в кристаллической решетке их растворителя — Au при изоморфном взаимозамещении атомов каждого из этих металлов.

На рентгенограммах палладисто-родистого «аргентокупроаурита» — $\text{Au}_{49}\text{Ag}_{17}\text{Cu}_{21}\text{Pd}_6\text{Rh}_6$ Л. В. Разин в 1975 г. отмечал присутствие от 3 до 5 слабых линий. При индцировании их с учетом принадлежности структуры минерала к типу Cu (Al) эти линии получают смешанные индексы, что говорит об их сверхструктурном характере и фиксирует начальную стадию упорядочения в расположении атомов «растворенных» металлов — Cu, Ag и платиновых металлов в кристаллической решетке растворителя — Au. По химическому составу аурикуприт близок к составам типа Cu_3Au_2 . Согласно экспериментальным исследованиям К. Йохансона, О. Линде (1936 г.), кубической структурой среди фаз этого типа обладают только неупорядоченные твердые растворы Au и Cu. В случае «палладистого аурикуприта» уменьшение размера элементарной ячейки свидетельствует о том, что роль растворителя играет уже Cu, а не Au, как это было отмечено для первых 2 фаз. Наличие на дебаграммах палладистого «аурикуприта» от 2 до 4 сверхструктурных линий свидетельствует о начале упорядочения атомов в кристаллической структуре. Дебаграммы, близкого по составу аурикуприту «палладиевого рожковита», кроме основных отражений, присутствующих на дебаграмме «палладистого аурикуприта», содержат также рефлексы основных расщепленных отражений, характеризующих тетрагональную структуру, а также ряд сверхструктурных линий, вероятно, обусловленных доменным микростроением рассматриваемого минерала. Величина $c_0 : a_0 = 0,99$, определенная И. Наран-Сабо в 1969 г., отражает расположение атомов в структуре «палладиевого рожковита» в дискретных плоскостях и указывает на более глубокое упорядочение его структуры по сравнению со структурой «палладистого аурикуприта». Сопоставление дифракционных рисунков «палладиевого рожко-

вита» и синтетического соединения Курнакова Cu_3Au_2 (при индексировании рентгенограмм с 11-кратным увеличением периода идентичности вдоль оси *b*) позволило Л. В. Разину в 1971 г. отметить принадлежность «палладиевого рожковита» к интерметаллическим соединениям Курнакова с ромбической структурой типа CuAu II . Близость химического состава и аналогия исходных структур природных сплавов Au в Cu (со статистическим распределением атомов у «палладиевого ауокуприта» и упорядоченным распределением у «палладиевого рожковита») позволяют рассматривать «палладиевый ауокуприд» и «палладиевый рожковит» как 2 модификационные разновидности.

Природные сплавы благородных металлов со ртутью. а. Сплавы Ag с Hg при атомном содержании ртути до 35 % представлены твердыми растворами с кристаллической структурой ближнего порядка, сохраняющей тип гранцентрированного куба Al — тип Cu . Атомное содержание Hg , растворенной в Ag , в твердом состоянии составляет: при 276 °C — 37,3 %, при 200 °C — 36,7 %, при 100 °C — 36,5 %, в то время как массовое содержание растворенного Ag в жидкой Hg составляет десятые доли процента [35]. Атомные содержания в расплавах Ag и Hg менее 35 %, а при охлаждении расплава наблюдается сильная тенденция к образованию метастабильных составов. Природные твердые растворы Ag — Hg представлены слабо изученными конгсбергитом (Hg 5—23 %), аркверитом (13 %) и бордозитом (30 %); интерметаллические соединения — гексагональным шахнеритом, ромбическим парашахнеритом, кубическим мошеландсбергитом [14] (табл. 2). В результате экспериментальных исследований синтетических фаз [35] в системе Ag — Hg установлено существование промежуточных фаз: E (Hg $\frac{\text{массовые доли } 60 \%}{\text{атомные доли } 44,65 \%}$ и γ (Hg $\frac{\text{массовые доли } 70 - 71 \%}{\text{атомные доли } 55,7 - 57 \%}$). Кристаллическая структура γ -фазы соответствует структуре γ -латуни (синтетический аналог мошеландсбергита), которая рассматривается как разупорядоченная дефектная сверхструктура к объемноцентрированной кубической структуре [24]. Период решетки γ -фазы в узком интервале гомогенности изменяется от 1,003 до 1,005 нм. Кристаллическая структура E -фазы соответствует структуре типа A_3 , имеет гексагональную плотнейшую упаковку с периодами решетки $a=0,297$ нм, $c=0,484$ нм, $c:a=1,631$ (со стороны Ag) и $a=0,299$, $c=0,484$ нм, $c:a=1,617$ (со стороны Hg). Эта E -фаза близка по составу и структуре шахнериту (см. табл. 2). Вопрос о доле участия Ag разных поли типов в образовании соединений с Hg пока остается открытым.

Сплавы Au и Hg с массовым содержанием Hg 15 % представляют твердые растворы, имеющие структуру с ближним упорядочением атомов. Тип элементарной ячейки Al . По мере увеличения содержания Hg возрастает упорядочение, что и приводит к понижению симметрии. Так, согласно экспериментальным исследованиям твердых фаз, образующихся в процессе взаимодействия жидкой Hg с твердым Au , Х. Винтерхагером и В. Шлоссером в 1960 г. установлено существование Au_3Hg , Au_2Hg_3 и AuHg_2 . Прецизионное определение при $t=30\pm 1$ °C периода решетки гомогенной гексагональной фазы Au_3Hg (для сплава с атомным содержанием Hg 28.55 % дало (в нм⁻¹): $a=2,9217\pm 0,002$ и $c=4,8150\pm 0,004$. Для

синтезированной фазы состава $Au_{2,3}Hg_{4,0}$ также установлена гексагональная структура с плотнейшей упаковкой [15].

Сплавы Pd с Hg. По экспериментальным исследованиям К. Терады, Ф. Кейгла (1960 г.), в интервале атомной концентрации Pd от 86,2 до 100 % Hg растворяется в Pd. Период решетки Pd при этом увеличивается от 3,888 до 3,945 нм⁻¹. При содержании Pd < 86,2 % в сплаве появляется фаза PdHg, имеющая объемноцентрированную тетрагональную решетку с периодом $a=3,026$ и $c=3,702$ нм⁻¹. С уменьшением содержания Pd (на много < 86,2 %) наблюдается понижение симметрии. Так, у природной фазы — потарита (содержание Pd 50 %) пространственная группа, определенная Л. Берри, Р. Томсоном в 1962 г., будет $P4/mmm$, а не $Immm$, как для случая фаз с атомным содержанием Pd немного < 86,2 %. Это, по-видимому, связано с увеличением степени упорядочения кристаллической структуры сплава.

Сплавы платины с металлами 3 периода VIII группы. Сплавы Pt с Fe и Ni представляют собой ряды твердых растворов, в которых, согласно экспериментальным данным М. Хансена, К. Андерко и Е. М. Савицкого, В. П. Поляковой и др. [13], наблюдается упорядочение при составах, близких к эквиатомным, а также составах, отвечающих формулам Pt₃Fe, PtFe и PtFe₃. Структура эквиатомных составов соответствует структуре типа CuAuI, структуры составов PtM₃ и Pt₃M, где M—Fe или Ni, или Fe+Ni, отвечает структуре Cu₃Au. В таком процессе упорядочения структуры твердых растворов наблюдается понижение симметрии. Например, для случая фаз с составами Pt₃M и PtM₃ это происходит в пределах кубической сингонии — возникает кристаллическая структура с пространственной группой $Pm\bar{3}m$. Для фаз состава PtM понижение симметрии кристаллической структуры доходит до тетрагональной сингонии. Этим фазам соответствует пространственная группа — $P4/mmm$ (см. табл. 2).

Сплавы Pt с Cu и Fe. Экспериментальными данными установлено, что все сплавы в этой системе с атомным содержанием Pt > 20 % являются твердыми растворами. При понижении температуры наблюдалось образование тройного соединения при 1200 °C Pt₂FeCu [13]. Природная фаза такого состава представлена тетрагональным (производный тип от CuAuI) минералом туламинитом (см. табл. 2). Туламинит имеет область составов с минимальным замещением PtIг и Ni, Cu и Fe, так что некоторые зерна могут рассматриваться как никелистые разновидности. Экспериментальные исследования вдоль линии соединений PtFe—Pt₂FeCu указывают, что максимум замещения Fe на Cu в туламините находится между Pt₂Fe_{1,68}Cu_{0,32} и Pt₂Fe_{1,28}Cu_{0,72}. Дебаеграмма похожа на «тетрагональную ферроплатину», установленную В. А. Михеевым в 1957 г. Однако согласно дебаеграмме эти минералы имеют тетрагональные ячейки с различной кристаллической структурой.

4. Интерметаллические соединения благородных металлов с металлами и полуметаллами IVв, Vв, VIв подгрупп 5 и 6 периодов (Sn, Pb, Bi, Te).
Общей особенностью интерметаллических соединений, объединяющих их с самородными монометалльными минералами и твердыми растворами благородных металлов является металлический тип связи электронов. Все самородные благородные металлы А, а также соединения благородных

Таблица 5

Величина ТЭДС, знака ϵ , показателей преломления n и поглощения k соединений A_3B , A_3A , AX и AX_2

| Минерал | Формула | ТЭДС мкВ/град | k | n | ϵ |
|------------------|----------------|------------------|-----|-----|------------|
| Таймырит | $(Pd, Cu)_3Sn$ | — | 1,3 | 1,8 | — |
| Стаинопалладинит | Pd_3Sn_2 | — | 1,5 | 1,1 | — |
| Соболевскит | $PdBi$ | — | 1,5 | 1,6 | — |
| Котульскит | $Pd(Te, Bi)$ | +28 | — | — | — |
| Фрудит | $PdBi_2$ | — | 1,2 | 2,3 | — |
| Майчнерит | $PdBiTe$ | +34 | 1,7 | 1,7 | — |
| Меренскит | $Pd(Te, Bi)_2$ | +18 | — | — | — |
| Ауростибит | $AuSb_2$ | — | 2,2 | 1,7 | — |

металлов A , A' , A'' между собой и благородных металлов с другими типичными металлами B имеют металлический тип связи, что не вызывает сомнений. Соединения благородных металлов с полуметаллами (X) V и VI групп периодической системы могут обладать различным типом связи в зависимости от степени металличности элемента X . Чем выше металличность X , тем больше соединению свойствен металлический тип связи [9]. Среди элементов V (As , Sb , Bi) и VI групп (S , Se , Te) наибольшей металличностью обладает Bi , наименьшей — As , Se , S . Поэтому к интерметаллам отнесены соединения с Bi ($Bi+Te$) от AX до AX_2 , тогда как с As только до AX (см. табл. 4). Что касается Te и Sb , то они хотя и близки к Bi , но характеризуются промежуточными свойствами, и положение их соединений не всегда ясно. Преобладание металлического типа соединений благородных металлов с Bi , $Bi+Te$ и Sb — типа AX_2 было подтверждено исследованиями 1982—1983 гг., проведенными О. Е. Юшко-Захаровой, прямыми измерениями низких значений ТЭДС, а также знака диэлектрической проницаемости (ϵ отрицательный) по оптическим константам (n , h , χ) $n \leq \chi$ и близко к 1), причем для меренскита данных недостаточно (табл. 5).

Что же касается теллуридов Au и Ag , особенно типа AX_2 , то их положение неясно и, возможно, они относятся к следующему типу — узкозонных полупроводников.

Известны довольно многочисленные интерметаллические природные соединения Pd и Pt с Sn , Pd с Pb , Pd , Pt , Ag и Au с Bi , Te , Sb (см. табл. 5). Большинство из этих минералов обнаружено относительно недавно. Обобщающих работ по кристаллохимическим особенностям таких минеральных рядов нет, а имеющиеся выводы чаще всего базируются на данных об искусственных сплавах сходного состава. Сопоставляя данные табл. 2 и 4, можно видеть, что для соединений AB в природе обнаружены только фазы от A_3B до AB , а для AX обычно от AX до AX_2 .

Данных по структурным типам и параметрам решеток минеральных фаз еще слишком мало. По-разному трактуют близкие порошкограммы медистой фазы типа A_3B , которую мы считаем тетрагональной [36]. По результатам В. Д. Бегизова 1981 г., медистая фаза — ромбическая (см.

гл. 4). Вопросы номенклатуры и идентификации станноплатинита, а также позиция меди в минералах остаются неясными. Требуется также выяснить, почему разные исследователи минералы изоморфного ряда масленицковита (Pd, Pt)₂Sn относят к различным просторным группам: палладиевого масленицковита — к $Pm\bar{3}m$, а платинового масленицковита — атокита, по данным П. Михалика, — к $Fm\bar{3}m$ и т. д. Более подробно эти вопросы рассмотрены в гл. IV*.

Имеющиеся структурные данные для минералов Pd и Pt с Bi, Te, Sb, а также для Au и Ag с этими же элементами, которые, как уже отмечалось, включены в рассматриваемый тип соединений, приведены в табл. 4.

Среди таких минералов структурно наиболее полно изучены теллуриды Au [9]. Кристаллические структуры калаверита $AuTe_2$, его диморфной модификации креннерита, а также сивьянита $AgAuTe_4$ построены по искаженному типу CdI_2 . Все они имеют сопоставимые параметры, но отличаются наличием совершенной спайности у двух последних. Моноклинный калаверит призматического габитуса характеризуется симметрией $C2/m$ или $C2$ с тетраэдрической координацией Te и Au. Ромбический креннерит имеет искаженную сверхструктуру калаверита и рассматривается как псевдоизометричный. Это относится и к сивьяниту ($P2/c$), в основе которого лежит сверхструктура калаверитового типа, вследствие упорядоченного распределения атомов Au и Ag. Роль стабилизирующих примесей [24] может играть Cu, приводящая к некоторому искажению стехиометрии минералов, как это, вероятно, имеет место в ромбическом костовите $(Au, Cu)Te_2$.

Среди известных 3 полиморфных модификаций $AgTe_2$ в природе встречена только низкотемпературная моноклинная $P2_1/c$ ($T < 105 - 145$ °C) — сивьянит. Атомы серебра в нем занимают 2 структурные позиции 4Te по тетраэдру и 5Te. Структуру петцита Ag_3AuTe_5 , установленную Ш. Хамидом, Е. А. Победимской в 1978 г., можно сравнить с гранатами, она имеет просторную группу $Ia\bar{3}d$, каждый атом Ag тетраэдрически координирован 4Te, а каждый атом Au — 2Te.

К соединениям, близким к интерметаллическим (плюмбо- и стибноплюмботеллуриды), относятся 3 родственных минерала — билибинскит, богдановит и безсмертновит. Э. М. Спиридонов, М. С. Безсмертная, Т. Н. Чвилева в 1978—1979 гг. и И. Костов, И. Минчева-Стефанова в 1984 г. рассматривают их как сверхструктуры по отношению к гранецентрированной кубической структуре самородного Au. Рентгенограмма порошка билибинскита содержит по сравнению с Au много дополнительных отражений средней и небольшой интенсивности, что, как допускает С. Стенбек* в 1933 г., аналогична с ОЦК решетке мошеландсбергита Ag_5Hg_8 , $Im\bar{3}m$, $a_0 = 1,004$ нм. Кристаллическая структура мошеландсбергита аналогична структуре γ -латуни Cu_5Zn_8 , которая рассматривалась У. Пирсоном в 1972 г. как дефектная сверхструктура к ОЦК структуре. Отношение атомов разного сорта у билибинскита 5 : 8, т. е. такое же, что и у мошеландсбергита и γ -латуни. Параметр ОЦК псевдокубической субъединицы билибинскита $a_0 = 1,003$ нм, в ней содержится 4 формульные единицы $Au_5Cu_3(Te, Pb)_8$. Рентгеновская плотность минерала 12,7 г/см³.

* Следует также отметить спорность определения Т. Ю (1974 г.) состава «Яйксунита» $PtSn$ или $PtIn$ и его структуры $Fm\bar{3}m$.

Рентгенограмма порошка безсмертновита сходна с рентгенограммой соединения Au_4Zn , у которого, по данным Х. Ивасаки 1962 г., такое же отношение атомов металлов разного типа, т. е. 4 : 1. Значения параметров ромбической ячейки безсмертновита (в нм): $a_0=2,421$, $b_0=0,4025$, $c_0=1,642$, $z=16$. По характеру рентгенограмм и величинам соотношений $a_0 \approx 6b_0$ и $c_0 \approx 4b_0$. Первооткрыватели полагали, что основу структуры безсмертновита представляет разупорядоченная ГЦК псевдоячейка.

Более поздними исследованиями Л. И. Бочек, Ю. М. Малиновского, С. М. Сандомирской, Н. Г. Чувиллина, а также О. Е. Юшко-Захаровой, Р. Д. Куличихиной, В. В. Довгалецкого (1982—1983 гг.) в этих минералах был обнаружен кислород с массовым содержанием: в билибинските до 6,5 %, в безсмертновите до 2,5 % (см. гл. 4). Дифракционные картины всех минералов идентичны и индицируются в примитивной ячейке самородного Au с $a_0=0,4086$ нм. Большая часть оставшихся слабых линий билибинскита может быть отнесена к рефлексам ромбической модификации TeO_2 — теллурита. Обнаружено также расщепление рефлексов (200) (220) (311) в профилях самых интенсивных пиков, что может свидетельствовать о понижении симметрии кубической ячейки. В безсмертновите только часть дополнительных линий относится к теллуриту, а в богдановите они практически отсутствуют.

Таким образом, выделена новая группа гибридных минералов, в которых закономерно чередуются слои разного типа — интерметаллические и оксидные (теллуритовые). Решетки обеих фаз имеют кратные размеры, поэтому принадлежность рассмотренных минералов к типичным интерметаллидам не является доказанной.

Минералы — узкозонные полупроводники

К рассматриваемому типу относятся соединения Ag, Au, Pd и других металлов с Se^* — подтип 1; Au с S — подтип 2; Ag и платиновых металлов с различными сульфоккомплексами — подтипы 3, 4, а также арсениды платиновых металлов и Ag — подтип 5 (см. табл. 4).

Характеристика селенидов благородных металлов и сложных сульфидов Au и Ag приведена в табл. 2 и в гл. V. Здесь необходимо отметить, что эвкайрит $CuAgSe$ является аналогом штрмейерита и имеет ромбическую симметрию. Однако, по И. Костову и И. Минчевой-Стефановой [9], для него не исключен выбор псевдотетрагональной подъячейки ($P4/nmm$, $a_0=0,4083$, $c_0=0,630$ нм, $z=2$). При $T=190—195$ °C этот минерал переходит в истинно тетрагональную форму. Науманнит Ag_2Se имеет ту же кристаллохимическую формулу, что и акантит (Ag_2S), а фишессерит (Ag_3AuSe) и интенбогардтит (Ag_3AuS) подобны петциту. Причем первый, как и петцит, имеет кубическую структуру, и эти минералы изоструктурны [9]. Однако Р. Т. Шуй в 1979 г. подчеркивал, что науманнит и гессит значительно более электропроводны, чем акантит, и, вероятно,

* По данным Д. Вогана. Дж. Крейга, 1981 г., к этому типу, возможно, относится также часть промежуточных соединений типа AH , AH_2 с Te , условно помещенных в предыдущий тип интерметаллических соединений, в то же время некоторые сложные сульфиды со структурой шпинели, вероятно, даже ближе к интерметаллидам.

различаются структурно. Итенбогардит — тетрагональный $P4_122$ или $P4_1$, $c : a$ почти идеальное ~ 1 . Уменьшение размера атомов в ряду $Te—Se—S$ приводит к изменениям размеров элементарной ячейки соответствующих фаз и снижению симметрии у сульфида. Ллуджиннит, имеющий ту же формулу, что и итенбогардит, считается его полиморфной модификацией (см. табл. 2). Другой кубический селенид — палладсент — соответствует синтетическому соединению $Pd_{17}Se_{15}$ ($Pm\bar{3}m$). Природные разности содержат медь, так как их размерные и координационные характеристики очень близки. Ш. Хамид, Е. А. Победимская и др. в 1978 г. подчеркнули, что фишессерит и итенбогардит, как и петцит ($AuAg_3Te_2$), обладают емкой для замещения гранатоподобной структурой.

Формульным аналогом эвайрита является ромбический штрмейерит $AgCuS$. Одновременно И. Костов и И. Минчева-Стефанова [9] слон из атомов Cu и S в нем легко сопоставили с аналогичными слоями из Ag и S в акантите. Акантит Ag_2S моноклинный, $P2_1/n$, является низкотемпературной полиморфной модификацией кубического аргентита Ag_2S (см. табл. 2). Атомы Ag в акантите занимают 2 позиции. По данным Р. Саданага (1967 г.) у акантита половина атомов Ag в цепочках $S—Ag—S—Ag$ имеет двойную, почти линейную координацию. Цепочки связываются вместе другими атомами Ag , имеющими искаженную тетраэдрическую координацию. В этом отношении он близок к штрмейериту. Акантит образуется при $T < 173$ °C из кубического аргентита. Для обозначения псевдоморфоз акантита по аргентиту Л. Тейлор (1969 г.) и др. используют название «аргентит». И. Я. Некрасов [18] показал возможность существования в природе аргентита.

Серебряный сложный сульфид аргентопентландит $Ag(Ni, Fe)_8S_8$ принято рассматривать аналогично пентландиту, тиошпинели, кристаллизующейся в гранцентрированной кубической решетке $Fm\bar{3}m$. Д. Гровз, С. Холл в 1978 г. показали, что для фаз, близких к $AgNi_3Fe_5S_8$, Fe и Ni занимают особые тетраэдрические позиции, в связи с чем симметрия становится более низкой — $P43m$. Размер элементарной ячейки аргентопентландита увеличивается с ростом массового содержания Ag и Fe , и для фаз с 24,7 % Ag и 7,3 % Fe он будет $a_0 = 1,0612$ нм.

Сложные сульфиды с оловом — окартит Ag_2FeSnS_4 и, вероятно, агриродит $Ag_8(Sn, Ge)S_8$. Д. Воган и Дж. Крейг в 1981 г. представили производными структурами ZnS . Первый родствен станинну и состоит из удвоенных ячеек сфалеритового типа, в которых Cu заменена на Ag (см. гл. IV).

Особую минеральную группу благородных металлов составляют сульфосоли Ag , отличающиеся по физическим и химическим свойствам как от интерметаллов, так и от сульфидов. Н. Н. Мозгова [17] установила, что в классификации сульфосоли Ag располагаются между ними (см. табл. 4).

Основным критерием, определяющим последовательность расположения серебряных сульфосолей в систематике (см. табл. 2 и 4), является все та же степень уменьшения металличности свойств, что согласуется со структурным принципом Ю. Такеучи, Р. Саданага [50] и химическим А. А. Годовикова [3].

Ю. Такеучи и Р. Саданага показали, что кристаллохимические особенности групп сульфосолей зависят от типа катиона. На рис. 7 изобра-

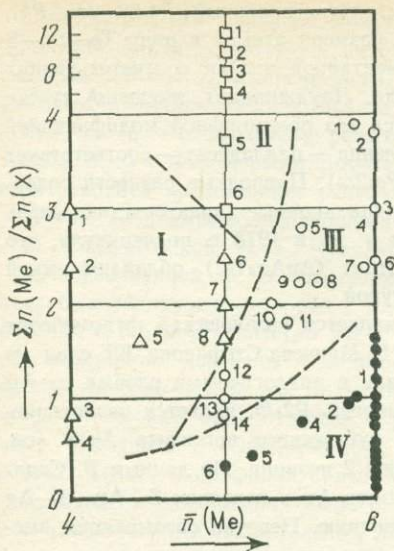


Рис. 7. Связь химического состава и кристаллической структуры сульфосалей. По Такеучи, Саданага, 1969 г.

Область I — обогащенных Cu: 1 — биннит, 2 — тетраэдрит, 3 — халькоптит, 4 — эмлектит, 5 — бертонит, 6 — зелигманит, 7 — бурнонит, 8 — айкинит; область II — обогащенных Ag: 1 — полиаргирит, 2 — пирсеит, 3 — полибазит, 4 — стефанит, 5 — ксантоконит, 6 — пираргирит; область III — обогащенных Pb, Ag, Tl: 1 — лангбаухит, 2 — грейтонит, 3 — геокрсит, 4 — биегерит, 5 — маррит, 6 — норданит, 7 — менегинит, 8 — хатчит, 9 — фрейеслебенит, 10 — валлисит, 11 — диафорит, 12 — смитит, 13 — миаргирит, 14 — матильдит; область IV — обогащенных Pb=Ag, Pb=Bi: 1 — рамдорит, 2 — физелиит, 3 — джемсонит, 4 — андорит, 5 — репбаннит, 6 — гладит; X — полуметаллы, Me — металлы, n — главное квантовое число, \bar{n} — усредненное главное квантовое число

жены связи среднего главного квантового числа катионов Me и отношения $\Sigma n(\text{Me}_i) : \Sigma n(\text{X}_j)$, где $n(\text{Me}_i)$ — главное квантовое число Me атомов вида i , $n(\text{X}_j)$ — главное квантовое число X-атомов полуметаллов вида j . Сульфосоли Ag занимают поле II и III, Ag и Pb — III и IV. Причем в поле III сосредоточены минералы, относительно богатые катионами со структурой PbS, или его производные, а в IV — с относительно более высокой ролью полуметалла и структурами, у которых самые разнообразные мотивы «радикалов». Принцип изменения структуры сульфосалей в зависимости от отношения $\text{MeS} : \text{X}_2\text{S}_3$ (или $\text{S} : \text{X}$), определяющий тип «радикала», реализован А. А. Годовиковым [3] как классификационный признак для висмутовых сульфосалей. Им проведен пересчет всех имеющихся анализов сульфосалей по принципу В. Ноувацкого [46]: $\text{Me}_{1,q}^{\text{II-IV}} \text{Me}_{2,r}^{\text{VI-IX}} \times \text{X}_m \text{Y}_n \text{Z}_p$, где $\text{Me} = \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Hg}, \dots$, $\text{Me}_2 = \text{Pb}, \text{Fe}, \text{Mn}, \dots$, $\text{X} = \text{As} + \text{Sb} + \text{Bi}$, $\text{Y} = \text{S} + \text{Se} + (\text{Te})$, $n + p = 1/2q + r + 3/2m$.

Систематическая, наиболее полная характеристика сульфосольных минералов сделана в 1972—1984 гг. А. А. Годовиковым,

Н. Н. Мозговой, И. Костовым и И. Минчевой-Стефановой, а также в [7, 42, 47, 49, 50] и др., данные которых и положены в основу настоящей работы. Как указывают эти авторы, систематизация структур сульфосалей значительно сложнее, чем родственных им халькогенидов. Это связано с многообразием структурных мотивов, весьма изменчивых и громоздких.

В целом сульфосоли характеризуются сложным составом, что вызвано полимеризацией полуметаллических компонентов при ограниченном числе главных минералообразующих элементов. Среди них И. Костов и И. Минчева-Стефанова отмечают частое распространение аксиальных мотивов и в основном низкосимметричных и нестехиометрических фаз. Минералы с кубической симметрией не встречаются. Важно подчеркнуть, что Bi образует более компактные связи с координирующими атомами при небольших колебаниях межатомных расстояний, а As — более длинные и

неравномерные. Между Bi , Sb , As в структурах сульфосолей возможность изоморфизма строго ограничена, при наличии двух из них — они стремятся к упорядочению. Основу структур всех сульфосолей составляют тригонально-пирамидальные постройки BiS_3 , AsS_3 и SbS_3 , с наиболее высокой степенью «ионности» у Sb . А. А. Годовиков [3] отмечал проявление собственно сульфосольных свойств в мышьяковых сульфосолях, к сурьмяным и висмутовым они ослабевают. Висмутовые сульфосоли с кристаллохимических позиций можно рассматривать как двойные сульфиды. А. А. Годовиков, Н. С. Бортников, Н. Н. Мозгова, А. П. Цепин наблюдали интересный факт вхождения в них хлора с массовым содержанием до 4,5%. Все это сближает сульфосоли с силикатами и боратами [3, 17]. А. А. Годовиков [3] сделал также вывод о том, что отношение между Ag и другими металлами ($\text{Ag}:\text{Pb}$, $\text{Ag}+\text{Cu}:\text{Pb}$), а также $\text{Cu}:\text{Pb}$ и иногда $\text{Pb}:\text{Bi}$, как правило, характеризуется целочисленными величинами. Аналогичные отношения установила О. Л. Свешникова [29] для $\text{Pb}:\text{Sb}$. Это свидетельствует о прерывности изоморфизма между данными элементами.

На основании более поздних исследований Н. Н. Мозговой [17] можно сделать вывод о том, что правило целочисленных отношений не является универсальным, так как не увязывается с представлениями о нестехиометрии и гомогенности сульфосолей, которые обеспечиваются наличием смешанных позиций Me и X . Поэтому соотношения их подвержены значительным изменениям с появлением вакансий. Необходимо также учитывать микронеоднородность сульфосолей, микрочерта которых обычно представлены полиминеральными сростками. Э. Ф. Минцер в 1980 г. для висмутовых сульфосолей наметил несколько уровней гистерогенного преобразования, каждый из которых характеризуется своими структурами (реакционное замещение, распад — упорядочение). Причем им показано, что первичные образования, как правило, представлены метастабильными фазами, которые, неизбежно подвергаясь гипогенным преобразованиям, дают закономерные ультрамикроскопические сростания различных минеральных фаз.

Н. Н. Мозгова [17] нестехиометрию и гомологию сульфосолей объясняет такими особенностями, как неопределенность формул и дифракционных характеристик, несоответствие вычисленных и экспериментальных величин плотности и частые закономерные их сростания между собой.

Предлагаемая ниже общая последовательность расположения сульфосолей построена по тем же принципам, что и для других классов и групп минералов. Первым фактором является состав полуметаллов (висмутовые сульфосоли и др.), вторым — металлов (монометалльные, полиметалльные). Следующими подразделениями, используемыми при их характеристике, являются гомологические ряды и структурные особенности. Наиболее близкие принципы систематики приняты Н. Н. Мозговой [17]. К сульфосолям, обладающим свойствами узкозонных полупроводников, относятся серебряные соединения с Bi и более сложные соединения с Bi и Sb (см. табл. 4 и 2).

Среди висмутовых сульфосолей по структурным признакам различаются две гомологические серии — бенжаминита-павонита и густавиталлиллианита. Минералы бенжаминит-павонитовой серии включают простые (а) и сложные сульфосоли, содержащие Pb и Cu (б) (см. табл. 4). Струк-

туры минералов павонитовой серии состоят из тонких слоев октаэдров Bi (1) и Bi (2), а также пирамид Bi (3), Ag (1) и Ag (2) со слоями типа галенита разной толщины. Элементами структуры являются 3 независимых атома Bi (1, 2, 3), 2Ag (1, 2) и 5S. Слои вытянуты параллельно (001). В тонких слоях октаэдры Ag (2) сочетаются с пирамидами Bi (3). В более тонких слоях галенитовый тип сочетается с параллельными цепями октаэдров Bi(2)—Bi(1)—Ag(1)—Bi(1)—Bi(2) и прослаивается самыми тонкими слоями S.

Комбинации из 2, 3, 4, 5 и 7 октаэдров в диагональной цепочке с галенитоподобным слоем определяют номер гомолога от 2P до 7P павонита.

В общем виде Е. Маковицки, В. Мамм, Д. Уотс в 1977 г. ${}^N P$ представили N октаэдров в диагональной цепочке, и химическая формула их соответствовала $Me_{\text{октаэдр}}Bi_{12}^{\text{пирамида}}S_{N+5}$. С. Каруп-Мюллер в 1979 г. установил общую для всех членов серии низкую симметрию и удвоенный параметр « b » (см. табл. 2).

Кристаллические структуры минералов густавитовой гомологической серии b состоят из слоев с галенитоподобной структурой, параллельных плоскости (010) и разделяющихся слоями атомов Pb с тригональной призматической координацией. Минералы различаются толщиной галенитоподобного слоя, т. е. числом октаэдров N в нем. Все минералы, за исключением ширмерита, обладают упорядоченной кристаллической структурой. Для ширмерита В. А. Коваленкер, Н. С. Бортников, Н. В. Тронева [7] установили протяженную композиционную область, тянущуюся от состава густавита до $Ag_{1,5}Pb_3Bi_{3,5}S_9$ (см. гл. IV и рис. 7).

Структурно полнее изучены минералы павонитовой серии: павонит $AgBi_3S_5$ и медьсодержащий бенжаминит $(Cu, Ag)_2Pb_2Bi_4S_9$. Оба минерала, как отметили Е. Маковицки, В. Мамм, Д. Уотс в 1977 г., моноклинные, пространственная группа их $C2/m$, и отличаются параметрами соответственно: $a_0=1,3306$, $b_0=0,4042$, $c_0=1,6414$ нм, $\beta=94^\circ 12'$ и $a_0=1,330$, $b_0=0,407$, $c_0=2,021$ нм, $\beta=103^\circ 18'$. В структуре павонита имеются три независимых атома Bi. Два из них находятся в координации, близкой к октаэдрической, а третий — в квадратно-пирамидальной. Атомы Ag занимают две различные позиции и в обоих случаях окружены 6S, располагающимися в вершинах уплощенного октаэдра. В структуре имеются два типа блоков, параллельных (001), причем оба содержат атомы Bi и Ag. В случае бенжаминита галенитоподобные блоки тоньше. По А. А. Годовикову [3] беррит $(Cu, Ag)_8Pb_5(Bi_4S)_3$ можно рассматривать как бенжаминит, более богатый Cu и Ag, чем Pb. Э. Наффилд, Д. Харрис в 1966 г. приводят вполне сходные дебаеграммы.

Для матильдита (шапбахита) $AgBiS_2$ и его сурьмяного аналога арамайонита известны кубические высокотемпературные модификации, образующие непрерывные твердые растворы с PbS ; их низкотемпературные модификации обладают разной симметрией $P3m1$ (матильдит), $P1$ (арамайонт), при этом последний имеет заметную спайность.

Свинцово-висмутовая сульфосоле вейбуллит считается гомологом галенобисмутита, с замещением типа $Ag^+ + Bi^{3+} \rightleftharpoons 2Pb^{2+}$. В. Мамм и Д. Уотс в 1980 г. отметили, что в его ромбической структуре октаэдрические и неправильной координации атомы металлов образуют два блока, чередующихся вдоль направлений (001) и (100).

Е. Маковицки в 1971 г. установил, что в результате тропхимического двойникового строения структуры типичных серебряных Pb-Bi сульфосолей формируется ряд моноклинных фаз «гомологической серии лиллианита»: эскимонт $Ag_7Pb_{10}Bi_{15}S_{36}$, викингит $Ag_5Pb_8Bi_{13}S_{30}$ и трежерит $Ag_7Pb_6Bi_{15}S_{32}$, а также ромбический уреит $Ag_{12,5}Pb_{15}Bi_{20,5}S_{52}$ и др. Структуры этих сульфосолей состоят из чередующихся галенитоподобных прослоек, сдвоенных по плоскости (131) структуры галенита. Соединительные плоскости представлены тригональными призмами $[PbS_6+2S]$. Е. Маковицки в 1981 г. вслед за А. А. Годовиковым, несмотря на существование различий между атомами Pb и Bi и способность их вследствие этого к упорядочению, допускает их взаимное замещение в сульфосолях. В этом случае И. Костов и И. Минчева-Стефанова [9] рассматривают структуры как модульные постройки галенитоподобных плоских фрагментов, вырезанных параллельно плоскостям (100) и (111) структуры PbS. Таким способом И. Костов интерпретирует структурные несоответствия минералов, которые проявляются при распаде твердых растворов. Примером служит уреит, в котором содержится выпавшая из твердого раствора фаза с измененной симметрией ($Pbnm$ или $Pbn2_1$), у которой сопоставимы с исходной только параметры b и c .

Многими исследователями предполагалось, что между густавитом $AgPbBi_3S_6$ и лиллианитом $Pb_3Bi_2S_6$ существует изоморфный ряд с промежуточными членами. Однако И. Костов и И. Минчева-Стефанова [9] на основании различия их структурных типов (первый планарный $P2_1/c$, второй аксиальный $Pbmm$) не допускают этого.

Среди серебро-свинцовых сульфоантимонидов, отнесенных к группе узкозонных полупроводников, выделяются две гомологических серии: фрейеслебенита и андорита (см. табл. 2). Первая из них кристаллохимически полнее охарактеризована. Т. Ито, В. Новацки, И. Костов и И. Минчева-Стефанова фрейеслебенит $AgPbSbS_3$ и диафорит $AsPb_2Sb_2S_8$ представляли как сверхструктуры, которые Г. Эванс, Дж. Кларк в 1981 г. получили моноклинным искажением мотива PbS. Структура фрейеслебенита имеет изолированные пирамиды SbS_3 , а атомы Pb находятся в октаэдрической координации. В диафорите атомы металлов располагаются в октаэдрических пустотах плотнейшей кубической упаковки атомов S [9].

5. Природные соединения благородных металлов (Pt, Os, Ir, Ru) с мышьяком AX_2 и анионными парами X_2^{2-} и X_2^{4-} и конфигурациями электронов d^6y Ме-катионов часто принимают структуру пирита (сперрилит до $PtAs_2$) (см. табл. 2 и 4). Однако для соединений с низкоспиновыми конфигурациями электронов d^2 , d^4 или d^5 Г. Бжостиген в 1970 г. принимает структуру марказита или его искаженных форм (омеит $OsAs_2$ с конфигурацией d^4 , иридасенид $IrAs_2$ с конфигурацией d^5).

Для дисульфидов благородных металлов (Os, Ru) характерна структура пирита с конфигурацией d^6 (эрлихманнит OsS_2 и лаурит RuS_2).

Необходимо еще раз подчеркнуть полупроводниковые свойства арсенидов и особенно диарсенидов благородных металлов по сравнению с металличностью свойств висмутидов этих металлов, имеющих родственную структуру пирита при конфигурации d^6 (сперрилит $PtAs_2$ — кубический полупроводник; $PtBi_2$ — инсизвант кубический металл) (см. табл. 2, 4). В структурном отношении минералы с As изучены слабо (см. табл. 4).

Широкозонные полупроводники включают несколько подтипов и групп минералов (см. табл. 4). Среди сурьмяных сульфосолей выделяются 3 группы: полибазита, пираргирита и ксантоконита. Лучше других охарактеризованы стефанит, пираргирит, пиростильпнит. В основу структуры ромбического стефанита Ag_5SbS_4 ($Cmc2_1$) Б. Рибар, В. Новацки в 1970 г. положили распределение атомов серы, близкое к плотнейшей гексагональной упаковке. Пирамиды SbS_3 изолированы между собой и лежат в пределах 0,247—0,248 нм, что по [9] согласуется с существенно ковалентным характером связей. В структуре имеются три позиции Ag. Пираргирит Ag_3SbS_3 изоструктурен с пруститом Ag_3AsS_3 . Оба они ромбоэдрические, тригональные, пространственная группа $R\bar{3}c$. Пирамиды SbS_3 , как и AsS_3 в прустите, ориентированы вершинами в одну сторону, чем объясняется полярный характер минералов и гемиморфная морфология кристаллов. Атомы S и Ag располагаются по спирали вдоль оси c ; соседние спирали соединены пирамидами SbS_3 или AsS_3 . Моноклинный пиростильпнит Ag_3SbS_3 встречается в виде тонкопластинчатых кристаллов с совершенной спайностью и относится к группе $P2_1/c$. Вытянутость кристаллов объясняется коротким периодом по оси c и цепочечным расположением вдоль нее атомов Ag [9]. По величинам межатомных расстояний он близок к ксантокониту Ag_3AsS_3 . Низкотемпературная модификация миаргирита ромбическая, координация атомов переходная от тройной к двойной; структура построена в виде сеток, параллельных плоскостям (102), состоящих из чередующихся атомов Sb и S.

И. Костов и И. Минчева-Стефанова [9] установили, что с точки зрения кристаллохимии представляют интерес полибазит $Ag_{16}Sb_2S_{11}$ и формульно сходный с ним пирсеит $Ag_{16}As_2S_{11}$. Оба минерала содержат высокие количества Ag, близкие к Ag_2S с $Ag_2S : Sb_2S_3$ (As_2S_3) около 8 : 1. Структуры их не расшифрованы. А. Эденхартер и И. Костов считают их псевдогексагональными, Д. Харрис — моноклинными. У пирсеита параметры соответствуют удвоенной ячейке акантита [9]. И. Минчевой-Стефановой и др. в 1979 г. встречены политипные разности полибазита и пирсеита. При наличии Cu И. Костов и И. Минчева-Стефанова [9] выделяют следующие структурные типы полибазита и пирсеита: полибазит — 1) богатый Cu, единичная ячейка Tac (редкий), 2) промежуточная ячейка $T2ac$, 3) двойная ячейка $T2a2c$ (распространенный); пирсеит — 1) богатый Cu (распространенный), единичная ячейка Tac , 2) без Cu, промежуточная ячейка $T2ac$, 3) двойная ячейка $T2a2c$ (редкий). Видно, что присутствие Cu характерно для структур с единичной ячейкой, и их формулы рекомендуется записывать $Ag_{13-11}Cu_{3-5}Sb_2S_{11}$ (соответственно с As). Эти минералы используются И. Костовым и И. Минчевой-Стефановой [9] в качестве примера ограниченности замещений между Sb и As. При этом отмечается более легкое замещение $As \rightarrow Sb$ в полибазитах, а также тенденция к упорядочению обоих полуметаллов (особенно у мышьяковых членов ряда). В связи с этим наличие повышенных количеств As в пиростильпнитах объясняется тонкой зональностью сурьмяной и мышьяковой фаз и эпитаксиальными и синтаксиальными их взаимопрорастаниями [9]. Вместе с тем М. Пикок в 1947 г., С. Фрондел в 1963 г. и Х. Холл в 1967 г. установили,

что полибазит и пирсеит образуют две изоморфные серии. Полибазит-арсениополибазит и пирсеит-стибиопирсеит с неограниченным изоморфизмом $Sb \rightleftharpoons As$. Исследования А. Н. Некрасовой, Ю. С. Бермана, В. В. Крыловой [19] подтверждают эти данные. Отметим также, что встречающиеся эпитаксиальные сростания полибазита и стефанита, по-видимому, указывают на близость структурных мотивов этих двух минералов.

Интересна также структура (с массовым содержанием марганца до 6 %) моноклинного самсонита $Ag_4MnSb_2S_6$, $P2_1/n$, Атомы Mn находятся здесь в слегка искаженной октаэдрической координации с расстояниями $Mn-S$ 0,2614 нм, близкими к таковым в MnS_2 и MnS . Атомы Ag, по представлениям А. Эденхартена, В. Новацки 1974 г., имеют две независимые позиции: Ag (1) — в деформированных тетраэдрах, близких к тригональным пирамидам со средними расстояниями $Ag-S$ 0,2638 нм, несколько большими, чем обычно требуется при ковалентной связи; Ag (2) окружен тремя атомами S с расстоянием $Ag-S$, наоборот, несколько меньшими. Атомы Sb окружены 3S с характерной тригонально-пирамидальной координацией. Габитус кристаллов обычно призматический или даже игольчатый по оси *C*.

Заканчивая характеристику сурьмяных и мышьяковых сульфосолей Ag, следует отметить общее для их представителей явление диморфизма. Это пары: (Ag_3SbS_3) пираргирит — (тригональный) — пирстильпнит (моноклинный); (Ag_3AsS_3) прустит (тригональный) — ксантоконит (моноклинный); $(AgAsS_2)$ трехманнит (тригональный) — смитит (моноклинный). Для миаргирита $AgSbS_2$, арамайонита $AgBiSbS_2$ характерно также существование температурных фаз [9], а для пирсеита $Ag_{16}As_2S_{11}$ и полибазита $Ag_{16}Sb_2S_{11}$ различаются структурные разновидности с учетом содержания Cu. И. Костов [9] отмечает ограниченность замещения сурьмы мышьяком, однако в соответствии с данными К. Фронделя 1963 г., обнаружена фаза, соответствующая сурьмянистому пирсеиту ($As : Sb = 1 : 45$). Структура сурьмянистого биллингслеита Ag_7SbS_6 требует дополнительного изучения. Отметим также, что Ag содержится в арсеносульфидах Tl и Pb ратите $I(Pb, Tl)_3As_4(As, Ag)S_{10}$, хатчите $PbTlAgAs_2S_5$, являющихся производными от галенитовой структуры. Для последнего характерны сдвоенные цепочки, построенные из искаженных тетраэдров вокруг атомов металлов и пирамид AsS_3 . Для ратита I, сходного по структуре с дюфренуазитом, различия проявляются в составе галенитоподобного слоя: Pb_4As_8 (дюфренуазит) — Pb_2AgS_9 (ратит I). Отмечается, что As статистически распределен по позициям, в которых могут находиться Ag и Tl [9].

Отнесение тетрагональных сульфидов платиновых металлов к широконзонным полупроводникам достаточно условно. Дж. Чилдс, С. Холл в 1973 г., И. Костов и И. Минчева-Стефанова в 1984 г. [9] куперит PtS, брэггит $(Pt, Pd, Ni)S$ и высокоцит PdS, хотя и имеют формулы одного типа, несколько отличаются. Куперит имеет симметрию $P4_2/mmc$ и состоит из двух псевдокубических ячеек, противоположные грани которых поочередно центрированы атомами Pt. Последние находятся в плоской квадратной координации, а атомы S окружены 4Pt, лежащими в вершинах несколько искаженного тетраэдра. Брэггит и высокоцит относятся к одной симметрии $P4_2/m$, отличаясь лишь по содержанию металлов, и, вероятно, способны образовывать твердые растворы друг с другом [9]. Как и в ку-

перите, атомы S в брэггите окружены по тетраэдру 4(Pt, Pd, Ni), а атомы Pd располагаются в плоских квадратах. Дж. Чилдс в 1973 г. установил, что Pd и Ni занимают различные позиции, одна характеризуется плоской квадратной координацией, а другая окружена более искаженным квадратом. Последние образуют куперитоподобную подъячейку.

Минералы — диэлектрики

К минералам благородных металлов со свойствами диэлектриков относятся галогениды Ag и некоторые другие очень редкие и слабо изученные соединения Ag и Pd с кислородом (палладит PdO), Pb и Ag (бидоит $Pb_2AgCl_3(F, OH)_2$, болеит $Pb_{26}Ag_9Cu_{24}Cl_{62}(OH)_{48}$) и др. и различными кислородными комплексами (см. табл. 2, 4) [14, 15]. Имеются также сведения В. В. Крылова 1983 г. о Ag-Mn оксидах. В структурном отношении Х. Штрунц в 1962 г. изучил галогениды Ag, бидоит и болеит.

Кубические бромаргирит (AgBr) и хлораргирит (AgCl) кристаллизуются в решетке PbS(NaCl) — $Fm\bar{3}m$, а низкотемпературный ($<146^\circ C$) иодаргирит AgI — в гексагональной структуре вюртцита $a_0=0,459$ нм, $c=0,756$, $c:a=1,634$, $P6_3/mc$ и изоструктурен с вюртцитом. Экспериментально установлены как вюртцитоподобные, так и сфалеритовые его модификации. Сфалеритовая образуется, если имеется избыток Ag, вюртцитоподобная — I. В майерсите AgCuI массовое содержание Ag около 20 %, оно замещает Cu, что может быть причиной стабильности минерала. Известны не изученные смешанные кристаллы ряда хлораргирита: бромхлораргирит (Ag (Cl, Br) и йодобромит Ag (Cl, Br, I) с небольшим количеством йода. Слабо изученные токорналит (Ag, Hg) I и штетефелдит — $Ag_2Sb_2O_6 \cdot nH_2O$ [15] не подтверждены.

Соединения этой группы являются наименее ковалентными среди всех рассмотренных минералов благородных металлов.

В заключение отметим, что первый опыт физико-кристаллохимического подхода к группировке благородных металлов намечает типы, подтипы и группы минералов, которые подразделяют привычные минералогические классы и подклассы (сульфиды, сульфосоли и др.). Наиболее спорно положение минералов, переходных от одного типа к другому (теллуридов, антимонитов и др.). В общем можно сказать, что структурные особенности от типа к типу изменяются (см. табл. 4). Так, минералы — самородные металлы и интерметаллы, представленные только благородными металлами, имеют кубическую и гексагональную решетку; среди интерметаллов благородных металлов с металлами, в основном кубическими, встречаются гексагональные, тетрагональные и ромбические фазы. Интерметаллические минералы состава AX (металл — полуметалл), наряду с большим числом кубических и гексагональных представителей, имеют много моноклинных и ромбических фаз*. Последние особенно характерны для второго типа минералов — узкозонных полупроводников. Минералы — широкозонные полупроводники — в основном гексагональные, а минералы —

* Возможно, это свидетельствует о принадлежности их к следующему, узкозонному полупроводниковому типу минералов.

диэлектрики — кубические и гексагональные. Кроме того, среди минералов состава металл — полуметалл имеется довольно большое число полиморфных модификаций.

Необходимо отметить еще одну особенность. М. И. Новгородова в 1984 г. пришла к выводу, что самородные металлы в условиях земной коры образуют фазы, близкие к твердым растворам с малым количеством примесей, и микрогетерогенные смеси, тогда как в метеоритах они находятся в виде высокотемпературных неупорядоченных твердых растворов. Поэтому искусственные высокотемпературные фазы самородных металлов больше сходны с метеоритными и, возможно, с самыми глубинными мантийными, а не коровыми минералами, что ограничивает использование синтетических фаз в кристаллохимических целях. Важно также, что в процессе фазового преобразования твердых растворов металлов ведущую роль играют явления сегрегации атомов и меньшую — явления упорядочения, тогда как для минералов благородных металлов, представленных сульфосольными соединениями, основное значение имеет упорядочение гомогенных нестабильных фаз.

Необходимо подчеркнуть, что приведенные данные подтверждают большую сложность и неоднозначность идентификации структур благороднометалльных минералов. В большинстве случаев для тех из них, которые не встречены в объемах, доступных для точных структурных исследований, кристаллохимическое изучение должно быть продолжено.

ГЛАВА V.

ХИМИЧЕСКИЕ ГРУППЫ МИНЕРАЛОВ

В этой главе рассмотрены только групповые черты сходства и отличия минералов в пределах главных химических систем с особым вниманием к особенностям состава минералов и зависимостям состав — свойства.

Главным условием характеристики крупного, особенно разнородного набора объектов является выбор удачной классификации. В этой работе в зависимости от направления и задач исследования предлагается несколько различных систематик благороднометалльных минералов. В частности, в главе II систематика была основана на геохимическом сочетании элементов в минералах и предназначалась для общего обзора их минералого-геохимических особенностей. В главе IV было представлено две систематики: 1) по химико-минералогическим (табл. 2) и 2) по физико-кристаллохимическим особенностям (табл. 4). Последняя обнаружила некоторые структурные зависимости, которые, однако, не всегда вписывались в принятые химико-минералогические классификационные рамки.

Основная цель этой главы сводится к характеристике общих минералогических особенностей, поэтому систематика должна отражать естественные природные связи минералов. Такому принципу отвечает химико-минералогическая система.

Охарактеризованы следующие химические группы минералов: 1) Au — Ag; 2) Au — Ag(Pd) — Cu; 3) Ag — Au — Hg; 4) Ag, Sb, Bi, As; 5) Pt — Fe, Ni, Cu; 6) Os — Ir — Ru — Pt; 7) Pt — Pd, Sn — Pb; 8) Pd — Pb — Bi; 9) Pt — Pd, Bi — Te; 10) Au — Ag, Te; 11) Au, Ag(Pd), Se — S; 12) Pt,

Ir, Os, Ru, As; 13) Pd — Ni, Sb — As; 14) Ir — Rh, SbS; 15) Rh — Ru — Os — Ir — Pt, AsS; 16) Ag — Pb, Cu, BiS; 17) Ag — Cu, (Sb, As)S; 18) Ag — Pb, (Sb, As)S; 19) Pt — Pd — Ni, S; 20) Ru — Os — Ir — Pt — Rh, S; 21) Ag — Sn, Cu, Fe, S.

Особенности химического состава и зависимости состав — свойства минералов сравниваются в пределах этих главных химических групп, поэтому в единой группе иногда оказывались представители различных минералогических подклассов. Каждая химико-минералогическая группа включает изоморфные минеральные ряды в различных сечениях двух-, трех- и более компонентных изометаллических систем и различные стехиометрические фазы. В единую группу иногда объединялись изоструктурные минералы разных минеральных типов, а также полиморфные разновидности минералов, что обусловило довольно обширный их набор и условность отнесения к ним некоторых минералов. Иногда один и тот же минерал является членом различных химических групп, и в этом случае могут быть предложены альтернативные решения о месте его рассмотрения. Если какой-то минерал изучен недостаточно, то он лишь упоминается в соответствующей группе. В процессе настоящего исследования были систематизированы по возможности все данные рентгеноструктурных и микронзондовых анализов минералов (см. табл. 2).

Минералы Au — Ag

Самородное золото и различные промежуточные фазы Au — Ag состава — широко распространенные минералы, встречающиеся в самых различных типах месторождений. Особенно детально микроминералогия золота рассмотрена в книгах Н. В. Петровской [23], М. И. Новгородовой [19] и в работах М. С. Сахаровой, Ю. А. Батраковой, С. К. Ряховского [28] и др. Все исследователи отмечают сложность идентификации минералов рассматриваемого ряда. Среди них в последних работах [19] различаются кубические самородные Au и Ag, возможно, кюстелит Ag_3Au и твердые растворы Au и Ag с различным Au : Ag и степенью устойчивости*. Наиболее устойчивыми и часто встречающимися являются твердые растворы с массовым содержанием до 20 % Ag (см. рис. 6). М. И. Новгородова и М. С. Сахарова в 1983 г. в индивидах высокопробного золота неоднородность состава не установили, тогда как индивиды высокосеребристого Au оказались наиболее гетерогенными с образованием микрizonaльности, микробрекчий и микроблоков. М. С. Сахарова, Ю. А. Батракова в 1983 г.

выделили в системе две различные области по смесимости Au и Ag. В интервале пробности 950 — 400 установлена линейная зависимость параметра a_0 от состава, что связано с доминирующим развитием в этой области твердых растворов Au — Ag. Для высокосеребристой области (проба < 400), имеющей микроблоковое строение, установлена неиз-

* Минеральные фазы с массовым содержанием Ag около 18—35 % было принято называть кюстелит, 50—60 % — электрум (см. табл. 2). Причем разные исследователи придерживаются различных рамок этих понятий. Название электрум, как считает Н. В. Петровская [23], иррационально, и предлагает следующее деление Au-Ag фаз по составу: 1) весьма высокопробное золото 998—951; 2) высокопробное 950—900; 3) средней пробы 899—800; 4) относительно низкопробное 799—700; 5) низкопробное 699—600; 6) весьма низкопробное < 600.

менность параметра a_0 , что подтверждает отсутствие смесимости Au—Ag и возможность доменного изоморфизма.

Экспериментальное изучение системы Au—Ag, как уже отмечалось, допускает образование нескольких упорядоченных стехиометрических соединений Au_3Ag , $AuAg$, Au_2Ag_3 , $AuAg_3$. Н. В. Петровская считает, что наиболее вероятной фазой в природе в малосеребряной области составов является Au_2Ag (21 % Ag), а не $AuAg$ (35 % Ag), как это следует из изучения сплавов. Детальное изучение М. И. Новгородовой микронеоднородности Au—Ag включений (0,1—0,01 мкм) свидетельствует об изменчивости их состава во времени и неравновесности ранних и поздних фаз. Причем для раннего низкопробного Au состава, близкого к $AuAg$, обнаружены признаки распада с образованием чистого Ag. Делается вывод о том, что возникновение фазовой неоднородности в самородном Au является сложным процессом, включающим как синровостное изменение соотношений Au и Ag в твердой фазе с признаками несмесимости, так и эпикристаллизационные превращения в результате диффузии Ag, сегрегирующегося в собственную минеральную фазу [19].

Наибольшие максимумы частот встречаемости пробности Au из близкоповерхностных месторождений были установлены Г. П. Волорovichем, Л. А. Николаевой в 1980 г. и составляют 730 и 750, причем последняя характерна как для неизмененного, так и для перекристаллизованного Au, менее значительные отвечают пробе 850, 650, 590. Причем М. И. Новгородова отмечает, что, вероятно, большинство значений пробности отражает лишь средний состав гетерогенных Au-Ag сростаний. В связи с этим информативными являются только анализы микровключений, подвергшихся специальному изучению на однофазность. Большинство микронзондовых определений в микроскопически однородных микровыделениях Au-Ag фаз в малосеребряной области 1—15 % Ag дают обратно пропорциональное Au : Ag, образуя непрерывный ряд Au-Ag составов. В среднесеребристой области (~20—35 % Ag) четкой пропорциональности не наблюдается, причем фаз с содержанием Au в интервалах около 70—85 и 43—65 % Au почти не отмечено. Некоторые фазы имеют состав, близкий к $AuAg$. Минеральные фазы в высокосеребристой области некоторые исследователи называют «электрум». В еще более высокосеребристой области (~70—85 % Ag) лежат фазы, известные как кюстелит. Большинство анализов отвечает интервалу 19—23 %, гораздо меньше — 31—35 % Au. М. И. Новгородова [19] отмечает, что природные кюстелиты характеризуются избытком Ag и являются двухфазными смесями самородного Ag и собственно кюстелита Ag_3Au .

Самым постоянным составом характеризуется самородное Ag, что согласуется с ограниченностью твердых растворов Ag с Au, Cu и другими элементами в его искусственных сплавах. Кроме обычного кубического самородного Ag, М. И. Новгородова, А. И. Горшков, А. В. Мохов в 1979 г. установили гексагональные его модификации Ag—4H ($a_0=b_0=0,29$ нм, $c_0=1,0$ нм) и Ag—2H ($a_0=0,293$ нм, $c_0=0,479$ нм, $c:a=1,63$).

В изученных Au-Ag твердых растворах, кроме Au и Ag в виде примеси присутствуют Hg, Cu, Bi и некоторые другие элементы, а в кюстелите и наиболее высокосеребряных фазах — Sb и незначительно Bi (см. табл. 2). Н. В. Петровская, И. П. Ланцов, Н. Гей наиболее часто встре-

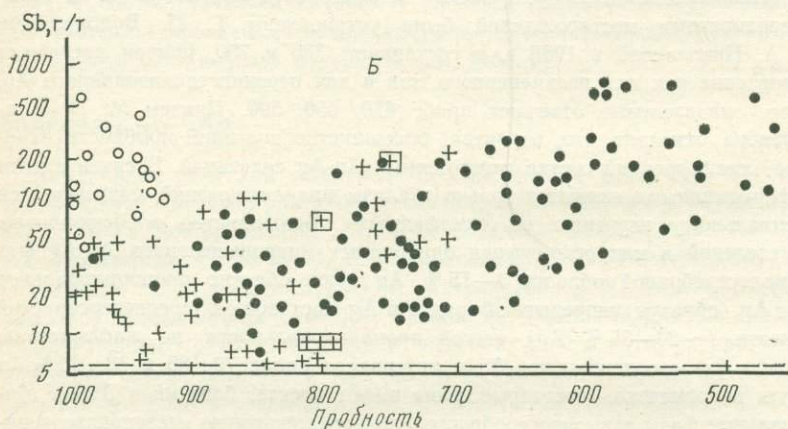
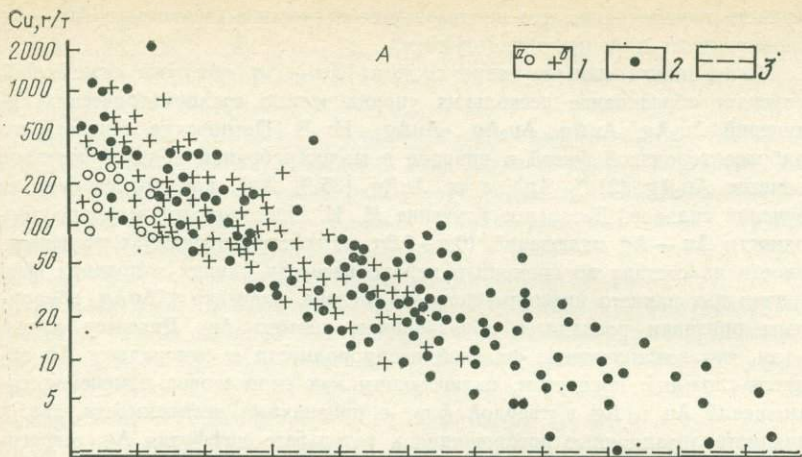


Рис. 8. Зависимость содержаний меди (А) и сурьмы (Б) в золотинах от их пробности.

1 — рудные проявления: а — золото-сурьмяные, б — золото-кварцевые; 2 — россыпи; 3 — предел чувствительности анализа. По В. П. Самусикову, Н. И. Петрову, 1983 г.

чали примесь Cu и Fe, а также Pb, Sb, As, Hg, Mn, Bi, Te, Se. В. П. Самусиков, Н. И. Петров в 1983 г. на основании точного изучения более 200 золотин установили статистические зависимости изоморфной примеси Cu и Sb от пробности Au; для Cu — прямая (рис. 8), для Sb, как и для Ag, — обратная (см. рис. 8). Коэффициент распределения Бертоло-Нернста K для Sb и Ag < 1 , а для Cu > 1 . В связи с этим исходные соединения Sb и Ag в жидкой фазе должны быть более растворимыми и устойчивыми, чем Au, а для Cu — менее устойчивыми. Необходимо обратить внимание на то, что при $K = \text{const}$ содержание примеси в твердой фазе должно быть прямо пропорционально его концентрации в жидкой фазе. Отметим, что наличие многих элементов-примесей, особенно платиновых металлов, определяется типовой принадлежностью. В Au-Ag фазах Cu-Ni руд нами

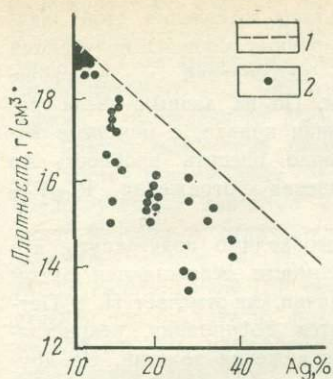


Рис. 9. Плотность эндогенного самородного золота в зависимости от содержания в нем серебра [3]. Измерения для рудного золота: 1 — теоретическое, 2 — реальные. По Н. В. Петровской, 1973 г.

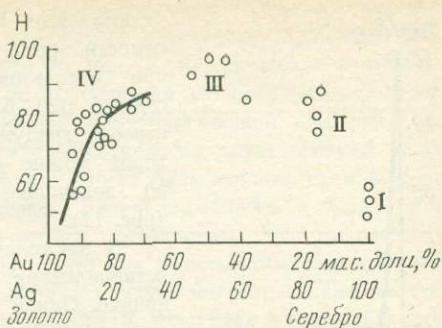


Рис. 10. Зависимость микротвердости от Au : Ag.

I — самородное Ag, II — кустелит, II — электрум, IV — самородное Au и сплавы Au — Ag на его основе. По С. И. Лебедевой, с добавлениями [4, 10]

установлено до 8,7 % Pd и до 0,87 % Rh [36], а Л. В. Разиным и С. С. Боришанской в 1970 г. 0,9—4,0 Pd и до 0,9 % Pt. Интересно, что М. И. Новгородовой [19] в Au-Ag фазах удалось установить мельчайшие включения магнетита, самородного Fe и Zn, окислов Mn, а также включения сильвина, галита и других микроминеральных фаз.

Изучение различными исследователями зависимостей состав — свойства в рассматриваемых минералах не дало однозначных результатов, однако некоторые закономерности были установлены достаточно отчетливо. Н. В. Петровская [23] приводит диаграмму снижения плотности золотин по мере увеличения степени их серебронности (рис. 9). Кроме этой общей зависимости, видно, что поля точек рудного золота располагаются дискретно. То же можно сказать и про величины микротвердости. Данные Н. В. Петровской [23], а также С. И. Лебедевой [10] вместе с данными авторов (рис. 10) свидетельствуют о довольно интенсивном ее увеличении в низкосеребряной области до составов ~80—85 % Au и менее значительном до ~70 % Au и отсутствии таковой при меньшем содержании Au. Причем Р. П. Бадаловой и Н. В. Петровской в ряде случаев отмечалась более высокая твердость более мелкозернистых индивидов. М. И. Новгородова [19] обращает особое внимание на характер упругих деформаций Au-Ag фаз, что определяет отличия отпечатков индентора твердости. Для сегрегаций Ag они, в частности, имеют вогнутую, как бы крестообразную форму. Н. В. Петровская [23] сделала заключение, что влияние деформаций в Au на его свойства сопоставимо с влиянием примеси Ag. Интересно, что кривая электропроводности, по Н. В. Петровской [23], является как бы перевернутой кривой твердости.

И. А. Островским, П. С. Бернштейном и Н. В. Петровской установлено снижение величины отражения Au — Ag фаз в шлифах по мере уменьшения содержания Ag. Отмечена также зависимость этого показателя от качества полировки, размера индивидов, длины волны и т. д. Д. К. Щербачев, И. А. Брызгалов, В. К. Петров в 1981 г. показали, что

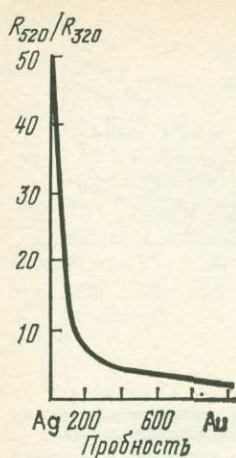


Рис. 11. Зависимость $R_{520} : R_{320}$ от пробыности в ряду Au—Ag. По Д. К. Шербацеву, 1984 г.

оптимальные результаты выявления этой зависимости при прочих равных условиях получаются при использовании наблюдений в диапазоне спектра 320—520 нм. По их данным была построена градуировочная кривая, с помощью которой можно примерно оценить пробыность Au по величине отношения отражения R_{520}/R_{320} (рис. 11).

В заключение необходимо подчеркнуть, что установленные зависимости осложняются рядом причин. Одной из причин, как отмечает Н. В. Петровская [23], являются деформации, рекристаллизация и условия отложения золотин. Из других общих зависимостей напомним тенденцию общего увеличения серебристых Au-Ag фаз по мере снижения глубины образования эндогенных золоторудных месторождений. Отмечается также, что Au из мелкоглубинных месторождений чаще содержит Sb, Hg, Te, Mn, из среднеглубинных — Bi, Sn, частично Ti, из относительно глубинных Ti, Cr, Ni, Co, в меньшей степени As. Установлена также довольно четкая статистическая зависимость крупности золотин от степени сульфидоносности руд. С ее увеличением снижается доля крупных золотин >2 мм и увеличивается число средnekрупных 1—2 мм, мелких 0,1—0,9 мм и особенно пылевидных $<0,1$ мм [23]. Следует также отметить, что самородное золото, выращенное в условиях, приближенных к гипергенным, отличается от первичного специфическими губчатými, порошковатыми, эмульсионными, пленочными и дендритовидными формами.

Минералы Au—Ag(Pd)—Cu

Минералы Au—Ag(Pd)—Cu

Природные образцы медистого золота были впервые подвергнуты анализу М. П. Ложечкиным в 1935 г. и установлен купроаурит Cu_3Au_2 . Еще раньше было известно палладистое золото — порпецит [15]. П. Рамдор [26] на основании данных по искусственным сплавам предложил фазы, близкие к Cu_3Au , называть аурикупридом. Л. В. Разин, Г. Н. Гамянин, В. И. Мещанкина в 1971—1975 гг., описали палладисто-родистые купроауриты, различные представители твердых растворов Au/Ag и Pd на основе Cu типа Au, Cu; $Cu_{15}Au_1Pd_{0,2}$, а также ромбический рожковит $(Cu, Pd)_3Au_2$. Все эти минеральные фазы были изучены недостаточно. М. И. Новгородова в 1980—1982 гг. провела детальное изучение микровключений медистого золота, в том числе образцов М. П. Ложечкина, и установила наличие самостоятельных стехиометрических фаз, близких к Cu_3Au и $CuAu$. Кубический Cu_3Au получил название аурикуприд, соответствующее данному П. Рамдором в 1950 г. для состава, содержание Au в котором, однако, было на 10 % меньше теоретического. $CuAu$ — назван тетрааурикупридом, тем самым подчеркнута его тетрагональная структура. Природные аурикуприд и тетрааурикуприд отличаются от искусственных сплавов аналогичного состава лишь частичной упо-

рядоченностью, которая ограничена чередующимися с упорядоченными пластинами размером $<0,1$ мкм и выражается в появлении двойников [19]. Такое же название дали фазе CuAu К. Чен, Т. Ю, И. Цзанг в 1982 г., изучившие всего одно микрозерно, но оказавшиеся первооткрывателями минерала, утвержденного Международной минералогической комиссией.

Ранние химические анализы отдельных золотин характеризуют валовый состав многофазных сростаний и не могут быть использованы. Состав полноизученных заведомо однофазных минералов Cu_3Au и CuAu , как видно из табл. 4, отличается простотой и постоянством. Что же касается медистого золота М. П. Ложечкина, то по результатам исследований М. И. Новгородовой [19] оно представляет собой микросрастания количественно преобладающих фаз Cu_3Au и CuAu . В золотинах с преобладанием первой из них наблюдаются включения существенно медного состава (возможно, меди самородной), второй — фазы состава CuAu_2 и Au-Ag амальгам. Недоизученные, особенно платиносодержащие фазы, несут переменное количество Cu и Ag , которые взаимозаменяют друг друга. Содержание Au в них, наоборот, довольно постоянно, особенно если суммировать его с платиновыми металлами. Интересно, что в высокосеребряной фазе установлено высокое содержание Hg , которое как бы намечает переход этих соединений к амальгамам следующей системы Au-Ag-Hg .

Порпецит, по данным старых анализов, содержал 8—11 % Pd и 86—91 % Au . Микрозондовые анализы микровключений Au-Ag фаз, выполненные Г. Кингстоном, Б. Эль-Дозуки [42] и О. Е. Юшко-Захаровой [36], показали, что Pd в количестве от 0,2 до 8,2 % постоянно содержится в Au-Ag фазах из Cu-Ni месторождений с широким диапазоном колебаний Au от 86,6 до 24,7 % и Ag от 5,9 до 66,0 %. При этом имеется непрерывный ряд фаз от ~ 80 до ~ 68 % Au («палладиевый электрум» Кингстона).

Из зависимостей состав — свойство отметим установленное М. И. Новгородовой [19] увеличение величин твердости и отражения Cu-Au фаз по мере снижения содержания Cu : $\text{Cu}_3\text{Au} > \text{CuAu} > \text{CuAu}_3$.

Минералы Ag-Au-Hg

Давно известно несколько редких и слабо изученных двухкомпонентных минералов Ag-Hg состава — твердых растворов с гранцентрированной кубической решеткой и разным массовым соотношением этих элементов: конгсбергит 5—23 % Hg , аркверит — 13 %, бордозит — 30 % [15]. Х. Берман в 1938 г. обнаружил фазу состава Au_2Hg_3 (мошелландсбергит), а Е. Зеелигер в 1972 г. — шахнерит и парашахнерит (см. табл. 2). Кроме того, М. И. Новгородова в 1983 г., С. В. Яблокова в 1980 г. и С. М. Сандомирская, С. В. Яблокова, В. К. Прейс в 1983 г. установили α -амальгамы Au и Ag с различным соотношением компонентов вплоть до ртутистого золота, изучение которых не завершено. Интересно, что М. И. Новгородова, А. И. Цепин в 1976 г. в медистом золоте установили фазы состава $\text{Au}_5\text{Ag}_{10}\text{Hg}$, промежуточные между ртутьсодержащим «электруммом» и золотой амальгамой. Наиболее высокое массовое содержание Ag характерно для минерала М. И. Новгородовой — около 50 %. Среди трехкомпонентных минералов, установленных С. М. Сандомирской, несколько гексагональных

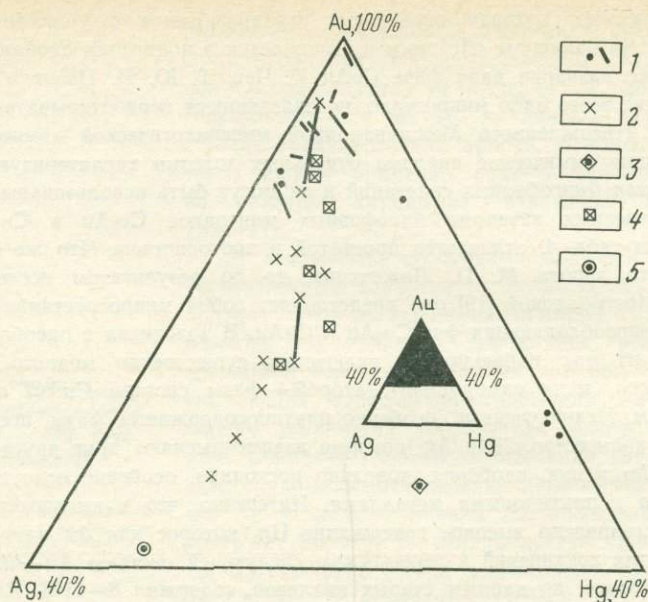


Рис. 12. Диаграмма состава золото-серебряных амальгам различных месторождений. По С. М. Сандомирской, С. В. Яблоковой, В. К. Прейсу, 1983 г.
Месторождения: 1 — россыпные; 2 — коренное; 3 — коренное золото-серебряной формации; 4 — золото-антимонитовое; 5 — самородное золото

разновидностей. Первая, содержащая более высокие количества Hg от 10,65 до 13,78 % и Ag от 14,73 до 37,44 %; вторая — с более низкими их содержаниями соответственно от 1,05 до 7,65 % и от 6,47 до 18,47 %. Точное изучение последнего показало, что содержание Hg в нем изменяется от 33,99 до 43,96%, а Ag всего от 0,06 до 0,25 % (рис. 12). Сходные со второй разновидностью минерала С. М. Сандомирской, но еще более низкие содержания Ag и несколько более высокие Hg установлены Н. А. Озеровой в 1980 г.

С. М. Сандомирская, С. В. Яблокова, В. К. Прейс в 1983 г. сделали следующие выводы по системам Au—Hg и Ag—Hg. Для природных амальгам, независимо от соотношения Au и Ag, характерна практически непрерывная изменчивость концентраций Hg, максимально достигающая 13—14 %. Амальгамы Au и Ag с более высокой концентрацией Hg, по-видимому, представляют стехиометрические соединения Au_3Hg , $AuHg$ и Au_5Hg_4 .

Минералы Ag, Sb, Bi, As

Давно известны слабо изученные минеральные Ag-Sb фазы алларгентум $AgSb$, дискразит $Ag_{2,5-4}Sb$, анимикит $Ag_{17}Sb$ и висмутсодержащее Ag — чилениит $Ag_{9,5}Bi_{0,5}$ [15]. З. Йохан, Дж. Хак в 1959 г. обнаружили редкие минеральные фазы AgAs состава: гунтилит $Ag_{9,7}As_{0,3}$, новакит и кутинаит (см. табл. 2). Сравнительное минералогическое или микроскопическое изучение этих минералов не проводилось.

И. Я. Некрасов, В. Ю. Чевычелов в 1980 г. в системе Ag—Sb—S синтезировали и изучили высокотемпературные анимикит, устойчивый при температуре до 703—961 °С, алларгентум (до 558—703 °С) и дискразит (до 558 °С). Анимикит представлен кубическим твердым раствором на основе серебра $Ag_{17}Sb$. Алларгентум гексагональный с массовым содержанием от 81,23 до 84,11 % Ag и 18,18 и 16,78 % Sb (близок к Ag_5Sb и Ag_6Sb соответственно). Дискразит ромбический содержал от 72,71 до 76,73 % Ag и 27,42 и 23,39 % Sb (Ag_3Sb и $Ag_{3,15}Sb_{0,85}$). М. И. Новгородова, А. Н. Горшков, А. В. Мохова в 1979 г. для кубической фазы $Ag_{16}Sb$, содержащей 8—10 % Sb, установили увеличение параметров решетки по сравнению с самородным Ag.

Природный алларгентум был изучен А. Н. Некрасовой, С. М. Сандомирской, Н. Г. Чувикиной в 1977 г. и не отличался от справочных данных (см. табл. 2).

Минералы Pt—Fe, Ni, Cu

Соединения, представляющие собой сплавы Pt с Fe, являются главными промышленными минералами практически всех типов платиновых руд. В ранней отечественной минералогической литературе в системе Pt—Fe выделялись поликсен с массовым содержанием Fe до 12 % (атомным 32,3 %) и ферроплатина от 12 до 22 % (до 49,6 % атомным). Изучение высокотемпературной (1200 °С) искусственной системы Pt—Fe позволило установить существование широкой области разупорядоченных твердых растворов с гранцентрированной кубической решеткой, упорядоченной фазы Pt_3Fe с примитивной кубической решеткой и упорядоченной фазы PtFe со слоистой тетрагональной структурой. Для природных соединений на основании изучения искусственных сплавов была предложена номенклатура Pt-Fe фаз [37]. Эта номенклатура охватывает Pt-Fe сплавы с небольшими содержаниями примесей других элементов и применима при возможности определения структуры минерала с помощью рентгеновского анализа. Если рентгенограмма для минерала платино-железистого состава отсутствует, предлагается пользоваться общим названием Pt-Fe сплав. По этой номенклатуре среди природных составов выделяются: 1) самородная платина с атомным содержанием Pt ~ 80 % и более, структура неупорядоченная кубическая гранцентрированная; 2) железистая Pt— атомное содержание от 20 до 50 % Pt, структура неупорядоченная гранцентрированная кубическая, магнитная; 3) изоферроплатина— состав близок к Pt_3Fe , структура упорядоченная примитивная кубическая; 4) тетраферроплатина— состав близок PtFe, структура упорядоченная тетрагональная.

По-видимому, к разновидностям последней следует отнести ферроникельплатину [8] и, возможно, медистую тетраферроплатину, которую Л. Кабри назвал в 1973 г. «туламинит» (см. табл. 2).

В мировой литературе имеется около 200 полных микронзондовых анализов платино-железистых фаз. Большая часть составов атомных содержаний платины попадает в область между 65—85 % — железистая платина и изоферроплатина; с максимумом 70—80 % — составы, близкие к изоферроплатине (рис. 13). Другой (меньший) максимум отвечает составам ~ 50—65 % — тетраферроплатина и близкие к этому.

Результаты расчета (в nm^{-1}) рентгенограмм порошка Pt—Fe—Ni фаз

| Синтетическая Pt $a = 3,9231 \text{ nm}^{-1}$ | | | $\text{Pt}_{\frac{3,19}{0,03}} \text{Pd}_{\frac{0,03}{0,11}} \text{Ir}_{\frac{0,01}{0,01}} \times \text{Fe}_{0,65} \text{Cu}_{0,11} \text{Ni}_{0,01}$ гранцентрированная, неупорядоченная кубическая $a = 3,877 \pm 0,003$ [37] | | Синтетическая Pt, Fe упорядоченная, примитивная, кубическая $a = 3,866 \pm 0,001$ [37] | | Изоферроплатина упорядоченная, примитивная, кубическая $a = 3,864 \pm 0,001$ [37] | | Железистая Pt, гранцентрированная, неупорядоченная, кубическая [37] | |
|--------------------------------------------------|-----|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------|---------------------------------------------------------------------|--------|
| hkl | l | d | l | d | l | d | l | d | l | d |
| 100 | | | | | 2 | 3,866 | | | | |
| 110 | | | | | 3 | 2,733 | 1 | 2,732 | | |
| 111 | 10 | 2,265 | 10 | 2,238 | 8 | 2,232 | 9 | 2,231 | 10 | 2,203 |
| 200 | 5 | 1,961 | 4 | 1,939 | 7 | 1,933 | 7 | 1,832 | 8 | 1,907 |
| | | | 1 | 1,819* | | | 1 | 1,812* | | |
| 210 | | | | | 3 | 1,729 | 1 | 1,728 | | |
| 211 | | | | | 3 | 1,578 | 1 | 1,577 | | |
| 220 | 3 | 1,387 | 5 | 1,371 | 7 | 1,367 | 7 | 1,366 | 6 | 1,349 |
| 221 | | | | | | | | | | |
| 300 | | | | | 3 | 1,289 | 2 | 1,288 | | |
| 310 | | | | | 2 | 1,222 | 1 | 1,222 | | |
| 311 | 3 | 1,1829 | 9 | 1,169 | 10 | 1,166 | 10 | 1,165 | | |
| 222 | 1 | 1,1325 | 3 | 1,119 | 6 | 1,116 | 6 | 1,115 | 7 | 1,150 |
| 220 | | | | | 2 | 1,072 | 1 | 1,071 | 3 | 1,101 |
| 321 | | | | | 4 | 1,033 | 3 | 1,032 | | |
| 400 | 0,5 | 0,9808 | 2ш | 0,9692 | 6 | 0,9665 | 6ш | 0,9660 | | |
| 410 | | | | | 5 | 0,9376 | 2ш | 0,9372 | 1ш | 0,9540 |
| 411 | | | | | 6 | 0,9112 | | | | |
| 331 | 2 | 0,9000 | | | | | | | | |
| 420 | 2 | 0,8772 | | | | | | | | |
| 422 | 3 | 0,8008 | | | | | | | 5ш | 0,8735 |
| | | | | | | | | | 6ш | 0,8533 |

Примечание. ш — широкая линия.

* Неизвестная примесь

Кроме Pt и Fe, зависимость между которыми выражается уравнением $\text{Pt} = -1,6\text{Fe} + 103,7$, Pt—Fe минералы содержат примеси элементов группы Pt, а также Ni, Cu, Sb и др. Среди платиновых металлов чаще других встречается Ir (от следов до 13%), затем идут Os (до 2,2%), Rh (до 5,5%), Ru (до 1,7%), реже других встречается Pd (до 1%). Самые высокие содержания Ir 13% установлены в никелистой тетраферроплатине. Основные линии ее дебаеграммы (табл. 6, обр. 6/16) совпадают с таковой тетраферроплатины, $a = 3,81$, $c = 3,74$ [8]. Здесь же приведены данные по остальным платино-железистым фазам.

Индивидуальность отмечавшихся ранее в литературе иридийской, палладийской, родистой платины не была подтверждена микронзондовыми и рентгеноструктурными анализами. В 1974 г. Л. Кабри обнаружил самосто-

| Синтетическая PtFe; упорядоченная фаза $a = 3,847 \pm 0,001$; $c =$ $= 3,715 \pm 0,001$ [37] | | Тетраферроплатина $(Pt_{2,06}Ir_{0,91})_{12}Pt_{1,88} \times$ $\times Cu_{0,49}Ni_{0,08}Sb_{0,01}$ $a = 3,850 \pm 0,005$; $c =$ $= 3,696 \pm 0,006$ [37] | | | Обр. 6/16 О. Е. Юшко- Захарова, 1984 г. $Pt_{0,91}Fe_{0,44}Ir_{0,18}Ni_{0,47}$ $a = 3,81$ $c = 3,74$ [8] | | Ферроникельплатина Pt_2Fe По Н. С. Руд- шевскому, 1983 г. | | Туламнит Pt ₂ FeCu По Л. Кабри, 1973 г. $a = 3,891 \pm 0,002$ $c =$ $= 3,566 \pm 0,002$ | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------------------------------------------------------------------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|------|
| I | d | I | d | hkl | I | d | I | d | I | d | hkl |
| 3 | 3,715 | 1 | 3,693 | 001 | | | 1ш | 3,64 | 3 | 3,576 | 001 |
| 3 | 2,720 | 2 | 2,722 | 110 | | | 1 | 2,737 | 4 | 2,751 | 110 |
| 10 | 2,194 | 10 | 2,191 | 111 | 10 | 2,185 | 10 | 2,187 | 10 | 2,181 | 111 |
| 4 | 1,923 | 7ш | 1,925 | 020 | 8 | 1,892 | 5 | 1,936 | 7 | 1,945 | 020 |
| 3 | 1,857 | 1 | 1,842 | 002 | | | 1ш | 1,818 | 2 | 1,788 | 002 |
| 3 | 1,708 | 2 | 1,707 | 021 | | | 3 | 1,708 | 4 | 1,709 | 021 |
| 3 | 1,534 | 2 | 1,528 | 112 | | | 1ш | 1,514 | 3 | 1,499 | 112 |
| 3 | 1,360 | <1 | 1,361 | 220 | | | 1ш | 1,369 | 4 | 1,375 | 220 |
| 5 | 1,336 | 6ш | 1,332 | 022 | 7 | 1,334 | 4 | 1,325 | 5 | 1,317 | 022 |
| 4 | 1,282 | <1ш | 1,277 | 030 | | | 1ш | 1,290 | 2 | 1,284 | 221 |
| 2 | 1,238 | <1ш | 1,231 | 003 | | | 1ш | 1,224 | 1 | 1,230 | 130, |
| 3 | 1,216 | <1 | 1,217 | 130 | | | | | | | 003 |
| 9 | 1,156 | 5ш | 1,156 | 311 | 8 | 1,139 | 3ш | 1,156 | 8 | 1,163 | 131 |
| 6 | 1,127 | 1 | 1,121 | 113 | | | | | | | |
| 6 | 1,097 | 3ш | 1,095 | 222 | 2 | 1,090 | 2ш | 1,093 | 8 | 1,094 | 113 |
| 1/2 | 1,067 | | | 230 | | | | | | | |
| 5 | 1,041 | <1 | 1,037 | 023 | | | | | | | |
| 6 | 1,017 | 1 | 1,016 | 132 | | | | | 6 | 1,016 | 023, |
| | | | | | | | | | | | 132 |
| 5 | 0,9618 | | | 040 | | | | | 3ш | 0,9728 | 040 |
| 5 | 0,9311 | | | 041 | | | | | 2ш | 0,9438 | 140 |
| 6 | 0,9157 | | | 223 | | | | | 2ш | 0,9172 | 230 |
| 5ш | 0,9068 | | | 330 | | | | | | | |

ятельный минерал Rh_{0,6}Pt_{0,4}, утвержденный МКН как самородный Rh (см. табл. 2).

К. Фетер [38] приводит микронзондовые анализы высокоплатинистых сплавов (самородной платины) с очень высоким содержанием Ir, Os, Ru и Rh (до 32,1; 21,7; 29,0; 14,1) соответственно.

Примесь Ni до 8 % и Cu до 4 % постоянно присутствует в платино-железистых фазах [36]. Наиболее высокие содержания этих элементов, которые, вероятно, замещают железо, характерны для тетраферроплатины [8]. Платино-железистые фазы с высокими содержаниями Cu и Ni утверждены в качестве самостоятельных минералов: туламнит Pt₂FeCu от 6 до 13 % Cu с тетрагональной сингонией и ферроникельплатина Pt₂FeNi от 10 до 13 % Ni, также с тетрагональной сингонией.

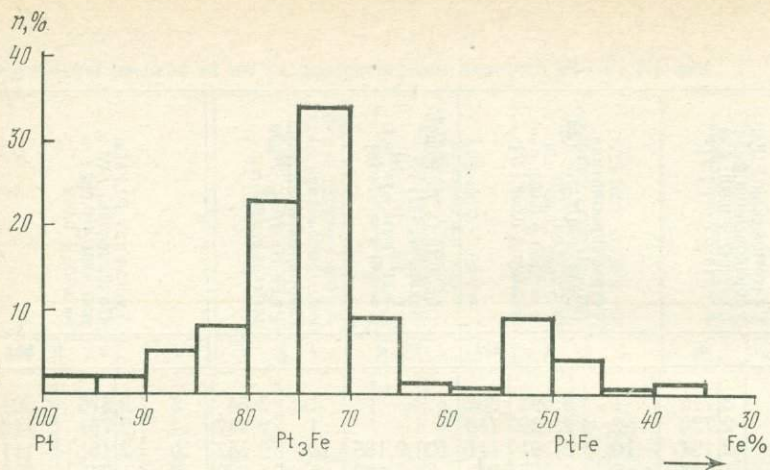


Рис. 13. Частоты встречаемости различных Pt-Fe минеральных фаз

Сопоставление дебаграмм Pt-Fe сплавов показывает отклонения в интенсивностях некоторых линий, что, по-видимому, является следствием различной упорядоченности платино-железистых фаз. Параметры, особенно s_0 тетраферроплатины и близких к ней фаз, закономерно изменяются в зависимости от состава. В медистых разностях (туламинит) он наименьший, в никелистых (ферроникельплатина) — промежуточный, в иридных — максимальный (табл. 6).

Установлены и другие зависимости состав — свойства [36]. В целом наиболее низким отражением характеризуются фазы, соответствующие те-

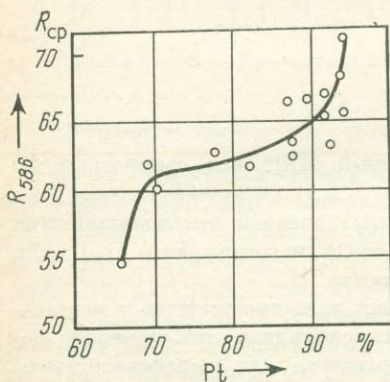


Рис. 14. Зависимость отражения Pt-Fe минеральных фаз ($R_{ср}$ при $\lambda = 586$ нм) от содержания Pt [36]

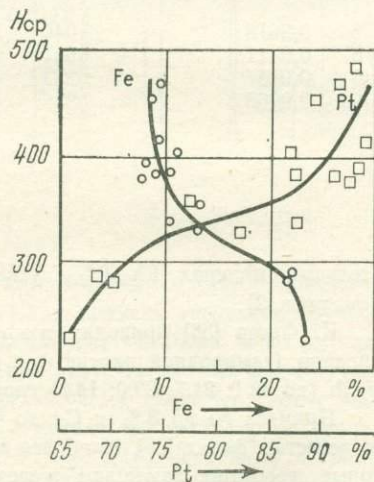


Рис. 15. Зависимость микротвердости ($H_{ср}$) минеральных Pt-Fe фаз от массового содержания Pt и Fe. По О. Е. Юшко-Захаровой, С. И. Лебедевой, 1970 г.

граферроплатине, а самым высоким — изоферроплатине (рис. 14). Исключение составляет тетраферроплатина с наиболее высоким содержанием иридия. Статистически эта зависимость может быть выражена уравнениями $Pt=1,6R-17,8$, $Fe=-0,8H+65,4$. Твердость Pt-Fe фаз изменяется с изменением состава еще более четко, что позволяет приближенно определить состав по значению этого параметра. Наиболее высокие значения твердости характерны для изоферроплатины, низкие — для тетраферроплатины (рис. 15). Статистически зависимость состав — твердость выражается следующими уравнениями: $Pt=0,1H+50,4$, $Fe=-0,05H+30,8$. Выявлена также сильная корреляционная связь между твердостью и отражением минералов $R=0,04H+50,5$.

Распределение различных Pt-Fe фаз по типам месторождений характеризуется тенденцией к наиболее частой встречаемости тетраферроплатины в Cu-Ni рудах, а изоферроплатины и неупорядоченных Pt-Fe фаз — в хромитонесущих дунитах. Одновременное присутствие высоко- и низкожелезистых Pt-Fe фаз характерно для альпинотипных дунитов и перидотитов Тихоокеанского пояса. Обратим внимание на сходство составов платиновых фаз Урала (СССР) и Витватерсранда (ЮАР).

Минералы Ir—Os—Ru—Pt

Различные природные сплавы Ir-Os и Ir-Os-Ru являются главными природными концентраторами этих элементов и связаны с гипербазитами. Они представлены рядом составов от очень богатых осмием до минералов с резким преобладанием иридия. Иридий (осмистый иридий) был обнаружен в Южной Америке в XVII в. В 1819 г. были открыты месторождения платиновых металлов на Урале и Os-Ir минералы сысертскит (преимущественно осмиевый) и невьянскит (преимущественно иридиевый), которые не были точно идентифицированы. Исследованиями Леви и Пико в 1961 г. установлен самородный осмий. В 1974 г. Ю. Урасима открыл самородный рутений. В последнее десятилетие в литературе появились описания значительного количества природных фаз Os-Ir и Os-Ir-Ru рядов и более сложных составов (см. табл. 2).

Изоморфизм в системе Ir—Os ограничен, что определяется структурной несовместимостью кубического Ir и гексагонального Os. Исследования П. Рудман (1967 г.) синтетических фаз показали, что Os-Ir сплавы до состава $Ir_{80}Os_{20}$ кубические, а $Os_{65}Ir_{35}$ — гексагональные. Гексагональных твердых растворов до состава $Os_{32}Ir_{68}$ им не установлено. Сплавы, атомные содержания Ir в которых 58—100 %, — кубические гранцентрированные, а сплавы с атомным содержанием $Ir < 45\%$ — гексагональные с плотнейшей упаковкой.

На основании изучения природных и искусственных сплавов Д. Харрис, Л. Кабри [39] предложили следующую номенклатуру природных Os-Ir-Ru твердых растворов (рис. 16) с атомным содержанием: 1) для гексагональных сплавов $c \geq 80\%$ Os; 2) для кубических сплавов $c \geq 80\%$ Ir; 3) для гексагональных сплавов $c \geq 80\%$ Ru; 4) для кубических сплавов (Ir, Os, Ru) с $Ir < 80\%$, но не $< 62\%$ и $Ru > 10\%$ от $\Sigma(Ir+Os+Ru)$, остальных металлов не $> 10\%$; 5) придосямин для гексагональных сплавов (Os, Ir) с $Os < 80\%$, но не $< 55\%$ и $Ir > 10\%$ от $\Sigma(Os+Ir)$ (на 55 %

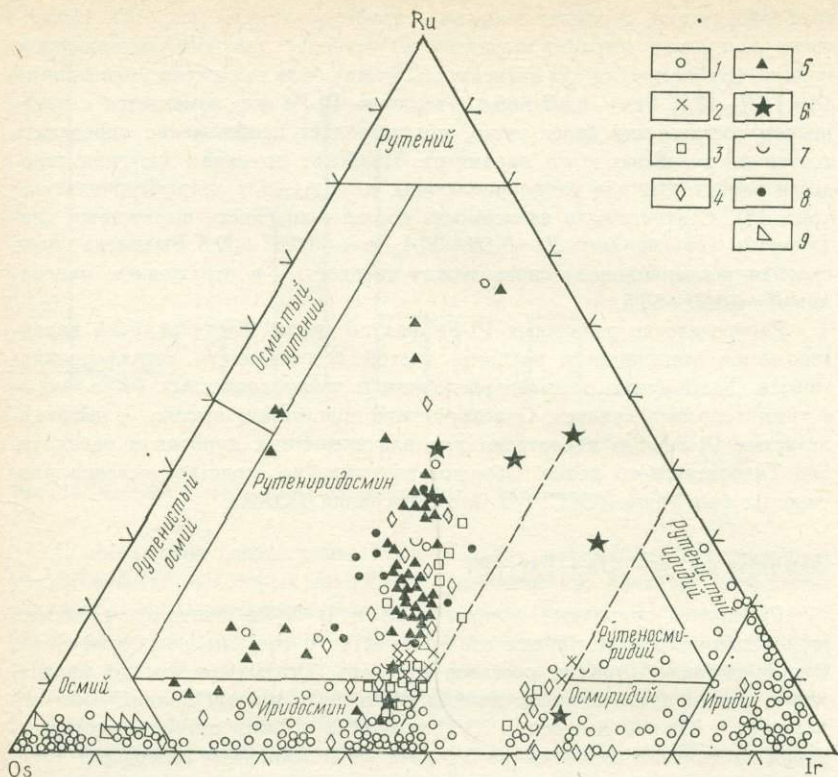


Рис. 16. Положение различных минеральных фаз Os-Ru-Ir состава в номенклатурной диаграмме Д. Харриса, Л. Кабри [39] по данным микрозондовых анализов различных авторов:

1 — К. Фетер, 1976 г. (Витватерсранд, ЮАР); 2 — Л. Кабри, 1975 г. (Тасмания, Австралия); 3 — Р. Форд, 1981 г. (Тасмания, Австралия); 4—5 — Д. Харрис, Л. Кабри, 1973 г.; 4 — Британская Колумбия, Канада, 5 — Папуа Новая Гвинея, 6 — Д. Берд; В. Бэссет, 1980 г. (Орегон, США); 7 — Н. С. Рудашевский, 1980 г. (СССР); 8 — О. Е. Юшко-Захарова и др. (СССР) [8]; 9 — Л. Кабри, А. Кридл, 1981 г. (Эфиопия)

приходится граница разрыва смесимости в искусственных сплавах) и содержанием других металлов $>10\%$; 6) осмиридий для кубических сплавов (Ir и Os) с $Ir < 80$, но не меньше 62% , а $Os > 10\%$ от $\Sigma(Ir + Os)$ (так как на 62% приходится граница разрыва смесимости Ir и Os), Ru и других элементов-примесей не $>10\%$, рутениридоосмий для гексагональных (Os—Ir—Ru) сплавов, когда $Os < 80\%$ от $\Sigma(Os + Ir + Ru)$ и $Ru \sim 10-80$ от $\Sigma(Os + Ir + Ru)$, других элементов-примесей не $>10\%$; 8) кроме того, выделены без введения новых названий области рутенистого осмия, осмистого рутения, иридоосмидий и рутенистого иридия. Эти области могут иметь границы, подобные полям иридоосмина и осмиридия (других элементов не $>10\%$). Граница между рутенистым осмием и осмистым рутением может проходить на 50% , а между иридоосмидий и рутенистым иридием при наличии разрыва смесимости — минимум 57% Ir для рутенистого иридия и 55% Ru для иридоосмидий.

Подобная номенклатура предложена для системы Pt—Os—Ir (пла-

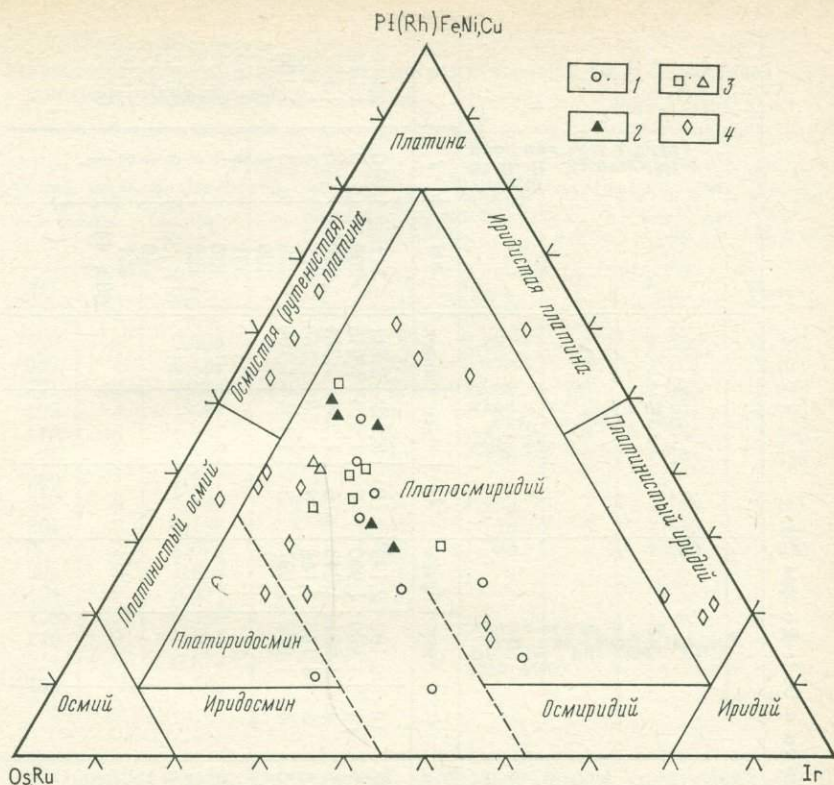


Рис. 17. Положение различных минеральных фаз Os-(Ru)-Ir-Pt(Ni) на диаграмме состава по данным микрондовых анализов различных авторов:

О. Е. Юшко-Захарова [8]: 1 — кубические, 2 — гексагональные фазы с никелем (Восток СССР); 3 — Н. С. Рудашевский, 1982, 1983 гг. (СССР); 4 — К. Петер, 1982 г. (Витватерсранд, ЮАР)

тосмиридий, платинистый иридий, платиридосмин и др.), представленная на рис. 17, однако неясно положение границ разрыва смесимости в платинистой области системы Pt — Os — Ir.

Авторами изучены микровключения всех основных осмий-иридиевых минералов: самородный осмий, самородный иридий, иридосмин, рутениридосмин, рутеносмиридий, осмиридий, платосмиридий и др. (см. табл. 2, рис. 16, 17). Все имеющиеся аналитические данные (около 500 анализов) нанесены на треугольные диаграммы Os — Ir(Pt) — Ru и Os(Ru) — Ir — Pt. На рис. 16 видны области распространения составов, отвечающих гексагональным и кубическим фазам, а также границы «разрыва смесимости», которые не совпадают с полученными по искусственным системам. Кубические составы системы Os — Ir с атомными содержаниями занимают область от 100 до 62 % Ir, гексагональные — от 100 до 55 % Os. Набор примесей в Os-Ir минералах для различных районов мира довольно близок: Cu, Ni, Fe, Rh, Ru, Pt, Pd.

Низкие содержания в большинстве случаев характерны для Cu, Ni и Fe (Fe от 0 до 2,8 %, Cu от 0 до 0,5 %, Ni от 0 до 0,4, иногда до 8,6 %

Таблица 8

Результаты расчета (в нм^{-1}) рентгенограмм порошка Os-Ir-Pt составов с повышенным содержанием Ni [8]

| Осмий; по В. И. Михееву, 1957 г. рекс.; $a = 2,714$; $c = 4,316$ | | | Обр. 6/23 с [8]; $\text{Pt}_{0,24}\text{Ir}_{0,20} \times$ $\times \text{Pd}_{0,02}\text{Ni}_{0,22}\text{Os}_{0,16}\text{Ru}_{0,44}$; рекс.; $a = 2,75 \pm 0,02$; $c = 4,34 \pm 0,02$ | | | Обр. 6/19 с [8]; $\text{Pt}_{0,15}\text{Ir}_{0,23} \times$ $\times \text{Rh}_{0,04}\text{Pd}_{0,02}\text{Ni}_{0,13}\text{Fe}_{0,63} \times$ $\times \text{Os}_{0,20}\text{Ru}_{0,20}$; рекс.; $a = 2,72 \pm 0,02$; $c = 4,34 \pm 0,02$ | | |
|----------------------------------------------------------------------|-----|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------|
| hkl | I | d | I | $d_{\text{изм.}}$ | $d_{\text{расч.}}$ | I | $d_{\text{изм.}}$ | $d_{\text{расч.}}$ |
| 100 | 3 | 2,362 | 5 | 2,378 | 2,381 | 4 | 2,356 | 2,355 |
| 002 | 4 | 2,151 | 7 | 2,173 | 2,170 | 8 | 2,168 | 2,171 |
| 101 | 10 | 2,063 | 10 | 2,072 | 2,088 | 10 | 2,065 | 2,070 |
| 102 | 4 | 1,587 | 1 | 1,606 | 1,604 | 6 | 1,591 | 1,596 |
| 110 | 6 | 1,357 | 4 | 1,366 | 1,375 | 9 | 1,355 | 1,360 |
| 103 | 7 | 1,222 | 3 | 1,230 | 1,236 | 8 | 1,226 | 1,233 |
| 200 | 1 | 1,177 | | | | | | |
| 112 | 8 | 1,149 | 4 | 1,154 | 1,162 | 7 | 1,149 | 1,152 |
| 201 | 7 | 1,135 | 4 | 1,140 | 1,148 | 6 | 1,135 | 1,137 |
| 004 | 2 | 1,074 | 3 | 1,080 | 1,085 | 4 | 1,080 | 1,085 |
| 202 | 2 | 1,032 | | | | | | |
| 104 | 2 | 0,977 | | | | | | |
| 203 | 5 | 0,909 | | | | | | |
| 210 | 2 | 0,891 | | | | | | |
| 211 | 7 | 0,872 | | | | | | |
| 114 | 6 | 0,843 | | | | | | |

(платиридорутеносмин никелистый). Довольно низкие содержания (от 0 до 1,4 %) отмечаются для Pd. Такие платиновые металлы, как Rh, Pt и Ru, наоборот, могут присутствовать в значительных количествах и определять номенклатуру минералов (см. рис. 16, 17). Содержание Rh (родийиридосмин) колеблется от 0 до 11,5 %, причем наиболее высокие его содержания отвечают составам с преобладанием Ir и высоким содержанием Pt (Витватерсранд, ЮАР).

В составе Os-Ir сплавов Ru может даже преобладать над Os и Ir, образуя Ru-Os-Ir минералы (рутенириридосмин, осмистый и иридийный рутений и др., см. рис. 16). Это характерно для Витватерсранда и некоторых районов СССР, где содержания Ru достигают 20—43,6 %. Причем высокие содержания Ru обычно отмечаются в составах с низким и пониженным содержанием Os и высоким Pt.

Особый интерес в Os-Ir сплавах представляет Pt. Для большинства имеющихся в литературе анализов содержания Pt довольно низкие 0,1—8,6 %, и они принадлежат к системе Ir—Os—Ru (см. рис. 16). В то же время в составах из Витватерсранда и некоторых районов СССР установлены очень высокие содержания Pt 15,7—45,5 и 18,6—41,9 % соответственно (см. рис. 17 — платосмиридий). Эти Ir—Os—Pt твердые растворы (СССР) иногда содержат значительные количества Ni—до 8,6 % [8]. А. Зульфигар, И. Беваном в 1981 г. отмечена недоизученная Ni-Ru-Os-Fe-Ir фаза, содержащая Ni 26,6—39,2 %, Ru 25,5—32,3 %, Os 12,5—17,9 %, Fe 9,4—12,9 и Ir 10,1—13,2 % и иридиевый аварит, содержащий от 7,29

до 27,0 % Ir. Для Ir с Ni характерна обратно пропорциональная зависимость.

Рентгеноструктурные исследования позволили [8] все изученные Os-Ir минералы разделить на две группы: кубические — с преобладанием Ir и Pt и гексагональные — с преобладанием Os и Ru (табл. 7). Особо надо остановиться на упоминавшемся составе Os-Ir-Pt-Ru с Ni, который лежит в кубической области, но является гексагональным (см. табл. 8, рис. 17) и не может рассматриваться в системе Ir — Os — Ru — Pt.

Кроме зависимости состав — структура, для данной группы минералов выявлена общая связь состав — структура — твердость. Высокими значениями твердости характеризуются никелистые Pt-Ir-Os-Ru фазы (~1070), меньшими — гексагональные Os-Ir-Ru твердые растворы (610—670) и самыми низкими — кубические Os-Ir и Ir-Os-Pt твердые растворы [8, 36]. Для каждого из этих рядов характерны также свои оптические показатели (см. табл. 2).

Минералы Pt, Pd, Sn, Pb

Впервые Pt-Pd минералы, содержащие Sn и Cu, были обнаружены И. Н. Масленицким, П. В. Фалеевым, Е. В. Искуль в 1947 г. в одном из Cu-Ni месторождений СССР. Ими был изучен состав минералов путем химического анализа зерен из россыпей и концентратов и установлены два новых минерала, названные станнопалладинит и минерал I. А. Д. Генкиным в 1959 г. и И. В. Муравьевой в 1966 г. были открыты звягинцевит $(Pd, Pt)_3(Sn, Pb)$ и недоизученная фаза состава (Pd, Pt, Sn) . Ими изучен также станнопалладинит и дискредитирован станноплатинит, упоминавшийся В. И. Михеевым и др. в 1961 г. В 1966 г. Л. Кабри также для некоторых руд установил минерал состава Pd_3Pb . Несколько минеральных фаз из этой группы; $PtSn$ — нигглиит, $(Pt, Pd)_3Sn$ — масленицковит, фаза $(Pd, Pt, Cu)_3(Sn, Cu)$ а также Pd_3Pb_2 , названная в 1970 г. А. Д. Генкиным, Т. Л. Евстигнеевой, Л. Н. Вяльсовым пломбопалладинитом, было впервые обнаружено О. Е. Юшко-Захаровой и др. [2, 31]. Л. В. Разин с соавторами [25] опубликовал сходные данные о минералах состава Pd_3Pb_2 , $(Pd, Cu, Pt)_{3\pm x}Sn$, $(Pt, Pd)_3Sn$, Pd_2Sn и $Pd_{2\pm x}(As, Sn, Sb)$. А. Д. Генкин, Т. Л. Евстигнеева, Л. Н. Вяльсов в 1974 г. назвали паоловитом минерал состава Pd_2Sn . В 1975 г. П. Михалик, С. Химстра, Ж. де Виллиер в пределах известного к тому времени твердого раствора $(Pt, Pd)_3Sn$ назвали синтетическую фазу состава Pt_3Sn рустенбургитом, а Pd_3Sn — атоцитом, сделав это, несмотря на то, что природных соединений такого крайнего состава ими встречено не было, а изученные ими минеральные фазы полностью соответствовали масленицковиту [25, 31]. В 1982 г. В. Д. Бегизов, Е. Н. Завьялов, Е. Г. Павлов описали фазу состава $(Pd, Pt, Cu)_3(Sn, Sb)$, вполне сходную с тетрагональной $(Pd, Pt, Cu)_3(Sn, Cu)$ фазой [36], как ромбическую, и назвали ее таймыритом. Несколько ранее, в 1981 г., они же назвали фазу $Pd_8(Sn, As)_3$ паларстанидом. Многокомпонентный, часто переменный состав минеральных фаз этой группы, большое число появившихся в литературе сообщений о новых минералах этого состава и отсутствие общей их номенклатуры заставило провести сравнительное изучение природных и искусственных фаз [11, 31,

Таблица 9

Номенклатура минералов Pd и Pt с Sn (Cu) и Pd (Bi)

| Самостоятельный минеральный вид | Сингония | Минералы и минеральные разновидности, впервые отмеченные в литературе |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Pd, Pt, Sn _x (X = 0—0,14) | Куб. | Окончательно не установлен (А. Д. Генкин, 1968 г.) |
| (Pt, Pd) ₃ Sn Масленицковит | » | Станноплатинит ? (И. Н. Масленицкий, П. В. Фалеев, Е. В. Исколь, 1947 г.; А. Д. Генкин, 1959 г.; (Pt, Pd) _{2,5-3} Sn (О. Е. Юшко-Захарова, 1970—1972 гг.); (Pt, Pd) ₃ Sn ₂ (Л. В. Разин, В. П. Быков, 1971 г.); (Pt, Pd) ₃ Sn — палладиевый «рустенбургит» и (Pd, Pt) ₃ Sn «платиновый атоцит» (П. Михалик, С. Химстра, Ж. де Вилльер, 1975 г.) |
| (Pd, Pt) ₃ (Pb, Sn) Звягинцевит | » | (Pd, Pt) ₃ (Pb, Sn) (А. Д. Генкин, И. В. Муравьева, 1966 г.; О. Е. Юшко-Захарова, 1970 г.); Pd ₃ Pb (Кабри, Трейл, 1966 г.); (Pd, Pt) ₇ (Pb, Sn) ₂ (Л. В. Разин, В. П. Быков, 1971 г.) |
| (Pd _{1-x} Pt _x) ₂ Sn Паоловит x = 0—0,35 | Ромб. | Л. В. Разин, 1973 г., А. Д. Генкин, 1974 г. |
| (Pd _{1-x} Cu) ₃ Sn таймырит x = 0,1—0,3 | Терп. Ромб. | (Pd, Pt, Cu) _{2,5-3} (Sn, Cu) (О. Е. Юшко-Захарова, 1970 г.; Л. В. Разин, 1971 г.); (Pd, Cu, Pt) ₃ (Sn, Sb) (В. Д. Бегизов, 1982 г.) |
| (Pd _{1-x} Pt _x)Sn ₂ станнопалладинит (x = 0,048) | Гекс. | Pd ₃ Sn ₂ (И. Н. Масленицкий, 1947 г.; А. Д. Генкин, 1968 г.) |
| Pd ₃ (Pb _{1-x} Bi _x) ₂ плюмбопалладинит (x = 0—0,1) | » | Pd ₄ Pb ₃ (О. Е. Юшко-Захарова, Л. А. Черняев, 1967 г.); Pd ₃ Pb ₂ (А. Д. Генкин, 1970 г.) |
| (Pt, Pd)Sn нигглит | » | PtSn (П. Рамдор, 1946 г.; О. Е. Юшко-Захарова, Л. А. Черняев, 1966 г.; В. А. Коваленкер, 1972 г.; Л. Кабри, 1972 г.) |
| Pd ₈ (Sn, As) ₃ паларстанид | » | Pd ₈ (Sn, As) ₃ (Л. В. Разин, 1973—1974 гг., В. Д. Бегизов, Е. Н. Завьялов, Е. Г. Павлов, 1981 г.) |

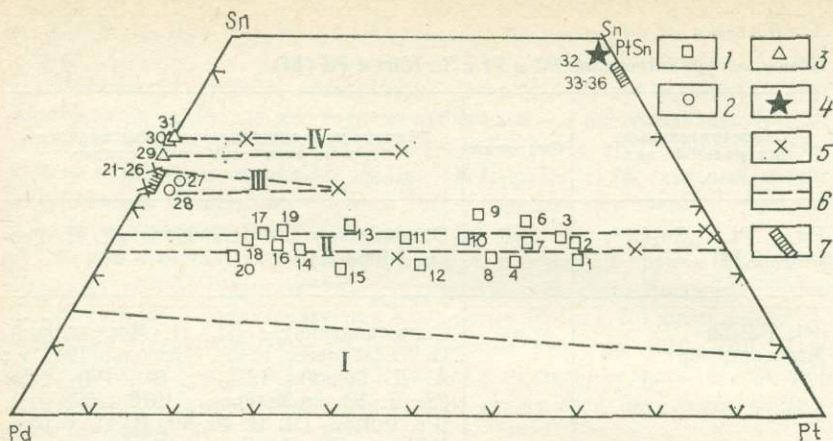


Рис. 18. Фазовые отношения в части системы Pt—Pd—Sn [31, 36].

1 — масленицковит: 1, 7, 11, 13 — О. Е. Юшко-Захарова, 1972 г.; 2 — С. Тодд, Д. Кейт, Л. Рой, 1982 г.; 3, 8, 9, 14, 17, 20 — [25]; 4, 16, 18, 19 — Г. Кингстон, 1982 г.; 6 — И. Н. Масленицкий, 1947 г.; 10 — Э. А. Кулагов, 1978 г.; 12, 15 — П. Михалик, 1975 г.; 2 — паоловит: 21, 22, 23 — А. Д. Генкин, 1974 г.; 24 — А. Д. Генкин, 1982 г.; 25 — Л. В. Разин и др. [25]; 26, 27 — Г. Кингстон, 1982 г.; 28 — Е. Гаспаррини, 1975 г.; 3 — станнопалладинит: 29 — [30]; 30, 31 — А. Д. Генкин, 1982 г.; 4 — нигглиит: 32 — О. Е. Юшко-Захарова, 1966 г.; 33 — В. А. Коваленкер, 1972 г.; 34, 35 — Л. Кабри, 1972 г.; 36 — Л. Кабри, 1976 г.; 5 — искусственные фазы; 6 — границы полей твердых растворов: I — Pt—Pd, II — Pt₃Sn—Pd₃Sn, III — Pd₂Sn, IV — Pd₃Sn₂; 7 — максимум анализов

36] и предложить номенклатуру природных соединений состава Pt, Pd, Sn, Pb (табл. 9).

Анализы природных минералов Pt, Pd, Sn, Pb, Cu, исследованных авторами [36] и известных в литературе, нанесены на диаграммы состава (рис. 18—21). По набору основных компонентов выделено три группы: 1) масленицковит, паоловит, станнопалладинит, нигглиит, кроме благородных металлов присутствует олово (см. рис. 18); 2) звягинцевит, плюмбопалладинит — только Pb или Pb и Sn (см. рис. 19, 20); 3) тетрагональная фаза, таймырит — Sn и Cu (см. рис. 21).

Кроме основных компонентов в составе минералов участвуют Bi, Ni, Ag, Au и другие металлы, именуемые в дальнейшем элементами-примесями. К примесям также отнесены Cu, Sn и Pb в тех случаях, когда их атомные содержания ниже или близки к 5%. При расчете формул изученных минералов позиция примесей не всегда ясна. Их атомы ввиду низкой концентрации (1 атом из 20) не могут занимать самостоятельную позицию в структуре минералов с небольшим размером элементарной ячейки, характерным для рассматриваемой группы. В двойных или более сложных соединениях атомы элементов-примесей располагаются в позициях основных компонентов, распределяясь между ними или замещая только определенные атомы. Поскольку все рассматриваемые минералы относятся к классу интерметаллических соединений, распределение примесей в них должно соответствовать взаимоотношениям металл — металл в системах вида: основной компонент — элемент-примесь. Если в таких системах элемент-примесь образует твердые растворы с одним из компонентов, а с дру-

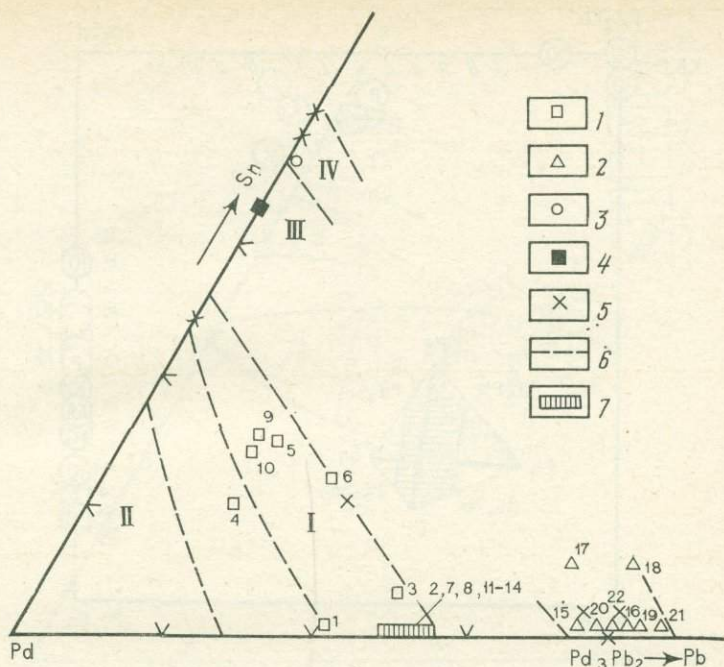


Рис. 19. Фазовые отношения в части системы Pd—Pb—Sn [31, 36].

I — звягинцевит: 1, 2, 3, 4, 5 — О. Е. Юшко-Захарова, 1972 г.; 6 — А. Д. Генкин, 1969 г.; 7, 8 — Л. Кабри, 1966 г.; 9, 11—14 — Л. В. Разин, 1971 г.; 10 — С. Тодд, Д. Кейт, Л. Рой, 1982 г.; 2 — плумбопалладинит: 15, 17 — О. Е. Юшко-Захарова, 1972 г.; 16 — О. Е. Юшко-Захарова и др. [31]; 18 — О. Е. Юшко-Захарова, 1967 г.; 19, 20 — А. Д. Генкин и др. [32]; 21, 22 — Л. В. Разин и др. [25]; 3 — станнопалладинит (теоретический состав); 4 — паоловит (теоретический состав); 5 — искусственные фазы, О. Е. Юшко-Захарова и др. [31, 36]; 6 — границы полей твердых растворов: I — Pd₃Pb; II — Pd, Sn, Pb; III — Pd₂Sn; IV — Pd₃Sn₂; 7 — максимум анализов

гим не образует, то в сложном соединении он, очевидно, будет занимать преимущественно позиции первого компонента.

В табл. 10 приведены сведения из работ [33, 35] с некоторыми исправлениями, позволяющие судить о растворимости характерных для обсуждаемых минералов элементов в твердых металлических Pd, Pt и других основных компонентах. Как уже отмечалось, Fe, Ni, Au и Ag образуют непрерывные твердые растворы с Pd и Pt, но практически не растворимы в Sn и Pb. Следовательно, выступая в качестве примесей в двойных соединениях, они будут замещать благородные металлы, а не Sn или Pb. Ограниченные твердые растворы образуют Bi и Sb как с Pt и Pd, так и со Pb. Очевидно, атомы этих металлов могут занимать любые позиции в структуре двойных соединений, восполняя недостатки того или иного основного компонента. Отметим, что растворимость в Sn происходит при температуре, близкой к температуре его плавления 232 °С. При этом в части систем с полной взаимной растворимостью происходит распад или упорядочение твердых растворов (см. табл. 10). Поэтому замещение Sn некоторыми элементами-примесями полностью не исключено. Так, учитывая существенную растворимость Sn в Cu (9,1%), следует допустить возмож-

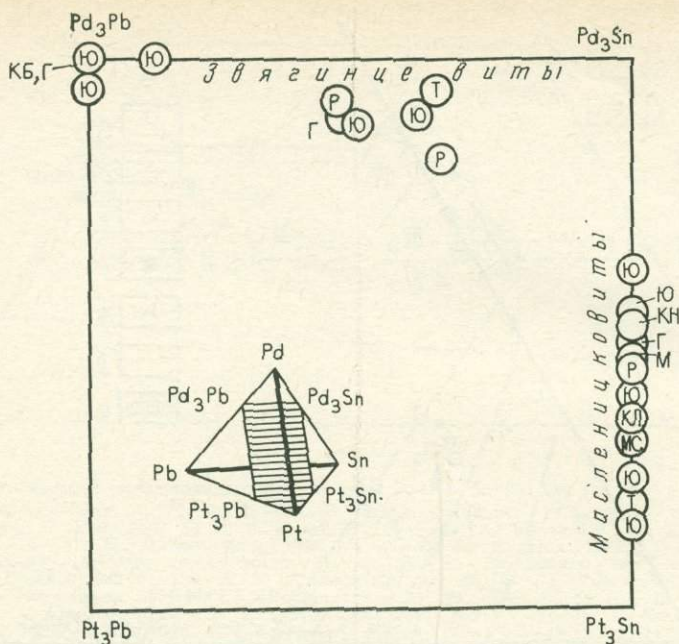


Рис. 20. Проекция минералов структурной формулы A_3B на сечение $Pd_3Pb-Pd_3Sn-Pt_3Sn-Pt_3Pb$ [31, 36] с добавлениями.

Буквы в кружках: Ю — О. Е. Юшко-Захарова, 1972 г.; Г — А. Д. Генкин, 1966, 1969 гг.; Р — Л. В. Разин, 1971, 1973 гг.; КБ — Л. Кабри, 1966 г.; Т — С. Толд, 1982 г.; КЛ — Э. А. Кулагов, 1978 г.; М — П. Михалик, 1975 г.; КН — Г. Книгстон, 1982 г.; МС — И. Н. Масленицкий, 1947 г.

Таблица 10

Максимальная растворимость (в атомных долях %) металлов в твердом состоянии

| Элементы | Pd | Pt | Cu | Sn | Pb |
|----------|------|------|------|-----------------|-------|
| Pd | — | 100 | 100* | 0,1 | — |
| Pt | 100 | — | 100* | 0,1 | — |
| Cu | 100* | 100* | — | 0,01 | 0,01 |
| Sn | 17 | 12 | 9,1 | — | 29,0 |
| Pb | 14 | — | 0,1 | 1,5 | — |
| Rh | 100 | 100 | 20,0 | — | — |
| Fe | 100* | 100* | 4,5 | 0,001 | 0,001 |
| Ni | 100 | 100* | 100 | Не растворяется | 0,2 |
| Ag | 100 | 16,7 | 4,9 | 0,1 | 0,2 |
| Au | 100 | 100* | 100* | 0,2 | 0,1 |
| Bi | 20 | — | 0,1 | 13,1 | 24,0 |
| Sb | 13 | 11 | 6,0 | 8,0 | 6,0 |

* Распад или упорядочение твердых растворов.

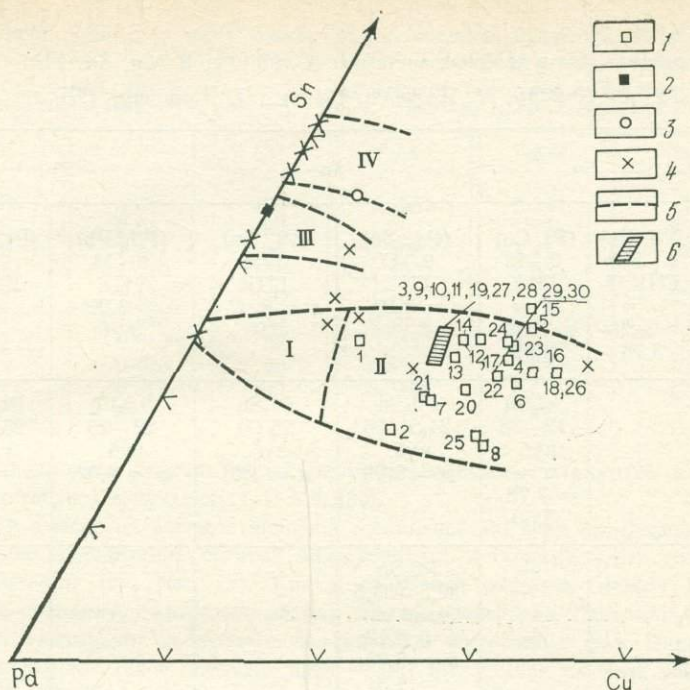


Рис. 21. Фазовые отношения в части системы Pd—Sn—Cu с добавлениями.

I — таймырит: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 — О. Е. Юшко-Захарова и др. [31]; 9, 10, 11, 12, 13, 14 — В. Д. Бегизов, 1982 г.; 15—30 — Л. В. Разин и др. [25]; 2 — паоловит (теоретический состав); 3 — станнопалладинит (теоретический состав); 4 — искусственные фазы; 5 — границы полей твердых растворов [36]: тетрагональная фаза I — Pd₃Sn; II — (Pd, Cu)₃Sn — ромбический таймырит В. Д. Бегизова; III — Pd₂Sn; IV — Pd₃Sn₂; 6 — максимум анализов

ность частичного замещения их друг другом. Примеси Rh, Au, Ag, Ni и Fe во всех случаях следует объединять с благородными металлами, а положение остальных примесей в каждом случае выбирать в зависимости от соотношения основных компонентов.

При описании минералов Pt и Pd с Sn и Pb различными исследователями отмечалась полная или близкая аналогия природных минералов искусственным соединениям, полученным при изучении фазовых отношений в двойных системах. Сведения о фазах двойных систем типа АВ, где А — Pd или Pt, а В — Cu, Sn, Pb, приведены в табл. 11. Поскольку в природных минералах Pd и Pt всегда преобладают, в табл. 11 не включены фазы с А:В < 1. Отметим также, что к твердым растворам на основе Pd и Pt нельзя относить минералы с (Pd+Pt) : (Sn+Pb) < 5 : 1 [31], как это иногда делается при описании сложных минералов Pt и Pd. В пределах двойных систем области твердых растворов существуют и на основе промежуточных соединений, что необходимо учитывать при пересчете анализов минералов. Так, например, фазы, состав которых можно пересчитать на формулы Pd₅Sn₃ (37,5 % Sn) или Pd₂Sn (36,4 % Sn), представляют собой твердые растворы Pd в Pd₃Sn₂, а не самостоятельные соединения.

Таблица 11

Характеристика фаз в двойных системах: А—Pd, Pt; В—Cu, Sn, Pb.

По М. Хансену, К. Андерко, 1962 г., О. Эллиоту, 1970 г.

| A:B | Cu | | Sn | | Pb | |
|-------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| (A, B) | (Pd, Cu) 0—50* ГЦК** $a = 3,89$ $= 3,76$ | (Pt, Cu) 0—12 ГЦК $a = 3,92$ $= 3,89$ | (Pd, Sn) 0—17 ГЦК $a = 3,89$ $= 3,96$ | (Pt, Sn) 0—8 ГЦК $a = 3,92$ $= 3,93$ | (Pd, Pb) 0—14 ГЦК $a = 3,89$ $= 3,96$ | (Pt, Pd) ? ГЦК |
| A ₃ B | | Pt ₃ Cu 12—38 куб. $a = 7,78$ $= 7,60$ | Pd ₃ Sn 24,5—26 куб. $a = 3,99$ | Pt ₃ Sn 25 (?) куб. $a = 4,01$ | Pd ₃ Pb 22—25 куб. $a = 4,02$ | Pt ₃ Pb 25 (?) $a = 4,05$ |
| A ₂ B | | — | Pd ₂ Sn 32,5—33,5 ромб. $a = 8,12$; $b = 5,64$; $c = 4,31$ | — | — | — |
| A ₃ B ₂ | | | Pd ₃ Sn ₂ 36—41 гекс. тип NiAs $a = 4,39$ $c = 5,57$ | | Pd ₃ Pb ₂ 38,5—41 гекс. тип NiAs $a = 4,47$ $c = 5,70$ | |
| AB | | | PdSn 49—51 ромб. $a = 6,47$ $b = 6,50$ $c = 17,20$ | PtSn 50 (?) гекс. тип NiAs $a = 4,11$ $c = 5,44$ | PdPb 50 (?) монокл. $a = 7,09$ $b = 8,44$ $c = 5,53$ $\beta = 71$ | PtPb 50 (?) гекс. тип NiAs $a = 4,25$ $c = 5,47$ |

* Пределы гомогенности соединений при 400 °С (в атомных долях, %) компонента В.

** Гранецентрированная, кубическая сингония

С целью проверки существования соединений вида A₂B и A₃B₂ О. Е. Юшко-Захарова и А. Ю. Малевский приготовили сплавы Pt с Sn с атомным содержанием Sn 33 и 40 %. Согласно литературным данным, платиновых аналогов вида Pd₂Sn и Pd₃Sn₂ получено не было. Оба сплава состояли из двух фаз, соответствующих по свойствам Pt₃Sn и PtSn. Атомные содержания Sn в первой из них 26,0±0,2 %, во второй — 48,6±0,2 %. Таким образом, в соединениях Sn с Pt (как и в соединениях

Таблица 12

Результаты расчета (в нм^{-1}) рентгенограмм порошка масленицковита

| (Pd, Pt) ₃ Sn [36] Масленицковит | | Рустенбургит — атоцит (Pt, Pd) ₃ Sn. По П. Михалику, С. Химстра, 1975 г. | | | |
|------------------------------------------------|-------|----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------|-----|
| I | d | I | d _{изм.} | d _{расч.} | hkl |
| 10 | 2,32 | 100 | 2,295 | 2,304 | 111 |
| 5 | 2,01 | 80 | 1,992 | 1,996 | 200 |
| 6 | 1,417 | 90 | 1,408 | 1,411 | 220 |
| 8 | 1,210 | 100 | 1,202 | 1,203 | 311 |
| 3 | 1,157 | 40 | 1,150 | 1,152 | 222 |
| 1 | 1,003 | 20 | 0,9975 | 0,9978 | 400 |
| 3 | 0,919 | 90 | 0,9153 | 0,9156 | 331 |
| 2 | 0,895 | 80 | 0,8922 | 0,8925 | 420 |
| 1 | 0,817 | 90 | 0,8145 | 0,8147 | 422 |

с Pd) возможны отклонения от стехиометрического состава (25 и 50 % соответственно) в пределах 1—1,5 % [36].

Для выяснения взаимоотношений соединений Pd и Pt было проведено частичное исследование богатой благородными металлами части системы Pd—Pt—Sn (см. рис. 18). Как и следовало ожидать, между Pd₃Sn и Pt₃Sn существует непрерывный ряд твердых растворов. Рентгенограммы сплавов указывают на кубическую сингонию полученных фаз. Параметр решетки изменяется в пределах 0,398—0,401 нм, убывая по мере увеличения доли Pd и А:В. Межплоскостные расстояния одной из фаз этого ряда состава (Pd_{1,82}Pt_{1,42})_{3,04}Sn_{0,96} приведены в табл. 12. Как и у других сплавов этого ряда, на рентгенограмме присутствуют только линии, свойственные пространственной группе *Fm3m*. Однако, основываясь только на дебаграммах, нельзя решить вопрос о типе структуры. М. Хансен, К. Андерко в 1962 г. для крайних членов ряда указывали структуру типа Cu₃Au с примитивной кубической решеткой. Отсутствие сверхструктурных линий (по отношению к гранцентрированной решетке) у Pd₃Sn можно объяснить близостью атомных номеров Pd и Sn. Однако атомные номера Pt и Sn существенно различаются, и упорядочение должно было бы проявиться на дифракционной картине при съемке порошка.

Искусственная фаза Pd₂Sn легко отличается в шлифе от кубической Pd₃Sn благодаря сильной анизотропии и розовому оттенку. Рассчитанные параметры ромбической ячейки Pd₂Sn ($a=0,429$, $b=0,562$, $c=0,825$ нм) довольно близки к данным, полученным в 1973—1974 гг. Л. В. Разным, В. Д. Бегизовым, А. Д. Генкиным, Т. Л. Евстигнеевой, Л. Н. Вальсовым. При $T=400$ °C $>1/3$ Pd (атомное содержание до 24 %) в этой фазе может быть замещено Pt.

Соединения Pd₃Sn₂ и PtSn изоструктурны, что обуславливает сходство их рентгенограмм (табл. 13, обр. 809 и 912). При высоких температурах в Pd₃Sn₂ почти половина Pd может быть замещена Pt. Атомное содержание Sn при этом остается на уровне 36,5—40,0 %. В PtSn атомная концентрация Pd может достигать 15—16 %. Замещение Pt палладием сопровождается расширением области гомогенности за счет увеличения пределов возможных значений А:В. В медленно охлажденных сплавах

Таблица 13

Результаты расчета (в нм^{-1}) рентгенограмм порошка минералов Pd_2Sn ,

| Паоловит По А. Д. Генкину, Т. Л. Евстигнеевой, Л. Н. Вьяльсову 1974 г. | | | Pd_2Sn Обр. 807 | | | |
|------------------------------------------------------------------------------|------------------|-----------------------|------------------------------------|------------------|-------------------|------------|
| <i>I</i> | $d_{\text{изм}}$ | <i>hkl</i> | <i>I</i> | $d_{\text{изм}}$ | $d_{\text{расч}}$ | <i>hkl</i> |
| 3 | 3,19 | | | | | |
| 1 | 2,68 | | | | | |
| 1 | 2,44 | | | | | |
| 4 | 2,36 | 310 | 4 | 2,35 | 2,35 | 120 |
| 10 | 2,28 | 121, 301 | 10 | 2,26 | 2,26 | 121 |
| 7 | 2,16 | 002 | 4 | 2,14 | 2,14 | 200 |
| 1 | 2,11 | | | | | |
| 5 | 1,955 | 112, 320 | 1 | 1,94 | 1,95 | 211 |
| 1 | 1,774 | | | | | |
| 1 | 1,687 | | | | | |
| 1 | 1,646 | | | | | |
| 1 | 1,579 | | 1/2 | 1,58 | 1,59 | 222 |
| 1 | 1,448 | | 2 | 1,444 | 1,449 | 223 |
| 4 | 1,397 | | 2 | 1,386 | 1,386 | 310 |
| 3 | 1,342 | | | | | |
| 4 | 1,315 | 610, 731 | 1/2 | 1,31 | 1,318 | 134 |
| 3 | 1,271 | | 5 | 1,272 | 1,269 | 303 |
| 2 | 1,255 | | | | | |
| 2 | 1,230 | | | | | |
| 2 | 1,181 | | | | | |
| 3 | 1,169 | | 2 | 1,167 | 1,163 | 234 |
| 4 | 1,120 | 612, 441, 150, 701 | 2 | 1,117 | 1,118 | 144 |
| 5 | 1,078 | 503, 004 | | | | |
| 2 | 1,069 | | | | | |

наблюдаются структуры распада, свидетельствующие о сокращении областей твердых растворов на основе PtS и особенно Pd_3Sn при низких температурах.

Результаты изучения тройной системы в пределах четырехугольника $\text{Pt} - \text{Pd} - \text{Pd}_3\text{Sn}_2 - \text{PtSn}$ при $T=400^\circ\text{C}$ [11] приведены на рис. 18, причем границы двухфазных полей нанесены приближенно. Ниже этой температуры возможны некоторые изменения в фазовых отношениях — сокращение протяженности твердых растворов, сужение их областей гомогенности и даже разрыв смешиваемости в ряду $\text{Pt}_3\text{Sn} - \text{Pd}_3\text{Sn}$. Однако появление новых фаз в области температур, далеких от плавления ($T \sim 900^\circ\text{C}$), маловероятно.

Pd_3Sn_2 , $PdSn$ [36]

| Pd_3Sn_2 Обр. 809 | | $PtSn$ Обр. 812 | | | | | |
|------------------------|-----------|--------------------|-----------|------------|-------|-------|-------|
| <i>I</i> | $d_{изм}$ | <i>I</i> | $d_{изм}$ | $d_{расч}$ | hkl | | |
| 1 | 2,83 | 4 | 3,55 | 3,56 | 1010 | | |
| | | 4 | 2,97 | 2,98 | 1010 | | |
| 10 | 2,25 | 10 | 2,15 | 2,15 | 1012 | | |
| | | | | | | 7 | 2,19 |
| 3 | 1,572 | 10 | 2,04 | 2,04 | 1120 | | |
| | | 1 | 1,76 | 1,77 | 2000 | | |
| | | 1 | 1,697 | 1,683 | 2021 | | |
| | | 1 | 1,611 | 1,612 | 1013 | | |
| | | 7 | 1,479 | 1,483 | 2022 | | |
| | | 1 | 1,409 | 5 | 1,357 | 1,357 | 0004 |
| | | 5 | 1,342 | 5 | 1,338 | 1,338 | 2130 |
| 3 | 1,279 | 2 | 1,297 | 1,298 | 2131 | | |
| | | 2 | 1,265 | 1,266 | 2023 | | |
| 2 | 1,185 | 8 | 1,199 | 1,201 | 2132 | | |
| | | 3 | 1,181 | 1,181 | 3030 | | |
| 1 | 1,096 | 6 | 1,129 | 1,130 | 1124 | | |
| | | 2 | 1,077 | 1,077 | 2024 | | |
| | | 4 | 1,022 | 1,022 | 2133 | | |
| | | 1 | 0,988 | 0,985 | 0,984 | 3140 | |
| 1,5 | 0,944 | 6 | 0,927 | 0,926 | 3142 | | |
| | | | | | | 1 | 0,914 |
| 1 | 0,901 | 4 | 0,893 | 0,893 | 2243 | | |
| 1 | 0,866 | 3 | 0,878 | | | | |
| | | 4 | 0,845 | | | | |
| | | 4 | 0,820 | | | | |

Всем индивидуальным синтетическим фазам, обозначенным на рис. 18, кроме фазы I — твердые растворы (Pd, Pt, Sn), которая упоминалась в работах А. Д. Генкина, но окончательно не определена, соответствуют самостоятельные минеральные виды: минералы ряда масленичковита $(Pt, Pd)_3Sn$, паоловит Pd_2Sn , станнопалладинит Pd_3Sn_2 , нигглиит $PtSn$. На этой же диаграмме показан химический состав и соответствующее ему положение перечисленных минералов. Наибольшим числом анализов охарактеризован масленичковит. К тому же ряду следует, очевидно, отнести описанный Л. В. Разиным в 1971 г. минерал состава $(Pt, Pd)_5Sn_2$, который, по его данным, принадлежит к «твердым растворам олова и палладия в платине». Атомное содержание Sn в этом минерале 28,8 %, т. е.

больше, чем в A_3B . Очевидно, минерал нельзя рассматривать как твердый раствор в платине. Некоторый избыток олова по сравнению с возможным (26 %) скорее всего вызван погрешностью анализа. То же самое можно сказать о двух анализах (12 и 15, см. рис. 18), приведенных в работе П. Михалика, С. Химстра, Ж. де Вилльера в 1975 г., которые не попадают в область гомогенности даже при проведенной ими значительной корректировке (первоначальное содержание Sn в этой публикации составляло: анализ 12—12,5 %, анализ 15—12,96 %, а сумма анализов 96,93 и 96,87 % соответственно). Необходимо подчеркнуть, что на основании этих двух анализов и изучения искусственных фаз в системе Pt—Pd—Sn эти авторы, не учитывая данных других исследователей, выделяют в области гомогенности Pt_3Sn — Pd_3Sn два новых минерала (атокит и рустенбургит) и две их разновидности—палладиевый рустенбургит и платиновый атоцит. Природных фаз, соответствующих выделенным этими авторами крайним членам ряда атокиту и рустенбургиту, ими не установлено. Кроме того, П. Михалик, С. Химстра, Ж. де Вилльер в 1975 г. установили, что минерал имеет кубическую структуру типа Cu (пространственная группа $Fm\bar{3}m$), а по данным авторов [31, 36], а также А. Д. Генкина, В. В. Дистлера, Г. Д. Гладышева [32] позволяют масленицковит отнести к пространственной группе $Pm\bar{3}m$ (наличие линий со смешанными индексами)*. Параметр решетки минералов ряда масленицковита убывает по мере увеличения Pd от 3,98 до 4,01 нм⁻¹ [36].

Пересчет первого анализа сделанный в 1947 г. И. Н. Масленицким и др. приводит к формуле $(Pt_{0,926}Pd_{0,030}Ni_{0,024}Cu_{0,018}Au_{0,002})_{1,97}Fe_{1,01}Sn$. Если принять, что высокое содержание Fe не связано с примесью тетраферроплатины, и объединить его с платиной, то формула минерала будет соответствовать соединению A_3B . Принадлежность минерала, исследованного И. Н. Масленицким, к железистой разновидности Pt_3Sn , подтверждается кубическим обликом кристаллов, а также отсутствием соединения Pt_3Sn_2 в системе Pt—Sn. Поэтому данный минерал, обнаруженный И. Н. Масленицким в одном из месторождений, следует считать первой находкой природного соединения состава $(Pt, Pd)_3Sn$, что позволило назвать минералы этого гомогенного ряда масленицковитом [31, 36].

Природным аналогом фазы III Pd_2Sn является минерал паоловит, установленный А. Д. Генкиным, Т. Л. Евстигнеевой, Л. Н. Вяльсовым и др. в 1974 г. (см. рис. 19). Наряду с паоловитом Л. В. Разин, Л. С. Дубакина в 1974 г., а также А. Д. Генкин, В. В. Дистлер, Г. Д. Гладышев [32] встретили в рудах очень редкие минералы, формулы которых могут быть представлены на основе Pd_2Sn : $Pd_2(Sn, Pb)$, $(Pd, Ag)_2(Sn, Sb)$, $Pd_2(Sn, As)$. При этом первый минерал по свойствам наиболее близок к паоловиту [32]. Минералы станнопалладинит и нигглиит являются природными аналогами искусственных фаз IV и V (см. рис. 19). Станнопалладинит (медистый станнопалладинит), по данным его первооткрывателя И. Н. Масленицкого и А. Д. Генкина, В. В. Дистлера, Г. Д. Гладышева

* Известно, что для определенных составов наблюдается переход «беспорядок» (пространственная группа $Fm\bar{3}m$)—«порядок» (пространственная группа $Pm\bar{3}m$) со структурой типа Cu, поэтому вполне объяснимо существование упорядоченных соединений состава, близкого $(Pd, Pt)_3(Sn, Pb)$.

[32], характеризуется постоянным присутствием Cu и его легко спутать с другими фазами состава Pd—Pt—Sn—Cu и целесообразно рассматривать в пределах этой системы. Л. Кабри в 1976 г. приводит для него формулу $(Pd, Cu)_3Sn$, А. Д. Генкин, В. В. Дистлер, Г. Д. Гладышев [32] считают минерал недостаточно идентифицированным и относят к станнопалладиниту все известные минеральные разновидности системы Pd—Sn—Cu. Среди известных микроанализов только один отвечает безмедистому станнопалладиниту. Данные по составу рассматриваемых минералов приведены в табл. 2.

Минералы второй группы (Pd, Pt, Sn, Pb) — звягинцевит и плумбопалладинит относятся к системе Pd—Pb (см. рис. 19). Звягинцевит (обр. 1, 2, 3) соответствует фазе Pd_3Pb , область гомогенности которой (атомные содержания в %) простирается от 22 до 25 Pb. В виде примеси в звягинцевите присутствуют (%): до 3,4 Ag, до 3,1 Te, до 1,9 Rh, до 1,3 Cu, до 0,7 Bi, до 1,0 Ni и Fe, до 0,8 Au.

Близость параметров элементарных ячеек Pd_3Sn и Pd_3Pb и вероятная их изоструктурность позволяет ожидать образования твердых растворов между ними в широких пределах. В подтверждение этого был синтезирован сплав промежуточного состава $Pd_{2,90}(Pb_{0,62}Sn_{0,48})_{1,10}$ (см. рис. 19). Полученная фаза кубической сингонии имеет параметр решетки 0,400 нм. На рентгенограмме такой фазы (табл. 14, обр. 5с) только одна линия (210) является «сверхструктурной» относительно пространственной группы $Fm\bar{3}m$. Очевидно, состав фазы отвечает переходной области в ряду непрерывных твердых растворов от Pd_3Sn с дифракцией гранцентрированной решетки, к Pd_3Pb с полным набором линий примитивной решетки, определенных Х. Новотным в 1946 г. Следует отметить, что на рентгенограмме природного минерала из ряда звягинцевита А. Д. Генкин, И. В. Муравьева, Н. В. Тронева в 1966 г. установили присутствие нескольких «сверхструктурных» рефлексов.

На рис. 19 к составу минерала (обр. 6), исследованного А. Д. Генкиным, наиболее близок обр. 5, в котором А:В практически точно равно 3; в обр. 4 А:В близко 4. Низкая сумма содержания $Sn+Pb=20,5\%$, как и в случае обр. 1, может быть отнесена на счет погрешностей анализа. Однако возможно, что область гомогенности в средней части ряда шире, чем у крайних членов (см. рис. 19). Во всяком случае анализированный минерал следует считать обогащенным благородными металлами, звягинцевитом, но не самостоятельным видом. То же самое относится к исследованному Л. В. Разиным и В. П. Быковым в 1971 г. минералу $(Pd, Pt)_7(Sn, Pb)_2$, что отмечал и Л. Кабри в 1972 г.

На рис. 20 показано сечение тетраэдра составов системы Pd—Pt—Sn—Pb по соединениям A_3B [31, 36]. Вероятно, твердые растворы возможны на всей площади четырехугольника. Однако составы минералов, учтенные авторами, группируются только вдоль двух пограничных линий $Pd_3Pb—Pd_3Sn$ и $Pd_3Sn—Pt_3Sn$. Объединяющим звеном этих групп служит соединение Pd_3Sn из минерального ряда масленицковита. Природного минерала такого состава пока не найдено. Поэтому обе группы следует рассматривать как самостоятельные виды. К звягинцевитам целесообразно отнести все минералы ряда $Pd_3(Pb, Sn)$. Аналогичным образом для минерала ряда $(Pt, Pd)_3Sn$ необходимо сохранить общее название масленичко-

Таблица 14

Результаты расчета (в нм^{-1}) рентгенограмм порошка звягинцевита

| Синтетический, по Х. Новотному, 1946 г. | | | Звягинцевит, по А. Д. Генкину, 1966 г. | | | Звягинцевит, по О. Е. Юшко- Захаровой, [36] | |
|--------------------------------------------|-------|----------|-------------------------------------------|-------------------|--------------------|---------------------------------------------------|-------|
| I | d | hkl | I | d _{изм.} | d _{расч.} | I | d |
| 4 | 4,07 | 100 | | | | | |
| 4 | 2,886 | 110 | | | | | |
| | | | 5 | (2,545) | | | |
| 9 | 2,335 | 111 | 10 | 2,315 | 2,320 | 10 | 2,31 |
| | | | 3 | (2,204) | | | |
| 7 | 2,014 | 200 | 8 | 2,011 | 2,009 | 6 | 2,00 |
| 1 | 1,803 | 210 | 1/2 | 1,791 | 1,797 | 2 | 1,80 |
| 3 | 1,643 | 211 | | | | | |
| | | | 2 | (1,565) | | | |
| 7 | 1,423 | 220 | 7 | 1,418 | 1,421 | 7 | 1,415 |
| 3 | 1,343 | 221 | | | | | |
| | | 300 | 3 | (1,332) | | | |
| 1 | 1,273 | 310 | 1 | 1,273 | 1,272 | | |
| 9 | 1,213 | 310 | 9 | 1,207 | 1,211 | 8 | 1,208 |
| 6 | 1,160 | 222 | 5 | 1,158 | 1,159 | 7 | 1,156 |
| 4 | 1,112 | 320 | | | | | |
| 4 | 1,074 | 321 | | | | | |
| 6 | 1,004 | 400 | 1 | 1,008 | 1,005 | | |
| | | | 1 | 1,001 | | 4 | 0,997 |
| 4 | 0,974 | 410 | | | | | |
| 1 | 0,945 | 330, 441 | | | | | |
| 9 | 0,921 | 331 | | | | 6 | 0,917 |
| 9 | 0,897 | 420 | | | | 5 | 0,895 |
| 4 | 0,878 | 421 | | | | | |
| 4 | 0,855 | 332 | | | | | |
| 9 | 0,819 | 422 | | | | | |
| 4 | 0,804 | 560, 430 | | | | | |
| 4 | 0,788 | 510, 431 | | | | | |

вит палладистый или платинистый в зависимости от преобладания того или другого элемента [31, 36].

На рис. 19 показаны первые изученные образцы 2, 3, 4, а также искусственные фазы близки к соединению Pd_3Pb_2 . Минерал этого состава впервые обнаружен и изучен О. Е. Юшко-Захаровой и Л. А. Черняевым в 1967 г. Позднее он был подробно исследован А. Д. Генкиным и др. в 1970 г. и назван плюмбопалладинитом. Пересчет первого анализа (обр. 4) приводит к отношению (атомные доли) А:В, почти равному 4:3 ($\text{Pb} + \text{Sn} = 43,6\%$). Возможно, это и позволило А. Д. Генкину и другим не обратить внимание на его сходство с плюмбопалладинитом. Х. Новотный и др. в 1946 г. предполагали существование в интервале между Pd_3Pb_2 и PdPb фазы, распадающейся при низких температурах. Возможно, присутствие Sn стабилизирует эту фазу, и изученный авторами минерал является ее аналогом. К сожалению, из-за малого размера зерен не удалось провести повторного исследования свойств этого минерала. Тем не менее установленный авторами минерал может считаться оловосодержащей раз-

Таблица 15

Результаты расчета (в нм^{-1}) рентгенограмм порошка таймырита

| Тетрагональная фаза $a = 4,06$ Обр. 804 $c = 3,64$; по О. Е. Юшко-Захаровой [36] | | | Ромбический станид $a = 8,12$; $b = 5,65$; $c = 4,31$; по Л. В. Разину, 1976 г. | | | Таймырит $a = 16,11$; $b = 11,27$; $c = 8,64$ по В. Д. Бегизову, 1978 г. | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------|------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------|---------------------------|
| <i>I</i> | $d_{\text{расч}}$ | <i>hkl</i> | <i>I</i> | <i>d</i> | <i>hkl</i> | <i>I</i> | <i>d</i> | <i>hkl</i> |
| 10 | 2,36 | 111 | 8 | 2,37 | 0,21* | 1/2 | 3,65 | 401 |
| | | | | | | 1/2 | 3,36 | 302 |
| | | | | | | 5 | 2,36 | 042 |
| | | | | | | 6 | 2,29 | 033 |
| 5 | 2,03 | 200 | 10 III | 2,27 | 121 | | | |
| | | | 5 III | 2,18 | 002 | | | |
| | | | | 2,128 | 311 | | | |
| | | | | 2,105 | 102* | | | |
| | | | 3 | 2,04 | 221 | 10 | 2,16 | 004 |
| | | | 3 | 2,04 | 221 | 2 | 2,04 | 442 |
| 1/2 | 1,82 | 002 | 2 | 1,920 | 202 | | | |
| | | | 3 | 1,880 | 030* | 1/2 | 1,944 | 640 |
| | | | 2 | 1,781 | 321 | 1/2 | 1,914 | 731 |
| 2 | 1,435 | 220 | 3 | 1,644 | 420 | | | |
| | | | 4 | 1,622 | 500 | 1/2 | 1,714 | 044 |
| | | | 3 | 1,588 | 231 | 1/2 | 1,638 | 840 |
| | | | 2 | 1,559 | 510 | 4 | 1,440 | 006; 570 |
| | | | 4 | 1,454 | 322 | | | |
| 3 | 1,358 | 202 | 2 | 1,407 | 013 | 1 | 1,373 | 860, 055 |
| | | | 4 III | 1,387 | 113* | 1 | 1,356 | 406 |
| 7 | 1,211 | 311 | 2 | 1,341 | 041 | 1/2 | 1,343 | 12.0; 0; 036 |
| | | | 3 | 1,314 | 431 | 3 | 1,299 | 11.4.0 |
| | | | 1 | 1,260 | 332 | 3 | 1,228 | 11.5.0; 017; 13.0.1 |
| | | | 3 III | 1,228 | 530 | 3 | 1,212 | 056 |
| 3 | 1,128 | 222 | 2 | 1,184 | 042 | 1 | 1,178 | 0,75; 0,84; 13.30 |
| | | | 1 | 1,158 | 700 | | | |
| | | | 2 | 1,142 | 033 | 1 | 1,167 | 284; 590; 12.4.2 |
| | | | 2 | 1,138 | 133 | 1 | 1,140 | 12.0.4; 14.0.1 |
| 1 | 1,015 | 400 | 1 | 1,158 | 700 | | | |
| | | | 2 | 1,142 | 003 | 1 | 1,167 | 284; 590; 12.4.2 |
| | | | 2 | 1,138 | 133 | 1 | 1,140 | 12.0.4; 14.0.1 |
| 1 | 1,015 | 400 | 2 | 1,090 | 004 | | | |
| | | | 2 | 1,064 | 540 | | | |
| | | | 4 | 1,014 | 800 | 1 | 1,092 | 12.6.0; |
| | | | | | | 1 | 1,080 | 008; 684 |
| | | | | | | 1 | 1,018 | 884 |
| | | | | | | 1 | | 0.11.1 |
| 1 | 0,926 | 331 | | | | | | |
| | 0,910; | 004; | | | | | | |
| | 0,908 | 420 | | | | | | |
| 2 | 0,884 | 313 | | | | | | |
| 2 | 0,813 | 422 | | | | | | |

* Не соответствуют пространственной группе.

новидностью пломбопалладинита. Примеси других элементов в пломбопалладините сходны со звягинцевитом (см. табл. 2).

Минералы третьей группы (Pd, Pt, Cu, Sn), несмотря на относительно высокие содержания Pt, могут быть рассмотрены в пределах системы Pd—Sn—Cu (см. рис. 19). Составы их лежат вблизи соединения Pd₃Sn. Исследование искусственных сплавов в этой области показало, что при добавлении небольших количеств Cu к Pd₃Sn сохраняется кубическая структура. Границы области гомогенности при этом расширяются. В частности, была получена изотропная фаза с атомным содержанием Pd+Pt+Rh=71%, Sn=18%, Cu=11%. При концентрации Cu 7—12% сплавы приобретают розовый оттенок в шлифе и становятся анизотропными. Сильные линии на дебаеграммах смещаются и появляется несколько дополнительных слабых. Межплоскостные расстояния фазы с атомным содержанием (в %) Pd 59,5, Sn 23,9, Cu 16,6 приведены в табл. 15 (обр. 804). Используя метод гомологии, для этой фазы рассчитана тетрагональная ячейка с параметрами $a=0,406$, $c=0,364$ нм. Очевидно, с добавлением Cu к Pd₃Sn происходит сжатие элементарной ячейки вдоль одной из четверных осей, приводящее к незначительному уменьшению ее объема, обусловленному относительно малым размером атомов Cu. Исходя из объема элементарной ячейки, число атомов в ней равно четырем. Отсюда структурная формула тетрагональной фазы может иметь вид либо A₃B, либо AB. Приведенный выше состав фазы может быть пересчитан только на A₃B — (Pd_{2,38}Cu_{0,66})_{3,04}Sn_{0,96}.

Положение тетрагональной фазы в системе Pd—Sn—Cu показано на рис. 21 (поле II). Границы проведены условно с учетом не только экспериментальных данных, но и составов природных минералов, принадлежность которых к одному виду следует из близости свойств.

Растворимость Cu в фазе Pd₃Sn₂ авторами не исследовалась. Вероятно, не меньше, чем в фазе Pd₃Sn, что подтверждает состав станнопалладинита (см. рис. 21, поле IV), описанного А. Д. Генкиным в 1968 г. Между тетрагональной фазой и станнопалладинитом существует фаза, представляющая собой твердый раствор на основе Pd₃Sn, атомная концентрация Cu в котором может достигать 10%. По оптическим свойствам эта фаза близка к природному и искусственному станнопалладиниту, и природный ее аналог может быть принят за него.

Таким образом, с введением Cu при концентрации ее не более 25% образуется тетрагональная фаза (Pd_{1-x}Cu_x)₃Sn, ориентировочные пределы x от 0,1 до 0,3. Сходными с ней являются ромбические (см. табл. 17) минеральные фазы того же состава, изученные Л. В. Разиным, В. Д. Бегизовым и др. [25], и, вероятно, медьсодержащие фазы типа A₃B, A₃B₂, в том числе таймырит, описанные в 1982 г. В. Д. Бегизовым.

Окончательное решение этого вопроса требует дополнительных исследований. Как показала Т. Л. Евстигнеева в 1980 г., в разрезе Pd₃Sn—Cu₂Sn системы Pd—Sn—Cu существуют по крайней мере следующие искусственные соединения: Pd₉Sn₄Cu₃, Pd₅Sn₂Cu, P₂SnCu, Pd₉Sn₅Cu₄, Pd₃Sn₂Cu₃.

Из групповых зависимостей состав—свойства отметим, что, несмотря на неустойчивые значения отражения для отдельных минералов рассмотренной группы, в целом оно увеличивается по мере снижения Pt: Pd.

Минералы Pd—Bi—Pb

Первой находкой природного интерметаллического соединения Pd с высоким содержанием одновременно Pb и Bi был минерал Pd(Bi, Pb), где $Pb : Bi = 0,8$. Минерал обнаружен Л. Кабри в 1966 г. в образце руды одного из месторождений СССР. Подобный минерал, но с $Pb : Bi = 3$ был найден и в рудах другого месторождения О. Е. Юшко-Захаровой и Л. А. Черняевым в 1967 г. Во включениях минерала, исследованных А. Д. Генкиным и др. в 1969 г., $Pb : Bi \sim 1$. Рентгенограмма порошка этого минерала, названного поляритом, оказалась аналогичной рентгенограмме искусственного соединения PdBi. В небольших количествах, как уже отмечалось, Bi иногда присутствует и в других минералах Pb и Pd — плюмбопалладините и взягинцевите (см. табл. 15). Все это указывает на способность Pb и Bi замещать друг друга в рассматриваемой группе минералов. Анализы поляритов и синтез тройных интерметаллических фаз позволили О. Е. Юшко-Захаровой и др. в 1970—1972 гг. наметить пределы изоморфизма в части системы Pd—Bi—Pb [31, 36], богатой палладием.

Результаты микрорентгеноспектральных анализов искусственных и природных минеральных фаз Pd-Bi-Pb состава приведены в табл. 2. Как видно, во всех минералах элементы, «посторонние» по отношению к рассматриваемой системе, присутствуют в незначительных количествах или

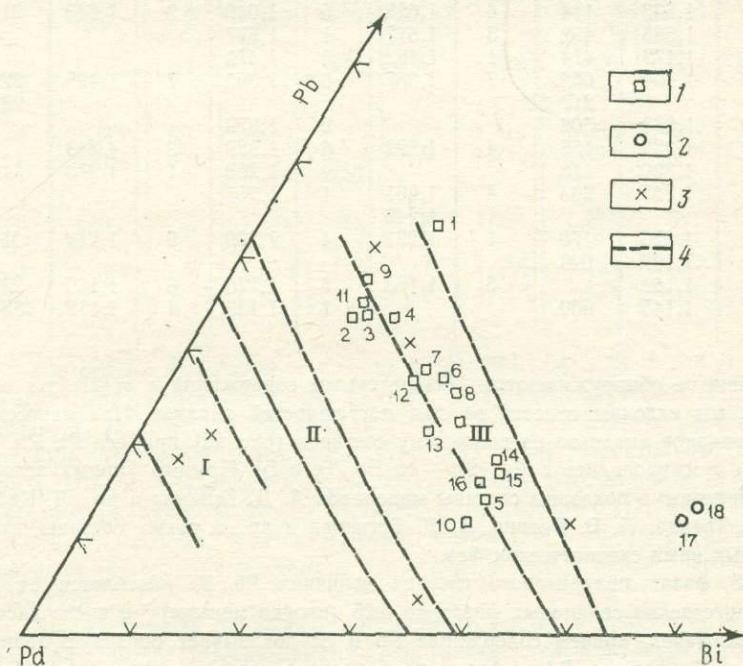


Рис. 22. Фазовые отношения в части системы Pd—Pb—Bi [36] с добавлениями.

I — полярит: 1 — О. Е. Юшко-Захарова, 1967 г.; 2, 3, 4, 5 — О. Е. Юшко-Захарова, 1972 г.; 6, 7, 8 — А. Д. Генкин, 1969 г.; 9, 10 — А. Д. Генкин и др. [32]; 11, 12, 13, 14, 15, 16 — Л. В. Разин и др. [25]; 2 — урванцевит; 17, 18 — Н. С. Рудашевский, 1976 г.; 3 — искусственные фазы; 4 — границы полей твердых растворов: I — Pd₃Pb (взягинцевита), II — Pd₃Pb₂ (плюмбопалладинита); III — Pd(Pb, Bi) (полярита)

Таблица 16

Результаты расчета (в нм^{-1}) рентгенограмм порошка полярита, звягинцевит

| Полярит Pd (Pb, Bi) | | | | | | Звягинцевит Pd ₃ Pb | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------|----------|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------|----------|------------|
| По А. Д. Генкину, 1969 г. $a = 7,191$; $b = 8,693$; $c = 10,681$ | | | Обр. 848 [36] $a = 7,17 \pm 0,02$; $b = 8,67 \pm 0,02$; $c = 10,69 \pm 0,02$ | | Обр. 849 [36] $a = 7,20 \pm 0,02$; $b = 8,74 \pm 0,02$; $c = 10,70 \pm 0,02$ | | По Х. Новотному, 1946 г. $a = 4,021$ | | |
| <i>I</i> | <i>d</i> | <i>hkl</i> | <i>I</i> | <i>d</i> | <i>I</i> | <i>d</i> | <i>I</i> | <i>d</i> | <i>hkl</i> |
| 2 | 3,33 | 210 | 1 | 3,31 | 2 | 3,33 | 4 | 4,07 | 100 |
| 10 | 2,65 | 004 | 10 | 2,63 | 10 | 2,65 | 4 | 2,886 | 110 |
| 3 | 2,5 | 104 | 2 | 2,5 | 3 | 2,50 | | | |
| 1 | 2,38 | 300 | 1 | 2,36 | 1 | 2,39 | 9 | 2,335 | 111 |
| | | | | | 1 | 2,31 | | | |
| 5 | 2,25 | 331 | 2 | 2,23 | 1 | 2,26 | | | |
| 9 | 2,16 | 124 | 6 | 2,14 | 8 | 2,16 | | | |
| | | | | | 1 | 2,10 | 7 | 2,014 | 200 |
| 2 | 1,783 | 304 | 2 | 1,783 | 2 | 1,789 | 1 | 1,803 | 210 |
| | | 006 | | | | | | | |
| | | 412 | 5 | 1,664 | 6 | 1,680 | | | |
| 5 | 1,638 | 144 | 4 | 1,628 | 5 | 1,640 | 3 | 1,643 | 211 |
| 2 | 1,585 | 422 | 3 | 1,577 | 1 | 1,577 | | | |
| 1 | 1,472 | 414 | 1 | 1,482 | 3 | 1,479 | | | |
| 3 | 1,400 | 062, | 7 | 1,387 | 6 | 1,397 | 7 | 1,423 | 220, |
| | | 217 | | | | | | | 221 |
| 1 | 1,383 | 502 | | | 2 | 1,379 | | | |
| 2 | 1,326 | 155 | 4 | 1,322 | 5 | 1,329 | 3 | 1,343 | |
| 2 | 1,300 | 118 | | | 4 | 1,268 | 1 | 1,273 | 310 |
| 2 | 1,257 | 263 | 4 | 1,261 | 1 | 1,255 | | | |
| | | | 1 | 1,246 | | | | | |
| 3 | 1,220 | 170 | 1 | 1,221 | 4 | 1,200 | 9 | 1,213 | 311 |
| 1 | 1,197 | 029 | | | | | | | |
| 3 | 1,169 | | 6 | 1,168 | 6 | 1,175 | 6 | 1,160 | 222 |
| 1 | 1,145 | 600 | | | 1 | 1,136 | 4 | 1,112 | 320 |

вообще не обнаруживаются. Низкие суммы содержаний в отдельных случаях мы склонны отнести за счет погрешностей анализа. При нанесении результатов анализов на диаграмму составов (рис. 22) примеси Pt, Rh, Ag и Cu суммировались с Pd; Sn — со Pb, Te с Bi. Помимо данных автора, на диаграмме показаны составы минералов А. Д. Генкина и др., Л. Кабри и Р. Трейла, Л. В. Разина, В. Д. Бегизова и др., а также составы полученных нами синтетических фаз.

В фазах поляритового состава величина Pb:Bi колеблется от 3,8 в существенно свинцовых фазах до 0,25 (иногда меньше)* в чисто висмутовых фазах, причем содержание Pb и Bi показывает обратную зависимость. Количество Pd в фазах поляритового состава хотя и колеблется менее значительно, но выходит за границы области гомогенности, намеченные по данным искусственных сплавов [31, 36].

* А. Ю. Малевский синтезировал фазу PdBi, которая была изучена А. Д. Генкиным и др. и по свойствам оказалась сходной с поляритом.

вита, плюмбопалладинита

| Pd _{2,90} (Pb _{0,62} Bi _{0,48}) _{1,10} , Pd ₃ (Pb _{0,7} Bi _{0,3}) | | | | | Плюмбопалладинит Pd _{3,16} (Bi _{0,9} Pb _{0,1}) ₂ , Pd ₃ Pb ₂ | | | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------------------------|----------------|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-------------------|------------------------------------------------------|----------------------|
| Обр. 852 [36] a = 4,02 ± 0,02 | | Обр. 851 [36] a = 4,02 ± 0,02 | | | Обр. 850 [36] a = 4,47 ± 0,02; b = 5,86 ± 0,02; | | | Обр. 800 [36] a = 4,46 ± 0,02; b = 5,69 ± 0,02 | |
| I | d | I | d | hkl | I | d _{изм} | d _{расч} | I | d |
| 10 | 2,31 | 10 | 2,32 | 101 002 | 2 1 | 3,26 2,90 | 3,24 2,92 | 5 3 2 | 3,21 2,88 2,45 |
| 6 | 2,04 | 2 | 2,0 | 102 | 9 10 | 2,32 2,23 | 2,34 2,24 | 10 | 2,29 |
| 1 2 | 1,636 1,563 | 2 2 | 1,617 1,556 | 201 112 | 1 2 | 1,838 1,783 | 1,839 1,780 | 5 | 1,618 |
| 8 | 1,423 | 4 | 1,42 | 202 | 4 | 1,609 | 1,617 | 2 | 1,439 |
| 2 1 | 1,335 1,283 | 1 1 | 1,342 1,264 | 300 | 3 3 | 1,289 1,289 | 1,290 1,290 | 6 | 1,313 |
| 9 | 1,217 | 3 | 1,164 | 302 | 5 | 1,221 | 1,222 | 3,5 | 1,209 |
| 5 | 1,164 | 7 | 1,213 | 114 | 1 2 | 1,168 1,118 | 1,169 1,118 | | |

Три сплава поляритового состава с Pb:Bi=1:4, 1,38:1 и 4:1 дали дифракционную картину, весьма близкую к картине, полученной А. Д. Генкиным, Т. Л. Евстигнеевой и др. в 1969 г. при исследовании природного полярита. Измеренные межплоскостные расстояния образцов 848 и 849 (табл. 16) дают удовлетворительную сходимость рассчитанных для примитивной ромбической ячейки параметров (в нм): a=0,717, b=0,867, c=1,069 для образца, богатого свинцом, и a=0,720, b=0,875, c=1,065 для сплава с преобладанием висмута. Последние значения близки параметрам PdBi [33].

Рентгенограмма порошка искусственного плюмбопалладинита, в соответствии с литературными данными [33], отвечает гексагональной структуре типа NiAs. Замена 0,9 Pb висмутом (сплав 850) не сопровождается какими-либо изменениями.

Все линии индицируются в гексагональной системе с ячейкой a=0,447, c=0,596 (см. табл. 16).

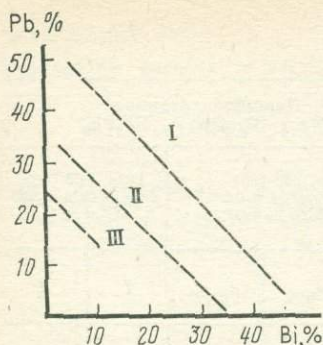


Рис. 23. Отношение Pb : Vi для различных минералов системы Pd—Pb—Vi [36].

I — Pd (Pb, Bi); II — Pd₃ (Pb, Bi)₂
III — Pd₃ (Pb, Bi)

по фазам двойных систем Pd—Vi и Pd—Pb [33, 35] можно сделать следующие выводы об изоморфизме в тройной системе Pd—Pb—Vi (см. табл. 22).

Ряд полярита Pd(Pb, Bi) простирается от PdVi по крайней мере до Pb : Vi = 4 : 1 (см. рис. 22, III). Так как соединение PdPb имеет моноклиную решетку, а полярит имеет ромбическую, то в интервале между указанным пределом и чисто свинцовым членом ряда должен существовать разрыв смешимости. Ширина области гомогенности полярита точно не определена, но со стороны, богатой палладием, она ограничена Pd : (Pb + Bi) = 1.

Близость параметров элементарной ячейки плюмбопалладинитовой фазы состава Pb₃(Bi_{0,9}Pb_{0,1})₂ к параметрам γ-фазы системы Pd—Vi, установленной Н. Н. Журавлевым в 1958 г., с одной стороны, и сходство с не содержащим Vi Pd₃Pb₂ — с другой, указывает на возможность существования непрерывного ряда между плюмбопалладинитом и γ-фазой (см. рис. 22, II). Однако распад последней должен ограничить изоморфизм при температурах ниже 400 °С. В звягинцевите замещение Vi → Pb ограничено Pb : Vi = 7 : 3. Этот предел следует из состава фазы, полученной при кристаллизации сплава с преобладанием Pb над Vi 60 % Pd, 28 % Pb, 12 % Vi).

Таким образом, в условиях высокотемпературного синтеза и минералообразования наиболее широкие пределы изоморфизма Pb и Vi характерны для полярита Pb(Pb, Bi) и, вероятно, для плюмбопалладинита Pd₃(Pb, Bi)₂, а также менее значительны для звягинцевита (см. рис. 22, 23).

Неясно взаимоотношение с рассмотренными минералами гексагонального висмута Pd и Pb урванцевита Pd(Bi, Pb, As)₂, изученного Н. С. Рудашевским, В. Н. Макаровым и др. в 1976 г. и, вероятно, сходного с ним плюмбофрудита В. Д. Бегизова, а также ромбического боршанскита Pd(As, Pb)₂ Л. В. Разина (см. табл. 2).

Зависимости состав — свойства для минералов Pd—Pb—Vi группы сводятся к снижению величины отражения по мере уменьшения Pd : Pb + Vi;

Рентгенограммы двух сплавов висмутосодержащего звягинцевита близки между собой и также сходны по результатам исследований, выполненных Х. Новотным и др. в 1946 г. с чистым соединением Pd₃Pb. Все основные линии на порошкограмме отвечают отражениям кубической решетки с периодом идентичности 0,402 ± 0,002 нм. В то же время рассчитанные и измеренные значения *d* некоторых слабых отражений заметно расходятся, что вместе с отражением *d* = 0,1563 нм (см. табл. 16) указывает на некоторое искажение структуры Pd₃Pb уже при замене небольшой части Pb на Vi. На основании изложенных результатов исследования с учетом литературных данных,

звягинцевит $Pd_3(Pb, Bi)$ >плюмбопалладинита $Pd_3(Pb, Bi)_2$ >полярита $Pd(Pb, Bi)$. Последний характеризуется и наименьшей твердостью. Четких зависимостей свойств от величины $Pb:Bi$ не установлено [36].

Минералы Pt—Pd, Bi—Te

В 1940 г. Майченер установил в рудах Садбери первые Pd—Bi минералы. Благодаря исследованиям Д. Хоули и Л. Берри 1958 г. среди них стали различать моноклинный минерал фрудит $\alpha PdBi_2$ и кубический майченерит $\beta PdBi_2$. В СССР А. Д. Генкин, Н. Н. Журавлев и Е. М. Смирнова в 1963 г. в одном из месторождений впервые установили висмут-теллуриды Pt и Pd—котульскит $Pd, Pt(Te, Bi)$ и мончеит $Pt(Te, Bi)_2$. Эти же исследователи уточнили состав майченерита, в котором, кроме Pd и Bi, были обнаружены Te и Pt— $(Pd, Pt)(Bi, Te)_2$. Трех- и четырехкомпонентные висмут-теллуровые платино-палладиевые фазы (котульскит, майченерит, мончеит) были изучены О. Е. Юшко-Захаровой в 1964 г. и Г. Кингстоном в 1966 г. Г. Кингстон впервые изучил меренскит $(Pd, Pt)(Te, Bi)_2$. Л. Кабри в 1972 г. установил инсизваит $Pt(Bi, Sb)_2$. В 1973—1975 гг. О. Е. Юшко-Захарова и А. Ю. Малевский изучили пределы изоморфных замещений $Pt \rightleftharpoons Pd$ и $Bi \rightleftharpoons Te$ в висмут-теллуридах Pd и Pt и предложили номенклатуру, в которой все члены изоморфного минерального ряда имели одно видовое название, соответствующее названию первого представителя [31, 36]. В 1975 г. Т. Л. Евстигнеева и А. Д. Генкин обнаружили крайний висмутовый член котульскитового ряда (соболевскит), а В. А. Коваленкер, В. Д. Бегизов, Т. Л. Евстигнеева и др. в 1979 г.— платиновый майченерит (масловит). В. А. Коваленкер в 1974 г. обнаружил палладий-серебряный кубический теллурид $(Pd, Ag, Pb, Bi)_{4+x}Te$ —теларгпалит; Д. А. Орсоев в 1982 г.—сопчеит, ромбическую фазу состава $Ag_4Pd_3Te_4$; Л. Кабри в 1973 г.—темагамит, ромбический палладиево-ртутный теллурид Pd_3HgTe_3 , а в 1979 г. он обнаружил самые богатые Pd теллуриды—кейтконит и теллуropалладинит. Кроме того найдены Л. Кабри в 1972 г. сурьмосодержащие висмут-теллуриды—инсизваит $Pt(Bi, Sb)_2$ и боровскит, А. Яловой в 1976 г., Э. Штумпфль в 1961 г. установил минеральные фазы состава $Pt(Sb, Bi)$ и $Pd(Sb, Bi)$. Никельсодержащие висмутотеллуриды палладия обнаружил Л. Раклидж в 1969 г. Он пришел к заключению, что их следует относить к минералам ряда, крайними членами которого являются меренскит и мелонит.

Впервые о возможности широкой изоморфной смесимости в висмутотеллуридах как для Pt и Pd, так и для Bi и Te писали А. Д. Генкин, Н. Н. Журавлев, Е. М. Смирнова в 1963 г. В настоящее время общая номенклатура рассматриваемых минералов выглядит так, как это показано в табл. 2, а имеющиеся микронзондовые анализы, общее число которых превышает 200, нанесены на диаграммы состава (рис. 23—25).

Диаграммы состояния искусственных двухкомпонентных систем, приведенные у $PdBi$ и $PdTe$ Хансена и Андерко [33], А. Д. Генкина и др. в 1963 г. и Эллиота [35] свидетельствуют о наличии в низкотемпературной области систем ряда упорядоченных фаз— Pd_3Bi ; Pd_3Te ; Pd_2Te ; $PdTe$; $PdBi$; $PdTe_2$; $PdBi_2$, среди которых похожие являются изоструктурными. По данным Н. Н. Журавлева 1958 г. в системе Pd—Bi имеются

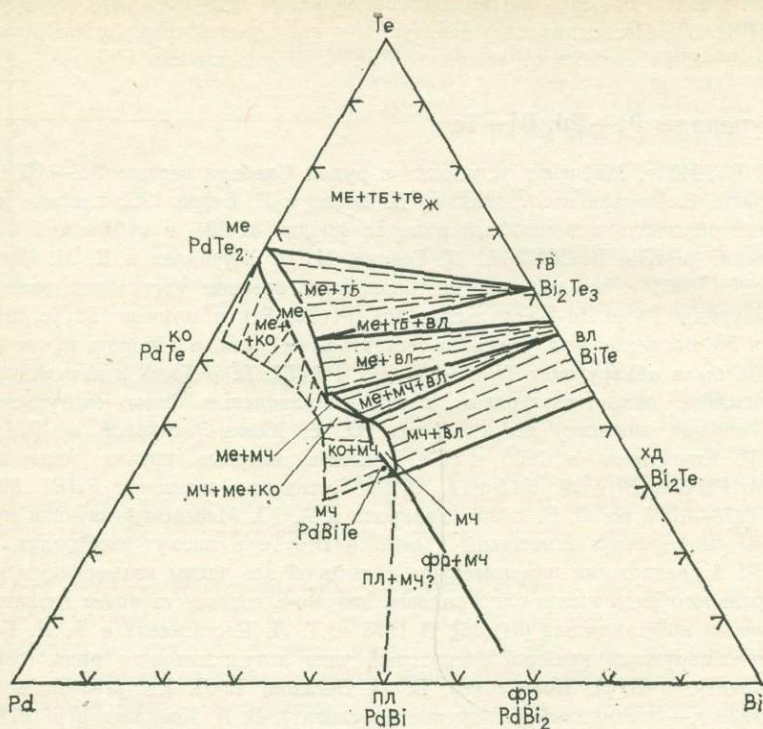


Рис. 24. Схема фазовых равновесий в искусственной системе Pd—Te—Bi при $T < 489^\circ\text{C}$. По Э. Хоффман, 1976 г.:

ме — меренскит, мч — майченерит, ко — котульскит, пл — полярит, тб — теллуrowисмутит, вл — верлит, хд — хеддеит, те_ж — жидкая фаза, фр — фрудит

широкие области твердых растворов, располагающиеся от Pd_3Bi до PdBi и от PdBi до PdBi_2 . Ф. Грюнвальдт, Е. Рост в 1956 г. в системе Pd—Te установили кубическую фазу Pd_4Te . Природным аналогом последней, вероятно, является теларгпалит $(\text{Pd}, \text{Ag})_4\text{Te}$ В. А. Коваленкера, А. Д. Генкина, Т. Л. Евстигнеевой и др., 1974 г., в котором Pd объединен с Ag, Pb и Bi.

Представителями высокопалладиевой области системы Pd—Te являются также гексагональный кейтконит Pd_{3-x}Te и моноклинный теллуrowпалладин Pd_9Te_4 , обнаруженный Л. Кабри в 1979 г. (см. табл. 2).

Тройная система Pd—Te—Bi изучена Э. Хоффманом, В. Маклин в 1976 г. (см. рис. 24). По их данным, майченерит образует протяженное, но узкое поле твердого раствора при замещении $\text{Te} \rightleftharpoons \text{Bi}$ с составом от $\text{Pd}_{0,99}\text{Bi}_{0,79}\text{Te}_{1,22}$ до $\text{Pd}_{0,95}\text{Bi}_{1,11}\text{Te}_{0,94}$. Богатые Bi разности инконгруэнтно плавятся при $T \approx 489^\circ\text{C}$, а богатые Te — при 501°C с образованием котульскита и Pd-Bi-Te жидкости. Меренскит образует более протяженное поле твердых растворов с составами от PdTe_2 до $\text{Pd}_{1,05}\text{Te}_{1,34}\text{Bi}_{0,61}$. С увеличением температуры меренскит приближается к PdTe_2 , который плавится при $T \approx 740^\circ\text{C}$. Полный твердый раствор существует между меренскитом и котульскитом при $T^\circ\text{C}$ от 575 ± 10 до $710 \pm 10^\circ\text{C}$.

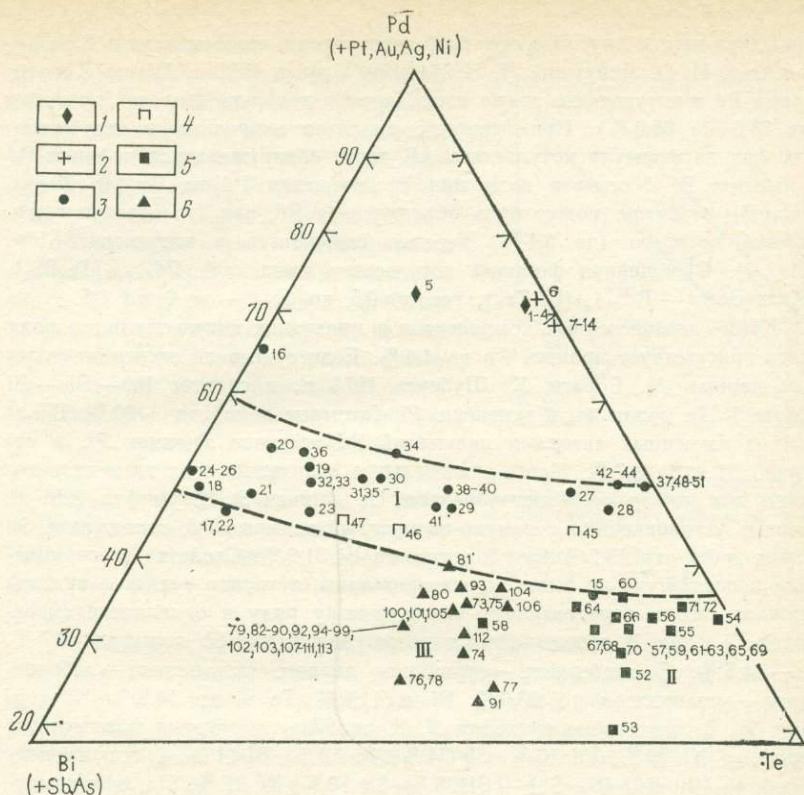


Рис. 25. Распределение минералов на диаграмме составов системы Pd—Bi—Te: 1 — кейтконит; 2 — теллуropалладинит; 3 — котульскит; 4 — палладистый висмутотеллурид; 5 — меренскит; 6 — майченерит. I — ряд котульскита; II — поле меренскита; III — поле майченерита; 1—4, 7—13, 42—44, 55—58 — Л. Кабри, 1979 г.; 5, 14 — С. Тодд, Д. Кейт, Л. Рой, 1982 г.; 6, 80, 81 — [8]; 15, 91—92 — А. Д. Генкин, 1963 г.; 16—21 — О. Е. Юшко-Захарова [36]; 22, 23 — Л. В. Разин и др. [25]; 24—29 — Т. Л. Евстигнеева, 1975 г.; 30—33 — Коваленкер В. А., 1972 г.; 34—36, 59, 60 — Г. Кингстон, 1966 г.; 38—41, 53, 82—90, 94—110 — Л. Кабри, 1976 г.; 45—47 — И. Вуорелайнен, 1982 г.; 48, 71—72 — Г. Паттерсон, 1984 г.; 49—51 — Р. Толкинстон, 1984 г.; 53, 78—79 — Н. Н. Морозова, 1978 г.; 61—70 — Р. Лукс, 1980 г.; 73—75 — Ю. Н. Яковлев, 1982 г.; 111 — Т. Хекли, 1976 г.; 112—113 — [38]

На диаграмме Pd—Te—Bi (см. рис. 25) нанесены данные анализов синтетических фаз и природных материалов авторов, а также литературные данные по составу природных фаз. Как и ранее [36], выделяются 3 области изоморфизма: I — котульскита, II — меренскита, III — майченерита и 3 стехиометрические фазы: кейтконит, теллуropалладинит, фрудит. Как уже отмечалось, кейтконит и теллуropалладинит характеризуются наиболее высокими содержаниями Pd, а фрудит — наименьшими (табл. 2). Все они имеют состав, близкий к стехиометрическому.

Минералы котульскитового ряда обладают наиболее полной смесью Bi и Te, и поле котульскита наиболее обширно (см. рис. 25, поле I). Все минеральные фазы от чисто висмутových составов PdBi (соболевскитов) до почти не содержащих висмута PdTe котульскитов следует относить к единому изоморфному ряду. В этом минерале Te и Bi

находятся друг с другом в обратной зависимости, что отмечали и В. А. Коваленкер, И. П. Лапутина, Л. Н. Вяльсов и др. в 1972 г. Атомные содержания Pd в котульските также изменяются в довольно широких пределах (от 38,6 до 66,0 %). При пересчете анализов природных и искусственных фаз на формулу котульскита АВ часто обнаруживается дефицит Pd и избыток Bi. Учитывая возможность замещения Pd на Bi (до 20 %), часть Bi, вероятно, может быть объединена с Pd, как это сделано с Ag, примесь которого (до 3,1 %) нередко содержится в котульските (см. табл. 2). Обобщенная формула котульскита имеет вид $Pd_{1 \pm 0,25}(Te_x Bi_y)$, соболевскита — $Pd_{1 \pm 0,25}(Bi_x Te_y)$, где $x > 0,5$ до 1, y — от 0 до 0,5.

Кроме перечисленных компонентов в минералах котульскитового ряда часто присутствует примесь Pb до 4,4 %. Если судить по экспериментальным данным М. Бораги, К. Шуберта 1971 г., в системе Pd—Pb—Bi в фазе PdTe может быть замещено Pb (атомные доли) до ~20 %. В одном из изученных авторами включений Pd частично замещен Pt, а частично Bi и Sn 9,7 %. Менее значительные количества этих элементов типичны для довольно многих образцов. По данным Э. Штумпфля 1961 г., впервые установившего сурьмяно-висмутовый минерал Pd, содержание Sb может достигать 25,2 % при содержании Bi 31,2 %. Свойства этого минерала в литературе не были охарактеризованы, и трудно судить о принадлежности его к определенному минеральному ряду и о величине смешимости Bi и Sb. В соболевските атомное содержание Sb достигало 9,7 %, Te — 14,7 %. В садберните — сурьмяном аналоге котульскита — соболевскита — установлено до 23,0 % Bi и 11,6 % Te и до 14,3 % Ni (см. табл. 2). В гексастибиопаникелите Т. Ю в 1974 г. установил массовое содержание Ni 20 %, Pd 16 %, Sb 31 %, Te 33 %, Bi < 1 %. В гексагональной фазе (Pt, Pd) (Bi, Sb) — Bi 38 %, Sb 16 %, Pt 37 %. По экспериментальным данным в системе Pd—Sb—Te, по данным М. Бораги К. Шуберта 1971, г., Te и Sb обладают полной смешимостью.

Порошкограммы всех изученных образцов котульскитового ряда индифируются в гексагональной сингонии с параметрами a — от 0,402 до $0,417 \pm 0,002$ и c — от 0,554 до $0,566 \pm 0,002$ нм. Сравнение $Te:Bi$ показывает, что размеры элементарной ячейки увеличиваются по мере увеличения содержания Bi (рис. 26).

С котульскитом сходен по составу недоизученный палладиевый висмут-теллурид, обнаруженный И. Вуорелайненом в 1982 г. Содержание Bi и Te в нем варьируют в широких пределах, а отношение катионов к анионам составляет 7 : 8 — $Pd_7(Te, Bi)_8$. На диаграмме Pd—Te—Bi эти фазы располагаются ниже поля котульскит—соболевскит, параллельно ему (см. рис. 25).

В системе Pd—Te—Bi рядом с полем котульскита располагаются участки ограниченных твердых растворов двух минералов: II — гексагонального меренскита и III — кубического майченерита (см. рис. 25). В минералах ряда меренскита, если судить по имеющимся анализам и искусственным фазам [36], атомное содержание Pd изменяется от ~16 до 37 %. На долю Te приходится от 46,7 до 66,0 % — $Pd(Te_{1-x} Bi_x)_{2 \pm 0,5}$ (некоторое завышение Te, по-видимому, обусловлено погрешностью анализа, которая лежит в допустимых пределах). Содержание Bi изменяется от 0,4 до 17 %. Вопрос о структурной позиции избыточного Bi не совсем ясен.

Кроме того, постоянно присутствует Ni до 12,5 %, иногда Pt до 14,7 % и немного Sb. В изоструктурном с меренскитом никелевом теллуриде-мелоните атомное содержание Pd достигает 13,5 %, Bi до 9,2 %, Pt до 2,2 %, Sb до 1 %.

Результаты рентгеноструктурного изучения сплавов меренскитового состава Г. Кингстоном 1966 г. показали сходство синтетических фаз с природными меренскитами. Порошкограммы синтетических и минеральных фаз проиндцированы в тригональной сингонии с параметрами $a=0,405\pm 0,002$, $c=0,512\pm 0,002$ нм [36]. По данным Э. Хофмана, В. Маклина 1976 г., параметр меренскитов закономерно увеличивается с повышением содержания Bi: PdTe₂—0,5124 нм, Pd(Te_{1,5}Bi_{0,5})₂—0,5231 нм.

Минералы и искусственные фазы майченеритового состава в системе Pb—Te—Bi располагаются на продолжении поля меренскита, если следовать от него вдоль зоны котульскита (см. рис. 25). При этом между полями этих минералов наблюдается большой разрыв, границы которого пока окончательно неясны. Содержание Pd в минералах ряда майченерита изменяется от 24,6 до 40,4 % (см. табл. 2). В одном из изученных микровключений атомное содержание Pd равно 17,7 %, но в нем же содержится 8,0 % Pt. Максимально установленное количество Pt в майченеритах при почти постоянном ее присутствии достигает 11 %. В обратном соотношении находятся Bi и Te, а их абсолютное содержание изменяется соответственно от 16,3 до 37,5 и от 31,5 до 41,8 %. В виде примеси часто устанавливаются Ni и Sb, содержание которой достигает 11,6 %* (см. табл. 2). Формула майченерита (Pd_{1-x}Pt_x)(Te_{1-y}Bi_y)₂, где $x=0-0,03$, $y=0,3-0,55$. Как отмечали Л. Кабри в 1973 г., Э. Хоффман в 1976 г., А. Д. Генкин, В. В. Дистлер, Г. Д. Гладышев [32], рентгенограммы порошков майченеритов индцируются исходя из кубической ячейки: $a_0=0,668\pm 0,002$ нм [36], и $a_0=0,6632-0,665$ нм [32]. Интересно, что Л. Кабри, А. Кридл в 1981 г. обнаружили одно включение изотропного родиевого теллур-висмутита состава Rh(Te, Bi)₂ с небольшим количеством Sb и других платиновых металлов.

В системе Pt—Te—Bi среди висмут-теллуридов Pt на сегодняшний день известны 3 минерала: гексагональный мончеит** и кубические маслолит и инсизвант (см табл. 2). Наиболее распространенный среди них мончеит А. Д. Генкин в 1972 г. отнес к одному минеральному ряду с меренскитом Pt(Te, Bi)₂—Pd(Te, Bi)₂. Содержание Pt в изученных мончеито-

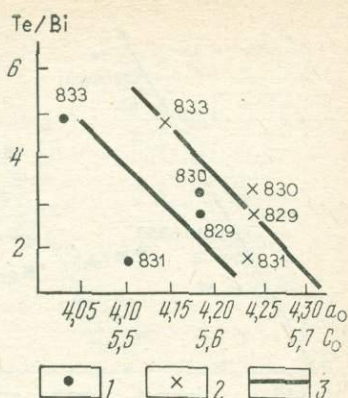


Рис. 26. Изменение размеров (в нм) элементарной ячейки котульскитов в зависимости от величины Te/Bi [36].

Параметры ячейки: 1 — a_0 , 2 — c_0 ; 3 — средние значения a_0 и c_0 .

* Сурьмосодержащий аналог майченерита — тесибнопалладинит PdSbTe [14].
** В. Сан в 1973 г. установил минерал состава PtTe₂: «ченгболит» гексагональной структуры. М. Флейшер в 1983 г. определил, что он является аналогом мончеита.

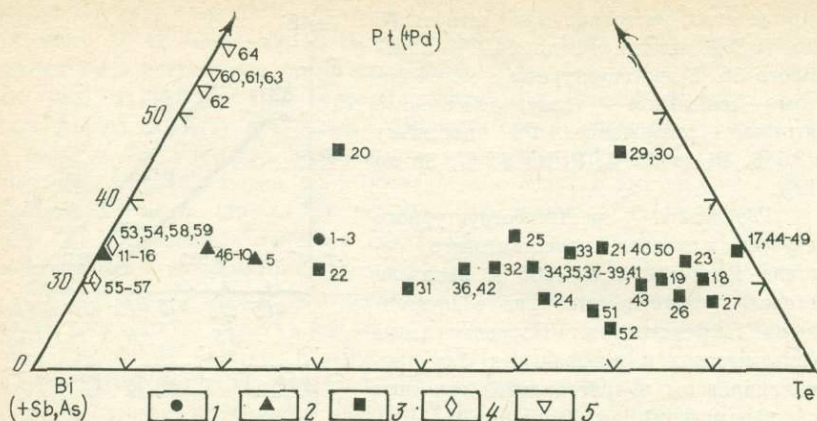


Рис. 27. Распределение минералов на диаграмме состава системы Pt—Bi(Sb As)—Te. 1 — масловит; 2 — инсизвант; 3 — мончеит; 4 — геверсит; 5 — генкиннит; 1 — В. А. Коваленкер, 1979 г.; 2—3 — О. Е. Юшко-Захарова и др. [32]; 4—16, 32—43 — Л. Кабри, 1976 г.; 17 — С. Тодд, Д. Кейт, Л. Рой, 1982 г.; 18, 19 — Х. Брайнард, 1976 г.; 20—22 — В. А. Коваленкер, 1972 г.; 23 — Г. Паттерсон, 1984 г.; 24—27 — А. Д. Генкин, 1963 г.; 29—30 — Р. Лукс, 1980 г.; 31—36, 44—49 — Л. Кабри, 1979 г.; 50 — А. Д. Генкин, 1972 г.; 51—52 — Ю. Н. Яковлев, 1982 г.; 53—54 — Л. Кабри, 1981 г.; 55—57 — Н. С. Рудашевский, 1982 г.; 58 — И. П. Лапутина, 1981 г., 59 — К. Петер, 1976 г.; 60—64 — Л. Кабри, 1981 г.

вых фазах изменяется от 19,1 до 51,5 % (искусственная фаза) [36], Te от 34,3 до 66,9 %, Bi от 0,1 до 36,6 % (рис. 38). Вероятно, Pd может занимать позицию $Pt(Pt_{1-x}Pd_x)(Te_{1-y}Bi_y)_{2\pm 0,5}$, где x может изменяться от 0 до 0,12, а y от 0,06 до 0,48. На диаграмме Pt—Te—Bi (рис. 27) нанесены результаты анализов авторов мончеитовых фаз и данные различных исследователей по природным мончеитам. Минералы ряда мончеита занимают значительное поле, протягивающееся параллельно линии Te—Bi, что свидетельствует об изоморфизме этих элементов.

Кубический платиновый висмут-теллурид — масловит ($a=0,668—0,689$ нм) слабо изучен. Отсутствие экспериментальных данных по системе Pt—Pd—Bi—Te и незначительное число анализов минеральных фаз не позволяет судить о соотношении Pt и Pd в высокоплатинистой части этой системы. Имеющиеся данные свидетельствуют о постоянстве обратно-пропорциональных отношений Pt : Pd и Bi : Te, величины которых в среднем около 5,5 и 3,1 соответственно (см. табл. 2).

Анализ инсизванта $Pt(Bi, Te, Sb)_2$ (см. табл. 2, рис. 27) свидетельствуют о том, что содержание компонентов в различных его включениях также изменяются незначительно: Pt 30,2—35,6 %, Bi 49,6—57,1 %, Sb и Te, находящиеся в обратном соотношении с Bi 2,5—14,8 %, и не обн.—10,3 % соответственно. Отметим, что Э. Штумпфль в 1961 г. обнаружил минерал состава Pt(Sb, Bi). Свойства этого минерала не охарактеризованы. Содержание Bi 15,3 %, Sb 26,4 %.

Система Pt—Bi—Sb экспериментально не изучена, поэтому трудно судить о соотношениях висмутовых и сурьмяных фаз. Тем не менее условно в этой системе совместно с инсизвантом можно рассматривать недоизученный висмутсодержащий сурьяно-мышьяковый кубический минерал $Pt(Sb, As, Bi)_2$. Содержание Bi в нем незначительное — до 4,8 %,

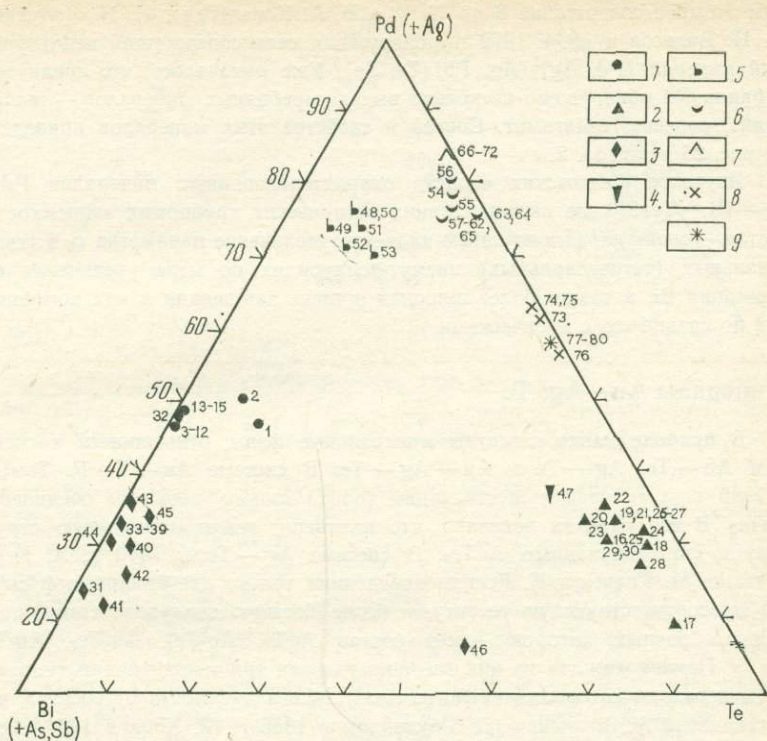


Рис. 28. Распределение минералов на диаграмме Pd(Ag)—Bi(Sb, As)—Te.

1 — садбернит; 2 — Pd-мелонит; 3 — фрудит; 4 — боровскит; 5 — винцентит; 6 — телларгалит; 7 — без названия; 8 — сопчеит; 9 — темагамит.

1 — О. Е. Юшко-Захарова, 1983 г.; 2 — Н. Н. Морозова, 1975 г.; 3—12 — Л. Кабри, 1974 г.; 13—15 — [38]; 16—17 — Д. Раклидж, 1969 г.; 18—24, 75 — Л. Кабри, 1976 г.; 25—30 — Ю. Н. Яковлев, 1982 г.; 31—[36]; 32 — Э. А. Кулагов, 1978 г.; 33—39 — Л. Кабри, 1976 г.; 40—42 — С. Тишлер, 1981 г.; 43, 54—62 — В. А. Коваленкер, 1974 г.; 44 — А. Д. Генкин, 1972 г.; 45 — Ю. Н. Нерадовский, 1982 г.; 46 — О. Е. Юшко-Захарова, 1984 г.; 47 — А. А. Яловой, 1973 г.; 48—50 — Э. Штумпфля, 1974 г.; 51—53, 66—72 — В. А. Коваленкер, 1972 г.; 63—65 — В. Д. Бегизов, 1978 г.; 73—74 — Д. А. Орсов, 1982 г.; 76 — Г. Кингстон, 1982 г.; 77—80 — Л. Кабри, 1973 г.

присутствует Te до 1,7 % и As — до 15,4 %. Также неясна принадлежность кубического теллурантимонида — боровскита Pd_3SbTe_4 и тетрагонального антимонида Pt и Pd — генкинита Pd_3SbTe (см. табл. 4). М. Бораги, К. Шуберт в 1971 г. отмечают полную изоморфную смесимость Pd_3Sb — Pd_3Te и $PdSb$ — $PdTe$, широкую с разрывом для $PdSb_2$ — $PdTe_2$ и отсутствие таковой для $PdSb_2$ — $PdTe_2$ при $T=400$ °C. Ограниченная смесимость установлена ими для всех аналогичных фаз в системе PdAs — Pd. Минеральным представителем системы Pd_3As — Pd_3Sb — Pd_3Te является слабо изученный винцентит $Pd_3(As, Te)$ Э. Штумпфля, обнаруженный им в 1974 г., в котором, судя по единичным анализам, Sb и Te взаимозаменяют друг друга, а также недоизученный минерал $Pd_3(As, Te)$, определенный В. А. Коваленкером в 1972 г. и сходный с арсенопалладинитом.

Необходимо также отметить, что В. Д. Бегизов, Е. Т. Баташов в 1978 г. установили первый сульфотеллурид Pd типа $Pd(Te, S)_2$, в кото-

ром атомное содержание S до 13 %, а В. А. Коваленкер, И. П. Лапутина, Л. Н. Вьяльсов и др. в 1972 г. обнаружили селеносодержащий недоизученный минерал $(Pd, Ag)_3(Ag, Pb)(Te, Se)$. Уже отмечалось, что среди теллуридов Pd обнаружено несколько высокосеребряных минералов — теларгпалит, сопчеит, теагамит. Состав и свойства этих минералов приведены на рис. 28 и в табл. 2.

Изучение физических свойств охарактеризованных минералов Pd — Pt — Bi — Te(Sb) не выявило каких-либо четких групповых зависимостей состав — свойства. Исключением является увеличение параметра c_0 в гексагональных (тетрагональных) висмут-теллуридах по мере увеличения содержания Bi, а также более широкая степень замещения в них компонентов по сравнению с кубическими.

Минералы Au—Ag, Te

В природе давно известны минеральные фазы, относящиеся к системам Au—Te, Ag—Te и Au—Ag—Te. В системе Au—Te Р. Томсон в 1949 г. установил существование только одного двойного соединения AuTe₂. В его работах показано, что калаверит имеет одинаковую структуру с синтезированным AuTe₂. В системе Ag—Te в 1940 г. А. Керн, а также М. Квачек и К. Ксанда определили только две бинарные фазы — Ag₂Te, соответствующую гесситу, и более богатую теллуром, которая, по данным разных авторов, имеет состав AgTe, Ag₂Te₄, Ag₃Te₂, Ag₅Te₃ и т. д. Причем каждая из них имеет по две или три модификации, температуры перехода которых заметно изменяются в зависимости от состава, что установлено М. Квачеком, Д. Роулэндом в 1955 г., Р. Хони в 1964 г. определил наличие трех самостоятельных фаз, соответствующих гесситу Ag₂Te, эмпресситу AgTe и штюцитцу Ag₅Te₃.

Трехкомпонентную систему Au—Ag—Te исследовали М. Квачек, К. Ксанда в 1940 г., Н. Маркем в 1960 г. Н. Маркем изучил фазовые равновесия в системе при 300 °С и установил наличие фаз, соответствующих природным петцитцу, креннериту и сильваниту.

На сегодняшний день в системе Au—Ag—Te известно 8 индивидуальных минеральных фаз и 3 близких к этой системе минерала — костовит AuCuTe₄, генриит Cu₄Ag₃Te₄ и волинскит AgBi (см. табл. 2). На рис. 40 приведена диаграмма Au—Ag—Te с нанесенными значениями имеющихся анализов.

Среди теллуридов Ag наиболее распространен гессит. По экспериментальным данным 1935 г. Г. Борхерта кубический гессит при понижении температуры переходит в моноклинный или ромбический (<155 °С), причем в нем появляются пластинчатые двойники, типичные для гессита, испытавшего параморфное превращение. По данным эксперимента Н. Маркема (1960 г.), температура перехода фаз изменяется от 105 до 145 °С, в зависимости от избытка в системе Te или Ag. Состав гессита довольно постоянен (рис. 29). Из элементов-примесей отмечены Cu, Au, характерные для золоторудных парагенезисов, и Pt, Pd, Fe, Ni — для медно-никелевых. В одном случае обнаружен Se — 6,6 %.

Соотношения гессита с петцитом — Ag₃AuTe₃, очень редким эмпресситом AgTe и штюцитом Ag_{5-x}Te₃ в природе не выяснены. По данным

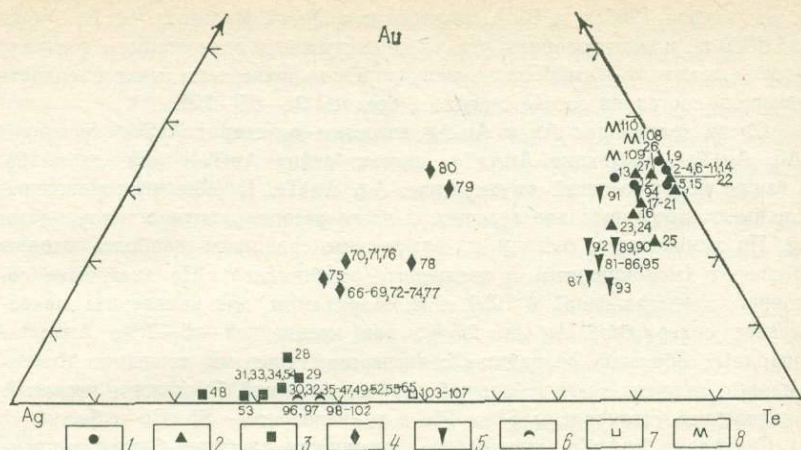


Рис. 29. Распределение минералов на диаграмме Au—Ag(Cu, Pb)—Te.

1 — калаверит; 2 — креннерит; 3 — гессит; 4 — петцит; 5 — сальванит; 6 — штюцит; 7 — эмпрессит; 8 — монторейит.

1 — Д. Харрис, 1983 г.; 2, 32—33, 66, 81—82, 103 — М. А. Яренская, 1978 г.; 3, 22—25, 90—91, 96 — Н. Маркем, 1960 г.; 4, 87 — В. А. Коваленкер, 1979 г.; 5—7, 67 — Тимофеева Т. С., 1980 г.; 8—10, 55, 77, 93, 98 — М. Г. Андреева, 1978 г.; 11, 15—21, 45—46, 70—74, 83—86 — Э. М. Спиридонов, 1974 г.; 12—13, 78—79 — Р. Томсон, 1950 г.; 14 — Д. Раклидж, 1969 г.; 26—27, 53—54, 76, 94 — О. Е. Юшко-Захарова и др. [8]; 28 — В. А. Коваленкер, 1977 г.; 29—30 — Ю. А. Яковлев, 1974 г.; 31 — О. Е. Юшко-Захарова, 1978 г.; 34 — С. Ф. Ключини, 1978 г.; 35—37 — И. В. Покровская, 1971 г.; 38—40 — Т. И. Гаджева, 1983 г.; 41 — О. И. Матковский, 1979 г.; 42—44, 96—97, 104 — В. А. Коваленкер, 1980 г.; 47—49, 68—69 — Н. Симала, 1981 г.; 50 — В. И. Гвоздев, 1982 г.; 51—52, 65—66, 100—102, 105 — Э. Штумпфль, 1968 г.; 56 — М. А. Кашкай, 1974 г.; 57—61 — Л. Н. Шишакова, 1979 г.; 62—64, 92 — Л. Е. Филимонова, 1971 г.; 75 — С. К. Кыш, 1981 г.; 99 — В. Т. Козаченко, 1979 г.; 106—107 — Р. Хони, 1964 г.; 108 — Е. Г. Рябова, 1979 г.; 109 — Р. Томсон, 1949 г.; 110 — Д. Раклидж, 1969 г.

экспериментальных работ М. Квачека, К. Ксанды (1940 г.) фазовые отношения в системе Au—Ag—Te позволяют рассматривать петцит как золотосодержащий гессит. Н. Маркем в 1960 г. установил в результате эксперимента, что при $T=300^\circ\text{C}$ между петцитом и гесситом имеется большой разрыв смесимости, который указывает на самостоятельность минералов. А. Фрю в 1959 г. провел эксперимент по нагреванию природных сростков петцита и гессита и пришел к выводу, что при 250°C между ними имеются твердые растворы. Отмечается, что в природных условиях гессит почти не встречается без петцита. Они образуют тонкие взаимопрорастания, вплоть до дисперсных агрегатов.

В большинстве случаев состав петцита постоянный, близкий к теоретическому, а среди примесей отмечены только Fe и As. То же самое можно сказать о штюците, в котором из примесей установлены Au, Bi и Cu.

Эмпрессит, обладая гранатоподобной структурой, теоретически более благоприятен для замещения компонентов, но небольшое число анализов не позволяет проверить это положение.

Достоверность двух последних минералов окончательно доказана Р. Хони в 1964 г., Э. Штумпфлем и Дж. Раклиджем в 1968 г. Их физические свойства изучены недостаточно. Основываясь на данных

Э. Штумпфля 1968 г. и В. А. Коваленкера, Л. Н. Вяльсова, Н. В. Троне-вой 1980 г., можно говорить, что по мере снижения содержания Ag в ряду гессит — штюццит — эмпрессит увеличивается показатель микротвердости минерала составляя соответственно в среднем 31—95—122.

Среди теллуридов Au и Au-Ag известны калаверит $AuTe_2$, креннерит $(Au, Ag)Te_2$, сильванит $AuAgTe_4$ и монтбрейт Au_2Te_3 (см. табл. 2), а также недоизученный «мутманит» $(Ag, Au)Te$. В ряде месторождений они имеют промышленное значение и часто ассоциируются с теллуридами Ag. По химическому составу и физическим свойствам наиболее сходны калаверит (моноклинный) и креннерит (ромбический). На диаграмме состояний, представленной в 1960 г. Н. Маркхамом, для калаверита максимальное содержание Ag до 2,5 %, для креннерита — 5—7 %. Анализы природных образцов совпадают с экспериментальными данными. Микрозондовые анализы дают небольшой разброс значений. В качестве примесей в калаверите установлены Sb и Pb, а в креннерите — Sb, Cu и Se.

Сильванит $AuAgTe_4$ структурно и химически наиболее близок к креннериту (см. рис. 29). Л. Кабри в 1965 г., Э. М. Спиридонов в 1975 г. установили зависимость между величиной межплоскостного расстояния и количеством Ag: $d=0,0806-0,0807$ им при содержании Ag 12,8—13,3 % соответственно.

Состав сильванита изменяется довольно значительно, причем намечается тенденция изоморфизма $Au \rightleftharpoons Ag$ (см. рис. 29). В виде примеси присутствует Cu, иногда до 1,1 %. Самые высокие содержания Au при незначительной примеси Ag 0,5—1,0 %, а также Bi, Pb и S характерны для редкого минерала монтбрейта Au_2Te_3 .

Новый минерал костовит $AuCuTe_4$ ромбической структуры относится к системе Au—Cu—Te. Отсутствие экспериментальных данных в этой системе не позволяет судить о фазовых отношениях между $AuAgTe$ и $AuCuTe$. Однако анализы природных фаз костовита свидетельствуют о возможности ограниченного изоморфизма $Au \rightleftharpoons Cu$. Характерно, что костовит по величине отражения, твердости и плотности наиболее близок к сильваниту, и по этим параметрам В. А. Коваленкер, А. Д. Генкин и Т. Л. Евстигнеева в 1974 г. расположили его между сильванитом и креннеритом (см. табл. 2).

Недавно обнаружен новый минерал — генрит (см. табл. 2). К. Алан в 1983 г. предположил, что это промежуточное соединение между вейсситом $Cu_{2-x}Te$ и гесситом $Ag_{2-x}Te$.

Специфическая новая группа минералов «плюмботеллуридов» Au, Cu, Fe и Ag обнаружена Э. М. Спиридоновым, Т. Н. Чвилевой, М. С. Безсмертной и др. в 1975, 1979 гг. Среди них три новых минерала — билибинскит $Au_5Cu_3(Te, Pb)_5$, богдановит $Au_5(Cu, Fe)_3(Te, Pb)_2$ и безсмертовит $Au_4Cu(Te, Pb)$ (см. табл. 2), а также несколько недоизученных разновидностей этой минеральной группы, в том числе стибителлуриды, которые Э. М. Спиридонов, Т. Н. Чвилева определили в 1981, 1982 гг. Все эти минералы обладают характерными сходными оптическими свойствами.

Изучение аналогичных образцов, проведенное авторами, показало отсутствие Pb и необычно низкую сумму анализа — 95—96 %. Эти минералы образуют обособленные выделения в кварце или каймы по золоту. Среди них по характеру выделений и химическому составу условно

можно выделить две разновидности. Билибинскитовая разновидность представлена мелкозернистым агрегатом и отличается пониженным по сравнению с первой содержанием Au (см. табл. 2). Безсмертновитовая разновидность представляет собой сростки разноориентированных пластинок от ярко-оранжевых до коричневато-красноватых тонов. Эффекты анизотропии очень сильные, яркие, цветные в канареечно-желтой и огненно-красной гаммах. Такие выделения характеризуются более высокими содержаниями золота. Рентгенографическое изучение минералов показало сходство их дифракционных картин. Все сильные линии рентгенограмм индицируются как самородное золото с параметром $a=0,41$ нм.

Л. И. Бочек, Ю. А. Малиновский, С. М. Сандомирская и др. в 1982 г. детально изучившие эту группу минералов, установили в их составе кислород (см. табл. 2), что объясняет причину низкой суммы анализов, и пришли к заключению, что большая часть оставшихся линий, не индицирующихся как Au, относится к ромбической модификации TeO_2 — теллурита. Проведенные исследования позволили С. М. Сандомирской и другим рассматривать данные минералы как «гибридные» образования, в которых закономерно чередуются интерметаллические и оксидные (теллуритовые) слои. Очевидно, именно этим обусловлена сильная анизотропия оптических свойств минералов — двуотражение и анизотропность. С. М. Сандомирская и другие предложили общую формулу для этой группы минералов: $(\text{Au}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Pb}) \cdot n\text{TeO}_2$, где n для минералов первой разновидности равно $\sim 0,3$, а второй — $0,07$. Сделано предположение, что различия в величине n зависят от толщины слоев в структуре минерала и связаны с большим или меньшим количеством кислорода. Для более однозначного решения этого вопроса, а также для заключения об однофазности и структуре этого гибридного минерала следует провести микродифракционные исследования.

Минералы Au, Ag(Pd)Se—S

Среди минералов этой разнородной группы выделяются соединения Ag с S и Se системы Ag—S—Se и более сложные Au-Ag минералы системы Au—Ag—S.

В системе Ag—S—Se известны различные модификации Ag_2S , Ag_2Se и Ag_4SeS , причем высокотемпературные кубические модификации обычно неустойчивы.

Главными крайними серебряными членами многих рассматриваемых систем является Ag_2S , который в условиях синтеза [18] встречается в трех модификациях: $\alpha=\text{Ag}_2\text{S}$ ($>600^\circ\text{C}$), $\beta=\text{Ag}_2\text{S}$ ($<600^\circ>178^\circ\text{C}$), аргентит, $\gamma=\text{Ag}_2\text{S}$ ($\leq 178^\circ\text{C}$) — акантит. В природных условиях наиболее широко распространен низкотемпературный моноклинный акантит. Большое развитие имеют также твердые растворы на основе кубического $\beta=\text{Ag}_2\text{S}$ аргентита [18]. Акантит, кроме Ag и S, часто содержит Se. В. Петрук, Д. Оуэнс, Д. Стюарт в 1974 г. установили, что в акантите без видимых микровключений агвиларита массовое содержание достигает 2,2 % ($\text{Ag}_2\text{S}_{0,85}\text{Se}_{0,15}$), И. Я. Некрасов [18] — до 19,2 % (почти чистый науманнит Ag_2Se). Содержание Te также может быть очень высоким, так как существует непрерывная смесимость не только в ряду $\text{Ag}_2\text{S}—\text{Ag}_2\text{Se}$, но и между Ag_2S

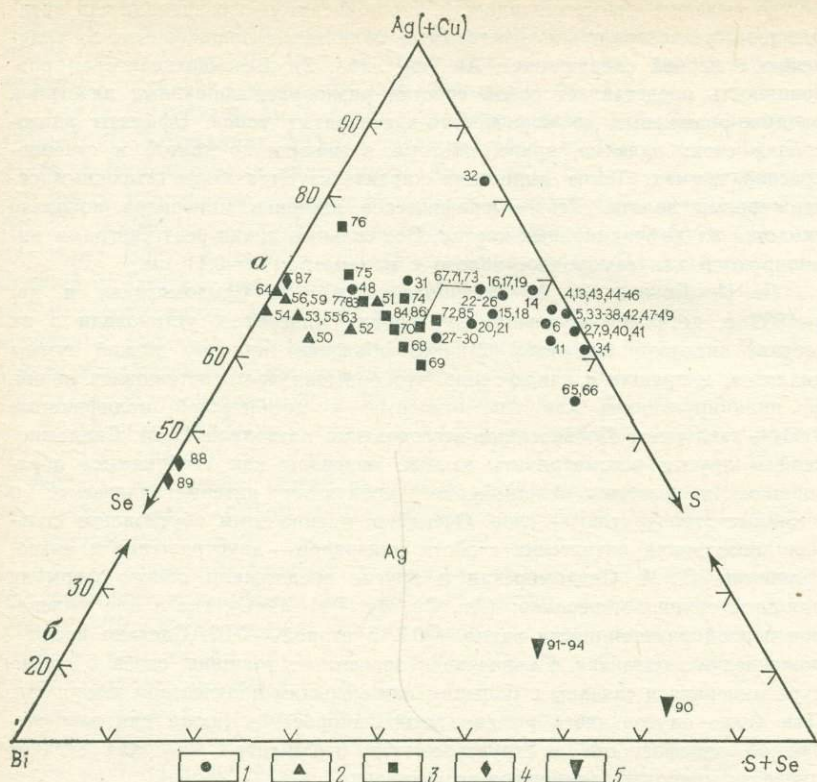


Рис. 30. Распределение минералов на диаграммах составов систем:

а — Ag(Cu)—S—Se; б — Ag—Bi—S(Se)

1 — акантит; 2 — науманнит; 3 — агвиларит; 4 — эвкайрит; 5 — богдановичит.

1—4, 65—66 — Л. И. Бочек, 1979 г.; 5, 50 — М. С. Сахарова, 1981 г.; 6—9, 53, 72—73 — В. Петрик и др. [47]; 10—31, 74—75 — Л. Ф. Вассало-Моралес, 1981 г.; 32 — Э. Хоффман, 1974 г.; 33—34 — А. Стэйлз, 1946 г.; 35—47 — Н. Шиказоно, 1978 г.; 48—49 — И. Я. Некрасов [18]; 51—52 — О. Е. Юшко-Захарова и др. [8]; 54, 89—94 — М. Квачек, 1979 г.; 55—64, 77—86 — А. Сугаки, 1982 г.; 67—70 — Ю. С. Берман, 1968 г.; 71 — Д. Мейн, 1972 г.; 76 — С. Я. Клемперт, 1979 г.; 87, 88 — Н. Д. Синдеева, 1959 г.; 90—93 — М. Банас, 1971 г.

и Ag_2Te (гессит). Характерна также примесь олова, которая в акантите не превышает 0,87 %.

Имеющиеся около 70 микрозондовых анализов акантита дают незначительный разброс содержания Ag и значительный S и Se, что видно на рис. 30. Точки анализов науманнита кучно лежат вблизи теоретического состава, а поля акантита и агвиларита практически сливаются (см. рис. 30). По данным Л. Ф. Вассало-Моралеса и Ю. С. Бородаева 1982 г., изучивших большое число минеральных фаз этой системы из месторождения Гуанахуато (Мексика), намечается непрерывный ряд фаз от акантита до агвиларита. Для всех рассмотренных минералов в виде незначительно и непостоянно встречающейся примеси характерна Cu. С. Я. Клемперт, Е. Г. Рябева, Е. И. Николаева в 1979 г. установили лишь в одном случае в недоизученном селениде Au, вероятно, сходном с агвиларитом, где сера в значительной мере замещена теллуром.

Весьма редкие сложные трехкомпонентные Au-Ag сульфиды и селениды представлены моноклинным петровскиитом $\text{AuAg}(\text{S}, \text{Se})$, тетрагональным итенбогардитом Ag_3AuS_2 и его полиморфной разновидностью лиуджиннитом, фишессеритом Ag_3AuSe_2 и пенжинитом $(\text{Ag}, \text{Cu})_3\text{Au}$ (см. табл. 3, рис. 31).

Экспериментальные данные по соотношению Ag_3AuS_2 и Ag_3AuSe_2 — Ag_3AuTe_3 (петцит) отсутствуют. Однако, учитывая широкий изоморфизм между Au и Ag, с одной стороны, и S и Se — с другой, их, вероятно, можно рассматривать в одной системе, как это сделали В. Петрук, Д. Оуэнс в 1974 г. для искусственной системы и авторы по имеющимся анализам для природных фаз. Анализы петровскиита и итенбогардита незначительно отличаются по стехиометрии; в виде примеси в петровскиите присутствует Se, а в итенбогардите — Cu. То же самое можно сказать о фишессерите и пенжините. Кроме главных компонентов в фишессерите иногда можно обнаружить S и Cu. В пенжините S и примесь Cu присутствуют постоянно. И в том, и в другом минерале S заменяет Se, а позиция Cu не выяснена. Пенжинит по отношению катионов к анионам (2:1) отличается от итенбогардита и фишессерита, в которых оно составляет 1:1 (см. рис. 31). М. Бартон в 1980 г. определил, что температура образования синтетической фазы Ag_3AuS_2 , соответствующей итенбогардиту, не превышает 185°C , тогда как для пенжинита С. М. Сандомирская геологическими методами термометрии установила температуру формирования соответствующего минерального парагенезиса 250 — 270°C .

Высокомегистым серебряным селенидом является ромбический звкайрит CuAgSe — структурный аналог штроейерита CuAgSe . Кроме того, примесь Ag установлена в ряде сложных медных минералов: в медном сульфо+стибно+селениде, очень сложного состава хакките (до 7,7 % Ag) и в сходном с ним по составу недоизученном киттлите; в еще более сложного состава кубическом жиродите (до 3,9 %) и железомедном кубическом сульфоселениде со структурой типа пентландита жеффруайте (до 7,05 %). Примесь Ag также установлена в селениде Cu и Te — крукесите.

Кроме селенидов и селеносульфидов Au и Ag, известны очень редкие и недавно обнаруженные селениды Pd (см. табл. 2). В 1970 г. З. Йохан П. Пико установили первый селенид Pd и Cu остербошит $\text{Pd}_4\text{Cu}_3\text{Se}_5$, содержащий: Cu — 17 %, Pd — 45 %, Se — 39 % ромбической структуры. В 1977 г. Р. Дэвис обнаружил кубический селенид Pd палладсеит $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$,

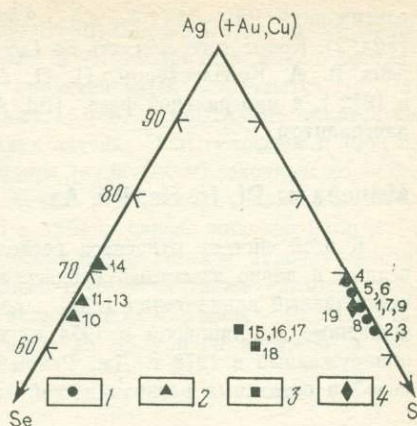


Рис. 31. Распределение минералов на диаграмме составов системы $\text{Ag}+\text{Au}(\text{Cu})-\text{S}-\text{Se}$.

1 — итенбогардит; 2 — фишессерит; 3 — пенжинит; 4 — петровскиит.
1—2 — М. Бартон, 1979 г.; 10—11 — З. Йохан, 1971 г.; 12—14 — М. Н. Ботова, 1981 г.; 15—18 — С. М. Сандомирская, 1983 г.; 19 — Г. В. Нестеренко, 1984 г.

содержащий Pd — 55,77 %, Cu — 3,99 %, Hg — 1,66 %, Se — 38,59 % (см. табл. 2). Кроме того, примесь Se (до 3,7 %), как уже отмечалось, установлена В. А. Коваленкером, И. П. Лапутиной, Л. Н. Вьяльсовым и др. в 1972 г. в минеральной фазе $(Pd, Ag)_3(Ag, Pb)(Te, Se)$, сходной с теллурпаллитом.

Минералы Pt, Ir, Os, Ru, As₂

К этой системе относятся несколько минералов; широко распространенный и давно известный кубический сперритит $PtAs_2$, слабо изученные моноклинный иридарсенид $IrAs_2$ и ромбический рутенарсенид $RuAs_2$, установленные Д. Харрисом в 1974 г., а также ромбический омейит $OsAs_2$, обнаруженный в 1978 г. Дж. Реном* (см. табл. 2). Соотношения платиновой и остальных разновидностей арсенидов не установлены, а поля их

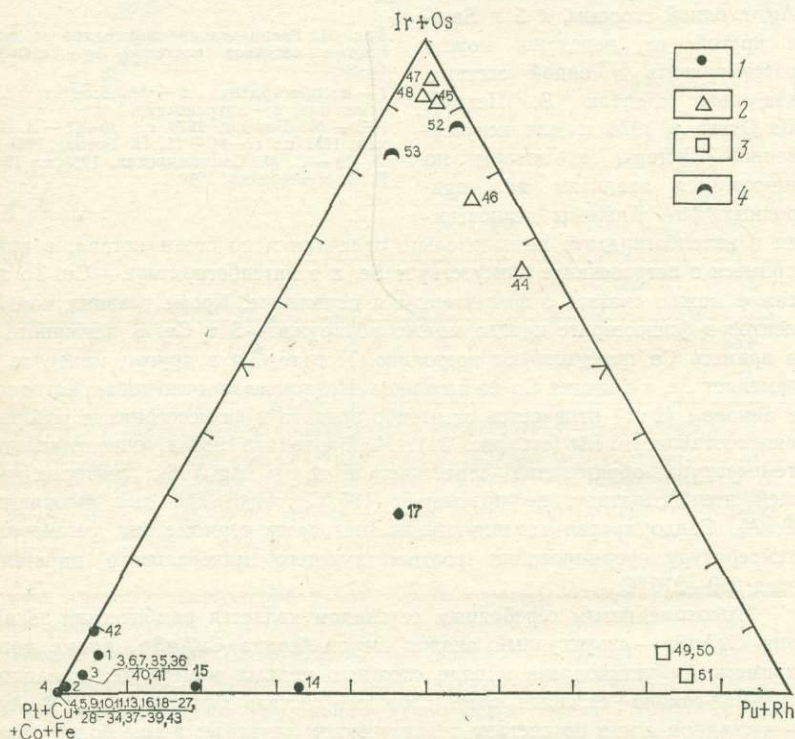


Рис. 32. Распределение минералов на диаграмме состава $Ir+Os-Pt-Ru+Rh$.

1 — сперритит, 2 — иридарсенид, 3 — рутенарсенид, 4 — омейит

1 — О. Е. Юшко-Захарова и др. [2]; 2—4 — Л. В. Разин, В. Д. Бегизов [25]; 5 — Э. А. Кулагов, 1978 г.; 6 — В. В. Жданов, 1980 г.; 7 — Н. С. Рудашевский, В. В. Жданов [27]; 8—10 — О. Е. Юшко-Захарова [36]; 11—13 — Т. Хёкли, 1976 г.; 14—34 — Л. Кабри, 1976 г.; 35—36 — И. Вуорелайнен, 1982 г.; 37 — С. Тишлер, 1981 г.; 38 — С. Тодд, Д. Кейт, Л. Рой, 1982 г.; 39—41 — Х. Брайнард, 1976 г.; 42 — Э. Штумпфль, 1961 г.; 43 — Н. С. Рудашевский, 1984 г.; 44—51 — Д. Харрис, 1974 г.

* В «Кесяо Тонгбао» (КНР) опубликованы данные о ромбическом арсениде $RuAs_2$ (андуонт), близком по составу к рутенарсениду (в %): 31,4—35,5 Ru; 4,5—7,6 Os; 0,8—2,6 Ir; 55,7—57,1 As; до 0,04 Sb; до 0,19 S; Σ 96,3—100,36.

распространения на диаграмме $PtAs_2$ — $Ir(Rh)As_2$ — $Os(Ru)As_2$ обособлены (рис. 32). Большинство исследованных зерен сперрилита имеют состав, близкий к теоретическому $PtAs_2$. Из примесей часто встречаются Rh, Pd и Sb. Иногда содержания Rh достигают 14,0 %. Значительные примеси Ir (5 и 17,8 %) установлены только в двух случаях Э. Штумпфлем в 1966 г. В обоих случаях минерал был изотропным (кубическим), сходным по свойствам со сперрилитом, несмотря на то, что в высокоиридиевой фазе значительная часть As замещена S. Т. Ю в 1974 г. описал минерал $PtCuAs$ — хонгшит, содержащий 61 % Pt, тетрагональный, остался недоизученным.

Состав иридарсенида, рутенарсенида и омейита также близок к стехиометрии, а из примесей постоянно встречаются: в первом — Pt до 1,5 %, Ru до 10,3 %, во втором Pd до 2,0 %, Ir до 5,5 % и Ni до 4,4 %, в третьем — Ru, Ir и др. (см. табл. 2).

Минералы системы Pd—Ni, Sb—As

Слабо изученные сложного состава антимоныды, арсениды и промежуточные соединения палладия относятся к редким минералам. П. Вагнер в 1929 г. первым обнаружил гексагональный стибнопалладинит Pd_3Sb — Pd_5Sb_3 . В 1955 г. А. Бэнистер открыл арсенид Pd состава от Pd_3As до Pd_8As_3 гексагональной структуры — арсенопалладинит. О. Е. Юшко-Захарова, Л. А. Черняев в 1967 г. обнаружили арсенид Pd и Ni с характерными внешними признаками [2], рентгеновское изучение которого провести не удалось, а анализы были пересчитаны на формулы $Pd_3Ni_4As_3$ или $(Pd, Ni)_2As$. Фазы близкого состава были обнаружены Л. В. Разным и В. Д. Бегизовым в 1973 г. [25]. Л. В. Разин в том же году установил в составе некоторых из этих фаз Sn до 17,9 % и Pb до 10 %. В 1974 г. В. Д. Бегизов установил моноклинный арсенид палладия Pd_2As , не содержащий Ni, и назвал его палладарсенид; А. Д. Генкин, Т. Л. Евстигнеева, Н. В. Тронева в 1976 г. изучили гексагональный палладий-никелевый арсенид, минерал, получивший название маякит, состав которого тождествен $Pd_3Ni_4As_3$; $(Pd, Ni)_2As$ [36]. Сурмяно-мышьяковые палладиевые минералы — псевдогексагональный мертиит $Pd_8(As, Sb)_3$ и кубический изомертиит $Pd_5(As, Sb)_2$ обнаружены Г. Десборо, Д. Финнеем, Б. Леонардом в 1973 г. и А. Кларком в 1974 г., которые отмечали, что мертиит более похож по дебаеграмме на стибнопалладинит, чем на изомертиит. Сложный Pd-Pt-As-Sb-Te минерал винцентит установлен Э. Штумпфлем в 1974 г. В 1981 г. А. Д. Генкин, В. В. Дистлер, Г. Д. Гладышев опубликовали некоторые данные об арсенидах Pd и Ni состава $(Pd, Ni)_5As_2$ и Ni_6Pd_2As , а Л. Кабри в 1981 г. открыл антимоныд Pt и Pd и назвал его генкинитом. В 1974 г. Л. Кабри обнаружил ртутьсодержащий арсенопалладинит — атенент, а в 1976 г. — висмутсодержащий ромбический $Pd_2(As, Bi)$ — палладобисмутарсенид и тригональный Pd_8As_3 — стиллуотерит (см. табл. 2). Т. Ю, С. Лин в 1974 г. дали два новых названия минералам, сходным по составу с арсенопалладинитом, но охарактеризованных как ромбические, вероятно, ошибочно; Pd_3As — гуанглинит и $Pd_3(As, Sb)$ — фенглуанит*. Х. Куча в 1984 г. опубликовал многочисленные анализы низ-

* М. Флейшер в 1983 г. установил, что гуанглинит и фенглуанит являются аналогами изомертиита.

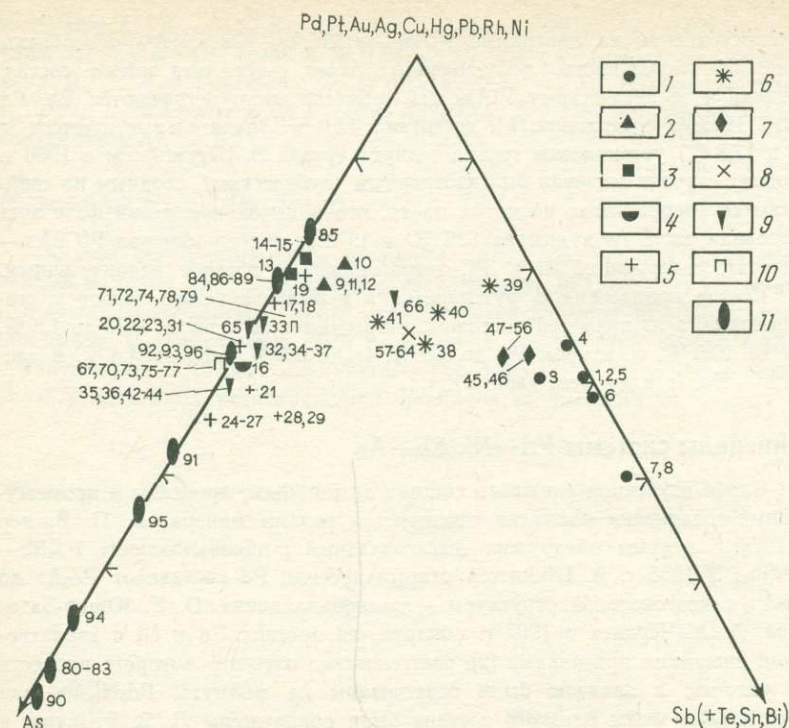


Рис. 33. Распределение минералов на диаграмме состава Pd—As—Sb.

1 — стибнопалладинит; 2 — арсенопалладинит; 3 — атенит; 4 — маякит; 5 — палладоарсенит; 6 — без названия; 7 — мертиит; 8 — изомертиит; 9 — без названия; 10 — стилдуотерит; 11 — без названия; 1 — О. Е. Юшко-Захарова и др. [2]; 2, 9, 14, 15, 64 — Д. Кларк, 1974 г.; 3—5 — Т. Райт, 1965 г.; 6 — Б. Леонард, 1973 г.; 7—8 — Ж. Файер [38]; 10—13 — Л. Кабри, 1977 г.; 16 — О. Е. Юшко-Захарова, 1967 г.; 17—23, 50—53, 67—79 — [37]; 24—27 — В. Д. Бегизов, 1974 г.; 28—30, 44, 54, 55, 58 — И. Вуорелайнен, 1982 г.; 31 — С. Тодд, Д. Кейт, Л. Рой, 1982 г.; 32—41 — Л. В. Разина и др. [25]; 42 — А. Д. Генкин, 1976 г.; 43, 45, 46 — А. Д. Генкин и др. [32]; 47, 48, 59—61 — А. Кларк, 1982 г.; 56—67 — Г. Десборо, 1973 г.; 65, 66 — Т. Ю., 1974 г.; 80—96 — Х. Куча, 1984 г.

котемпературных арсенидов Pd с Ni и другими элементами составов от Pd_8As_2 до $PdAs_2$. Данные о составе и свойствах перечисленных минералов приведены в табл. 2, в которой вначале идут минералы Sb, а затем As.

Экспериментальные данные по системе Pd—Ni—As и Pd—Sb—As отсутствуют, поэтому трудно говорить о соотношениях Sb и As, Pd и Ni в перечисленных минералах. Изучив высокотемпературную область системы Pd—Sb, М. Бораги, К. Шуберт в 1971 г. показали наличие ромбоздрических Pd_8Sb_3 (соответствует природная фаза Pd_8Sb_3 , установленная Л. Кабри в 1975 г.); $Pd_{5-x}Sb_{2+x}$, Pd_5Sb_2 ; гексагональных Pd_2Sb , $PdSb$ (одной из них соответствует минерал садберинит $PdSb$, обнаруженный в 1974 г. Л. Кабри) и кубической фазы $PdSb_2$. Судя по анализам маякита, арсенопалладинита и палладоарсенита, Pd и Ni чаще находятся в стехиометрических соотношениях, хотя анализы маякита Л. В. Разина, В. Д. Бегизова, В. И. Мещанкиной [25] и данные Х. Кучи не противоречат

мнению об их изоморфных связях. Более четко изоморфизм Pd—Ni проявлен в садберните (см. табл. 2). А. Д. Генкин, В. В. Дистлер, Г. Д. Гладышев в 1981 г. допустили, что Pd и Ni в маяките упорядоченно распределены, однако не отрицают изоморфизм этих элементов в других арсенидах Pd и Ni $(\text{Pd}, \text{Ni})_5\text{As}_2$; $(\text{Pd}, \text{Ni})_8\text{As}_3$. В таких же сложных взаимоотношениях, вероятно, находятся Sb и As, ограниченный изоморфизм которых может иметь место в мергнитах. Соотношение разных минеральных фаз показано на рис. 33.

Ни в одном из изученных минералов не было отмечено зависимости состав — свойства. А. Кларк, А. Криддл, Э. Фейер в 1974 г. наблюдали увеличение твердости в ряду арсенопалладинит — изомертиит — стибипалладинит.

Минералы Ir—Rh, Sb, S

В 1981 г. Л. В. Разин, Н. С. Рудашевский, Г. А. Сидоренко опубликовали данные о новом редком минерале — первом иридиевом сульфоантимоните, кубическом толовките IrSbS (см. табл. 2), а Л. Кабри, А. Криддл в 1981 г., Н. С. Рудашевский и В. В. Жданов в 1983 г. обнаружили единичные включения родий-иридиевого (Rh, Ir)SbS и родиевого сульфоантимонитов RhSbS. Единичные анализы свидетельствуют об изоморфизме Ir и Rh в этих недоизученных минеральных фазах.

Минералы Rh—Ru—Os—Ir—Pt, AsS

Среди минералов этого состава четко различаются две группы: кубические — в основном Rh—Pt—Ir и моноклинные — Os—Ru. Впервые Э. Штумпфль, А. Кларк в 1965 г. обнаружили арсеносульфид платиновых металлов, который содержал до 30,8 % Rh, до 17,8 % Ir, до 23,8 % Pt, до 8,7 % Pd и был назван холлингвортитом. А. Д. Генкин, И. В. Муравьева, Н. В. Тронева в 1966 г. изучили холлингвортит, содержащий до 12,8 % Ru и до 23 % Ir, и назвали последний ирарситом, а Л. Кабри в 1977 г. — до 30 % Pt содержащий холлингвортит — платарситом. Все эти минералы имеют кубическую структуру типа кобальтина или пирита, практически одинаковые параметры кристаллической решетки, очень близкие свойства и тенденцию к изоморфизму между собой. Минералы, обнаруженные различными исследователями, охватывают весь ряд кубических платиновых металлов от RhAsS и PtAsS до IrAsS (рис. 34). Установлены как крайние, так и промежуточные члены системы Ph+Ru—Ir+Os—Pt—AsS. Непрерывный ряд образуют холлингвортит и платарсит, а также холлингвортит — ирарсит — осарсит. В то же время между ирарситом (Os+Ir), а также платарситом — холлингвортитом (Rh+Ru) и даоманитом (крайний платиновый арсеносульфид), по имеющимся данным, намечается разрыв смесиности (см. рис. 34).

В. В. Дистлер, И. П. Лапутина в 1980 г. обнаружили обогащенные Os, Ir, Rh и Ru кобальтин и герсдорфит и установили возможности изоморфизма арсеносульфидов платиновых металлов с арсеносульфидами Ni и Co. В виде примеси в арсеносульфидах платиновых металлов часто присутствуют Ru, Fe, Ni, Co, а также Os и Pd (см. табл. 2).

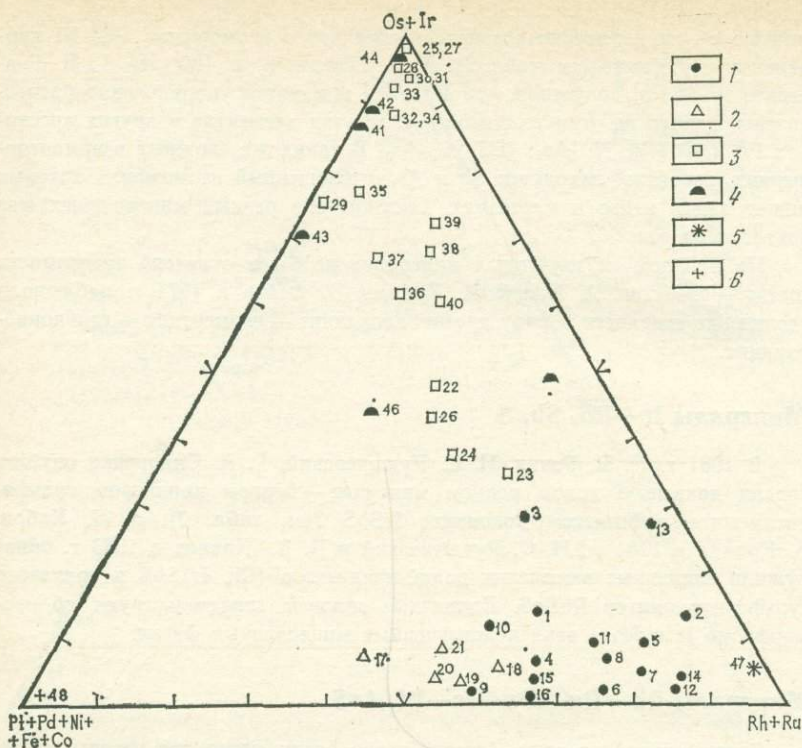


Рис. 34. Распределение минералов на диаграмме состава $Os+Ir-Pt+Pd-Rh+Ru$
 1 — холлингвортит; 2 — платарсит; 3 — ирарсит; 4 — осарсит; 5 — руарсит; 6 — даоманит; 1 — О. Е. Юшко-Захарова и др. [2]; 2, 22 — В. Д. Бегизов, 1976 г.; 3, 23 — А. Д. Генкин, 1966 г.; 4 — 11, 28, 41—43 — К. Фетер [38]; 12, 24 — Д. Раклидж, 1969 г.; 13, 14 — Э. Штумпфль, 1965 г.; 15 — Г. Кингстон, 1982 г.; 16, 29 — Т. Хекли, 1976 г.; 17—21 — Л. Кабри, 1977 г.; 25—27, 40 — Э. Штумпфль, 1976 г.; 30—40 — Д. Харрис, 1974 г.; 44 — К. Снетзингер, 1972 г.; 46 — В. Дистлер, 1980 г.; 47, 48 — Т. Ю., 1979 г.

Х. Куча в 1984 г. опубликовал данные анализов мельчайших недоизученных низкотемпературных включений арсеносульфидов Pd, в которых этот элемент сочетается с Ni, Co и Cu.

В. Д. Бегизов, Е. Н. Завьялов, В. П. Хвостова в 1976 г. установили в ирарсите 10,6 % Os. Э. Штумпфль, изучивший различных представителей рассматриваемого изоморфного ряда, в 1972 г. отмечал, что его конечные члены всегда изотропны, а некоторые промежуточные могут быть анизотропными. Причины этого неясны, однако, вероятнее всего, последние необходимо рассматривать в ряду моноклинных арсеносульфидов $Os=Ru$ ряда.

Моноклинными арсеносульфидами такого ряда являются осарсит $(Os, Ru)AsS$, установленный К. Снетзингером в 1972 г., и руарсит $RuAsS$, обнаруженный Т. Ю в том же году. Эти минералы редки и минералогически пока не изучены. Результаты анализов осарсита, дающие большой разброс точек их составов (см. рис. 34), позволяют наблюдать в мине-

рале, кроме Os и иногда Ru, постоянное присутствие до 30,9 % Ir, иногда Pt до 8,4 % и примесь Ni, Fe, Co в одном случае с Pd.

Отношение платиновых металлов с As и S у всех арсеносульфидов платиновых металлов близко к 1:1:1. В. В. Дистлер и И. П. Лапутина (1980 г.) допускают, что возможны довольно значительные пределы изоморфизма между кубическими и моноклинными арсеносульфидами платиновых металлов в ряду холингвортит — ирарсит — осарсит — платарсит.

Кроме охарактеризованных арсеносульфидов платиновых металлов, Т. Ю и С. Лин в 1974 г. обнаружили Pt-Cu арсеносульфид $PtCuAsS_2$ (см. табл. 2). Отношение Pt+Cu к As и S в нем приблизительно 2:1:2.

Минералы Ag—Pb, Cu, BiS

Первые представители этой минеральной группы были установлены в прошлом столетии и названы ширмеритом и аляскантом. Большое сходство состава и дебаеграмм разных минералов данной группы вызывает путаницу в их номенклатуре. Особенно это относится к исследованиям, выполненным до 70-х годов. Примером является бенжаминит, который был трижды дискредитирован и снова восстановлен как самостоятельный минеральный вид. Для того чтобы как-то разрешить терминологические споры, Ю. С. Бородаев, Н. Н. Мозгова, О. Л. Свешникова в 1971 г. стали употреблять название «бенжаминит Шеннона-Минцера», «бенжаминит Наффтда-Харкорта». Этот пример не единичен. А. А. Годовиков [3], посвятивший висмутовым сульфосолям большую монографию, справедливо считает, что ни одно из условий, применявшихся для дискредитации минералов, не может быть принято безоговорочно, также как и стремление уточнения формул по рентгеновским данным без результатов химического анализа. Пересмотрев все имеющиеся аналитические данные, используя данные собственных микронзондовых анализов, результаты синтеза и рентгеноструктурные, он пришел к выводу, что среди сложных висмутовых сульфосолей Ag, Pb и Cu с разной степенью достоверности можно выделить природные фазы состава, приведенные в табл. 2. А. А. Годовиков показал также возможность существования твердых растворов на основе бенжаминита, беррита, а также области $Me^+ : Pb \approx 5:1$ $\tau < 1:6$. Выводы, сделанные ученым в 1972 году, не потеряли своего значения и сейчас, несмотря на появление большого числа новых представителей этой минеральной группы. В настоящее время группа висмутовых сульфосолей, содержащих Ag, Pb, Cu насчитывает 16 минералов, имеющих собственные названия и употребляющихся в современных работах (см. табл. 2).

Среди узкозонных минералов Ю. С. Бородаев, Н. Н. Мозгова, О. Л. Свешникова, в 1971 г., а также С. Каруп-Мюллер, Э. Маковицки в 1979 г. выделили гомологическую группу бенжаминита — павонита, а Э. Маковицки, С. Каруп-Мюллер в 1977 г. — густавита — лиллианита и матильдита — шапбахита.

В гомологической группе павонита наибольшие разногласия вызывал бенжаминит. Исследованиями 1967 г. Э. Ф. Минцера, обнаруженный в 1924 г. бенжаминит Э. Шеннона и дискредитированный Э. Наффилдом в 1953 г., на основании данных микронзондовых и рентгеноструктурных анализов был установлен состав, аналогичный шенноновскому, в результате

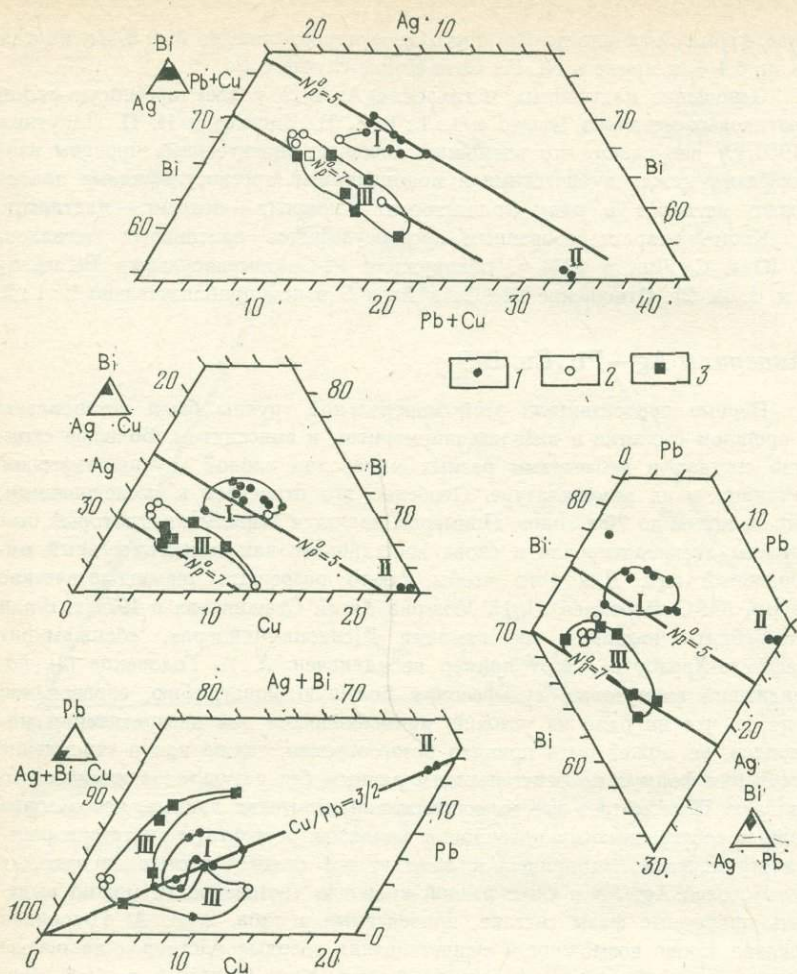


Рис. 35. Положение анализов павонита (I), купропавонита (II) и бенжаминита (III) на различных сечениях диаграмм состава Ag—Bi—Pb(Cu). По С. Каруп-Мюллер, Э. Маковицки, 1979 г.

1 — павонит; 2 — купропавонит; 3 — бенжаминит

чего минерал был вновь восстановлен. Однако Ю. С. Бородаев, Н. Н. Мозгова, О. Л. Свешникова в 1971 г. пришли к заключению, что эти фазы не были однородными и, судя по рентгеноспектральным и рентгеноструктурным исследованиям, представляют собой сростки беррита с незначительным количеством матильдита и линдстремита. Против этой очередной дискредитации бенжаминита обосновано возражал А. А. Годовиков [3], который представил его формулу в виде $(Cu, Ag)_2Pb_2Bi_4S_9$ и высказал предположение, что на его основе возможен ряд твердых растворов до фазы $(Ag, Cu)_2Pb_2BiS_6$ (Ag-айкинит). С. Каруп-Мюллер, Э. Маковицки в 1979 г. подтвердили существование бенжаминита и наличие ограничен-

ного ряда бенжаминитового твердого раствора (рис. 35). Эта область протягивается вдоль линии $N=7$, на которой в более свинцовой области сечения Ag-Pb-Bi В. А. Коваленкер, Н. С. Бортников, Н. В. Тронева в 1984 г. установили минеральные фазы Ag-Bi-Pb-Sb-S-Te Г. Чамански и эскимойт (рис. 36). Формула бенжаминита, по С. Каруп-Мюллеру, имеет вид $\text{Cu}_x\text{Pb}_y\text{Ag}_{1,5-y}\text{Bi}_{3,5-y}\text{S}_5$ ($y \approx 0,13-0,44$), а для изученного ими структурно образца — $\text{Cu}_{0,25}\text{Pb}_{0,20}\text{Ag}_{1,15}\text{Bi}_{3,40}\text{S}_6$. Кроме основных компонентов, в бенжамините установлена незначительная примесь Sb (см. табл. 2). Содержания Pb и Cu непостоянны, а некоторые образцы вовсе лишены Cu .

Состав и структура бенжаминита аналогичны павониту, который незначительно отличается параметрами решетки и содержанием Ag и Pb (см. табл. 2, рис. 35). Формула павонита, установленная В. Наффилдом в 1954 г., имеет вид $(\text{Ag}, \text{Cu})_2\text{Pb}(\text{Bi}_2\text{S}_4)_2-\text{Ag}_2\text{Bi}_6\text{S}_{10}$. Однако по данным микронзондовых анализов в минерале содержатся Pb и Cu , что позволяет принять заключение А. А. Годовикова [3] о преждевременной дискредитации Э. Наффилдом аляскаита. Ю. С. Бородаев, Н. Н. Мозгова, А. Л. Свешникова в 1971 г. изучили некоторые пятикомпонентные минеральные фазы (Ag-Cu-Pb-Bi-S) , состав и дебаеграммы которых очень близки павониту. Точки этих фаз на диаграмме Ag-Pb-Cu располагались вдоль линии Ag-Cu . Исследователи предположили, что в малосвинцовой области наблюдаются ряды прерывистого изоморфизма. С. Каруп-Мюллер, Э. Маковицки в 1979 г. наметили область существования твердого раствора павонита, которая приурочена к линии $N=5$ и имеет изометричные очертания (см. рис. 35). С. Хода и Л. Чанг в 1975 г. в син-

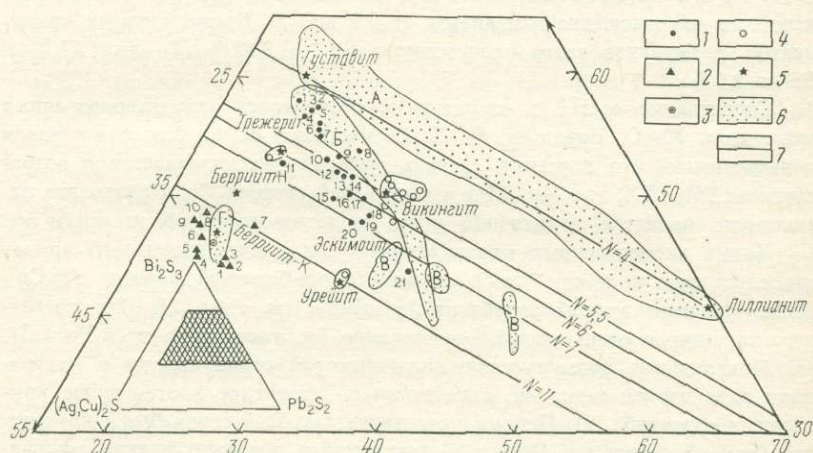


Рис. 36. Диаграмма $\text{Pb}_2\text{S}_2-(\text{AgCu})_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ составов $\text{Ag}-(\text{Cu})-\text{Pb}-\text{Bi}$ сульфосолей [7].

Данные авторов: 1 — сульфосолы лиллианитовой гомологической серии; 2 — берриит; 3 — средний состав берриита из золоторудного месторождения; 4 — члены лиллианитовой гомологической серии, по С. Каруп-Мюллеру, 1977 г.; 5 — теоретические составы $\text{Ag}-(\text{Cu})-\text{Pb}-\text{Bi}$ сульфосолей; 6 — области гомогенности, околуренные на основании опубликованных данных; А — густавит-лиллианитовой серии; Б — ширмерита; В — сульфосолей типа IV (по Г. Чамански, В. Холлу, 1975 г.); Г — берриита; цифры соответствуют номерам анализов; 7 — N — вычислено по Э. Маковицки, 1977 г.

тетических фазах павонитового состава отмечали интересный фактор: с увеличением содержания Pb и снижением Ag и Bi параметры решетки b_0 и c_0 закономерно увеличивались.

С. Каруп-Мюллер и Э. Маковицки обнаружили вполне сходный по структуре с павонитом минерал, отличающийся большим содержанием Pb и Cu при пропорциональном снижении Ag и Bi. Этот минерал назвали купропавонитом. На диаграммах Ag—Bi—Pb и Ag+Bi—Pb—Cu он обособленно расположен вблизи линии $N=5$ (см. рис. 35). Содержания Pb в купропавоните незначительно колеблются, причем по результатам анализа, где Pb очень мало, увеличивается содержание Ag и Bi. Как в павоните, так и купропавоните присутствует незначительное количество Sb.

С рассмотренными минералами по структуре сходен беррит, но по сравнению с ними содержит большее количество Pb и меньшее Bi (см. табл. 2). Для беррита, открытого одновременно и независимо друг от друга в 1966 г. Э. Наффилдом, Д. Харрисом и С. Каруп-Мюллером, выведены разные формулы: $(Cu, Ag)_3Pb_2Bi_7S_{11}$ и $(Cu_{3,5}Ag_{1,5})_5Pb_3Bi_7S_{16}$ соответственно. А. А. Годовиков [3] предположил существование берритового твердого раствора. Исследования Ю. С. Бородаева, О. Л. Свешниковой, Н. Н. Мозговой, проведенные в 1971 г., и В. А. Коваленкера, Н. С. Бортникова, Н. В. Тронева — в 1984 г. [7] показали, что область берритового ограниченного твердого раствора приурочена к $N=11$ и несколько вытянута по направлению $(Ag, Cu)_2S—Bi_2S_3$ (см. рис. 36). С. Каруп-Мюллер, формула которого, как отмечали В. А. Коваленкер, Н. С. Бортников, Н. В. Тронева в 1984 г., наилучшим образом выражает идеализированный состав беррита, исходил из постоянства отношений Ag:Cu. Из результатов анализов Ю. С. Бородаева, О. Л. Свешниковой, Н. Н. Мозговой (1971 г.) и В. А. Коваленкера, Н. С. Бортникова, Н. В. Тронева (1984 г.) ясно, что их отношение изменяется от 0,9 до 1,5. Кроме главных компонентов, в беррите часто присутствуют Sb до 0,98 %, Te до 1,77 % и Se до 3,5 %.

Сопоставляя состав и структурные особенности охарактеризованных минералов, Ю. С. Бородаев, О. Л. Свешникова, Н. Н. Мозгова пришли к заключению, что параметр c_0 этих минералов увеличивается с возрастанием $\Sigma Me : \Sigma X$, где Me — Pb и в меньшей степени Cu. Причем эта зависимость является аддитивной и не свидетельствует об изоморфизме.

Кроме рассмотренных минералов, к бенжаминит-павонитовой группе относятся редкие и еще слабо изученные ромбический ларозит $Ag_3Cu_{18}PbBiS_{13}$ и моноклинный аркубит $AgCuBiS_4$ (см. табл. 2). Для последнего характерно очень высокое содержание Ag, наличие примеси Fe и Te.

Минеральные фазы густавит-лиллианитовой серии сходны с минералами павонитовой серии, но отличаются по структуре и отношению компонентов (см. табл. 2). Первым представителем этой серии был ширмерит, открытый Ф. Гентом в 1874 г. и оказавшийся довольно редким минералом. А. А. Годовиков [3] до 70-х годов отмечал всего два его химических анализа, а в 1975 г. он был синтезирован С. Н. Ненашевой. Как установили С. Каруп-Мюллер в 1977 г. и В. А. Коваленкер, Н. С. Бортников, Н. В. Тронева в 1984 г., ширмерит отличается от других представителей этой минеральной серии неупорядоченной моноклинной структурой и образует область твердых растворов, протягивающуюся субпараллельно

линии $Pb_2S_2-Bi_2S_3$ (см. рис. 36). При этом область твердого раствора ширмерита, выделенная С. Каруп-Мюллером, по результатам анализов В. А. Коваленкера, Н. С. Бортникова, Н. В. Троневой [7], расширилась в область, содержащую больше Си (см. рис. 36). Для ширмерита В. А. Коваленкера характерно массовое содержание постоянно встречающихся элементов-примесей: Sb до 1,49 %, Te до 1,17 %, Se до 1,96 %. Причем содержание Se наиболее устойчивы. Г. Чамански обнаружил атомные содержания Te до 10 %. Как показал В. А. Коваленкер в 1984 г., состав элементов-примесей этих и других сульфосолой зависит от геохимических особенностей конкретных месторождений.

Около поля ширмерита на диаграмме (см. рис. 36) располагаются недавно обнаруженные Э. Маковицки, С. Каруп-Мюллером и подтвержденные В. А. Коваленкером, Н. С. Бортниковым, Н. В. Троневой моноклинные минералы: викингит $Ag_5Pb_8Bi_{13}S_{30}$, трежерит $Ag_7Pb_6Bi_{15}S_{32}$, эскимоит $Ag_7Pb_{10}Bi_{15}S_{36}$, урейит $Ag_{12,5}Pb_{15}Bi_{20,5}S_{52}$, содержание Ag в которых повышается, и они располагаются почти параллельно ширмериту от $N=5,5$ до $N=11$ (см. рис. 36). Необходимо отметить, что викингит образует небольшую область твердых растворов на $N=5,5$, приуроченную к полю ширмерита. В области более высоких содержаний Ag к линии $N=7$ приурочены небольшие, изолированные, вытянутые перпендикулярно к ней поля Ag-Pb-Bi-Sb-S-Se-Te фазы, обнаруженной Г. Чамански и В. Холлом в 1975 г.

Более часто встречающимися, вероятно, являются минеральные фазы, которые С. Каруп-Мюллер в 1970 г. относит к густавит-лиллианитовому изоморфному ряду. Крайние члены этого ряда — густавит и лиллианит $Pb_3Bi_2S_6$, не содержащей Ag. На рис. 36 нанесены все известные данные анализы минералов лиллианит-густавитовой серии. Ясно, что по линии $N=4$ располагается дискретный ряд скоплений точек, образующий протяженное поле твердых растворов. Вариации точек вдоль линии с одинаковыми значениями N , в соответствии с данными 1984 г. В. А. Коваленкера, Н. С. Бортникова, Н. В. Троневой, вероятно, обусловлены изоморфными замещениями густавитового типа $2xPb^{2+} \rightleftharpoons xAg^+ + xBi^{3+}$, а также — $Cu^+ \rightarrow Ag^+$, с чем связано повышенное содержание Си и наблюдающееся иногда преобладание ее над Ag. По Э. Маковицки и С. Каруп-Мюллеру, Си может находиться в тетраэдрических пустотах. Этим можно объяснить избыточное содержание металла по отношению к S. Для Se, а иногда и для Te допускается изоморфное замещение S. Однако Р. Ларг, В. Мамм в 1975 г. доказали упорядоченное распределение Se в анионной подрешетке и показали, что вхождение Se изменяет ее симметрию.

В. А. Коваленкер, Н. С. Бортников, Н. В. Тронева в 1984 г. подчеркивали микронеоднородность рассмотренных минеральных фаз. Соотношения компонентов, особенно густавит-лиллианитовой серии, изменяется даже в пределах одного микровключения. Часто для них характерно тонкозональное строение с шириной зон всего в несколько микрометров. Установлено, что содержание Pb и Bi соседних зон достаточно контрастно, и они по величине N могут отличаться друг от друга на несколько единиц. Это может быть следствием упорядочения фазы распада, первоначально однородных минералов, о чем свидетельствует пластинчатая форма отдельных индивидов полиминеральных агрегатов.

Для членов густавит-лиллианитового ряда Э. Маковички, С. Каруп-Мюллер в 1977 г. установили увеличение параметра b_0 по мере снижения AgBi-компонента

Среди висмутовых сульфосолей известен минерал более простого состава — матильдит. Кроме него, еще и шапбахит, который многие исследователи: Х. Штрунц в 1962 г., М. Флейшер в 1983 г., И. Костов в 1984 г. считали синонимом матильдита, но Дж. Дэна и А. А. Годовиков [3] и др. думали, что он имеет иную, псевдокубическую структуру и содержит Sb.

Матильдит является крайним членом ряда $PbS-AgBiS_2$. Обычно он образуется в процессе распада твердых растворов при температуре ниже $225^\circ C$ с образованием характерных октаэдрических структур. Матильдит имеет несколько модификаций. А. Грэхем в 1951 г., изучая низкотемпературный β -матильдит ($Ag_{0,95}Bi_{1,00}S_{1,95}$), получил параметры гексагональной, а не ромбической сингонии. С. Геллер и Д. Верник в 1959 г. по аналогии с $AgBiSe$ предположили, что при $T > 120^\circ C$ его гексагональная разновидность переходит в ромбоэдрическую β , а та при $T > 225^\circ C$ — в кубическую α . Зависимостей состав — свойства для минералов этой группы не отмечалось, и их индивидуальная диагностика представляет большие трудности.

Минералы Ag—Cu (Sb, As)S

Широко распространено Ag в блеклых рудах. Особенно часто им обогащены сурьмяные разности (тетраэдриты), содержание Ag в которых может достигать, по И. Рили, 35,79—42,5 %. Н. Н. Мозгова, А. И. Цепин в 1983 г. [16] установили, что тетраэдриты (сурьмянистые блеклые руды), содержащие $Ag > 3,7$ формульных единиц, следует считать самостоятельным серебряным минералом: фрейбергит $(Ag, Cu)_{10}(Fe)_2Sb_4S_{13}$ или биннит $(Ag, Cu)_{10}(Fe)_2As_4S_{13}$; Ag от 1 до 3,7 формульных единиц — аргентотетраэдрит и аргентотеннантит соответственно. Из 1300 микронзондовых анализов, учтенных этими исследователями, в 922 случаях содержание Ag составляло от 0, n до 3 %, почти в 100 — от 5 до 25 % и только в нескольких случаях проанализированные фазы оказались фрейбергитом. Медно-мышьяковую блеклую руду с высоким содержанием Ag-биннит среди проанализированных образцов П. Рамдор в 1962 г. не обнаружил. Максимальное массовое содержание Ag в теннантит-тетраэдритах составляет ~ 10 %.

Считается, что при полном изоморфизме $Ag^+ \rightarrow Cu^+$ содержание Ag в блеклых рудах может достигать 50 %. Однако Н. Н. Мозгова в 1982 г. установила, что в блеклых рудах кроме Cu^+ присутствует Cu^{2+} , изоморфизм которой с Ag затруднен. Механизм вхождения Ag экспериментально не изучен. Н. Н. Мозгова и А. И. Цепин в 1983 г. предположили, что во фрейбергите и бинните Ag находится в подвижном состоянии в проводниковых ячейках с образованием вакансий в основных позициях Cu, что приводит к уменьшению параметров. Так, И. Рили в 1974 г. для фрейбергита вывел формулу $Ag_{6,37}Cu_{3,72}(Fe, Zn)_2(Sb, As)_4S_{13}$, $a_0 = 1,047$ нм. Из двухвалентных металлов во фрейбергитах наиболее часто присутствует Fe, в некоторых — Hg, Zn, Cd и др.

От обычных блеклых руд фрейбергит отличается оливково-желто-коричневым цветом в шлифе и быстрым образованием побежалости, в биннит — синеватым оттенком.

Золото не может считаться типичным элементом блеклых руд, однако известны случаи его значительных содержаний. По данным В. А. Коваленкера, Н. В. Троневой, 1980 г., оно установлено в теллуросодержащей блеклой руде голдфилдита $(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zn})_{12-x}(\text{Sb}, \text{Te}, \text{As})_4\text{S}_{13}$. Выделяются две разновидности голдфилдита, отличающиеся по составу и свойствам. Первая, безжелезистая с небольшим массовым содержанием 0,7—2,2 % однородно распределенного золота, которое считается изоморфным с Cu ($\text{Au}^{+} \rightarrow \text{Cu}^{+}$). Вторая, железистая 8—13 % с высоким и неоднородно распределенным массовым содержанием золота (ауроголфилдит), что свидетельствует о метастабильности минерала. Золото считается изоморфным с Cu по той же схеме, что и Ag . Рентгенограммы золотосодержащих фаз наиболее сходны с обычным голдфилдитом, с меньшими межплоскостными расстояниями и дополнительными рефлексами.

Минералы $\text{Ag—Pb}, (\text{Sb}, \text{As})\text{S}$

По химическому составу и природным ассоциациям среди большого числа сульфосолей Ag различаются две минеральные группы: 1) сложные сурьмяные сульфосоли Ag и Pb типа $\text{Ag}_m\text{Pb}_n \cdot \text{Sb}_x\text{S}_y$; 2) бинарные сурьмяные и мышьяковые сульфосоли Ag типа $\text{Ag}_m(\text{As}, \text{Sb})_x(\text{S}, \text{Se})_y$.

Сложные сурьмяные сульфосоли Ag . Изохимическая группа сурьмяных сульфосолей Ag и Pb состоит из десятка минералов (см. табл. 2), различающихся в основном соотношениями компонентов. В подавляющем большинстве это редко встречающиеся в природе и недостаточно изученные соединения, известные всего в нескольких месторождениях. Как правило, они представлены незначительными количествами, нередко микроколичествами. Существование таких минералов, как рамдорит Альфельда, теремковит, наказит в качестве самостоятельных видов требует подтверждения дополнительными исследованиями.

По классификации О. Л. Свешниковой, 1975 г. группа сурьмяных сульфосолей Ag и Pb подразделена в соответствии со значением $\text{Ag}:\text{Sb}$ на 3 ряда; фрейслебенита (1:1), андорита (1:3) и физелинита (1:4) (см. рис. 37, табл. 2). В пределах каждого ряда изменение химического состава обусловлено изменением в содержании Pb .

Экспериментальными исследованиями по гидротермальному синтезу в сечении PbS—AgSbS_2 системы $\text{PbS—Ag}_2\text{S—Sb}_2\text{S}_3$ при $T=300^\circ\text{C}$, выполненными Н. С. Бортниковым, И. Я. Некрасовым, Н. Н. Мозговой в 1980 г., выявлено наличие фрейслебенита, диафорита, фазы, аналогичной по составу дискредитированному броньядриту, и фазы I— $\text{Ag}_4\text{PbSb}_4\text{S}_9$. В системе $\text{PbS—Ag}_2\text{S—Sb}_2\text{S}_3$ существуют твердые растворы на базе андорита и рамдорита (рис. 38, 39). Молекулярное содержание PbS в рамдорите от 39,5 до 51 %, Sb_2S_3 — от 39 до 46 %, Ag_2S от 9 до 15,2 %; в андорите — PbS 22,4—33,0 %, Sb_2S_3 48,0—56,1 %, Ag_2S 15,1—21,5 %. Эти исследования, проведенные в 1975 г., не подтвердили результатов С. Ходы и Л. Чанга, которые выявили широкую область гомогенности со структурой андорита, включающую андорит, рамдорит и физелинит. Выявление

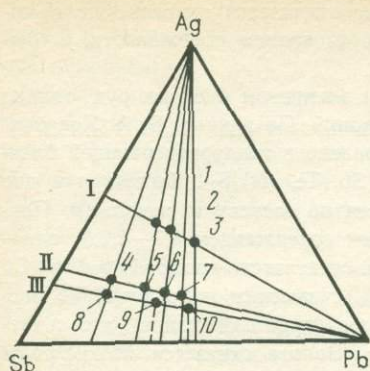


Рис. 37. Диаграмма составов сульфоантимонитов свинца и серебра. По О. Л. Свейниковой, 1975 г.

Ряд I: 1 — броньярдит, 2 — диафорит, 3 — фрейслевенит; II — 4 — андорит, 5 — рамдорит Альфельда, 6 — рамдорит, 7 — овихинит; III — 8 — наказент, 9 — физелинит, 10 — теремковит

твердых растворов андоритового и рамдоритового рядов указывает на наличие изоморфизма $3\text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Sb}^{3+}$ в этих минералах.

Можно сделать вывод, что сурьмяные сульфосоли Pb и Ag представляют собой соединения переменного состава, а не постоянного, как принято считать. Очевидно, продуктами распада высокотемпературных твердых растворов являются минералы группы андорита: физелинит, рамдорит, андорит. Как показали И. Донней и Г. Донней в 1954 г., Н. Н. Мозгова, А. И. Целин в 1983 г., почти все изученные природные образцы представляют собой параллельные срастания двух минералов, элементар-

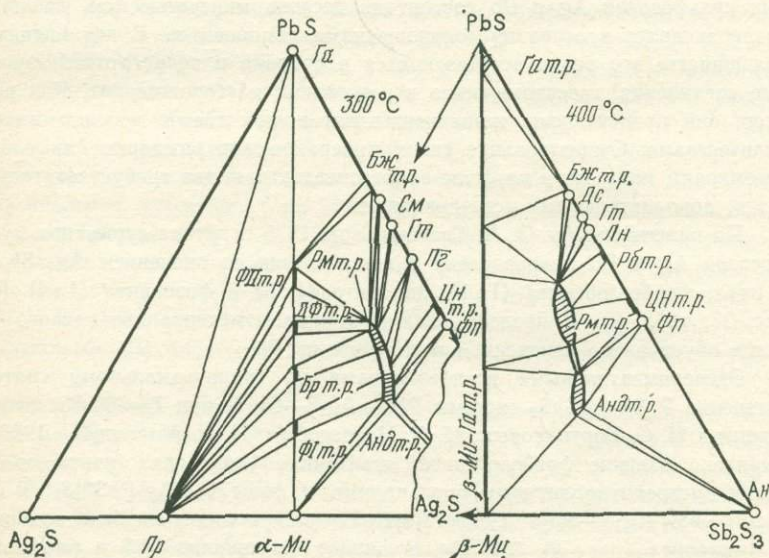


Рис. 38. Фазовые соотношения в системе $\text{PbS}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ в равновесии с 10 %-ным водным раствором NH_4Cl при температуре 300 и 400 °С. По Н. С. Боргникову, И. Я. Некрасову, Н. Н. Мозговой, 1980 г.

Ар — аргентит, Анд — андорит, Бр — броньярдит; Ди — диафорит, Ми — миаргирит, Пр — пираргирит, Рм — рамдорит, Фп — фрейслевенит, Ант — антимонит, Бж — буланжерит, Бт — бертьерит, Га — галенит, Дж — джемсонит, Пи — пирит, По — пиротин, Рб — робинсонит, Су — сурьма, Цн — цинкениит, Ф_I — фаза I, Ф_{II} — фаза II

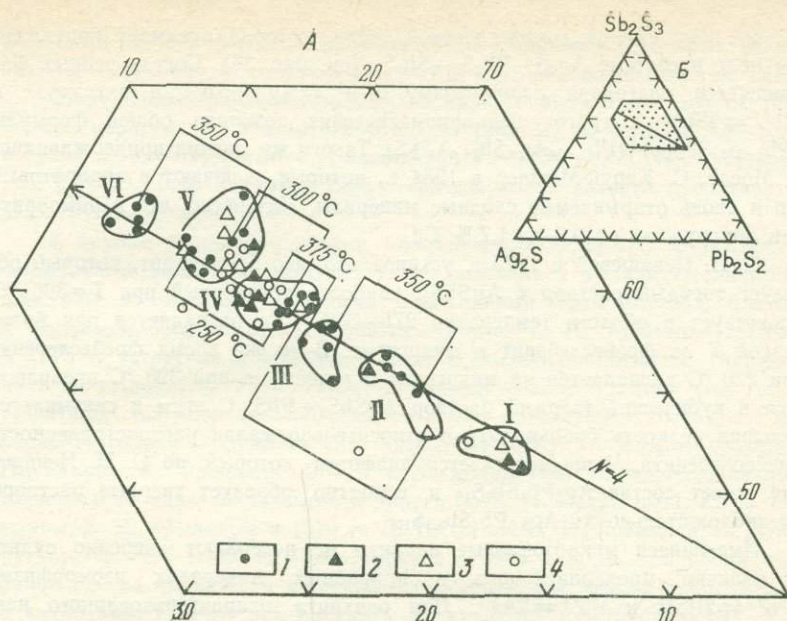


Рис. 39. Диаграмма $Pb_2S_2-Ag_2S-Sb_2S_3$ реальных химических и теоретических составов андритоподобных минералов. По Н. Н. Мозговой, Н. С. Бортникову, Н. И. Органовой и др., 1983 г.

А, Б — увеличенная часть диаграммы (точечный кран на Б). Результаты рентгено-спектрального микроанализа (данные авторов): 1 — синтетические фазы, 2 — природные образцы, 3 — литературные данные, 4 — результаты химических анализов по литературным данным. Группы анализов: I — физелинита, II — рамдорита, III — VI — андорита (наказента)

ные ячейки которых одинаковы по a и b и различаются числом подъячеек (параметр c): 2, 4 и 6 подъячеек. Закономерные сращения двух структурно близких минералов, андорита и рамдорита, установлены Ю. С. Бородаевым, О. Л. Свешниковой, Н. Н. Мозговой в 1971 г.

Согласно данным Э. Наффилда 1945 г., еще один минерал структурно связан с андоритом: в физелините установлены две подъячейки, аналогичные выявленным в андорите. Два параметра элементарной ячейки у этих трех минералов близки, а третий — систематически увеличивается с повышением содержания Sb. Так как подобное закономерное изменение состава и кристаллографических свойств характерно для гомологов, Н. С. Бортников в 1980 г. указанные минералы рассматривал как гомологический ряд, а сурьмяные сульфосоли Pb и Ag относил к нестехиометрическим соединениям. Н. Н. Мозгова, Н. С. Бортников, Н. В. Тронева в 1983 г. считали целесообразным все перечисленные минералы андоритового ряда называть андоритом, присвоив ему соответствующие численные значения (%) андоритового минала $PbAg$, который изменяется от 61,5 до 121,7, и номер сверхструктуры: андорит $Pb_{62,4}$ физелинит, андорит $Pb_{74,9}$ -рамдорит, андорит $Pb_{91,4}$ -сундтит, андорит Pb_{100} -андорит. Основано это на доказательстве того, что андритоподобные минералы представляют собой сверхструктуры, различающиеся только параметром c (c' 0,429 нм):

2с', 6с', 24с' единой гомологической серии, которая занимает протяженное поле в системе $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Pb}_2\text{S}_2-\text{Sb}_2\text{S}_3$ (см. рис. 39). Состав разных фаз изменяется благодаря изоморфизму $2\text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Sb}^{3+}$ в октаэдрах и $3\text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Sb}^{3+}$ в тригонально-призматических позициях общей формулы $[(\text{Pb}_{1-2/33}\text{Sb}_{2/33})^I(\text{Pb}_{2-2x}\text{Ag}_x\text{Sb}_{2+x})^II]_5\text{S}_6$. Такого же мнения придерживались И. Моело, С. Каруп-Мюллер в 1984 г., которые включают в андоритовый тип и вновь открываемые сходные минералы. Интересно, что в рамдорите ими обнаружено от 0,6 до 1,7 % Cd.

С. Н. Ненашевой в 1975 г. установлено, что броньардит, который образует твердый раствор с AgSbS_2 , наиболее устойчивый при $T=300^\circ\text{C}$, существует в области температур $275-352^\circ\text{C}$ и распадается при более низкой T на фрейеслебенит и миаргирит. В то же время фрейеслебенит при 220°C распадается на миаргирит и галенит, а при 325°C превращается в кубический твердый раствор $\text{AgSbS}_2+\text{PbS}$. С этим и связывается большая редкость броньардита и относительно малая распространенность фрейеслебенита. Чаще встречается диафорит, который, по С. Н. Ненашевой, имеет состав $\text{Ag}_6\text{Pb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{16}$ и, вероятно, образует твердые растворы предположительно до $\text{Ag}_{5,5}\text{Pb}_4\text{Sb}_{5,5}\text{S}_{16}$.

Имеющиеся микрорадиометрические анализы не позволяют уверенно судить о наличии предполагаемого в природных минералах изоморфизма $3\text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Pb}^{3+}$ и $\text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+$. Для овихинита, охарактеризованного наибольшим числом данных, характерно большое постоянство состава. В то же время во фрейеслебените, диафорите, андорите изменения содержаний Pb (правда, незначительные) обратно пропорциональны таковым Sb. Содержания Ag во всех изученных минералах довольно постоянны при некоторой очень слабой тенденции в одноименных минералах к понижению в более свинцовых формах. В качестве элементов-примесей во всех минералах отмечалась Cu, редко Sn, As и Se. Отметим также, что мышьяковым формульным аналогом фрейеслебенита является минерал маррит AgPbAsS_3 (см. табл. 2).

В структурном отношении моноклинные фрейеслебенит и диафорит, как отмечалось, представляют собой сверхструктуры по отношению к PbS . Минералы рядов андорита и физелинита определены как ромбические (см. табл. 2). Вместе с тем И. Костов в 1980 г. относил андорит вместе с диафоритом, броньардитом, наказитом, теремковитом к псевдоизометрическому типу, а физелинит вместе с рамдоритом и овихинитом — к аксиальному. Элементы сходства структур рамдорита со структурами лиллианита и цинкениита отмечал Э. Маковицки в 1973 г., а рэйита с семсейитом — К. Басу в 1983 г.

Макроскопически и по оптическим свойствам все рассматриваемые минералы О. Л. Свешникова в 1975 г. считала очень близкими и практически неразличимыми, тогда как по микротвердости допускается возможность разделения выделенных групп. Единственной выявленной зависимостью состав — свойства является увеличение плотности от $\sim 5,5$ до $6,3$ с возрастанием содержания Pb [29].

Бинарные серебряные мышьяковые и сурьмяные сульфосоли. К минералам этого состава относятся многочисленные, в основном монометалльные мышьяковые и сурьмяные сульфосоли серебра, часто встречающиеся в различных типах месторождений, обычно в незначительных количествах.

В редких случаях известны промышленные скопления некоторых из этих минералов (например, стефанит — $\text{Au}=\text{Ag}$, месторождение Комсток, США).

Среди рассматриваемых минералов принято выделять 3 группы: полибазита, пираргирита и ксантоконита (см. табл. 2). В системе $\text{Ag}-\text{Sb}-\text{S}$ в сухих и гидротермальных условиях при $T \sim 110-140^\circ\text{C}$ И. Я. Некрасовым и В. Ю. Чевычеловым в 1980 г. синтезированы главные представители этой группы минералов.

К группе полибазита, кроме одноименного минерала, относятся его формульный аналог пирсеит, а также стефанит и редкий биллингслеит. Как уже отмечалось, природные моноклинные фазы состава, близкого к $\text{Ag}_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}-\text{Ag}_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ (полибазит — пирсеит), И. Минчева-Стефанова в 1979 г. встретила в природе в виде нескольких политипов. Полибазит дает политипы Tac , $T2ac$, $T2a2c$, а пирсеит — $2Tac$ и $T2a2c$ (см. гл. 3). Политипы с двойной ячейкой решетки имеют приведенный состав, а с одинарной — содержат примесь Cu : $\text{Ag}_{13-11}\text{Cu}_{3-5}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ и $\text{Ag}_{13-11}\text{Cu}_{3-5}\text{As}_2\text{S}_{11}$. По данным К. Фронделя 1963 г. и Х. Холла 1967 г., подтвержденными изучением состава полибазитов и пирсеитов А. Н. Некрасовой, Ю. С. Берманом, В. В. Крыловым в 1979 г., Л. И. Бочек, Н. И. Ереминой, В. М. Округиным в 1978 г., С. М. Сандомирской в 1983 г. и др. для обоих минералов весьма характерен широкий изоморфизм как между анионами, так и катионами. Причем эти минералы не являются изоструктурными, а образуют две изоморфные серии полибазит — арсенополибазитовую и пирсеит — стибипирсеитовую. Имеющиеся аналитические данные свидетельствуют о наличии чисто сурьмяных, мышьяковых и промежуточных разновидностей этих минералов (антимонпирсеит). А. А. Годовиков [3] наметил два изоморфных поля полибазита на диаграмме состава по линии $\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{As}_2\text{S}_3$. По результатам новых анализов установлена неограниченная смешимость, и формула их может быть представлена как $(\text{Ag}, \text{Cu})_{16}(\text{As}, \text{Sb})_2\text{S}_{11}$. Причем С. М. Сандомирская в 1983 г. наблюдала значительные колебания содержания Sb и As даже в пределах одного минерального зерна.

В полибазитах из ряда зарубежных и отечественных месторождений отмечалось наличие Se . По данным В. Ю. Орешина, С. М. Сандомирской, Н. Г. Чувикиной, А. Н. Некрасовой, Ю. С. Бермана, В. В. Крылова 1978—1979 гг. установлен изоморфизм $\text{Se} \rightarrow \text{S}$, который более благоприятен (до 8,21 % массовых долей Se) в сурьмяных разностях. В некоторых из них наряду с Se присутствует Te до 1,8 %. Формула селенитого полибазита (селенополибазита), по данным В. Ю. Орешина 1979 г. имеет вид $(\text{Ag}, \text{Cu})_{15}(\text{Sb}, \text{As})_2(\text{S}, \text{Se}, \text{Te})_{15}$.

Среди металлов единственным характерным для полибазита и пирсеита элементом-примесью является Cu , которая присутствует почти во всех анализах (см. табл. 2). По экспериментальным данным 1967 г. Х. Холл установил для полибазитовой серии твердых растворов массовое содержание Cu ниже (3,1—7,6 %), чем для пирсеитовой (7,9—19,2 %), промежуточные разности (7,6—7,9 %) могут принадлежать к той или другой серии. Анализы минералов не дают такой четкой зависимости, однако тенденция увеличения количества Cu в более мышьяковистых, особенно пирсеитовых, разностях имеется.

Изучение зависимостей состав — свойства, проведенное различными исследователями, не установило каких-либо четких зависимостей как

между полибазитом и пирсеитом, так и в пределах полибазитовой и пирсеитовой серий. Единственным возможным отличительным признаком различных их представителей до недавнего времени являлся рентгеноструктурный анализ. Однако обнаружение политипов обоих минералов сильно осложнило идентификацию по дебаграммам.

Стефанит Ag_5SbS_4 , в отличие от предыдущих минералов, характеризуется отсутствием мышьякового аналога и изоморфизма $\text{Sb} \rightleftharpoons \text{As}$. Содержание As, по имеющимся анализам, не превышает 0,5 % (см. табл. 2). Вместе с тем исследованиями А. Н. Некрасовой, Ю. С. Бермана, В. В. Крылова и С. М. Сандомирской 1979 и 1983 гг. в нем установлено значительное количество Se. Непрерывное замещение серы селеном установлено до 1,4 %, затем, по данным С. М. Сандомирской 1983 г., идет перерыв до 27,5 % Se и 2,3 % S, после чего изоморфизм продолжается до 30,3 % Se и 1 % S. Формула этого минерала, рассчитанная для крайнего селенового члена, имеет вид $\text{Ag}_{3,03}\text{Sb}_{0,95}(\text{Se}_{3,73}\text{S}_{0,29})_{4,02}$. Порошкограмма его, полученная на микрообъеме вещества, рассчитанная для той же пространственной группы, что и стефанит ($Cm2_1$), дала сильно увеличенные по сравнению с ним параметры ($a_0=0,806$, $b=1,251$, $c=0,891$ нм). Поэтому для селеностефанита принята пространственная группа $D^2_4=P2_12_1$ и параметры $a=0,786$, $b=1,184$, $c=0,892$ нм. Для него характерно некоторое увеличение отражения и смещение максимума до 480 до 540 нм. Кроме Se в некоторых образцах стефанита присутствует незначительное массовое содержание Cu до 0,42 % и As до 0,47 %. При $T \approx 276$ °C стефанит распадается на акантит, пираргирит или стибнобиллингслейт + пираргирит. В ромбическом ($C 222$) биллингслейте, несмотря на незначительное число анализов, также намечается изоморфизм $\text{Sb}^{3+} \rightleftharpoons \text{As}^{3+}$ от безмышьяковитых разностей Ag_7SbS_6 до $\text{Ag}_7(\text{As}, \text{Sb})\text{S}_6$.

К группе пираргирита относятся наиболее распространенные среди сульфоселей Ag минералы: пираргирит, его формульный структурный аналог прустит, миаргирит, а также редкие смитит Ag_2AsS_2 (моноклинный), трехманнит Ag_2AsS_2 (тригональный) и моноклинный марганецсодержащий самсонит $\text{Ag}_4\text{MnSb}_2\text{S}_6^*$, а также Ag-содержащий иккаит $(\text{Pb}, \text{Ag})_4\text{Sn}_4\text{Sb}_2\text{S}_{13}^{**}$. Наиболее широко распространен среди них пираргирит. Имеющиеся анализы этого минерала свидетельствуют о довольно постоянном его составе, близком к теоретическому (см. табл. 2). Содержания As не превышают 5,2 %. Вместе с тем старые анализы крупных кристаллов, систематизированные А. А. Годовиковым в 1975 г., дали довольно значительные количества As (до $\text{As} : \text{Sb} \approx 1 : 3$). Элементом, не менее характерным, чем As, в пираргирите является Se, массовые содержания которого, по данным А. Н. Некрасовой 1979 г., обычно составляют от 0, n до 2—3 %. С. М. Сандомирская в 1983 г. в одном случае установила 29,7 % Se. Свойства этой разновидности селенопираргирита еще не изучены, формула его $\text{Ag}_{3,07}\text{Sb}_{1,00}(\text{Se}_{2,51}\text{S}_{0,42})_{2,93}$. Рентгенограммы и свойства остальных селеносодержащих пираргиритов не отличаются от обычных. Кроме этих элементов в минерале во многих случаях присутствует Cu (см. табл. 2). Зависимостей состав — свойства для этих минералов не

* Известен также недоизученный $\text{AgMnPb}_2\text{Sb}_2\text{S}_{12}$ (учукхакуант) [9].

** По данным М. Флейшера (1983 г.), имеет моноклинную структуру, по [9] не содержит Ag, триклинный и очень сходен с франкентом.

известно. Вместе с тем имеются данные М. Пинэ, Б. Корвелла 1982 г. о наличии связи между температурой образования пираргирита и спектрами отражения (цветом минерала). Такая зависимость для минералов установлена впервые. Она открывает дополнительные возможности оптической микроскопии в генетической минералогии и одновременно заставляет более осторожно относиться к использованию зависимости состав — свойства. Прустит, судя по обобщениям А. А. Годовикова [3], может включать несколько меньшее количество Sb, чем пираргирит As. Однако для окончательного заключения число анализов этого минерала недостаточно. Типичным элементом-примесью является Cu. Миаргирит имеет высокотемпературную (кубическую β -AgSbS₂) и низкотемпературную (ромбическую α -AgSbS₂) модификации и отличается среди рассматриваемых минералов самыми низкими количествами Ag. В 1983 г. С. М. Сандомирская установила, что в α -AgSbS₂ катионный изоморфизм практически не проявлен, как и в отношении Sb \rightleftharpoons As. Наиболее характерно вхождение в его решетку Se. Прослежено почти непрерывное замещение серы селеном вплоть до образования селенового минерала Ag_{1,02}Sb_{0,99}(Se_{1,69}S_{0,30})_{1,99} селеномиаргирита, для которого сохраняется стехиометрия миаргирита. Изучение минерала не завершено. Отмечается только, что отражение селеновых разновидностей несколько более высокое и с ростом его содержания происходит выполаживание спектральной кривой.

Остальные минералы пираргиритовой группы (см. табл. 2) установлены в единичных случаях и систематически не изучены. То же самое можно сказать о группе минералов ксантоконита: пиростильпнит Ag₃SbS₃ — моноклинный аналог прустита; смитит Ag₂AsS₂, кабриит Ag₂As и дервиллит Ag₂AsS₂ — формульные мышьяковые аналоги миаргирита; ксантоконит Ag₃AsS₃ — моноклинный аналог пираргирита, лафитит AgHgAsS₃. Сводка имеющихся данных по свойствам этих минералов, а также ленгенбахита Pb₃₇Ag₇Cu₆As₂₃S₁₈ дана в табл. 2.

Минералы Pt—Pd—Ni, S

В эту группу входят три минерала — куперит (PtS), брэггит (Pt, Pd)S и висоцкит (Pd, Ni)S. Все они кристаллизуются в тетрагональной сингонии. Особенно близки между собой брэггит и висоцкит, которые Дж. Чилдс и С. Холл в 1973 г., А. Д. Генкин, В. В. Дистлер, Г. Д. Гладышев в 1981 [32], отнесли к пространственной группе $P4_2/m$, и их структурные формулы могут быть представлены как (Pt, Ni)_{6-x}Pd_{2+x}S₈ и Pd₆Ni₂S₈ соответственно. Куперит отличается меньшим размером элементарной ячейки и числом формульных единиц.

Высокотемпературная фазовая диаграмма системы Pt—Pd—S, по данным Л. Кабри, Дж. Лафламма, Дж. Стюарта 1978 г., свидетельствует, что при $T=1000$ °C более широким является поле синтетического брэггита, при PtS: PdS от 60:40 до 16:84 и разрывом смесимости с куперитом 60:40 и 70:30. При $T=800$ °C поле куперита простирается от 100 до 54:46, при разрыве от 54:46 до 24:76 и наличии в брэггите висоцкита. Таким образом, Л. Кабри в 1978 г. наблюдал, что содержание Pt и Pd в синтетическом куперите варьирует в зависимости от температуры от (Pt_{0,70}Pd_{0,30})S при $T=1000$ °C до (Pt_{0,54}Pd_{0,46})S — при $T=800$ °C.

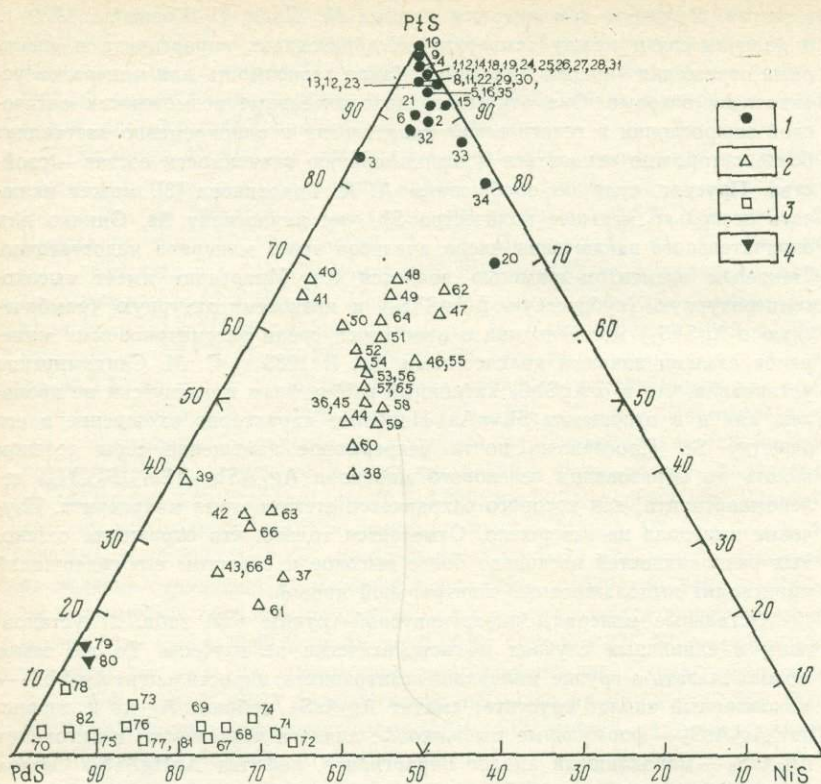


Рис. 40. Распределение минералов на диаграмме состава PtS—PdS—NiS.

1 — куперит, 2 — брэггит, 3 — высокоцит, 4 — йеншанит; 1—2, 69 — О. Е. Юшко-Захарова [36]; 3 — В. Д. Бегизов, 1975 г.; 4—6, 36, 37, 67, 68 — [32]; 7, 8, 38—41 — Н. С. Рудашевский, В. В. Жданов [27]; 9 — Н. С. Рудашевский, 1984 г.; 10—11, 65 — Т. Райт, 1965 г.; 12—17, 44, 45 — Х. Брайнард, 1976 г.; 18, 61, 74 — С. Тодд, Д. Кейт, Л. Рой, 1982 г.; 19—22, 62—64, 75, 76 — Л. Кабри, 1978 г.; 23—32, 48—60 — Г. Кингстон, 1982 г.; 33—35, 46, 47 — А. Мостерт, 1982 г.; 42, 43, 77, 78 — Р. Толкинстон, 1984 г.; 66, 66а, 81, 82 — Г. Паттерсон, 1984 г.; 70—72 — А. Д. Генкин, 1962 г.; 73 — И. Вуорелайнен, 1982 г.; 79, 80 — Т. Ю., 1973 г.

На тройную диаграмму PtS—PdS—NiS нанесено около 100 анализов природных фаз. Наиболее широкое поле составов занимают минералы ряда брэггита, более ограниченные поля образуют высокоцит и куперит (рис. 40). Л. Кабри, Дж. Лафлам, Дж. Стюарт в 1978 г. предложили рассматривать брэггит и высокоцит не как отдельные минералы, а как Ni-содержащие члены изоморфной серии (Pd, Pt)S, причем наименование высокоцит рекомендуется применять лишь к образцам с молекулярным содержанием Pt не <math>< 10\%</math>. Однако, как видно из рис. 40, в этом ряду, по-видимому, имеется разрыв смесимости. Интересно, что Н. С. Рудашевский в 1983 г. исследовал неоднородное по составу зерно брэггита, представляющее собой широкий изоморфный ряд брэггит — высокоцит.

Г. Кингстон в 1982 г. (см. рис. 40), показал, что минералы куперит и брэггит также представляют единый изоморфный ряд, в котором постепенно уменьшается количество Pt и увеличивается — Pd и Ni. Этот ряд,

вероятно, является дискретным, и для куперита и брэггита имеется разрыв содержаний.

Брэггит и высокоцит постоянно содержат примесь Ni. Причем, А. Д. Генкин, В. В. Дистлер, Г. Д. Гладышев в 1982 г. определили для брэггита отношения $Pd : Ni = 2 : 1$; $Pt : Pd : Ni = 4,5 : 2,5 : 1$; для высокоцита — $Pd : Ni \approx 3 : 1$; $Pt : Pd : Ni = 1 : 27 : 12$. Данные других исследователей далеко не всегда укладываются в эти рамки. В общем, можно сказать, что среди рассматриваемых минералов меньше всего Ni содержит куперит. Ч. Йен в 1973 г. описал тетрагональный йеншанит $PdPtS$, который, возможно, является безникелистой разновидностью высокоцита (см. табл. 2). Ю. А. Волченко, В. М. Нечухин, О. И. Радыгин в 1975 г. установили ртутьсодержащий куперит 21,8 % Hg; Т. Райт и М. Флейшер в 1965 г. указывают на наличие в составе брэггита Ir, Rh и Ru, а для куперита — Ir.

Н. С. Рудашевский и В. В. Жданов [27] в качестве примеси в куперите (до 0,08 %) и брэггите (до 0,42 %) установили Ir. Они же отмечают, что брэггит содержит As, причем палладистая его разновидность менее богата As (0,08—0,12 %), чем платинистая (0,30—0,34 %), а Ni несколько больше в палладистом брэггите (0,24 %), чем в платинистом (0,13 %).

Для минералов этой группы каких-либо зависимостей состав — свойства не установлено. Можно лишь отметить, что куперит в желтом свете (580 нм) обладает наименьшим отражением (36—40 %), высокоцит — наибольшим (45—52 %), а брэггит — промежуточным (40—48 %); твердость у куперита больше (680—710), чем у высокоцита 400—550.

Минералы Ru—Os—Ir—Pt—Rh, S

Среди сульфидов платиновых металлов наиболее широко распространены лаурит RuS_2 , известный с прошлого столетия, и, вероятно, установленный в 1972 г. К. Снетзингером его осмиевый аналог — эрлихманит OsS_2 . Оба они, а также редкие и неполно изученные Т. Ю в 1974 г. маланит $Cu(Pt, Ir)_2S_4$, его полный кобальтовый аналог дайингит $Cu(Co, Pt)_2S_4$ и ксингхонгит $(Ir, Cu, Rh)S$ имеют переменный состав.

Большой аналитический материал по лауриту свидетельствует о возможности замены существенной части Ru на Os до 20,6 % (рис. 41) и Ir до 15,8 %. Кроме них почти постоянно встречаются Rh, содержание которого достигает 6 %, а также примесь Pt, Fe, Ni и др. Э. Штумфль, А. Кларк в 1965 г. и Б. Леонард в 1969 г. считали, что замена в лаурите части Ru на Os и Ir приводит к потере им кубической структуры. В эрлихманите, наоборот, значительное количество Os может быть заменено Ru, Rh и Ir. В нем также часто присутствует примесь Pt, As, иногда в значительных количествах.

Ксингхонгит является иридиевым минералом с Cu, Pb и Rh, а маланит — Pt-Ir-Rh-Cu (см. табл. 2). Содержание Rh в маланите изменяется в широких пределах от 0 до 12,8 %, а его формула пересчитывается на $Cu(Pt, Ir, Rh)_2 \cdot S_4$ типа шпинели. Кобальтовым аналогом маланита является дайингит. Н. С. Рудашевский, Ю. М. Меньшиков, А. Г. Мочалов и др. в 1985 г. детально изучили минералы маланитового ряда и ввели два новых названия: иридиевый минерал, сходный с ксингхонгитом, назван купроиридсит с массовым содержанием Ir 28,4—48,9 %, а родиевый — купро-

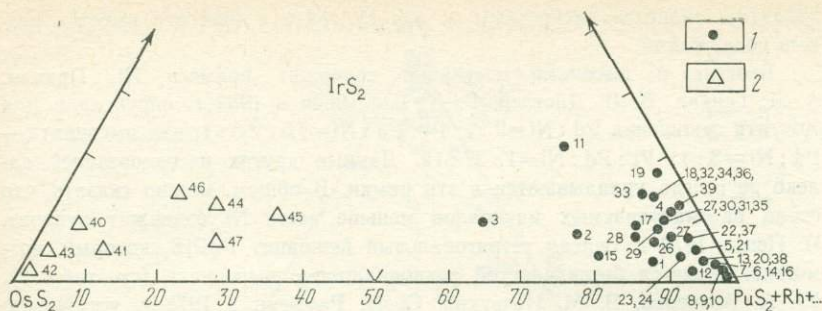


Рис. 41. Распределение минералов на диаграмме состава $\text{IrS}_2\text{--OsS}_2\text{--RuS}_2$.

1 — лаурит, 2 — эрлихманит. 1, 42 — В. Д. Бегизов, 1975 г.; 2, 43—47 — В. Д. Бегизов, 1976 г.; 3 — В. А. Басина, 1981 г.; 4 — [27]; 5, 6 — [8]; 7, 8, 54—65 — Н. С. Рудашевский, 1984 г.; 9—15 — [38]; 16 — Т. Райт, 1965 г.; 17—19 — А. Мостерт, 1982 г.; 20—38 — Г. Кингстон, 1982 г.; 39 — Д. Харрис, 1974 г.; 40 — К. Снетзингер, 1971 г.; 41 — Л. Кабри, 1981 г.

родсит с массовым содержанием Rh 19,1—40,8 % (см. табл. 2). А. Д. Генкин, Л. Н. Вьяльсов, Т. Л. Евстигнеева в 1983 г. изучили новый гексагональный сульфид Rh и Pb — родплюмсит $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ (рис. 42).

По данным различных исследователей, лауриты без примеси Os и Ir (RuS_2) имеют самую низкую твердость (1630), содержащие Ir ($\text{Ru, Ir})\text{S}_2$ — самую высокую (3150). В. Д. Бегизов, Е. Н. Завьялов, В. П. Хвостова в 1976 г. отмечали, что с увеличением содержания Ru растет угол наклона кривой дисперсии отражения (увеличивается голубой оттенок).

Кроме охарактеризованных сульфидных соединений платиновых металлов М. Флейшер в 1983 г. приводил предварительные данные о составе

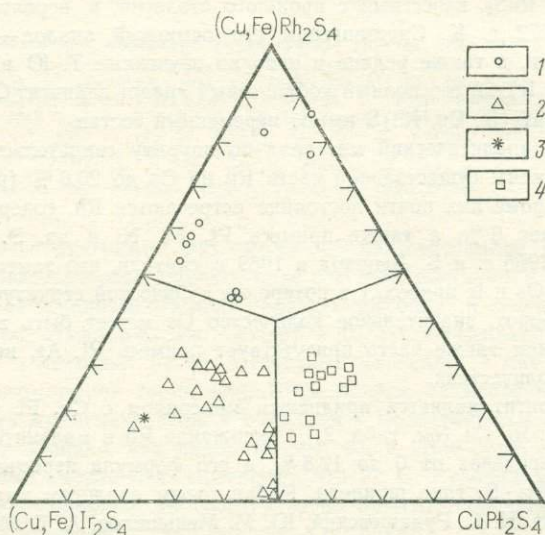


Рис. 42. Составы купрородита, купроиридита, маланита (по Н. С. Рудашевскому, 1985 г.) и ксингчонгита (по Т. Ю., 1974 г.).

1 — купрородит, 2 — купроиридит, 3 — ксингчонгит, 4 — маланит

ряда недоизученных сульфидных фаз (Rh_2S_3 — сульфидит, $Rh_{17}S_{15}$ — прас-сонт?), некоторым из них авторы по этой причине не присвоили самостоятельные названия. С. Фетер в 1976 г., Л. Кабри, А. Криддл в 1981 г. привели анализы родиевых сульфидов. А. Д. Генкин в 1974 г. обнаружил Ru-Rh пентландит и фазу $(Rh, Ir, Pt)_3S_4$, а В. Д. Бегизов, Л. Ф. Борисенко, В. Д. Усков в 1975 г. — Ir-Rh сульфиды. Большое количество сильно изменяющихся по составу сульфидных фаз обнаружили Н. С. Рудашевский, В. В. Жданов [27]. Ими по химическому составу выделяются две группы сульфидов с общими формулами: 1) $(Cu, Fe)(Rh, Ir, Pt)_2S_4$; 2) $(Rh, Ir)_2S_3$. Большинство фаз имеют Ir-Rh состав и в этом отношении сходны с описанными В. Д. Бегизовым в 1975 г. и боуитом $(Rh, Ir, Pt)_2S_3$ [9]. Н. С. Рудашевский, В. В. Жданов [27] отмечают, что фазы, обогащенные Pt и Ir, имеют относительно более высокие значения a_0 , V_0 и микротвердости по сравнению с родиевыми. В ряде случаев устанавливаются сульфиды еще более сложного состава, как, например, обнаруженные О. Е. Юшко-Захаровой, Д. К. Щербачевым, Л. С. Дубакиной и др. [8] или в 1981 г. Н. А. Шило, Л. В. Разиным ($Pt, Ir, Rh, Ni, Co, Fe, Cu$)S.

Минералы Ag—Sn, Cu, Fe, Ni, S

Среди сульфидов Ag различаются моносульфид аргентит-акантит Ag_2S , охарактеризованный ранее, разнородные двойные и более сложные сульфиды Fe и некоторых других переходных металлов и группа сульфостаннатов Ag.

В искусственной системе $Ag_2S - SnS$ при $T > 170$ °C существует, по И. Я. Некрасову [18], широкое поле твердого раствора Ag—Sn на основе β - Ag_2S аргентита. Растворимость SnS в аргентите при $T = 200$ °C составляет 6—7 % молекулярных долей, возрастая с увеличением температуры до 19 % (при $T = 519$ °C). Параметры элементарной ячейки и отражение Sn-аргентита возрастают по сравнению с обычными до $a_0 = 0,493$ нм, $R_{max} = 36,8 - 38,8$ %, ($\lambda = 580$ нм). И. Я. Некрасов [18] допускает возможность существования оловянистого аргентита в природе, а также рекомендует использовать содержание Sn для оценки температур образования сульфида Ag, которые находятся в прямой зависимости.

К группе сульфостаннатов относятся 3 довольно редких минерала: канфильдит Ag_8SnS_6 , аргиродит Ag_8GeS_6 , окартит Ag_2FeSnS_4 . Не представляя большого практического значения, они особенно интересны как индикаторы условий образования руд.

Наиболее полно среди этих минералов изучен канфильдит Ag_8SnS_6 , для которого известны две синтетические модификации — высокотемпературная кубическая ($T > 534 - 640$ °C) и низкотемпературная ромбическая, соответствующая природным канфильдитам. Состав минерала варьирует в широких пределах. С. М. Сандомирская в 1983 г. установила постоянный дефицит Ag в канфильдите, определяющий его нестехиометрию, связанную со структурными изменениями, и предложила формулу $Ag_{8-x}SnS_6$ ($0 < x < 2,67$). Кроме Ag, Sn, S в минерале присутствуют Se, Te, Ge, Cu и реже другие компоненты (см. табл. 2). Особенно высокие содержания, характерные для Se и Te, были отмечены Д. О. Онтеевым в 1971 г. и А. Н. Некрасовой в 1972 г., а также Д. Харрисом, Дж. Оуэнсом в 1971 г. и

И. Я. Некрасовым в 1976 г. [18]. И. Я. Некрасов [18] высказал предположение о существовании в природе двух новых изоморфных рядов: канфильдита — теллуроканфильдита ($\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnTe}_6$) и канфильдита — селеноканфильдита ($\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnTe}_6$, подобных рядам аргентит — гесит и аргентит — науманнит. Исследования С. М. Сандомирской (1983 г.) и А. Соеда, М. Ватанабе, К. Хошино (1984 г.) частично подтверждают такую возможность. Ими установлены высокие содержания этих элементов, особенно Te (до 20,3 %) и показано подобие спектров отражения селенистых и теллуристых канфильдитов с обычными, а также несколько более высокое абсолютное значение спектра отражения теллуристой разновидности по сравнению с селенистой и селенистой по сравнению с обычной. Последнее отмечалось также А. Н. Некрасовой в 1972 г. С. М. Сандомирская в 1983 г. и А. Соеда, М. Ватанабе, К. Хошино в 1984 г., определили, что снижается и твердость селенистых и теллуристых разновидностей. В то же время измененный порошковым и параметров элементарной ячейки ими не установлено. Отмечалось также, что с возрастанием величины отклонения от стехиометрии x твердость канфильдита закономерно снижается ($x=0$, $H=142$; $x=1,22$, $H=132$; $x=2,05$, $H=122$). Экспериментами И. Я. Некрасова [18] в системе $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ при $T > 300^\circ\text{C}$ установлено существование нового соединения переменного состава Ag_2SnS_3 (Ag 48,14—51,43 %; Sn 28,25—29,02 %; S 21,87—22,48 %), которое может быть установлено в обогащенных оловом рудах. Оно имеет моноклинную сингонию $2/m$, параметры $a=0,654$, $b=1,134$, $c=1,269$ нм, $\beta=96^\circ 5'$, $z=8$, плотность $6,12$ г/см³ и изоструктурно со штернбергитом.

Аргиродит Ag_8GeS_6 , также как канфильдит, представлен двумя искусственными модификациями. Природный низкотемпературный аргиродит имеет довольно постоянный состав в катионной части и переменный в анионной (см. табл. 2). М. М. Ботова, С. М. Сандомирская, Н. Г. Чувикина в 1981, 1983 гг. определили, что характерным является замещение $\text{Se} \rightarrow \text{S}$ с образованием высокоселенистых аргиродитов (селенаргиродитов). По структурным особенностям ($a=1,491$, $b=0,727$, $c=1,109$ нм, $z=4$) и физическим свойствам он не отличается от обычного. Установлено лишь снижение значений R спектра отражения на 4—5 % при сохранении его конфигурации. Н. Ванг в 1978 г. отмечал, что низкотемпературные ромбические аргиродит и канфильдит наследует часто форму высокотемпературных кубических.

Окартит Ag_2FeSn_4 является очень редким тройным соединением, вполне сходным, как отмечал В. В. Шербина в 1972 г., со станнином, и представляет его серебросодержащую разновидность, в которой Cu^+ замещена Ag^+ . И. Я. Некрасов [18] экспериментально установил непрерывный ряд Cu_2FeSn_4 (станнин) — Ag_2FeSn_4 (окартит) при $T \approx 400^\circ\text{C}$ с аналогичными структурными параметрами всех фаз, чем доказал изоструктурность этих соединений.

Анализы окартита еще малочисленны, но количество примесей довольно велико. Часто присутствует Cu, Zn, Sb, As (см. табл. 2). Интересно наличие в окартите повышенных количеств Zn 2,91—2,97 %, которое свидетельствует о возможности образования, как и у станнинов (кестеритов — до 11,25 % Zn) цинковых разновидностей типа пиркитита.

Пиркитасит $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$, как и окартит, несомненно, является серебряной разновидностью цинкового станнына — кестерита. Состав и структура кестерита, по данным В. В. Иванова 1964 г. и И. Я. Некрасова 1976 г., практически идентичны пиркитаситу, обнаруженному З. Иоханом в 1982 г. Оптические свойства этих минералов также близки (см. табл. 2).

Надо также отметить, что известна одна находка тройного Ag-Cu-Pb — сульфида фурутобента $(\text{Cu, Ag})_6\text{PbS}_4$ (см. табл. 2).

К группе сложных сульфидов Ag , содержащих Fe или Cu и некоторые другие металлы переходной группы, относится довольно большое число сильно различающихся минералов (см. табл. 2).

К двойной сульфидной системе Ag-Fe относится достоверное двойное природное соединение — ромбический (*Cmma*) штернбергит AgFe_2S_3 , и, возможно, аналогичный по составу ромбический (*Pmmm*) аргентопирит, который В. В. Щербина в 1972 г. предположительно отнес к более низкотемпературной разности штернбергита. Аргиропирит $\text{Ag}_3\text{Fe}_7\text{S}_{11}$ и фризит $\text{Ag}_2\text{Fe}_5\text{S}_8$, упоминавшиеся Л. Тэйлором в 1970 г., В. В. Щербина определил как твердые растворы FeS_2 в AgFe_2S_3 , соответственно $3\text{AgFe}_2\text{S}_3 + \text{FeS}_2 = \text{Ag}_3\text{Fe}_7\text{S}_{11}$ и $2\text{AgFe}_2\text{S}_3 + \text{FeS}_2 = \text{Ag}_2\text{Fe}_5\text{S}_8$. Кроме основных компонентов, в штернбергите отмечается примесь Zn , а в аргентопирите — Cu (см. табл. 2).

Аргентопентландит — довольно распространенный многокомпонентный кубический серебросодержащий сульфид, образующийся, по наблюдениям З. Мандзука, С. Скотта, 1977 г. в системе Ag-Fe-Ni-S при T ниже 455°C . Н. С. Рудашевский, Г. А. Миненков, А. М. Карпенков, Н. Н. Шншкин в 1977 г., и С. Холл, Дж. Стюарт в 1973 г., отмечали, что аргентопентландит сходный по составу и структуре с пентландитом, по свойствам больше похож на борнит, а Ag в нем занимает октаэдрические позиции в пентландитовой структуре *Fm3m*. Структурная формула аргентопентландита $(\text{Fe, Ni})_{8+x}\text{Ag}_{1-x}\text{S}_8$.

Содержание Ag , по имеющимся анализам, изменяется в довольно широких пределах — от 9,59 до 20,1 % (см. табл. 2). Причем наличие высоких, не укладывающихся в стехиометрию содержаний Ni . Иман в 1975 г. вначале объяснял замещением Ag других металлов в тетраэдрических позициях, что впоследствии им не было подтверждено. Кроме основных компонентов, в минерале часто присутствует незначительная примесь Cu и Co , иногда встречается Zn . По экспериментальным данным З. Мандзука, С. Скотта, аргентопентландит при $T < 358^\circ\text{C}$ может сосуществовать с Ag_2S , а при более высоких — с самородным Ag .

В слабо изученной системе Ag-Cu-S известно 3 довольно редких минерала: штрмейерит AgCuS , ялпайт Ag_3CuS_2 и маккинстриит $\text{Ag}_{1,2}\text{Cu}_{0,8}\text{S}$. Результаты старых анализов штрмейерита дают большой разброс цифр, ялпайта — наоборот, малый [15]. Число микронзондовых анализов ограничено, но колебания содержаний компонентов значительные (см. табл. 2). Зависимостей состав — свойства для этих минералов не установлено, кроме изменений структуры ялпайта от температуры: высокотемпературный $T > 300^\circ\text{C}$ — кубическая гранецентрированная, $a = 0,611$ нм; промежуточный ($112-300^\circ\text{C}$) — кубическая объемноцентрированная, $a_0 = 0,483$ нм; низкотемпературный — $T < 112^\circ\text{C}$ — тетрагональная $I 4_1/amd$, $a_0 = 0,861$, $c_0 = 1,174$ нм.

Точное определение минералов благородных металлов обычно весьма затруднительно. Это связано с большим числом сходных по свойствам, а иногда и по составу минеральных видов, большая изменчивость даже в пределах одного минерала, а также ультрамикроскопические размеры большинства из них и отсутствие для многих полного набора свойств и зависимостей состав — свойства. Только при получении надежных данных о полном химическом составе, структуре и свойствах можно уверенно судить о принадлежности минеральной фазы к определенному минеральному виду. Причем это возможно далеко не во всех случаях из-за мелких размеров включений и относится не ко всем, а только к полноузученным минералам (см. табл. 2). Вместе с тем необходимость полной минералогической характеристики руд, концентратов и горно-металлургических отходов заставляет искать минералогические способы диагностики, доступные большинству исследователей. К ним, как известно, относятся различные методы минераграфического определения свойств минералов, среди которых количественное изучение параметров отражения и твердости в ряде случаев позволяет провести предварительное определение принадлежности минерала к определенной группе или ряду, а иногда и к конкретному минеральному виду.

В табл. 2 и на рис. 43 систематизированы имеющиеся количественные данные по значениям отражения ($\lambda \sim 580$ нм) и твердости, полученные на спектрофотометрах и микротвердомерах различными исследователями. На рис. 43 по данным табл. 2 в координатах $R_{ср}$, $H_{ср}$ приведены спектры отражения минералов благородных металлов. Представлены только минералы с исследованными оптическими свойствами и измеренной микротвердостью* (см. табл. 2). Все минералы для удобства рассмотрения условно по близости значений коэффициента отражения и микротвердости разделены на 3 группы: *a* — мягкие высокоотражающие ($R=97-50\%$ и $H=16-330$), представленные главным образом интерметаллидами и теллуридами благородных металлов; *b* — высокоотражающие ($R=73-43\%$ и $H=310-2167$) представленные в основном тяжелыми твердыми платиноидами (Os, Ir), а также интерметаллидами, арсенидами, арсенотеллуридами, арсеносульфидами и сульфидами элементов группы Pt; *в* — относительно мягкие ($H=25-380$), среднеотражающие ($R=22-55\%$), главным образом представленные теллуридами Ag, Pt и Pd, сложными серебряными сульфосолями и сложными серебросодержащими сульфидами**.

Кривые дисперсии коэффициента отражения, представленные на рис. 43, *a*, все имеют аномальный*** характер дисперсии в видимой области и принадлежат благородным металлам в самородном состоянии, их

* Цифра в верхнем левом углу каждой клетки обозначает порядковый номер в поименном списке минералов; в правом нижнем — значение микротвердости.

** Обособленную группу минералов с $R < 20$ представляют галогениды и гидрогалогениды Ag (см. табл. 2), которые не показаны на рис. 43.

*** Аномальный характер дисперсии коэффициента отражения в видимой области спектра — возрастание отражения при возрастании длины волны; нормальный характер дисперсии коэффициента отражения — возрастание коэффициента отражения с уменьшением длины волны.

интерметаллидам, теллуридам и сложносоставным теллуридам. Микротвердость у минералов этой группы не превышает 340.

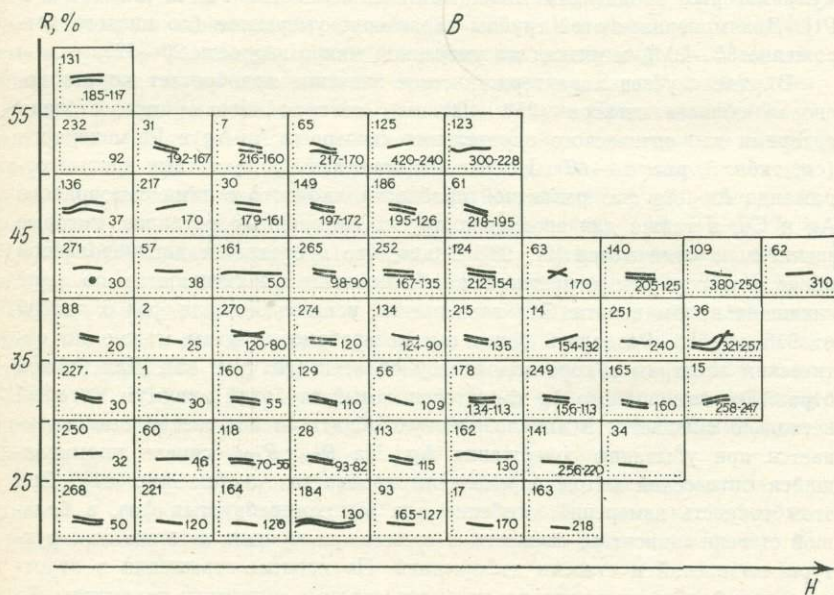
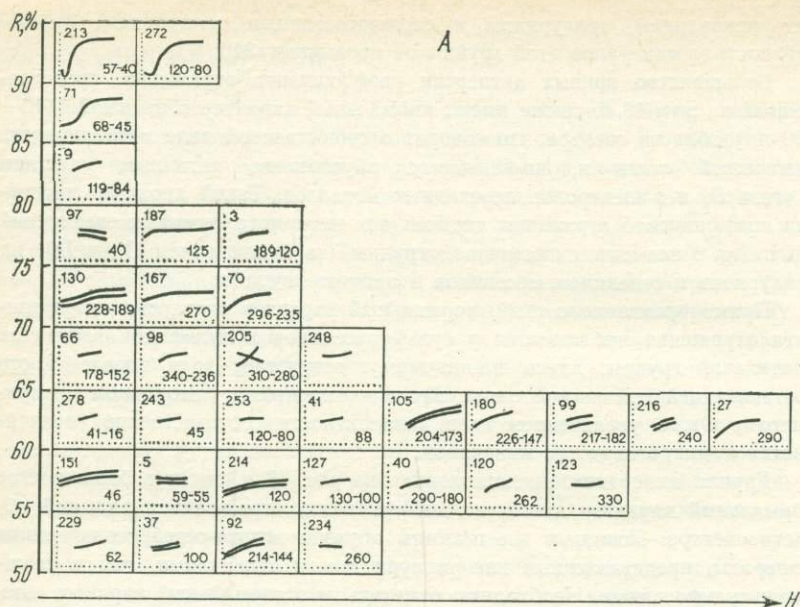
Большинство кривых дисперсии коэффициента отражения, представленных на рис. 43, б, также имеют аномальный характер в видимой (440—700 нм) области спектра, что говорит о существенной доле металличности химической связи и, по-видимому, обусловлено активным участием в связи *d*- и *s*-электронов переходных металлов. Такой характер дисперсии коэффициента отражения типичен для интерметаллических соединений Au и Ag и элементов платиновой группы (за исключением Os и Ir), их теллуридов и селенидов, арсенидов и арсенотеллуридов.

Прямо противоположный, нормальный характер дисперсии коэффициента отражения наблюдается у сульфоарсенидов и сульфидов элементов платиновой группы. Здесь, по-видимому, возрастает доля ковалентности составляющей химической связи. Это же относится к самородному и природному Os. С увеличением доли ковалентности соответственно увеличивается и микротвердость минералов.

Группа минералов, представленная на рис. 43, в, имеет в большинстве нормальный характер дисперсии коэффициента отражения в видимой области спектра. Попали в нее главным образом золото-серебросодержащие минералы, представленные как теллуридами и селенидами, так и сложными сульфосолями. Необходимо отметить, что аномальный характер дисперсии коэффициента отражения в этой группе имеют минералы, в формулу которых входит *d*-металл (металлы семейства Fe, а также Pd и Pt). Для минералов этой группы характерно умеренное (до низкого) отражение 55—20 % и низкая до умеренной микротвердость 20—420.

В ряде случаев характеристическое значение приобретает коротковолновая область спектра (250—400 нм), которая впервые использована авторами для оптического определения некоторых Au-Ag и Pt минералов (см. табл. 2, рис. 43—47). На рис. 44 приведены стандартные кривые отражения Au—Ag фаз различной пробыности, сходного с ними самородного Ag и Cu, а также для сравнения других самородных металлов, которые значительно отличаются [21, 23]. Видно, что в средне- и длинноволновой области максимумы отражения в общем чаще увеличиваются по мере снижения пробы золота. Эта зависимость установлена для фаз с пробой от 975 до 650. Разделить более высокосеребристые фазы можно по оптическим спектрам в коротковолновой области (см. рис. 45). Для кривой отражения самородного Ag характерен самый глубокий минимум, который несколько смещается в длинноволновую область и постепенно выполаживается при убывании содержания Ag. На $R_{520} : R_{320}$ основан упоминавшийся оптический метод определения пробыности Au (см. рис. 11). При этом точность измерений, особенно для высокосеребристых фаз, в большой степени зависит от свежести и качества полировки, а также от структуры выделений и степени деформаций. По кривым отражения в коротковолновой области также различаются сходные оптически теллуриды Au (см. рис. 46). Это же относится к Pt-Fe минералам (см. рис. 47).

В целом изучение спектров отражения с использованием справочных данных [21, 4, 36] позволяет с учетом других свойств проводить предварительную диагностику минералов. Выявляются некоторые общие закономерности изменения отражения *R* минералов благородных металлов, в об-



щем подтверждающие выводы И. Грей, А. Миллмана, сделанные в 1965 г. и полученные для ограниченного числа минералов разных классов или минералов только платиновых металлов [36]. Установлена прямая зависимость величины отражения от типа химической связи соединений. Минералы с металлическим типом связи характеризуются повышенными зна-

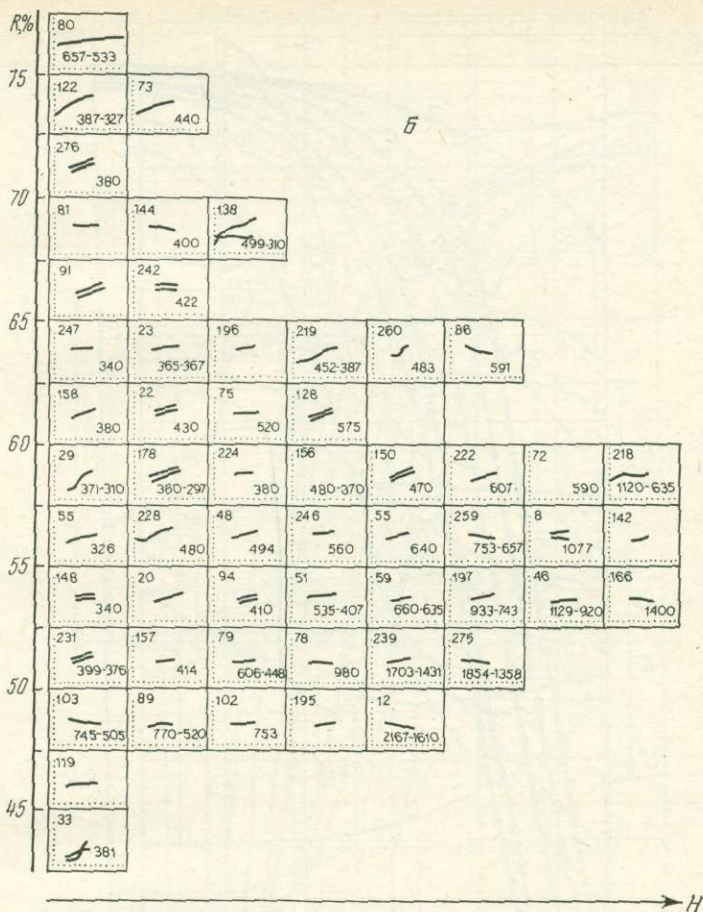


Рис. 43. Спектры отражения минералов благородных металлов, систематизированные по величине R_{059} и $H[10]$

А — высокоотражающие минералы с микротвердостью до 340; Б — высоко- и среднеотражающие минералы с микротвердостью 340—2000; В — средне- и низкоотражающие минералы с микротвердостью до 380.

В верхнем углу квадратика номер минерала в указателе; в нижней части — значения микротвердости (средние значения или пределы колебаний); кривые характеризуют дисперсию отражения; шкала по оси абсцисс соответствует длинам волн 250—1100 нм; по оси ординат — значениям коэффициента отражения от 0 до 100%. На рис. 43 следует понимать: А — с № 151—50; Б — № 122—23; № 276—269; № 55 — с № 228—155, значение шкалы R в верхней части надо снизить на 5—10%; В — с № 1—277

чениями R , с ионно-ковалентным — промежуточным, с ионным — низкими. Подтверждается вывод, сделанный Ф. Филиппсом в 1934 г.: для простых сульфидов и теллуридов отражение возрастает с увеличением порядкового номера катионов и анионов минералов, особенно при сопоставлении элементов гомологов в пределах одной группы Периодической системы.

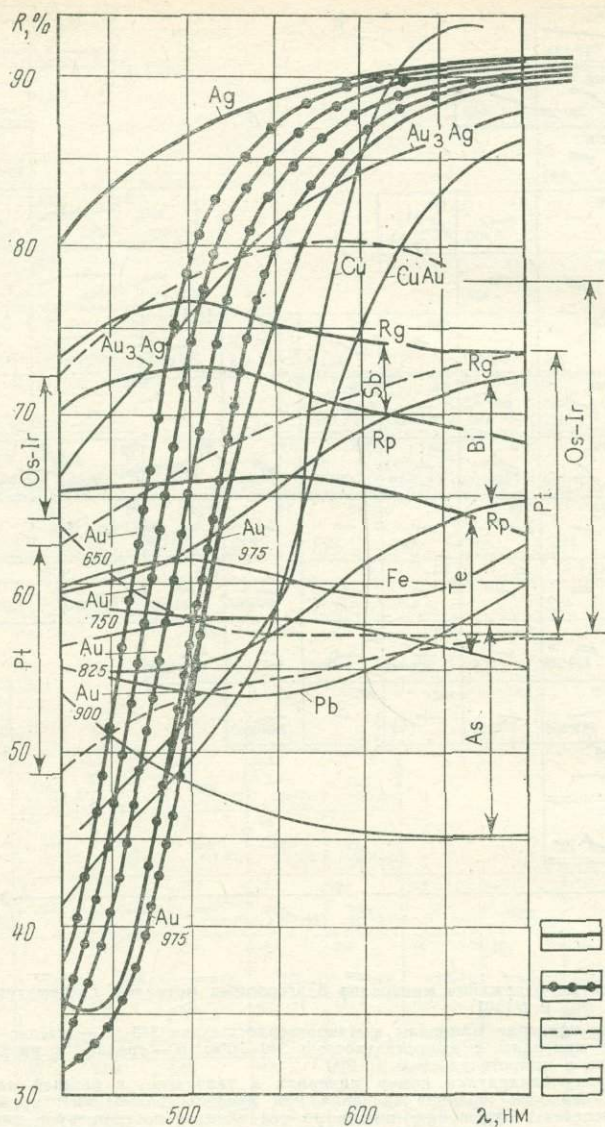


Рис. 44. Оптические спектры отражения самородных металлов и их сплавов (Au, Ag, Pt, Os, Bi, Sb, As, Cu, Fe, Pb, Te, Au—Ag, Au—Cu, Pt—Fe).
 1, 4 — М. С. Безмерная и др. [21]; 2 — Х. Элес, 1967 г.; В. Интенбогардт, 1971 г.;
 3 — О. Е. Юшко-Захарова [36]

Минералы различных благородных металлов имеют характерные диапазоны значений твердости $H_{ср}$: минералы Pt, Os и Ir — наибольшие интервалы от 250 до 1400 и от 450 до 1800 соответственно; Pd, Ag и Au — наименьший — от 20 до 250. Изучение этого свойства позволяет отличать

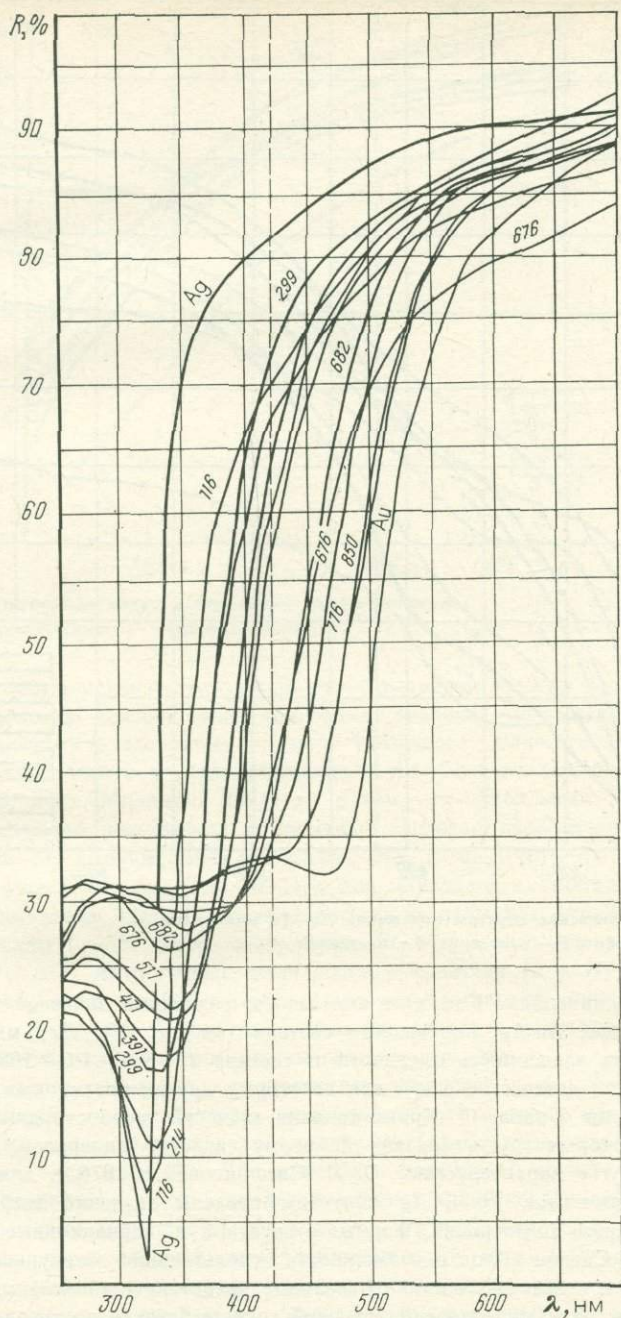


Рис. 45. Оптические спектры отражения различных Au-Ag фаз в области 250—700 нм

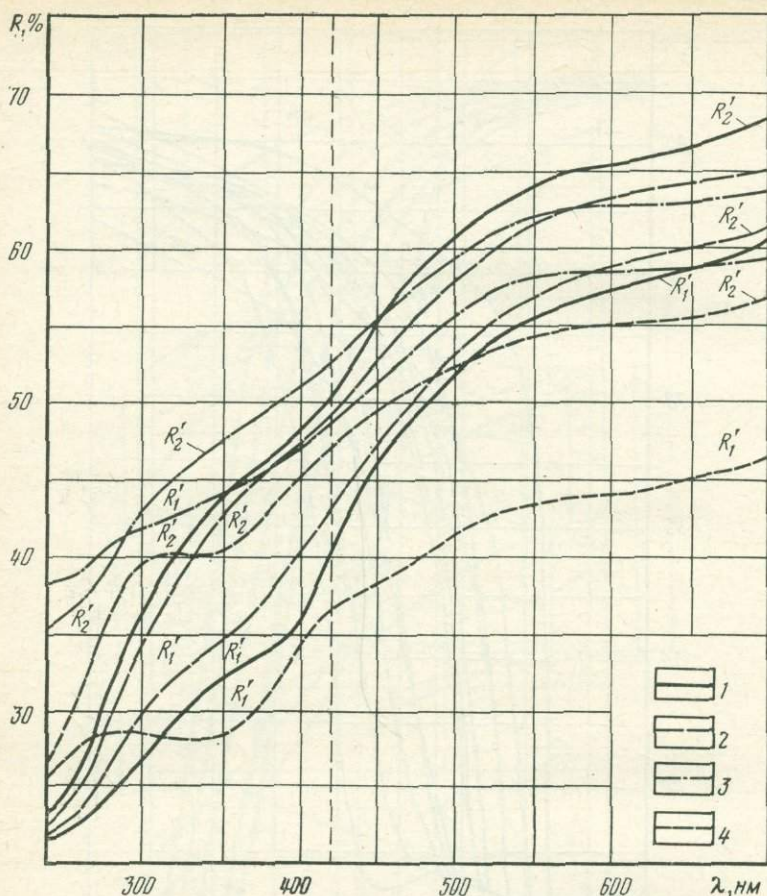


Рис. 46. Оптические спектры отражения Au—Te минералов.
 1 — монтбрейт, 2 — калаверит, 3 — креннерит, 4 — сивьянит

некоторые минералы. Как уже отмечалось, различные значения $H_{\text{ср}}$ характерны для Au-Ag фаз разного состава (см. гл. IV). Для минералов установлена зависимость твердости и состава $H=6,13$; Pt — 168,5. Аналогичные статистические связи для некоторых других платиновых минералов показаны в табл. 17. Кроме средних значений твердости для диагностики некоторых групп, близких по этому свойству минералов, исследовались другие характеристики. О. Л. Свешниковой в 1976 г. для группы сульфoантимонитов Pb и Ag получены пределы значений твердости и коэффициенты анизотропии, формы отпечатков и вариационные кривые твердости. Сделан вывод о возможности использования совокупности этих признаков с целью диагностики отдельных представителей этой минеральной группы. Для минералов платиновой группы близкие по твердости минералы в некоторых случаях оказалось возможным различать по $\Delta H = H_{\text{max}} - H_{\text{min}}$ [36]. Вместе с тем для минеральных фаз Au-Ag состава

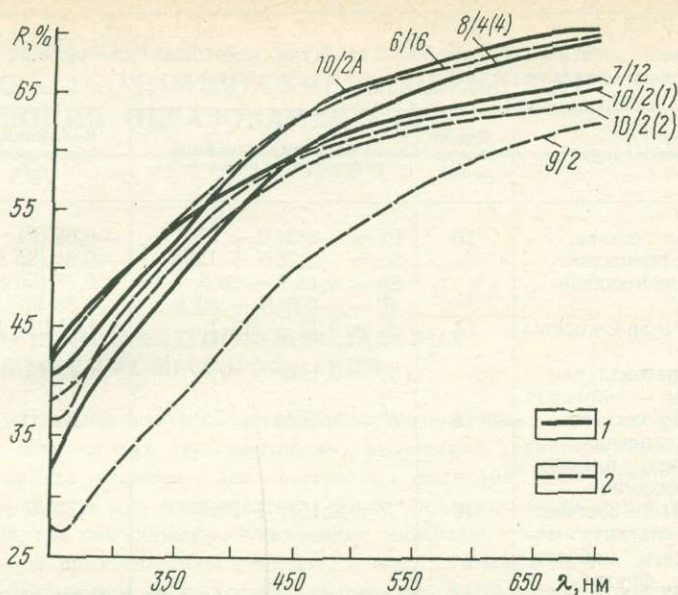


Рис. 47. Оптические спектры отражения Pt-Fe минералов:
1 — изоферроплатина, 2 — тетраферроплатина

показана [20] изменчивость значений H от размеров золотин и слагающих их микроблоков: чем они выше, тем больше значение микротвердости. При этом изменчивость возрастает по мере увеличения количества Ag и степени неоднородности его распределения в Au. Следует также учитывать данные Б. Янга, Миллмана (1914 г.) о том, что наибольшей твердостью характеризуются поверхности самородного золота, параллельные грани [111] — 66—81, а наименьшей — параллельные грани [110] — 44—53.

Как уже отмечалось (см. гл. III), для минералов платино-железистой группы выявлена статистическая зависимость величины отражения для длины волны $\lambda=580$ нм и содержания Pt, выражающаяся уравнением $R=0,36Pt+33,6$. Аналогичные связи состав — свойства (R и H) получены для некоторых других [36] изоморфных групп платиновых минералов (см. табл. 17). Пользуясь такими зависимостями, можно в некоторых случаях ориентировочно судить о возможном составе минерала.

Рассмотрев совместно характеристики твердости и отражения минералов, отметим, что существует тенденция обратной связи между этими величинами для отдельных групп минералов (самородные металлы и интерметаллы — см. рис. 43). Для минералов платиновой группы эта зависимость более четко проявлена для отдельных типов соединений [36].

Необходимо обратить внимание на то, что если определен тип минерализации, число сходных минералов значительно ограничивается. Таким образом, первым условием успешной диагностики минералов является знание принадлежности изучаемого объекта к той или иной минералого-геохимической группе или еще более надежно — к определенному типу месторождений (см. табл. 18). Например, минералы платиновых металлов

Уравнения зависимостей состав — свойства некоторых изоморфных рядов платиновых металлов

| Группа минералов | Число определений | Уравнения линейной регрессии: $y = Ax + B$ | Коэффициент корреляции $r_{y/x}$ |
|-------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Pd-Pt-Sn состава: масленицковит, станнопалладинит | 10 | $Pt = -0,24H + 35,7$ $Sn = -1,78H + 129,7$ $Sn = 0,18H + 20,6$ $R = -0,06H + 80,3$ | -0,68 (Pt : H) -0,81 (Sn : R) 0,77 (Sn : H) -0,83 (R : H) |
| Pd-Pt-Pb-Sn-Cu состава: тетрагональная фаза — таймырит | 14 | $H = 9,33 + 261,7$ $R = 0,16H + 11,1$ | 0,77 (H : Pt/Pd) 0,78 (R : H) |
| Pd-Pb-Bi состава: звягинцевит, полярит, плюмбопалладинит | 15 | $H = 3,75Pd + 37,9$ | 0,52 (H : Pd) |
| Pd-Pt-Bi-Te состава: котульскит, мочейт, майченерит, фрудит | 10 | $R = 0,15H + 20,7$ | 0,79 (R : H) |
| Pd-Pt-Bi-Te искусственные фазы | 13 | $H = 5,16Te + 468,6$ $R = 0,54Te + 34,3$ $R = -0,31Bi + 54,5$ $H = 3,23Bi + 169,5$ $H = -14,05 (Te : Bi) + 279,7$ $R = 1,48 (Te : Bi) + 53,4$ $R = -0,07H + 75,8$ | -0,76 (H : Te) 0,85 (R : Te) -0,60 (R : Bi) 0,58 (H : Bi) 0,70 (H : Te/Bi) 0,78 (R : Te/Bi) -0,79 (R : H) |

практически встречаются только в трех геолого-геохимических группах месторождений: сидерофильной, халькофильно-сидерофильной и литофильно-сидерофильной, характеризующихся в то же время отсутствием сульфосолей Ag, которые присутствуют в других группах и типах месторождений. Необходимо также отметить, что многие минералы, относящиеся к одному классу (подклассу), встречаются совместно. Например, различные самородные металлы [79], интерметаллы [36] платиновых металлов, сульфоантимониты Ag [29] и т. д.

Используя типизацию минеральных парагенезисов (см. табл. 18), сводку данных по R и H (см. табл. 2), а также значения спектров отражения, анизотропии, двуотражения (см. рис. 43, табл. 2), в большинстве случаев удается определить, к какой группе (группам) может относиться изучаемый объект. Более уверенно типовую и видовую принадлежность минерала можно установить с применением микроспектрального, рентгено-спектрального и рентгеноструктурного микроанализов.

В заключение необходимо подчеркнуть, что свойства, особенно в количественном их выражении, многих благороднометалльных минералов изучены недостаточно (см. табл. 2), и диагностика их поэтому затруднена.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ

ГЛАВА VII

ГРУППЫ И ТИПЫ БЛАГОРОДНОМЕТАЛЛЬНЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Среди рассматриваемых металлов наибольшее число типов месторождений и минеральных парагенетических ассоциаций характерно для Au и Ag и гораздо меньше — для платиновых металлов. Для благородных металлов, как и для большинства редких элементов, выделяются месторождения, где они образуют собственные минералы и представляют самостоятельную промышленную ценность, и месторождения других металлов из руд которых они могут добываться попутно. Характерной особенностью благородных металлов, кроме Ag и Pd, является широкое развитие россыпной экзогенной минерализации, часто пространственно тесно связанной с коренными источниками.

В. И. Вернадский, говоря об общей геохимической эволюции Земли и подчеркивая миграционный круговорот многих химических элементов в общегеохимическом цикле (магматизм — выветривание — седиментация — метаморфизм — палингенный магматизм), в группу наиболее легко подвижных (циклических) элементов из благородных металлов отнес только Ag. В настоящее время в эту же группу должно быть включено и Au, рудные концентрации которого образуются во всех звеньях и на всех этапах геохимического цикла.

Главные особенности состава и генезиса месторождений благородных металлов и слагающих их минеральных парагенезисов выявляются при их геолого-геохимической систематизации, которая позволяет наиболее контрастно сопоставить геохимические, минералогические и генетические особенности и сходство многочисленных типов благороднометалльных рудных концентраций (табл. 18, 19).

В основу предлагаемой геолого-геохимической систематики В. В. Ивановым положены следующие принципы: 1) месторождения различных, но сходных геохимически полезных ископаемых, относящиеся к различным рудным формациям и типам, могут быть сгруппированы по совокупности объективных минералого-геохимических свойств в несколько групп, каждая из которых объединяет месторождения минералогически и геохимически сходных элементов, близкие по геологическим условиям образования, масштабам рудоносности, закономерностям размещения; 2) месторождения различных металлов одной и той же группы обычно встречаются в одних и тех же районах, имеющих в общем сходные черты геологического развития и строения; по наличию месторождений одних

Геолого-геохимическая систематика месторождений благороднометаллой

| Генетический | | | | Геохимические и минералогические | |
|----------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| класс | группа | ряд | тип | 1. Сидерофильная | 2. Халькофильно-сидерофильная |
| | | | | Окисно-силикатная | Сульфидная |
| Эндогенный | Магматогенно-метаморфогенная | Плутоногенный | Сингенетически-эпигенетический | 1.1. Os-Ir-Ru-Pt(Rh, Au) интерметаллидная в дунит-перидотитах | 2.1. Pd-Pt-Rh-Au (Os, Ir, Ru, Ag) интерметаллид-халькогенидная в Cu-Ni-Co рудах |
| | | Переходный | | 1.2. Pt-Ir-Os(Rh, Ru) интерметаллидная в дунитах и хромитах | 2.3. Au-Ag интерметаллидная в контактовых Fe-Cu рудах |
| Экзогенно-эндогенный | Магматогенно-метаморфогенная | Переходный | Сингенетически-эпигенетический | 1.3. Pd-Pt-Ir(Au) интерметаллид-сульфид-арсенидная в габброидах и Fe-Ti рудах | — |
| | | Вулканогенно-гидротермальный | | Эпигенетический | 1.4. Pt-Os-Ir-Ru Rh-Au интерметаллид-сульфидная в метаморфитах |

минерализации

группы месторождений

| 3. Халькофильная | 4. Литофильно-халькофильная | 5. Литофильно-сидерофильная | 6. Литофильная |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Сульфидо-сульфо-сольно-карбонатно-сульфатная | Силикато-окисно-сульфидная | Окисно-силикато-фосфатная | Окисно-силикатная |
| | 4.3. Cu-Mo-Au (Ag, Re, Pd, Pt, Os, Rh) порфиновые руды | 5.3. Au-самороднометаллическая в калишпат-пирит-карбонатных метасоматитах | 6.1. Au-самороднометаллическая в альбититовых метасоматитах |
| | 4.4. Cu-Au и Cu-Mo(Au) скарновые руды 4.6. W-Mo-Pb-Zn (Au, Ag, Bi) полиметаллическая | Pt-Ir-Os-самороднометаллическая в аподунитах (см. 1.2) | 6.2. Ag-самороднометаллическая в грейзенах Sn, W, Ta |
| 3.3. Ag(Pd, Pt) самороднометаллическо-сульфид-сульфосольная в Co-Ni-U арсенидных рудях | 4.5. Ag-сульфо-сольно-блекло-рудная в Sn рудях | 5.4. Nb-TR-Cu(Au, Ag) в карбонатах | |
| 3.5. Pb-Zn-Cu(Ag, Au, Cd, Ge, Se, Te, Tl) колчеданно-полиметаллическая 3.2. Au(Ag) самороднометаллическая в джаспероидях (карлинский тип) 3.1. Au-Ag-сульфосольно-теллуридо-селенидо-самороднометаллическая 3.1.1. Au-Ag-сульфидно-сульфосольный 3.1.2. Au-Ag-теллуридный | | | |

| Генетический | | | | Геохимические и минералогические | |
|----------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| класс | группа | ряд | тип | 1. Сидерофильная | 2. Халько-фильно-сидерофильная |
| | | | | Окисно-силикатная | Сульфидная |
| Экзогенно-эндогенный | Магматогенно-метаморфогенная | Вулканогенно-гидротермальный | Эпигенетический | 1.4. Pt-Os-Ir-Ru-Rh-Au интерметаллид-сульфидная в метаморфитах | 2.2. Au-Ag-(Pd, Pt) интерметаллид-халькогенидная в Cu-Zn колчеданных рудах |
| | Седиментогенно-метаморфогенная | Осадочно-гидротермальный | Эпигенетический | | |
| | Экзогенный | | Сингенетически-эпигенетический | 1.5. Pt, Ir, Os, Ru, Rh(Au) россыпи | 2.4. Pt, Pd(Au) россыпи |

металлов можно судить о возможности поисков других; 3) районы распространения месторождений определенной геолого-геохимической группы имеют определенную геолого-тектоническую и минералого-геохимическую специфику, а также геофизические параметры, что определяет комплекс прогнозно-поисковых критериев на соответствующее, в том числе и интересующее нас благороднометальное оруденение.

Для каждой минералого-геохимической группы благороднометальных месторождений характерны специфические геологические условия образования. Благороднометальная минерализация проявлена в шести минералого-геохимических группах месторождений (см. табл. 18). Для каждой

| группы месторождений | | | |
|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| 3. Халькофильная | 4. Литофильно-халькофильная | 5. Литофильно-сидерофильная | 6. Литофильная |
| Сульфидо-сульфо-сульфатно-карбонатно-сульфатная | Силикато-окисно-сульфидная | Окисно-силикато-фосфатная | Окисно-силикатная |
| 3.4. Ag(Au)-сульфосольно-сульфидная в Pb-Zn-(Cu) полиметаллических рудах | 4.1. Au(Ag)-самороднометаллическая | 5.2. Fe(Au, Pt, Pd, Rh, Ge) кварциты | 6.2. Ag-самороднометаллическая в грейзенах Sn, W, Ta |
| 3.6. Pb-Zn-Ag-Cd (Se, Te, Ge, Ga, Tl) полиметаллические руды | | | |
| 3.9. Hg-Sb(Ag, Au, As, Se, Tl) руды | 4.2. Au-самороднометаллическая в Sb-рудах | | |
| 3.7. Cu-Ag(Co, Re, Pd, Au и др.) стратиформные руды | | | |
| 3.8. Pb-Zn(Ag, Tl, Cd, Ge, Ga) стратиформные руды | | 5.1. Au-Os-Ru-Ir(Rh)-Pt-самородно-интерметаллическая в конгломератах | |
| 3.10. Россыпи Au | 4.7. Россыпи Au | 5.5. Pt, Ir, Os, Ru, Rh Au россыпи | |

группы характерен набор ведущих рудообразующих минеральных ассоциаций и минеральных типов благороднометаллической минерализации, иногда заметно отличающийся по условиям образования (см. табл. 18). Кроме собственных месторождений минералов благородных металлов в табл. 18 и 19 приведены комплексные месторождения, содержащие их в виде примеси. Для каждой группы в табл. 19 приведена краткая обобщенная характеристика главных геолого-тектонических, петрографо-минералогических и геохимических особенностей районов ее распространения. Дан также перечень месторождений других полезных ископаемых, сопутствующих благороднометаллическим в соответствующих участках земной коры.

| Геолого-геохимические особенности | Группы | |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | 1. Сидерофильная | 2. Халькофильно-сидерофильная |
| Ассоциирующие месторождения других металлов | Хромитовые, титано-железные, фосфатные, титановые, магниевые и др. | Медные, железные, никелевые |
| Металлогеническая и геохимическая специализация районов | Fe, Mg, H, N, P, Cr, Ti, Ni, V, Mn, Cu, Co, Sr, TR, Sc и др. | Fe, Mg, S, H, N, Cu, Co, Zn, Pb, Ni, Cd, Se, Te, Ge, Tl и др. |
| Околорудные изменения пород | Серпентинизация, уралитизация, альбитизация | Пропилитизация, березитизация, альбитизация, скарнирование |
| Сопутствующая магматическая ассоциация; осадочные формации, предшествующие оруденению | Гипербазитовая, базит-гипербазитовая, морские, осадочно-вулканогенные, карбонатные, базальтоидные, сланцево-карбонатные | Гипербазитовая, базитовая, базит-гипербазитовая; морские, осадочно-вулканогенные (спилит-кератофировые, порфирные), карбонатные, сланцево-карбонатные, кремнистые |

| Геолого-геохимические особенности | Группы | | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | 3. Халькофильная | 4. Литофильно-халькофильная | 5. Литофильно-сидерофильная | 6. Литофильная |
| Ассоциирующие месторождения других металлов | Свинцовые, свинцово-цинковые, медные, кобальтовые, ртутные, сурьмяные, бариевые | Молибденовые, олово-вольфрамовые, медно-висмутовые, свинцово-цинковые, мышьяковые, бериллиевые, редкоземельные, флюоритовые | Редкоземельные, титановые, ниобиевые, железно-фосфатные, стронциевые, урановые, кимберлитовые | Редкометалльные, оловянные, вольфрамовые, литиевые |
| Металлогеническая и геохимическая специализация районов | Ca, Mg, Fe, S, H, Cl, N, C, Pb, Zn, Sb, Cu, Co, Sr, Ba, Mn, V, U и др. | Si, K, Na, F, Cl, Mo, W, Sn, Be, Bi, Tl, TR, In, Sc, Li и др. | Fe, Al, Mg, Ca, Na, K, Ti, H, P, F, Cl, N, C, Zr, TR, Nb, Sr, U, Th, Gd, Hf, Rb и др. | Si, K, Na, F, Sn, Ta, Li, Rb, Cs, W, U, Ge, Tl, Sc и др. |
| Околорудные изменения пород | Пропилитизация, окварцевание, березитизация, аргиллитизация, доломитизация, анкеритизация, десилификация | Окварцевание, калишпатизация, турмалинизация, хлоритизация, березитизация, карбонатизация, скарнирование, десилификация | Фенитизация, нефелинизация, карбонатизация, серпентинизация | Грейзенизация, альбитизация, фельдшпатизация |
| Сопутствующая магматическая ассоциация; осадочные формации, предшествующие оруденению | Базитовая, андезитовая, андезит-липаритовая; морские и эффузивные, континентальные, карбонатные, терригенные пестроцветные, углистые | Гранитоидная, базит-гранитоидная, андезитоидная; терригенные, морские (флишевая, флишоидная), прибрежная и наземная песчано-сланцевая моласса | Щелочная, щелочно-ультраосновная; наземные вулканогенные, кремнистые, пестроцветные, молассы и др. | Гранитовая повышенной кислотности К или К-Na-щелочности; терригенные, морские (флишевая, флишоидная), прибрежная и наземная, песчано-сланцевые отложения и сходные по химическому составу метаморфиты |

| Геолого-геохимические особенности | 1. Сидерофильная | 2. Халькофильно-сидерофильная |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Характер глубинных мантийно-коровых процессов; направленность предрудных и синрудных геотектонических региональных движений блоков земной коры; глобальные горизонтальные перемещения | Уплотнение вещества, интенсивные троговые опускания; раздвигание плит, подвигание океанических под материковые, зоны Заварицкого — Беньофа | Уплотнение вещества, рифтовые опускания; раздвигание плит, подвигание океанических под материковые, зоны Заварицкого — Беньофа, островодужные системы |
| Типы: тектоносферы; коры; геотектонических структур; остаточное гравитационное поле (предшествующее оруденению) | Океанический, переходный; мощный «базальтовый» слой с выступами мантии; геосинклинальный, платформенный; Δg положительное; сквозь-структурные глубинные нарушения | Океанический; переходный; «базальтовый» с выступами мантии слой преобладает; геосинклинальный, субплатформенный; Δg положительное или слабоотрицательное, неустойчивое, крупные гравитационные ступени |

Месторождения каждой группы могут сопровождаться россыпями. По горизонтали каждый тип минерализации помещен в соответствии с имеющимися представлениями о генетических условиях формирования, которые часто не могут быть определены однозначно, что во многом является результатом многоэтапности и конвергентности сходных минеральных образований, а также большой роли газовой-флюидной фазы в переносе благородных металлов. В связи с этим один и тот же тип минерализации нередко охватывает различные привычные геолого-генетические подразделения. В наибольшей степени это характерно для некоторых типов золоторудных месторождений (см. табл. 18, 19).

Рассматривая на количественной основе сходство и различие золоторудных месторождений, И. Бах в 1982 г. выделил 3 главные генетические группы месторождений: 1) вулканогенно-осадочная предорогенная, 2) плутоногенно-вулканическая посторогенная, 3) россыпная. Для группы 1 ведущим параметром рудообразования им принят градиент падения температуры излившихся на морское дно гидротермальных растворов;

| 3. Халькофильная | 4. Литофильно-халькофильная | 5. Литофильно-сидерофильная | 6. Литофильная |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Уплотнение вещества, опускания малой интенсивности, вторичные орогенные прогибы; раздвигание плит, поддвигание океанических под материковые | Разуплотнение вещества; поднятия (краевые части) инверсионные контрастные или довольно стабильные сдвигание континентальных плит, надвигание материковой коры на океаническую, островодужные системы | Наиболее глубинные процессы выплавления вещества; системы планетарных нарушений кратонов | Разуплотнение вещества; поднятия длительного развития; в удалении от краевых частей блоков, сдвигание континентальных плит |
| Океанический, переходный, островной; мощная кора; гранитный \leq «базальтового»; платформенный или активизации; Δg неустойчивое, чаще положительное слабое; магнитное поле положительное | Континентальный, переходный, островной; мощная кора, «гранитный» слой \geq «базальтового»; складчатость завершенная или активизация; Δg отрицательное неустойчивое, сильное, слабое; магнитное поле отрицательное | Сквозьструктурные глубинные системы нарушений в консолидированных древних блоках кратонного типа | Континентальный, мощная кора, «гранитный» слой $>$ «базальтового»; складчатость завершенная или активизация; Δg и магнитное поле резко отрицательные |

для группы 2, главным образом давление (взрывные брекчи, вскипание и т. д.). Внутри групп 1 и 2 на основе химико-минералогических особенностей (количества ассоциирующихся с золотом сульфидов, величин $Au:Ag$, состава рудовещающих пород и др.) выделено несколько подгрупп месторождений. На группу 3 приходится (добыто и заключено) 67,5 % мировых ресурсов (без СССР), из которых 58 % — на Витватерсранд (ЮАР). Вулканогенно-осадочные месторождения содержат 19,5 % Au , плутоногенно-вулканические — 13 % Au общих запасов зарубежных стран.

Благородные металлы, особенно Au , в отличие от многих других редких элементов, как уже отмечалось, характерны для всей истории развития земной коры. В то же время распределение известных рудных концентраций минералов благородных металлов неравномерно во времени и пространстве. Для золота, добытого за обозримую историю, С. Д. Шер в 1972 г. установил, что основное его количество падает на архей и протерозой (с площадной распространенностью 4325 т/млн км²), резко

уменьшается в байкалидах и каледонидах — около 36, увеличивается в герцинидах — 665 и мезозоидах — 970 и вновь снижается в альпидах — 670. Как показал Л. Н. Овчинников в 1968 г., количество отдельных месторождений не соответствует распределению добытого Au, и максимальное их число приходится на альпиды. Возрастает во времени и интенсивность золотоносности. С. Д. Шер в 1972 г. отмечал, что на мезозойские месторождения приходится около 1/3 добытого Au. Правда, на этот период приходится 25 % наиболее легко разрабатываемых россыпей.

А. И. Тугаринов в 1977 г. считал, что наибольшей золотоносностью и, вероятно, платиноносностью характеризовались протоконтиненты — первоначальные участки консолидации земной коры, базальтового (амфиболитового) состава возрастом более 3500—2600 млн. лет. Первоначально по мощности они напоминали современную океаническую кору (около 10 км), занимали небольшую площадь (около 1 %) современных континентов, но, по-видимому, отличались исключительно высокой рудоносностью. Именно с ними связываются крупнейшие месторождения мира, например Витватерсранд, из которого уже добыто 30 000 т золота, а также платиновые месторождения ЮАР, в которых заключено основное количество мировых запасов (без СССР) платиновых металлов. В соответствии с этим наиболее интенсивный вынос из верхней части Земли Au, Cu, U, в 8—9 раз превышающий современный, а также K_2O — в 2,5 раза, SiO_2 , Al_2O_3 , CaO, Na_2O — в 1,5—2 раза, А. С. Монин и О. Г. Сорохтин в 1982 г. предполагали в раннем протерозое (максимальный — около $2,2 \cdot 10^9$ лет). Это было обусловлено подъемом поверхности океана до уровня срединно-океанических хребтов и насыщением земной коры протерозоя водой. Обсуждается также большая продуктивность на золото и платиновые металлы подкорковых участков Земли по сравнению с коровыми. Для Au это показал Ю. Г. Щербаков в 1974 г., который по Fe : Au рассчитал, что на долю земной коры (при $x = 4 \cdot 10^{-7}$ %) приходится всего 0,2 % от всей массы Au в Земле, на мантию ($x = 10 \cdot 10^{-7}$ %) — около 24 %, на внешнее ядро — 80 %, на внутреннее — 6 %. Еще более сдвинутыми в сторону ядра соотношениями можно характеризовать распределение платиновых металлов, и противоположные тенденции вероятны для Ag. Анализ модели глубинного распределения концентраций сидерофильных элементов показал, что все они делятся на две группы: 1) Os, Ir, Rh, Ru, Pt, Pd, Au с Re, Ge и 2) Ag с Mo, W, Ni, Co, As, Cu, Sb, Sn. По степени накопления первых мантия по сравнению с ядром резко изначально обеднена, и их концентрации, возможно, связаны с дополнительным привнесом метеоритного вещества, вторые — наоборот, преимущественно сконцентрированы в силикатном расплаве верхней мантии.

Особенности рудной концентрации благородных металлов и их минералов во многом зависят от происхождения и становления магматических пород (мантийные — коровые, кислые — основные, древние — молодые, дифференцированные — недифференцированные, автохтонные — аллохтонные, измененные — неизмененные и т. д.). Как будет показано далее, с породами дунит-клинопироксеновой (гарцбургитовой) формации внутриконтинентальных геосинклинальных поясов связано в основном накопление минералов Pt, Os, Ir, а в перикокеанической и островной тихоокеанской

зоне, кроме них, в связи с породами дунит-перидотитовой ассоциации существенное значение приобретают минералы, богатые Ru и Rh. В. Г. Моисеенко в 1974 г. определил ферсмы Au и Ag в средних и кислых вулканитах андезитового ряда притихоокеанских окраинных зон на порядок выше аналогичных по составу пород внутриматериковой территории. Возможная причина этого в том, что в первом случае породы связываются с подкоровыми источниками, а во втором — с внутрикоровым палингенезом. Подтверждение этому В. Г. Моисеенко находит в обогащенности флюидов первых, в противоположность вторым, водородом и аммиаком, а также глубинными (легкими) изотопами углерода.

Большое влияние на продуктивность районов в отношении благородных металлов имеет состав осадочных пород. Особенно благоприятно широкое развитие сульфидоносных эффузивно-осадочных, пестроцветных песчаниково-сланцевых пород и различных углеродистых образований. Не менее важно наличие химически контрастных серий пород, выступающих в качестве геохимических барьеров, а также повышенная и неоднократная геотектоническая активность соответствующих блоков земной коры. При этом общей особенностью всех благородных металлов в земной коре является резко подчиненное весовое их количество во всех природных системах (низкие кларки процессов) и, вероятно, связанные с этим чрезвычайно мелкие размеры собственных минеральных включений. Образование последних возможно благодаря относительно высокой инертности элементов в окислительно-восстановительных процессах, тогда как формирование устанавливаемых в рудах их более крупных микровключений обычно связано с длительным и часто многоступенчатым процессом.

Необходимо отметить, что для месторождений благородных металлов широко проявлены процессы, связанные, с одной стороны, со стандартной эволюцией породо- и рудообразующих систем — с образованием последовательно сменяющих друг друга ассоциаций, а с другой — с явлениями конвергенции, когда близкие геохимические парагенезисы формируются в различных обстановках в связи с различными генетическими причинами при чрезвычайно характерном и, вероятно, многократном перераспределении и сегрегации рассматриваемых металлов в ходе геологических процессов.

ГЛАВА VIII

СИДЕРОФИЛЬНАЯ ОКИСНО-СИЛИКАТНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ

Благороднометалльные и другие месторождения этой группы характеризуются наиболее высокими отношениями Fe и Mg к Si, O₂ к S, силикатно-окисным минеральным составом, тесной пространственной и обычно генетической связью с ультраосновными раннегеосинклинальными, плутоногенными магматическими породами мантийного происхождения дунит-перидотитового и дунит-пироксенитового состава. Эти породы и месторождения формировались в наиболее проницаемых участках тонкой, незрелой или растянутой (переходной) земной коры, начиная с самых ранних (архей — протерозой) этапов ее эволюции. Характерные рудные элементы представлены Pt, Ir, Os, Ru, Rh, Au, а также Cr, Fe, P, V, Ti, Ni, Co, Ag, Sc.

Выделяется несколько геолого-промышленных типов эндогенной минерализации платиновых металлов этой группы, и как и для большинства других типов месторождений, тесно связанных с ними россыпных месторождений (см. табл. 18, 1.5; 2.4; 3.10; 4.7; 5.5). Минералого-геохимические особенности месторождений коррелируются с геологическими особенностями и составом материнских пород, а также с геохимическими особенностями элементов, в первую очередь с их температурами плавления и размерами атомов. Наиболее тугоплавкие и мелкие по размеру атомов — Os и Ir и примыкающий к ним Ru концентрируются в связи с первичными, наиболее ультрамафическими мантийными производными, промежуточная по этим параметрам Pt (и, возможно, Rh) с ультрабазитами, сопровождающимися основными породами, в особенности измененными позднемагматическими процессами, и, наконец, Pd — с ультрабазит-базитовыми дифференцированными и наиболее измененными комплексами. В этом же ряду изменяется характер благороднометальной минерализации. Иногда проявлена также связь с кларковыми содержаниями и Pt и Pd в соответствующих породах и рудах.

1.1. Os-Ir-Ru-Pt(Rh, Au) минерализация в дунит-перидотитовых породах, связанная с альпинотипными гипербазитами, представлена россыпями в основном минералов Os, Ru, Ir и Pt. Она изучена на примере герцинских и более молодых дунит-перидотитовых комплексов континентальных окраин и островных дуг Тихоокеанского пояса [8], а также Н. А. Шилов, Л. В. Разиным, В. М. Чубаровым [34] А. Г. Мочаловым, Н. С. Рудашевским [27]. Ее проявления известны также в Японии, Тасмании, Колумбии, Калифорнии (США), Австралии, ЮАР, Эфиопии [2, 5, 36]. Обычно это небольшие россыпи (кроме ЮАР) в аллювиальных, реже делювиальных и элювиальных отложениях.

Россыпная минерализация, изученная авторами в связи с гипербазитами материковой окраины СССР, характеризуется комплексом благороднометаллов [8]. Широко распространены рутениридосмин и различные представители Pt-Fe состава (изоферроплатина, ферроникельплатина и др.) с повышенными и высокими содержаниями Ir(0,4—1,3%), Os(0,6—1,5%), Ru(0,7—1,5%) и Rh(0,8%). Довольно часто встречается также кубическая и гексагональные фазы Pt-Ir-Os-Ru состава, самородное золото (89,5—98,5% Au, 10,8—1% Ag) с Hg(~1%) и лаурит (Ru, Rh, Os, Ir)₂. Иногда встречаются ртутьсодержащее самородное серебро (конгсбергит), теллурид Pd — кейтконит (Pd₃Te), Rh-Ir-Pt — пентландит (Rh—16,4; Ir—9,3; Pt—6,1%), а также олинит, хромшпинелиды, борнит, тетрадимит и фаза Fe-Cr-Ni состава. В золотниках установлены включения тетрадимита, ильменита, халькопирита, пирита, самородной меди и др. Исследования Н. А. Шилов, Л. В. Разина, В. М. Чубарова [34], охватившие более широкий и разнообразный круг россыпей с привязкой к конкретным массивам, позволили им сделать следующие выводы. Платинометалловая минералогия позднепалеозойских и среднепалеозойских дунит-гарцбургитовых пород и палеозойских клинопироксенит-форстерит-дунитовых пород тихоокеанской зоны в пределах СССР отличается только тем, что в составе первых присутствует большое число редких и очень редких минералов существенно

осмиевых, рутениевых и иридиевых фаз и различных недоизученных микровыделений сульфидов Ru, Rh, Ir и Os состава: $(\text{Rh}, \text{Cu})_{2-x}\text{S}_5$; $(\text{Rh}, \text{Cu}, \text{Ni})_2\text{S}_5$; $(\text{Rh}, \text{Ir})_2\text{S}_{21}$; $(\text{Ru}, \text{Os})_2(\text{Pd}, \text{Rh}, \text{Ir})_2\text{S}_5$; $\text{Os}_{3-x}\text{Ir}_1\text{S}_3$; $(\text{Ru}, \text{Os})\text{S}_2$; $\text{Ru}_2(\text{Rh}, \text{Ir})\text{S}_{15}$; $\text{Ru}(\text{Pt}, \text{Ir})\text{S}_8$; $(\text{Pt}, \text{Fe}, \text{Ir})_2\text{RuS}_{10}$; $(\text{Pt}, \text{Cu}, \text{Rh})\text{S}_2$. Специфика минерализации, приуроченной к серпентинитам массивов дунит-гарцбургитовой формации внутренней зоны, заключается в преобладании среди минералов иридосмина, рутениевых и гексагональных фаз (Ir, Os, Ru), вероятно, сходных с изученными нами (см. гл. 4). Фазы Pt=Fe состава наиболее распространены в россыпях, связанных с первичными (наиболее серпентинизированными) массивами. Как и нами, отмечена высокая пробность по Pt, высокое содержание Ir (6,2—9,6%), Os (3—4,6%), Rh (2—2,7%) и в то же время отсутствие Ru.

Первые данные по минералогии эндогенных материнских проявлений охарактеризованной россыпной минерализации опубликованы Н. С. Рудащевским, А. Г. Мочаловым, Ю. П. Меньшиковым в 1983 г. Первичный парагенезис, как и в нашем случае, представлен в основном рутениридо-смином и твердым раствором (Pt, Ru, Ir, Os) при преобладании первого и в отличие от россыпей, характеризуется отсутствием платиновых минералов. Отмечается, что встречающиеся в небольших количествах (1—5%) Pt-Fe фазы являются отчетливо более поздними (табл. 20). Интересно, что в фазе (Pt, Ru, Ir, Os) установлены включения хромшпиннелида состава, тождественного алмазным включениям. Рутениридо-смин, судя по взаимоотношениям с форстеритом, образовался раньше последнего, а во встреченном в нем идиоморфном включении кварца диагностирован коэзит, что, вероятно, свидетельствует о первично мантийном происхождении. Этот парагенезис претерпевает изменения. Авторы полагают, что на начальной стадии происходит вынос Os, Ir, Ru из твердого раствора (Pt, Ru, Os, Ir) с накоплением Pt и Fe, особенно по границам зерен, трещинам спайности и зонам брекчирования с образованием остаточной платины тонкопористой структуры, а затем к появлению новообразованных фаз Pt-Fe состава (изоферроплатины) и различных сульфидов, среди которых преобладает лаурит (RuS), встречены брэггит ($(\text{Pt}, \text{Pd})\text{S}$), эрлихманит OsS_2 , маланит $\text{Cu}(\text{Pt}, \text{Ir}, \text{Rh})_2\text{S}_4$, толовкит IrSbS , генкинит $(\text{Pt}, \text{Pd})_4\text{Sb}_3$ и недоизученные $(\text{Ir}, \text{Rh})_2\text{S}_3$; $(\text{Rh}, \text{Ir})_2\text{S}_3$; CuRh_2S_4 ; FeRh_2S_4 ; RhS ; Ir_2NiS_7 ; Pd_4CuS_2 ; RhAs ; RhNiAs ; Rh_3As_2 ; RhSbS ; $(\text{Pd}, \text{Rh})_2\text{As}$ и более сложного состава. Причем содержание сульфидов в сростках платиновых минералов колеблется от единичных включений до 60—70% объема. Для измененных минералов характерен иной парагенезис включений (псевдоморфозы роговой обманки, кварца, альбита, ортоклаза по оливиину, а также магнетита по хромшпиннелиду). Отмечается, что рутениридо-смин меньше подвержен изменениям. Этот второй парагенезис называется авторами существенно платиновым или сульфидно-платиновым. При его формировании Os, Ir, Ru рассеивались. В то же время в некоторых случаях при преобладании платиновой минерализации наблюдаются новообразования рутениридо-смина, иридосмина, осмиридия, самородных осмия и иридия. В этих случаях в составе Pt-Fe фаз присутствуют не первичные, а метаморфо-метасоматические включения (клинопироксен, роговая обманка, магнетит, гранаты, эпидот, альбит, биотит, кварц). А. Б. Макеев, А. А. Котов, В. Д. Бегизов и др. в 1984 г. подобную минерализацию, представленную

Таблица 20

Схема последовательности минеральных парагенезисов и минералов благородных металлов в альпинотипных дунит-перидотитовых породах

| Минеральные типы | Минералы | Минеральные парагенезисы | | | |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|------------|---------------------|-----------------------------------------|
| | | оливин-хромитовый | хромитовый | пироксен-сульфидный | серпентин-сульфидо-арсенидо-теллуридный |
| Интерметаллы | Золото самородное Конгсбергит Осмирид Осмий самородный Рутениридосмин "Платрутеносмирид-I" "Платрутеносмирид-II" Изоферроплатина Тетраферроплатина | | | | |
| Сульфиды | Rh-Ir-Pt-пентландит Лаурит Брэггит Эрлихманит Маланит | | | | |
| Теллуриды, антимониды | Кейтконит Генкинит Толовкит | | | | |
| $T^{\circ}C$ | | >2000 | <2000 → | ≥600 → | >300 |

Примечание. Использованы данные Н.А. Шилов, Л.В. Разина, В.М. Чубарова [34], Н.С. Рудашевского, В.В. Жданова [27], О.Е. Юшко-Захаровой, Д.К. Щербачева, Л.С. Дубакиной и др. [8].

Пунктирная линия – метаморфические образования, сплошная – первичные минералы.

аксессуарными рутениридосмином, осмиридием, иридосмином, впервые установили на Урале.

Данные по зарубежным месторождениям этого типа (провинция Као-Кай в КНР; Новая Каледония, Сев. Калифорния (США); Турция; Оман) были систематизированы Л. Дж. Кабри [5] и свидетельствуют о большом сходстве их минералогии и условий образования с отечественными. Характерно низкое суммарное содержание платиновых металлов в хромитах не более $0,9 \text{ млн}^{-1}$ и низкое отношение $(\text{Pt}+\text{Pd})/(\text{Ru}+\text{Os}+\text{Ir}) \approx 0,14-1,12$. Относительная распространенность различных платиновых металлов (за исключением Os) наглядно видна из рис. 48, составленного Л. Кабри в 1984 г. [5] с использованием данных Н. Пейджа (1981, 1982 гг.) и С. Джейна, А. Мостерта (1982 г.). Наиболее распространенные минералы платиновой группы — сплавы Ru, Os и Ir (рутениридосмин, иридосмин, осмиридий).

В участках интенсивной серпентинизации нередко распространены сульфиды и сульфоарсениды (более часто встречаются лаурит, а также ирарсит и платарсит).

1.2. Pt-Ir-Os(Rh, Ru) интерметаллидная минерализация в форстеритовых дунитах геосинклинальных и платформенных областей представлена россыпями и коренными рудами, сложенными в основном минералами Pt, Os и Ir.

Классическими представителями геосинклинального подтипа этой минерализации, связанного с расслоенными палеозойскими интрузиями габбро-пироксенит-дунитовой формации, являются соответствующие массивы Уральской провинции СССР, которая известна с прошлого столетия и в XIX веке обеспечивала монопольное мировое производство платины. Это в основном мелкие и обычно непромышленные в отношении хрома шпильеры, линзы и жилы (от нескольких сантиметров до первых метров). Массивы имеют удлиненную форму и сложены ассоциацией (от центра к краю) дунит-верлит-клинопироксенит-габбро. Считается, что оруденелые породы сформировались на глубине 2,5—3 км. Распределение содержаний платиновых металлов весьма неравномерное.

Платиноносные хромшпинелиды четко приурочены к центральным дунитовым частям и заключены в контракционных трещинах. Кроме разрозненных включений платиноносных хромитов, А. Г. Бетехтин наблюдал столбобразное скопление хромплатиновых сегрегаций сечением в десятки

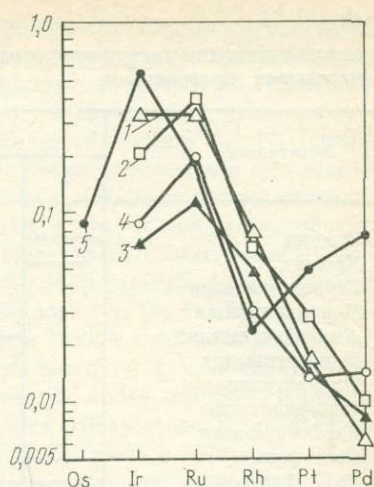


Рис. 48. Средние содержания элементов платиновой группы в хромсодержащих месторождениях альпийского типа:

1 — Новой Каледонии, 2 — Северной Калифорнии, 3 — Турции (по Н. Пейджу, Д. Гассард, 1982 г.), 4 — Омана (по Н. Пейджу, Д. Паллистер, 1981 г.), 5 — провинции Као-Тай, КНР (по С. Джейну, А. Мостерту, 1982 г.), нормированные относительно хондритов [5]

Таблица 21

Схема последовательности формирования Pt-Os-Ir минеральных парагенезисов

| Минералы | Парагенезисы | | | | | |
|--------------------|--------------|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Оливин | — | | | | | |
| Хромит | — | | | | | |
| Серпентинизация | | — | — | — | — | |
| Пироксенизация | | — | — | — | — | |
| Амфиболитизация | | — | — | — | — | |
| Родингитизация | | | | — | — | — |
| Окварцевание | | | | | — | — |
| Сульфидизация | | | | | — | — |
| Карбонатизация | | | | | — | — |
| Os-Ir фазы | — | — | | | | |
| Pt-Fe фазы | — | — | — | — | — | |
| Pt-Fe-Ni-Cu фазы | | | — | — | — | |
| Ru-Rh -пентландит | | | | | — | — |
| Ирарсит | | | | | — | — |
| Серебро самородное | | | | | | — |

Примечание. 1. Использованы данные А.Г. Бетехтина, А.Д. Генкина, Н.С. Рудашевского, Т.А. Смирновой, О.Е. Юшко-Захаровой.

2. В табл. 21, 22, 23 пунктирная линия — метасоматические гидротермально (диффузионно) перетолженные фазы, сплошная — первичные минералы.

квадратных метров, значительной протяженности с содержанием платины в десятки — сотни граммов на тонну. При этом лежачий бок хромитовых скоплений содержал больше Pt по сравнению с висячим. Л. В. Разин в 1978 г. отмечал обогащение платиновыми металлами в одних случаях в апикальных частях столбообразных хромитовых скоплений, а Н. В. Луцкина в 1978 г. — с глубиной. Главными рудными минералами являются Pt-Fe фазы (железистая платина, реже ферроплатина), содержащие 87,1—94,2 % Pt, иногда Pd 1,2 %, Rh 0,6 %, в гораздо меньших количествах минералы Os и Ir (иридосмиц, осмиридий, самородные Ir и Os [36]). Л. В. Разин, в 1978 г. отмечал, что кроме того, часто присутствуют платинистый иридий ($Ir_{6-8}Pt$) и платиносмиридий (Ir_5Pt_2Os), реже иридная платина Pt_6Fe_2Ir , купроферроплатина $Pt_3Fe_7Cu_5$, тетраферроплатина (Pt, Fe), иридиевая тетраферроплатина $Fe(Pt, Ir)$, осмиевый лаурит (Ru, Os) и ирарсит (Ir, Rh)AsS, а А. Г. Бетехтин в 1940 г. — туламинит (Fe, Cu)Pt.

Минералы Pt образовались в несколько стадий (табл. 21) и, как правило, устанавливались только в шлифах в виде редких, обычно неравномерно распределенных между зернами хромита ксеноморфных по отношению к нему включений, иногда в виде гнездовых скоплений в хромите. По данным А. Г. Бетехтина, они начали образовываться после хромита, но из единых порций, обычно до минералов пневматолит-гидротермального происхождения (хромгранат, хромдиопсид и др.) и представлены неизменными интерметаллами Pt-Fe, Os-Ir состава. Иногда сростания

неизменной Pt ассоциированы с сульфидами Cu. Встречались крупные самородки Pt до 500 г с включениями хромшпинелида, оливина и других металлов. К более позднему этапу относится метаморфизм Pt, изучавшийся А. Г. Бетехтиным (1935, 1940 гг.), связываемый с процессом серпентинизации, за счет которого относится ее обогащение Cu, Ni («медистая», «никелистая» платина) и Fe, и образование сульфидов и сульфоарсенидов платиновых металлов. Иридиевые и осмиевые интерметаллические соединения обычно образуют включения в Pt и, вероятно, образовались раньше последней. Нередко они встречаются в виде реликтов, что особенно характерно, как отмечали Н. С. Рудашевский, А. Г. Мочалов, В. В. Жданов в 1983 г., для твердого раствора (Ir, Os, Pt, Ru) и рутениридосмина (Os, Ir, Ru), а А. Г. Бетехтин в 1935 г.— для осмирида (осмиридия). Реликты последнего сохраняются иногда и в кристаллах хромшпинелида. К этапу серпентинизации дунитов, кроме измененных ранних минералов платиновых металлов, относится образование установленных А. Д. Генкиным, Т. Л. Евстигнеевой, Н. В. Троневой в 1976 г. Ru 9,6 %, родий содержащего 4 % пентландита и ирарсита. Эти минералы приурочены к поздним сульфидам (миллериту и хизлевудиту), которые, как и они, образовались в результате поздней гидротермальной мобилизации металлов. Около наиболее интенсивно измененных хромитовых тел Т. А. Смирновой в 1970 г. установлены микровключения самородного Ag, которое ассоциировано с самородным Fe, Cu, витнетом (CuAs), пылевидным магнетитом и поздними сульфидами.

С коренными концентрациями платиновых металлов этого типа часто связаны аллювиальные и другие платиноносные россыпи, в которых, А. Г. Бетехтина в 1940 г., кроме отмеченных минералов, встречал самородное Au и несколько недоизученных рутенистых и родистых Os-Ir фаз (Os_6Ir_6Ru ; $Ir_9Os_8Ru_3Rh$), а также самородный Pd.

Как считал Л. В. Разин в 1978 г., платформенным аналогом Pt-Ir-Os (Rh, Ru) хромитового типа является минерализация, приуроченная к центральным форстеритовым ядрам зональных массивов ультраосновных-щелочных пород Сибирской платформы*. Предполагается, что оруденение возникло на глубинах 0,5—2 км, а количество платиновых хромшпинелидовых сегрегаций увеличивается с глубиной при оптимальной глубине среза около 1 км. Наиболее широко распространены минералы Pt: от близких по составу к изоферроплатине до $Pt_{4-5}Fe$, платинистый иридий (Ir_3Pt_2), осмиридий ($Ir_{2-4}Os$), иридосмин (Os_3Ir_2), куперит (PtS), осмиевый лаурит (Ru, Os) S_2 . Размер включений этих платиновых фаз от 0,5 до 3 мм, обычно 20—40 мкм. Н. С. Рудашевский, А. Г. Мочалов, В. В. Жданов в 1983, 1984 гг. установили наличие в изоферроплатине арсенопалладинита $Pd_3(As, Sb)$ на контакте с самородным осмием, а также маланита и фазы $(Pd, Rh)_2As$, которые окаймляют лаурит (RuS_2). Эти наиболее поздние минералы нередко обрастают сульфиды, вероятно, более раннего платинового парагенезиса, о чем свидетельствуют включения хизлевудита и халькозина в Pt-Fe фазах. Интересно, что в зернах Pt-Fe фаз из форстеритовых дунитов Урала и Сибирской платформы этими исследователями, кроме шпинелидов и оливина, отмечены

* Минерализация этих массивов является переходной от сидерофильной группы месторождений 1, 2 к литофильно-сидерофильной 5 (см. табл. 18).

включения минералов, типичных для метасоматитов по ультрабазитам, предшествующим и сопутствующим внедрению габброидных пород. Важно также, что состав некоторых включений хромшпинелидов из Pt-Fe фаз попадает в область составов подобных мантийным включениям в алмазах.

С охарактеризованными массивами ультраосновных-щелочных пород связаны россыпи, минеральный состав которых еще более разнообразен, в частности распространен сперрилит, а соотношения компонентов «платинового шлиха» Л. В. Разин в 1978 г. практически не отличал от уральских россыпей. Микронзондовое изучение [36] микровключений Pt-Fe фаз из этих типов месторождений, не содержащих видимых посторонних включений, показало наличие в них небольших количеств примесей (в %): 0,4—1,5 Os, 0,2—0,3 Ir, 0,1—1,9 Rh, 0,5—1,4 Pd. Более высокие количества Ir (2—7 %) установлены А. Д. Генкиным, Т. Л. Евстигнеевой, Н. В. Троневой в 1976 г. Они же в осмириде обнаружили примесь Ru 0,5—2,5 % и Rh 0,5—1,5 %. Авторы определили 0,3 % Rh и 1,0 % Pt в самородном осмии [36].

Отметим, что среди россыпей, связанных с форстеритовыми дунитами палеозойского массива, верлит-клинопироксенит-дунитового состава материковой части Тихоокеанской зоны, к числу главных минералов Н. А. Шило, Л. В. Разин, В. М. Чубаров в 1980 г. относили, кроме Pt-Fe фаз, иридоосмин, а среди более редких и слабо изученных — фазу $Ru_2Ir_{1+x}Os$ состава, платинистый иридий, лаурит, куперит и недонзученный сульфид рутения и меди.

За рубежом месторождения рассматриваемого типа в его классическом геосинклинальном (Уральском) или платформенном (Сибирском) выражениях не встречены. Сходная с Уральской минерализация отмечалась в производных базальтоидного магматизма протерозоя Южной Африки для некоторых участков гигантской среднетерозойской, мульдообразной Бушвельдской расслоенной интрузии кислых — основных — ультраосновных пород (ЮАР). К рассматриваемому сидерофильному типу можно отнести ныне выработанные 3 небольших трубчатых тела дунитового состава, встречающихся в низах разреза в зоне перехода ультраосновных дифференциатов в основные и развития хромитовых пластов (Критическая зона). Дунитовые хромит- и платиносодержащие пегматоидные трубообразные тела имеют зональное строение. Содержание Pt в рудных участках трубки Дрикоп (ЮАР) колебалось от 2,5 до 92 г/т. Минеральный состав платиновых руд всех трубок очень сложен, однако состав Pt-Fe фаз весьма близок к уральскому. В месторождении Дрикоп наиболее широко распространена изоферроплатина, сперрилит, геверсит, содержание которых оценивается в 50, 30 и 15 % соответственно, а также холлингвортит, ирарсит, платарсит, обнаруженные Э. Штумпфлем в 1961 г., М. Пейерлом в 1982 г. Кроме них, Э. Штумпфль в 1961, 1965 гг. установил бреггит, куперит, лаурит, высокоцит, стибнопалладинит, осмиридий, иридоосмин, осмий самородный, штумпфлит, самородное золото, а также слабо изученные антимониды (Pt, Pd)(Bi, Sb); (Pt Pd)₃Sb₂. М. Пейерл в 1982 г. определил, что ферроплатина, сперрилит, геверсит распространены преимущественно в пентландит-халькопиритовых рудах, тогда как в пробах с миллеритом главная роль принадлежит

сульфидам (брэггиту, купериту, высококиту, лауриту) и фазе состава (Pt, Cu, Rh, Ir)S.

Л. Кабри в 1977 г. в месторождении Онвервахт (ЮАР), кроме главной Pt-Fe минерализации, обнаружил лаурит, куперит, брэггит, генкинит, стибнопалладинит, платарсит, ирарсит и рутениевый холингвортит; в Моихук (ЮАР) главными минералами являются сперрилит (80 %), затем идет изоферроплатина (17 %) и геверсит (0,1 %).

Как отмечали П. Вагнер в 1932 г., А. Д. Генкин, Н. В. Муравьева, Н. В. Тронева в 1966 г., Э. Қишлох в 1982 г., платиновые минералы во всех случаях образовались позднее хромита и ассоциируются с силикатами, хромитом и сульфидами. Э. Штумпфель в 1976 г. отмечал, что образование сульфоарсенидов и сульфоантимонидов платиновых металлов произошло в результате поздней гидротермальной мобилизации металлов в процессе серпентинизации дунитов. Отмечалось уменьшение содержания платиновых металлов с глубиной, а также зональное распределение минеральных форм платиновых металлов в слое хромитов UG-2 вблизи с трубкой Дрикоп (ЮАР). М. Пейерл в 1982 г., определил, что вблизи трубки преобладают соединения типа сплавов состава Pt-Fe и Pt-Pd-As-Sb, на удалении — соединения Pt-Pd сульфидного типа. По мере удаления от трубки уменьшаются размеры минералов платиновой группы и включающих их сульфидов. Установленные зависимости связываются с эманационным действием CO₂ и других летучих, связанных с дунитовой трубкой.

Л. Кабри, А. Налдретт [5] к этому типу, который они называют «зональным ультрамафическим» (с аляскинским* и инаглинским подтипами), относят: к первому — уральские месторождения, Туламин, залив Гудныйос и район Чоко (Аляска); ко второму — россыпи Юбдо (Эфиопия).

1.3. Pd—Pt—Os—Ir—Rh—(Au) интерметаллид-сульфид-арсенидная минерализация. Коренная и россыпная благороднометаллическая минерализация проявлена в связи с габброндной составляющей ультраосновного магматизма.

Титаномагнетитовое оруденение, приуроченное к клинопироксенитам габбро-пироксенит-дунитовой формации с отношением кларковых количеств Pd:Pt > 1 сопровождается россыпями (Pd, Pt, Ir, Os, Au). Изучение первичных титаномагнетитовых руд показало, что содержание Pt в породах и рудах очень низкое. Количество платиновых металлов, переходящее на примесную форму в минералах, по данным В. Г. Фоминых и др. 1971 г., составляло около 10, реже 30 %. Среди благороднометаллических минералов в ультрабазитах обнаружены Pt-Fe фазы с высоким содержанием Pt 86—92 %, с примесью Rh 0,1—1,9 %, Ru 0,5 %, Os 0,4—1,5 %, Ir 0,2—0,3 %, Pd около 1 % — по данным Л. Ф. Борисенко, Ю. А. Волченко. Среди Os-Ir фаз изучены самородные осмий и иридий, иридоосмин, осмиридий, платинистый осмиридий, рутениевый лаурит, куперит и мельчайшие включения платинистого иридия в железистой платине. Как показал Ю. А. Волченко в 1975 г., наиболее широко распро-

* Отнесение Л. Кабри, А. Налдретт [5] уральских месторождений к аляскинскому типу не может быть принято. Во всех предыдущих работах А. Дюпарк, Н. К. Высоцкий, А. Г. Бетехтин, А. Н. Заварицкий и др. [2, 36] выделяли уральский тип.

Таблица 22

Схема последовательности формирования габброидных
Pd-Pt-Os-Ir парагенезисов Урала

| Минералы | Парагенезисы | | | |
|---------------------|--------------|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Пироксен | ————— | | | |
| Ильменит + магнетит | ————— | | | |
| Ильменит + гематит | ————— | | | |
| Амфиболитизация | ————— | | | |
| Сульфидизация | ————— | | | |
| Os-Ir фазы | ————— | | | |
| Pt-Fe фазы | ————— | | | |
| Высоцкит | ————— | | | |
| Лаурит | ————— | | | |
| Куперит | ————— | | | |
| Теллуриды Pd | ————— | | | |
| Арсениды Pd и др. | ————— | | | |

Примечание. Использованы данные В.Г. Фоминых, 1971 г., Ю.А. Волченко, 1975 г., О.Е. Юшко-Захаровой [36].

странены палладиевые минералы в связи с сульфидным оруденением (пирит, халькопирит, борнит и др.), формирующимся в результате преобразования рудных гипербазитов габброидами (табл. 22). Установлены палладиевые минералы: высокоцит, мертинит, палладистый и рутенистый брэггит, PdTe, (Pd, Hg)Te, атенит, медистый и ртутистый палладий. При этом Ю. А. Волченко, В. М. Нечехин, А. И. Радыгин относят высокоцит к главным минералам рассматриваемой минерализации. Изучение распределения платиновой минерализации по минеральным ассоциациям показало, что она в процессе формирования титаномагнетитовых руд не остается постоянной. В пироксенитах формируются Pt-Fe фазы с высоким содержанием Fe и низким — остальных платиновых металлов. При более поздней амфиболитизации пород, с появлением апатита и сульфидов в Pt-Fe фазах снижается количество Fe, увеличивается — других платиновых металлов и появляются многочисленные более редкие минералы. По данным Н. С. Рудашевского и др. [27], высокоцит образовался в результате поздней гидротермальной ремобилизации.

Акцессорная платиновая минерализация, сходная с охарактеризованной, известна в различных районах мира. В СССР — в Средней Азии, на Кавказе; за рубежом — в Эфиопии, в районе Ахаггар (Алжир), в Канаде, США, Австралии и т. д. Г. Кингстон, Б. Эль-Дозуки в 1982 г. отмечали, что в центральной части месторождения Рустенбург (ЮАР) в образцах пироксенита с вкрапленностью сульфидов наиболее распространенными минералами платиновой группы являются (в %): брэггит 38, куперит 17, мончеит 13, лаурит 3, палладистый электрум 1, сперрилит 1. На долю масленичковиита («атокита» и «рустенбургита»), паоловита, мертинита II, (Pd, Hg)(Bi, Te)-фазы и палладистого арсенида приходится <1 %. Делается вывод о более раннем выделении Pt по сравнению с Pd.

Наряду с рассмотренными представителями магматогенной минерализации В. В. Ждановым, Н. С. Рудашевским в 1980 г. установлен новый метаморфогенно-метасоматический тип золото-платиновой минерализации в филлитовидных углисто-серцитовых и хлоритовых сланцах, образовавшихся по породам клинопироксенит-габбро-монцонитового состава. Породы протокристаллы претерпели амфиболитизацию, а затем — интенсивное кислотное выщелачивание с образованием пород, сходных с березитами. В шлихах этих пород установлены изоферроплатина, реже самородная платина с примесью Pd 0,4—1 %, Rh 0,6—1 %, Ir 1,2—1,7 %, Os 0,2—0,5 %, Ru 0,01—0,1 % иридосмин, рутениридосмин, рутеносмиридий, осмиридий с высокими содержаниями Pt 2—6 %, Os самородный, сперрилит, куперит, бреггит, а также недоизученные сульфиды $(\text{Ir}_{0,9}\text{Cu}_{0,9}\text{Pt}_{0,4}\text{Rh}_{0,6})_3\text{S}_4$ и $(\text{Ir}_{1,5}\text{Pt}_{0,9}\text{Rh}_{1,4})_3\text{S}_4$, медистое золото и самородное золото (2—19 % Ag). Набор минералов указывает на полигенный характер минерализации. Часть их, по-видимому, заимствована из респитовых гипербазитов, другие содержат включения, характерные для скарнированных габброидных пород и более поздних метасоматитов. Минерализация несет следы неоднократного переотложения и образовалась в процессе метасоматоза, благодаря выносу при кислотном выщелачивании слабых оснований и относительного обогащения пород Au и Pt, инертными в этом процессе.

Кроме того, самородное Au и Ag обнаружены в виде единичных микровключений в ассоциации с Cu в Fe-Ni фазах (аварунит) из родинитов, которые представляют собой продукты высокотемпературного аллометаморфизма габброидов дунит-перидотитовой формации.

Из совместного рассмотрения материалов по благороднометалльной минерализации сидерофильной группы в целом прежде всего видна связь состава платинометалльной минерализации с составом материнских пород и в какой-то мере со степенью их магматической расслоенности и поздней метасоматической переработки. Установлено большое разнообразие благороднометалльных минеральных фаз, среди которых по времени и условиям образования выделяются несколько парагенезисов. Как показывают минералогические наблюдения, наиболее ранними и высокотемпературными, в соответствии с рядом снижения температур плавления (Os—Ir—Ru—Rh—Pt—Pd—Au—Ag, являются Os—Ir-Ru фазы. Рассматривая двойные диаграммы Д. Берда, В. Бэссета 1980 г., можно видеть, что в системе Os—Ir наиболее высокотемпературными являются гексагональные высокоосмиевые фазы и иридосмин ($T \sim 2900^\circ\text{C}$), несколько более низкотемпературными — кубические Os-Ir фазы, обогащенные Ir типа осмиридия ($T \sim 2650\text{—}2450^\circ\text{C}$). В системе Os—Ru наиболее высокие температуры образования также свойственны высокоосмиевым фазам. На основании этого сделан вывод, что высокоосмиевые Os-Ir и Os-Ir-Ru минеральные фазы представляют собой первичные наиболее высокотемпературные и ранние образования непосредственно мантийного происхождения. Образование рутениридосмина в виде табличатых и пластинчатых минеральных фаз, по-видимому, происходило непосредственно из расплава, о чем свидетельствует их дезориентированное положение в матрице (фазы Pt-Ir-Os-Ru, либо Pt-Fe [8]). Отметим также установление фазы (Os-Ir-Ru) в хондритах, наличие высокобарических включений

в земных минералах этого парагенезиса и охарактеризованные следы их коррозии и замещения Pt-Fe фаз другими минеральными фазами. Наиболее широко распространен Os-Ir-Ru парагенезис, характерный для недифференцированных гипербазитов дунит-перидотитовой формации, что установлено в 1983 г. по данным Н. С. Рудашевского, А. Г. Мочалова, В. В. Жданова и, по-видимому, свидетельствует об их респитовом происхождении и протрузивной модели внедрения пород без перехода вещества в расплав.

Существенно платиновый парагенезис связан с расслоенными, метасоматически измененными ультрабазит-базитовыми и щелочно-ультрабазитовыми комплексами, формировавшимися в существенно иных геологических условиях. Н. С. Рудашевский, А. Г. Мочалов, В. В. Жданов в 1983 г. считали, что существенно платиновый парагенезис образовался в результате метаморфогенно-метасоматического преобразования первичных минеральных фаз. Под действием эндогенных флюидов, содержащих окись углерода, в процессе карбонилизации Os, Ir, Ru образуют летучие комплексы, которые выносятся, тогда как Pt и Pd не подвергаются этому процессу и сохраняются. При этом часть Os, Ir, Ru, Rh рассеивается в породообразующих минералах, а часть входит в различные более поздние редкие минералы (сульфиды, арсениды и вторичные Os-Ir фазы), характерные для этого парагенезиса.

Дальнейшее перераспределение платиновых металлов происходит под воздействием флюидов и растворов, связанных с габброидными дифференциатами, и приводит к увеличению Pd : Pt, ассоциации платиновых минералов с сульфидами Cu, Ni, Fe и др. Этот остаточный и ограниченно проявленный в рассматриваемой группе парагенезис (сульфидно-титаномагнетитовая ассоциация пироксенит-габброидных расслоенных интрузий) является главным для следующей сидерофильно-халькофильной группы месторождений.

Исследование флюидного состава включений в платинометаллических минералах из россыпей некоторых районов СССР (сперрилит, ферроплатина, осмиридий, иридитная платина), произведенное газово-хроматографическим методом И. Д. Зайкиным, показало, что платиноиды характеризуются высоким содержанием флюида (218—286 см³/кг), который на 65 % представлен H₂O, вслед за водой преобладает CO₂ (17,2 %), H₂ (11,7 %) и CO (5,2 %). Весьма незначительные концентрации N₂ и CH₄ во флюиде и насыщенность H₂ свидетельствуют о глубинном происхождении платиноидов. Они сформировались при участии серо- и мышьяксоодержащего углекислотного водяного флюида в заключительную стадию регионального метаморфизма. Платиноиды либо могли быть переотложены за счет более ранних платинометаллических минералов, либо возникли за счет платинометаллических элементов, рассеянных в породообразующих минералах габброидов и гипербазитов при их метаморфизме. Как отмечали Г. И. Туговик, С. С. Зимин, В. И. Кирасирова в 1982 г., в связи со вторичным происхождением в гидротермальных условиях на стадии регрессивного метаморфизма платиноиды могут присутствовать не только вблизи базит-гипербазитовых интрузий или соответствующих им по составу сланцев, но и в удалении от них, в пределах вмещающих толщ, где они могут быть обнаружены в сульфидных залежах и кварцевых жилах.

Минеральные формы Au в первичных рудах сидерофильной группы месторождений встречаются очень редко, и трудно сказать, на какой стадии их формирования Au минералогически обособляется. Если судить по наличию в Au тетрадимита [8], то оно является одним из наиболее низкотемпературных минералов. Вероятнее всего, Au, как и Pd и часть остальных платиновых металлов, претерпело неоднократное перераспределение. Наличие незначительной примеси Au отмечалось Н. А. Шилов, Л. В. Разиным, В. М. Чубаровым в 1980 г. в наиболее ранних минералах — иридоосмине и рутениридоосмине (0,7—1,6 %), небольшие количества Au (0,03 %) установлены в Pt-Fe фазах из дунитов И. С. Рожковым в 1962 г. Однако основное его количество, вероятно, поступало в гораздо более поздние периоды гидротермально-метасоматической деятельности, о чем говорят данные 1975 г. Ю. А. Волченко, В. М. Нечехухина, А. Н. Радыгина, которые свидетельствуют о слабом его развитии в связи с титано-магнетит-сульфидными проявлениями дунит-габбро-пироксенитовой ассоциации.

Рассмотрев благороднометалльную минерализацию первой сидерофильной группы, необходимо сказать, что Н. А. Шило, Л. В. Разин в 1972 г. обнаружили незначительную примесь платиновых металлов, Ag и еще более низких количеств Au в производных современного океанического осадочно-эксталяционного железо-марганцевого рудообразования, а Л. Е. Штеренберг, Г. Л. Васильева в 1979 г. впервые нашли самородное золото в глубинных вулканогенно-терригенных осадках, приуроченных к разлому Кларин (Гавайские острова — Мексика) в ассоциации с самородными Al, Fe, Sn, Cu и CuZn.

ГЛАВА IX.

ХАЛЬКОФИЛЬНО-СИДЕРОФИЛЬНАЯ СУЛЬФИДНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ

Руды месторождений этой группы характеризуются высокой железистостью $(Fe+Mg)/Si > 1$, низким $O_2:S$ и связью с различными производными в основном базальтоидного магматизма. К ним относятся обогащенные многими благородными металлами сульфидные Cu-Ni и некоторые Cu и Cu-Zn-колчеданные эндогенные и эндогенно-экзогенные месторождения с примесью благородных металлов. Геологические условия образования месторождений этой группы разнообразны и изменяются во времени, но в целом могут быть охарактеризованы как совмещение процессов глубинной дифференциации, выплавления и эволюции мантийного вещества и одновременно коровых процессов в обстановке образования протерозойских кратонных трогов и эвгеосинклиналей и палеозой-мезозойских активных островных дуг и геосинклиналей. Близость источников этих месторождений подчеркивается их совместным нахождением и корреляцией в некоторых геологических структурах. Главным сквозным металлом их является медь в сильно изменяющихся концентрациях; постоянно присутствуют Ni, Co, Se, Te и различные благородные металлы, перечень которых изменяется в зависимости от типа минерализации.

2.1. Pd-Pt-Rh-Ir-Os-Ru-Au (Ag, Re, Se, Te) интерметаллид-сульфид-теллуридная халькогенидная минерализация в Cu-Ni-Co-рудах связана генетически с базит-гипербазитовыми вулкано-плутоническими и плутоническими, часто расслоенными интрузиями базальтоидного ряда. М. Н. Годлевский в 1979 г., отмечал, что в архее и нижнем протерозое оруденение этого типа было связано с древнейшей гипербазитовой формацией повышенной железистости (восточная часть Балтийского щита, Канада, Австралия, Африка). В среднем протерозое, эпохе наиболее продуктивной для этих месторождений, базит-гипербазитовый магматизм развивался в зеленокаменных прогибах древних платформ, сложенных многокилометровыми толщами сульфидоносных базальтоидов и ультраосновных лав (Сибирь, Канада, Австралия). В мезозойскую эру месторождения формировались в послееффузивных мульдах перикратонных прогибов (Сибирская платформа).

Содержание и соотношение различных платиновых металлов в рудах также не остается постоянным. Полная статистика изменений содержаний в зависимости от возраста и типа месторождений отсутствует. Однако намечается увеличение отношений Pd : Pt и Ru : Os, а также суммы всех более легких (Ru, Rh, Pd) к тяжелым (Os, Ir, Pt) металлам, по мере снижения возраста и степени метаморфизма руд и некотором понижении в них Ni : Cu отношения. Вместе с тем, как справедливо отмечают

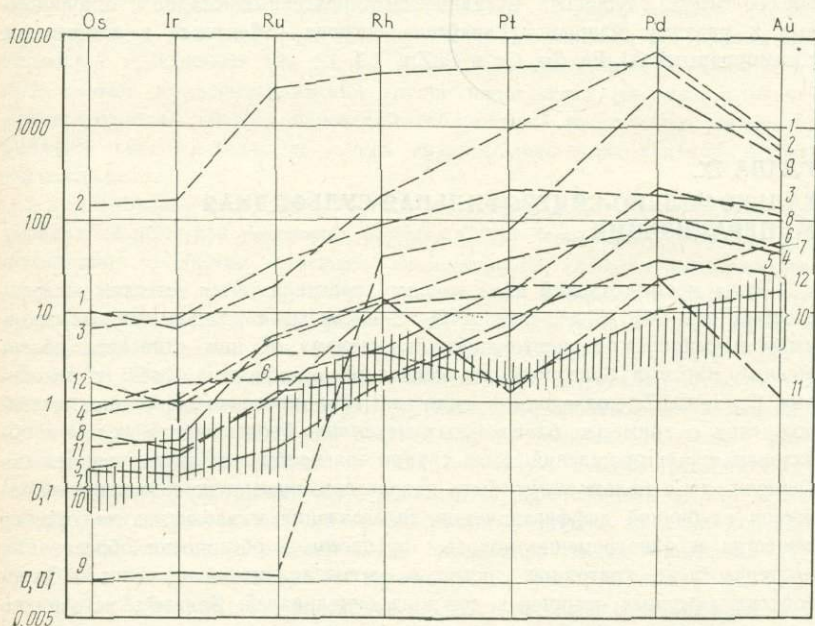


Рис. 49. Средние содержания элементов платиновой группы и золота, нормированные относительно хондритов для сульфидных благороднометалльных минеральных паргенезисов месторождений сидерофильно-халькофильной группы [5].

1 — Стилуотер (Канада), 2 — UG-2, 3 — Риф Меренского, 4 — Плэтриф нижний, 5 — Плэтриф верхний, 6 — Исизва (все ЮАР); 7 — Мниамакс, 8 — Грейт Лейк, 9 — Лоч-де-Иль, 10 — Садбери, Канада, 11 — Шангаи, 12 — Камбалда (Австралия).

Л. Кабри, А. Налдретт [5], отчетливой корреляции между возрастом и типом месторождений не существует (рис. 49).

Отношения $Cu:Ni$ и $Pd:Pt$ увеличиваются по мере снижения магnezальности пород, а абсолютные значения содержаний платиновых металлов находятся в положительной зависимости от степени и характера дифференциации пород и величины сульфидной составляющей. Соответствующие отношения были установлены А. Налдретт, Л. Кабри, Р. Кейсом, Р. Девидсоном в 1976 г., в рудах связанных с коматинитами (Камбалда, Австралия) и значительно отличаются от таковых в толитах.

Распределению и формам нахождения благородных металлов в $Cu-Ni$ месторождениях посвящено много современных исследований. Детальность этих работ характеризуется открытием, начиная с 60-х годов, около 50 новых благороднометаллических минеральных видов. Обобщая эти данные, можно сказать, что $Cu-Ni$ месторождения занимают первое место по степени распространенности платиновых металлов и их минералов и прежде всего Pd и Pt . Повышенные концентрации Pt и Pd характерны для наиболее дифференцированных и сульфидоносных, обычно близповерхностных, массивов, богатых Cu и Ni и образовавшихся в относительно спокойной тектонической обстановке стабильных областей. К ним относятся некоторые месторождения СССР, за рубежом — месторождения района Садбери (Северо-Американская платформа) и Бушвельда (Южно-Африканская платформа). Меньшие содержания характерны для месторождений, образовавшихся в районах высокой тектонической активности и интенсивного метаморфизма (СССР, Австралия). Содержания Rh , Ir , Os , Ru , Au и Ag почти всегда более низкие, чем Pd и Pt , и также изменяются, хотя и менее значительно. На рис. 49, по Л. Кабри, А. Налдретту, показаны нормированные содержания платиновых металлов и Au в пересчете на 100 % сульфидного концентрата, которые дают представление о соотношениях этих металлов в главных месторождениях зарубежных стран.

Рудные концентрации благородных металлов обычно связаны с сульфидными рудами или с участками хромитовой минерализации, обогащенными сульфидами (UG-2, Бушвельдский массив, ЮАР, Стилутер, Канада). Основным носителем примеси Rh , Ir , Os и Ru в сульфидных рудах является пирротин, который также содержит значительное количество рассеянной Pt и других платиновых металлов, а пентлаэдит является концентратом всех платиновых металлов, но особенно полно захватывает Pd и Ag . Наиболее высокие концентрации Pd и Au , а также Pt в минеральной форме приурочены к сульфидам Cu . Содержание платиновых металлов в первую очередь зависит от количества и соотношения в рудах главных сульфидных минералов. Отношение $Cu:Pd$ обычно составляет около $3-5 \cdot 10^4$, $Cu:Pt$, чаще $5-9 \cdot 10^4$. Наиболее устойчива величина $Ag:Au=2-10$, которая в целом имеет некоторую тенденцию к увеличению в поздних минеральных ассоциациях. Отношение $Pd:Pt$ во всех месторождениях в халькопиритовых рудах несколько выше, чем в пирротиновых. Самые низкие $Pd:Pt$ характерны для древних Австралийских, Южно-Африканских и Канадских месторождений. В одном из месторождений СССР $Pd:Pt$ также довольно низкое, с некоторой тенденцией к увеличению от бедных руд к богатым вкрап-

ленным и брекчиевым. Об увеличении $Pd : Pt$ и $Ag : Au$ в ходе процесса рудообразования свидетельствует и тот факт, что в сульфидах из самых поздних кварц-карбонатных прожилков иногда значительно увеличивается содержание Pd , Ag , а местами Ru , Os и Ir . Высокое содержание Pd , Au и Ag и $Pd : Pt$ нередко отмечается в экзоконтактных, особенно брекчиевых рудах, которые образовались вне интрузивных тел. Вместе с тем для этих руд разных месторождений, их участков и даже одних и тех же рудных тел характерны значительные колебания величин $Pd : Pt$ и $Ag : Au$.

Характерной особенностью распределения содержаний и минеральных микровключений Pt , Pd и Au является неравномерность их распределения в одном и том же типе руд на небольших участках. При этом намечается тенденция к увеличению неравномерности распределения от пирротиновых руд к халькопиритовым и от вкрапленных интрузивных к жильным и брекчиевым. Наиболее устойчива в рудах статистическая связь $Pd-Pt$. Довольно устойчивыми являются также положительные корреляционные связи $Os-Ir$, $Os-Ru$, $Pd-Au$, $Pd-Ag$, а иногда и $Pt-Au$. Наиболее существенные корреляционные связи с наибольшим числом компонентов Pt и Pd проявляют в пирротиновых рудах. В них Rh , Ir и Os характеризуются отрицательными коэффициентами корреляции с Pd , Cu , Au , Se и Pb . Интересно, что во вкрапленных рудах корреляционные зависимости проявлены более четко, чем в сплошных жильных и брекчиевых. В месторождениях, обедненных платиновыми металлами, установлены близкие, но менее существенные связи между теми же компонентами в рудах [36].

Общими особенностями для всех месторождений, независимо от состава и частоты встречаемости минералов благородных металлов, является чрезвычайно мелкий размер их минеральных включений ($\sim 1-50$ мкм); образование полиминеральных сростков; весьма неравномерное (очажковое) распределение в рудах; преимущественная распространенность в медистых разновидностях руд и образование позднее ассоциирующихся с ними главных сульфидных минералов (табл. 23). Своеобразие минеральных фаз Pt и Pd во всех месторождениях заключается в том, что платиновые металлы в минералах сочетаются с большим числом компонентов, среди которых широко представлены элементы 4, 5 и 6 менделеевских групп (Sb , Pb , Bi , As , Sb , Te), накапливающиеся в конце процессов формирования руд и благоприятные для образования наиболее энергетически выгодных и устойчивых соединений благородных металлов. Характерно также большое разнообразие состава минеральных фаз. Наиболее обширен список минералов в месторождениях Сибири. В них широко распространены двух-, трех- и четырехкомпонентные интерметаллические соединения Pd и Pt с Sn и Pb , Pt и Pd с Sn и Cu и тетраферроплатина, часто встречаются соединения с Bi , а нередко с As и Sb , распространены сульфиды Pt и Pd , теллуриды и висмут-теллуриды.

По данным А. Д. Генкина, В. В. Дистлера, Т. Л. Евстигнеевой, В. А. Коваленкера, Л. В. Разина, О. Е. Юшко-Захаровой, Н. Н. Шишкина, В. Д. Бегизова и др. установлены аргентокупроаурид, аргентопентландит, боршанскит, брэггит, винцентит, высокоцит, геверсит, гессит, звягинцевит, золото серебристое, инсизвант, котульскит, куперит, купроаурид (палладиевый), кюстелит, майченерит, масленичковит, маякти, мерен-

скит, мертиит, мончеит, нигглиит, палладоарсенид, полярит, паоловит, плумбопалладинит, платина железистая, порпечит, рожковит, серебро, соболевскит, сперрилит, станнопалладинит, стибнопалладинит, тетрагональная фаза $(Pd, Pt, Cu)_3(Sn, Cu)$, таймырит, теларгпалит, урванцевит, ферроплатина, фрудит, холлингвортит, штроейерит, электрум, сульфосоль серебра, $(Au, Pd)Cu$, Pd_5As_2 , $(Pd, Ni)_2As$, $Ni_6Pd_2As_3$, $Pd_2(Sn, Sb)$, $Pd_2(Sn, As)$, $(Pd, Pt)_5(Sn, As, Sb)_2$, $(Pd, Pt) (Pd, Bi) (S, Se)$, $(Pd, Ni_2As, Pd(Bi, Te), (Ag, Pd)_2(Bi, Sb)$.

В месторождениях и рудопроявлениях Кольского полуострова, Восточной Сибири и других районов СССР встречаются висмут-теллуриды Pt и Pd. В одном из районов, по данным В. В. Дистлера, И. П. Лапутиной, Ю. Н. Нерадовского, А. С. Кузнецовой, О. Е. Юшко-Захаровой, Ю. Н. Яковлева, установлены масленицковит (атокит), гессит, золото (электрум), герсдорфит с $Os-Rh-Ru$, ирарсит иридосмин, кобальтин рутениевый и $Rh-Ir-Ru-Os$, майченерит, осарсит, сперрилит, холлингвортит, фрудит, ферроплатина, $OsAs_2$, $RuAsTe$, (Ru, Os) , $(As, Te, S)_2$; в одном из месторождений СССР Ю. Н. Яковлевым встречены аргентопентландит, гессит, мончеит; А. Д. Генкиным, Д. А. Орсоевым, О. Е. Юшко-Захаровой — калаверит, гессит, котульскит, майченерит, меренскит, нигглиит, осмий, сильванит, станнопалладинит, фрудит, ферроплатина.

Из зарубежных месторождений наибольшим разнообразием минерального состава характеризуются месторождения Бушвельда (ЮАР). В Рифе Меренского, по данным Г. Кингстона, Л. Кабри, К. Вермаака, Э. Кинлоха, А. Мостерта, П. Хофмейера, распространены арсенопалладинит, *брэггит*,* золото самородное, *лаурит*, *котульскит*, *куперит*, купроферроплатина, майченерит, меренскит, *мончеит*, *сперрилит*, стибнопалладинит, *тетраферроплатина*, ферроплатина, электрум, $(Pd, Hg)_x(Te, Bi)_y$; в рудном горизонте UG-2, по К. Мак-Ларену, Дж. де Виллиеру, Л. Кабри, А. Налдретту, — *брэггит*, *высоцкит*, *куперит*, *лаурит*, Pt—Fe сплавы, *сульфиды* Pt—Rh—Cu и Pt—Pb—Cu. В другом месторождении Африки — Инсизва — установлены инсизваит, Au—Ag—Cu сплавы, ирарсит, нигглиит, сперрилит, фрудит.

В месторождениях Североамериканского континента минеральный состав месторождений следующий: Стилутер (США), по Л. Кабри, Дж. Лафламму, *брэггит*, *высоцкит*, *котульскит*, *куперит*, *лаурит*, меренскит, *мончеит*, палладистое золото, палладий самородный, платинистый родий, родистая платина, *сперрилит*, стибнопалладинит, *ферроплатина*; в Садбери (Канада), по Дж. Хаули, Л. Кабри, Дж. Раклиджу, Дж. Лафламму, — аргентопентландит, золото, нигглиит, инсизваит, *котульскит*, *майченерит*, *меренскит*, мертиит-II, *мончеит*, садберинит, серебро, *сперрилит*, фрудит, холлингвортит.

В месторождениях Финляндии Хитура и Конттиярви, по Т. Хёкли, Э. Хённинену, И. Вуорелайнену, установлены золото, гессит, ирарсит, майченерит, сперрилит, холлингвортит.

Существенные различия в минералогическом составе наблюдаются и для различных участков одного месторождения и типов руд. Например, в Садбери в более северной части интрузии (Страткона, Фалконбридж),

* Выделены главные минералы.

Таблица 23

Схема последовательности минеральных ассоциаций и минералов благородных металлов
Cu-Ni-Co-Pd-Pt-Rh-Au (Os, Ir, Rh, Ag) месторождений Сибири [32, 36]

| Минералы благородных металлов | Минеральные ассоциации | | | | | |
|--------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------|
| | Fe-окисная до-продуктивная | пирротин (гекс.)-пентландит-халькопиритовая | халькопирит-талнахит-моноклинитовая с пентландитом | кубанит-пирротин (моноклин.) халькопиритовая | халькопирит-борнит-халькозин-миллеритовая | магнетит-валле-риит-виоларитовая |
| Магнетит Fe ₃ O ₄ | _____ | | | _____ | | _____ |
| Золото серебристое AuAg | | | | | | |
| Кюстеллит AuAg ₃ | | | | | | |
| Электрум AuAg | | | | | | |
| Аргентокупроаурид AuAgCu | | | | | | |
| Купроаурид CuPd ₃ Au ₂ | | | | | | |
| Платина железистая | | | | | | |
| Тетраферроплатина PtFe | | | | | | |
| Изоферроплатина Pt ₃ Fe | | | | | | |
| Звягинцевит Pd ₃ Pb | | | | | | |
| Маслениковит (Pt, Pd) ₃ Sn | | | | | | |
| Паоловит Pd ₂ Sn | | | | | | |
| Полярит Pd ₂ PbSi | | | | | | |
| Таймырит Pd ₂ SnCu | | | | | | |
| Станнопалладинит Pd ₃ Sn ₂ | | | | | | |
| Плюмбопалладинит Pd ₃ Pb ₂ | | | | | | |
| Нигглиит PtSn | | | | | | |
| Маякит PdNiAs | | | | | | |
| Порпечит PdHg | | | | | | |
| Куперит PtS | | | | | | |
| Высоцкит (Pd, Ni) S | | | | | | |
| Брэггит (Pd, Pt) S | | | | | | |
| Аргентопентландит | | | | | | |
| AgFe ₅ Ni ₃ S ₈ | | | | | | |
| Штрмейерит AgCuS | | | | | | |
| Холлингвортит RhAsS | | | | | | |
| Палладоарсенит PdAsS | | | | | | |
| Сперрилит PtAs ₂ | | | | | | |
| Соболевскит PdBi | | | | | | |
| Урванцевит PdBi ₂ | | | | | | |
| Фрудит PdBi ₂ | | | | | | |
| Майченерит Pd(Bi, Te) ₂ | | | | | | |
| Инсизваит PtBi ₂ | | | | | | |
| Сопчеит Pt(Te, Bi) ₂ | | | | | | |
| Меренскит Pd(Te, Bi) ₂ | | | | | | |
| Гессит Ag ₂ Te | | | | | | |
| Котульскит PdTe | | | | | | |
| Теларгпалит PdAgTe | | | | | | |
| Мертиит Pd ₅ Sb ₂ | | | | | | |
| Геверсит PtSb ₂ | | | | | | |
| T°C | 1000 - 900 | 900 - 800 600 - 400 | 500 → 200 | 400 → 200 | 200 → | 100 → |

относительно обедненной платиновыми металлами и Sn, присутствуют в основном висмут-теллуриды Pt и Pd, тогда как в южной (месторождения Фруд, Грейтон, Оффсет и др.) минеральный состав гораздо более разнообразен а майченерит содержит высокие количества Sb и Pt. Это подтверждается исследованиями Дж. Хаули (1965 г.), Дж. Раклиджа (1969 г.), Л. Кабри (1976 г.). Расчеты баланса минеральных форм, произведенные Л. Кабри, Дж. Лафламмом в 1984 г., показали, что 91 % Pt присутствует в рудах в виде сперрилита, твердого раствора в сульфоарсениде, мончента, Pt-меренскита и Pt-майченерита, а 41 % — в виде майченерита, твердых растворов в сульфоарсенидах меренскита и Pd-мончента [5]. Остальное количество Pd, по-видимому, входит в сульфиды Cu, Ni и Fe.

В Рифе Меренского установлены особенно значительные вариации в минеральном составе [5]. В районах Юнион и Табазимби (ЮАР) преобладают соединения Pt-Fe, а в Рюстенбурге, Импала и Аток — сульфиды, арсениды и теллуриды Pt и Pd, описанные Г. Кингстоном в 1966 г., Л. Кабри в 1972 г., А. Мостертом и Э. Кинлохом в 1982 г. Особенно изменив он в окрестностях «воронок». Основными минералами являются куперит, брэггит, Pt-Fe фазы (изоферроплатина?), сперрилит, лаурит и Pt-Pd теллуриды. Л. Кабри, А. Налдретт также подчеркивают, что изоферроплатина преобладает в окрестностях пайлансбергского комплекса, в то время как во всех других участках более широко распространены Pt-Pd сульфиды. Весь Rh и значительное количество Pd, кроме того, заключены в пентландите. К. Вермаак, Л. Хендрик в 1976 г. считали, что в виде твердого раствора в сульфидах цветных металлов содержится около 50 % Pt+Pd+Rh, в том числе в пентландите ~40 % Pd. В Потжитерсеруском крыле бушвельдского комплекса во вкрапленном сульфидном оруденении слоя «Плэтриф», а также в прожилковом в пироксенитах и гарцбургитах на небольшом расстоянии от нижней части интрузии также намечается изменение минерального состава [5]. На севере развиты куперит, брэггит, на юге — сперрилит. Платиносодержащая Cu-Ni минерализация Лак-де-Иль, по Л. Кабри, А. Налдретту, характеризуется самым высоким отношением (Pt+Pd) : (Ir+Os+Ru) (см. рис. 49) и наличием двух благороднометалльных парагенезисов. Первый связан с ранними сульфидами (пирротин + пентландит + халькопирит + пирит) и, вероятно, представлен высокоцитом, брэггитом, сперрилитом, второй — с поздними (пирит + миллерит + виоларит). Возможно, с ним также связаны котульскит, меренскит, мончент, изомертиит.

Переходный окисно-силикато-сульфидный (хромит-сульфидный) тип минерализации широко представлен в слое хромитов бушвельдского комплекса (ЮАР), имеющий индекс UG-2 и характеризующийся самыми высокими содержаниями Pt, Rh, Ru, Ir, Os среди сульфидных руд (см. рис. 49). К. Мак-Ларен, Ж. де Вилльер в 1982 г. отмечали, что минералы платиновых металлов наблюдаются в виде мельчайших (1—3 мкм) включений в сульфидах (33—85 %), вдоль границ зерен (6—57 %), в силикатах (2—29 %) или в хромите (2—12 %). Главные минералы лаурит, куперит, брэггит, высокоцит, Pt-Fe сплавы и недоизученные Pt-Ir-Ru-Cu и Pt-Cu сульфиды. А. Мостерт в 1982 г., отмечал, что в месторождении Импала (Ботсвана) ассоциирующиеся с сульфидами (халькопиритом и др.)

минералы платиновой группы проявляют зональность и в пределах одной зоны. Куперит и лаурит преимущественно приурочены к хромитовым слоям, а монченг чаще встречается в силикатной матрице. В распределении платиновой минерализации Э. Кинлохом в 1982 г. установлена и вертикальная зональность, связываемая с перераспределением металлов под воздействием ювенильных флюидов: преимущественное развитие Pt-Fe, а также Pt-Pd-S фаз в нижних частях интрузии и центральных участках тел и концентрация в более высоких участках интрузии и во фронтальных участках тел сульфидов, арсенидов, а затем сульфидов и теллуридов Pt и Pd. Для месторождений Сибирской платформы А. Д. Генкин в 1980 г., установил сходное пространственное распределение платиновых минералов, а также более широкое распространение минералов платины (Pt-Fe, PtS, PtAs₂) по сравнению с палладиевыми во вкрапленном сингенетичном типе руд.

Наиболее широким развитием и разнообразным составом платиновых минералов характеризуется халькопиритовая, но особенно талнахит-моихукитовая минеральная ассоциация (см. табл. 23). С платиновыми минералами ассоциированы соединения Au-Ag с Ag: Au от 2 до 0,2 % с примесью Pd 0,2—8,2 %, Pt до 5,1 % и Rh до 0,87 %; галенит (0,5 % Ag), сфалерит, джерфшерит, апатит, иногда кварц, кальцит, шадлунит и т. д. Встречается аргентопентландит (Fe, Ni)₈AgS₈. Для этого типа руд наиболее характерно образование метакристаллов платиновых минералов, причем состав минералов в различных месторождениях изменяется. Платиновые минералы обычно образуют сростки с зональным либо графическим расположением различных фаз, по которым можно судить о последовательности их образования. Характерны метакристаллические и коррозионные структуры. Совместное нахождение минералов благородных металлов с джерфшеритом, содержащим K и Cl, а также апатитом, талкуситом (Ti, K) свидетельствует об их образовании в условиях высокой активности летучих элементов и щелочей, вероятно, из флюидной фазы.

Характерная для месторождений Сибири и менее проявленная в других месторождениях пирротин-троилит-халькопирит-кубанитовая минеральная ассоциация, которая развивается на границе пирротиновых руд с талнахит-моихукитовыми и считается образованной реакционно-диффузионным, путем, имеет в подтверждение именно такому ее происхождению промежуточные минералого-геохимические особенности. По степени концентрации платиновых и других металлов и форме их нахождения она стоит ближе к талнахит-моихукитовой минеральной ассоциации. В отличие от последней в связи с кубанитом и троилитом в некоторых месторождениях В. В. Дистлером, И. П. Лапутиной в 1980 г. обнаружены арсениды и сульфоарсениды Ir, Ru, Os, Rh. Иногда арсениды платиновых металлов (сперрилит, осарсит, ирарсит, холлингвортит и др., см. табл. 23) являются главными среди минералов благородных металлов. Это, в соответствии с исследованиями В. В. Дистлера (1980 г.) и Ю. Н. Нерадовского (1982 г.), имеет место в одном из рудопроявлений Кольского полуострова, где они обнаружены в месте с обогащенными платиновыми металлами разновидностями кобальтина и герсдорфита, в составе сингенетических пирротин-халькопирит-кубанит-пентлаидитовых руд.

Самый поздний высокосернистый сульфидный парагенезис, представленный халькопиритом, борнитом, миллеритом, годлевскимитом, имгрэитом, другими теллуридами и т. д., часто выходит далеко за пределы рудоносных интрузий и отличается преимущественным проявлением висмут-теллуридов Pt и Pd (см. табл. 23). С этой же минеральной ассоциацией связаны минеральные фазы, предельно обогащенные висмутом фрудит, полярит с самым высоким $W:Pt$, а также сульфиды Pt и Pd и различные Au-Ag фазы.

Экспериментальные данные по тройным сухим фазовым системам не дают прямых свидетельств условий образования природных фаз, однако Л. Кабри, Дж. Лафлам, Дж. Стюарт в 1978 г., Б. Скиннер в 1976 г., М. Таркиан в 1975 г., И. Костов в 1981 г. установили некоторые зависимости. Чаще всего температуры образования минералов в природных парагенезисах и искусственных фаз не совпадают. Это уже отмечалось нами для условий образования Os-Ir-Ru фаз. Температура образования искусственных фаз в сухих системах Pt-Pd-Sn, Pd-Pb, Pd-Sb также гораздо выше ($t=1770-1220$ °C), чем температура кристаллизации даже наиболее высокотемпературных сульфидных Fe-Cu-Ni расплавов. Вероятно, это же справедливо и для сульфидов Pt (куперит), Pd (высоцкит) и обоих этих металлов (брэггит). В системе Pt-Pd-S они образуются при $t=1000$ °C и 800 °C с увеличивающимся разрывом между PtS и PdS при 800 °C (рис. 50). Считается, что брэггит образуется раньше высокоцита, однако в Cu-Ni рудах эти фазы встречаются совместно с моноклинным пирротинитом, кубанитом, троилитом, моихукитом, которые образуются при низких температурах ($t>500$ °C). Из диаграммы также вытекает, что сосуществующими могут оказаться брэггит и куперит, и что, по-видимому, встречаются высоко- и низкотемпературные генерации сульфидов Pt и Pd. Из фазовых отношений в системах Pt-Fe-S и Pd-Fe-S (рис. 51) видно, что Fe стабилизирует Pt в интерметаллических сплавах этих элементов, но не действует таким же образом в отношении Pd, что приводит к раннему их разделению. Эта диаграмма также обосновывает возможность сосуществования пирротина, куперита и Pt-Fe фазы (изоферроплатины). В системе Pd-As-Sb искусственные фазы образуются при $T<700$ °C, а природные арсениды и антимониды Pd — при гораздо более высоких. Фазовые соотношения в системе Pt-As-S (см. рис. 51) показывают, что сосуществование Pt-Pd сплавов со сперрилитом возможно при температуре выше примерно 600 °C, но не имеет места при $T \approx 1000$ °C. По-видимому, для сперрилита приходится принять возможность образования в различных парагенезисах как в ранних (см. табл. 23), так и в довольно поздних.

Более низкие, но все же часто слишком высокие для одних из поздних природных парагенезисов температуры (см. табл. 23) дает система Pd-Te-Wi, изученная Э. Хоффманом в 1976 г. (см. рис. 24). Меренскит и майченерит устойчивы в пределах 450—490 °C. При T от 575 до 710 °C между меренскитом и котульскимитом существует полная смесимость. Вслед за А. Д. Генкиным, Т. Л. Евстигнеевой, В. А. Коваленкером можно сделать вывод, что формирование этих и других минералов платиновых металлов происходило не из расплавов, а из обособившихся из них гидротермально-флюидных систем. При этом, основываясь на частой ассоциации

Рис. 50. Фазовые отношения при 1000 °С (А) и 800 °С (Б) в системе Pt—Pd—S. По Л. Кабри, 1978 г.

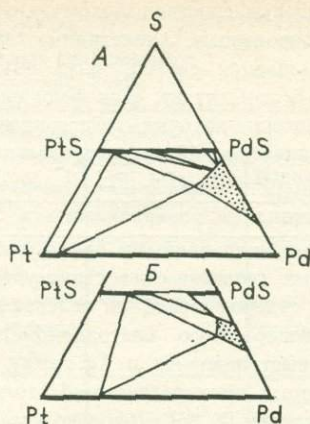
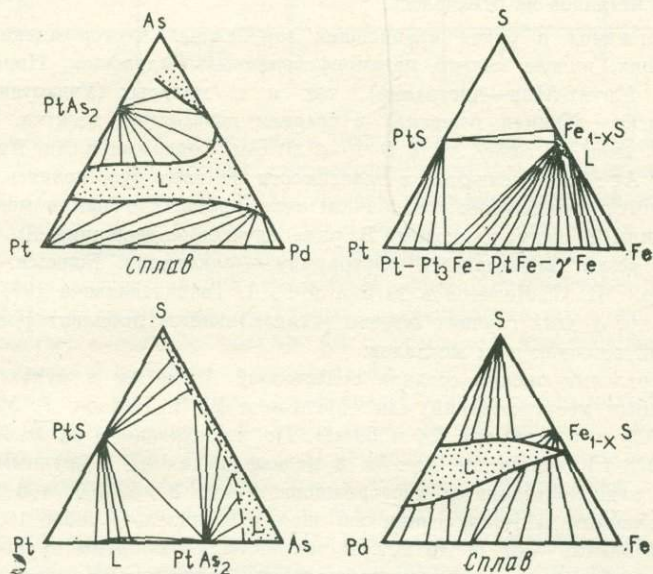


Рис. 51. Фазовые отношения в системах Pt—Pd—As, Pt—Fe—S, Pt—As—S. По Б. Скиннеру, 1976 г.



платиновой минерализации с графитом, А. Д. Генкин в 1959 г. высказал предположение о возможном участии в процессе их образования карбонильных комплексов.

Т. Л. Евстигнеева, И. Я. Некрасова, получив первые данные по гидротермальному синтезу палладиевых минералов системы Pd—Sn—HCl и Pd—Sn—Cu—HCl в 1978 г., показали, что они образуются при t около 400—300 °С, что соответствует природным наблюдениям. Т. Л. Евстигнеевой в 1980 г. на основании этого сделан вывод, что формирование Pd—Sn фаз происходит в сильно восстановительных условиях при несколько более высоких температурах, чем Pd—Sn—Cu. С этим связано часто наблюдаемое обрастание первых минеральных фаз вторыми в каплевидных

минеральных сростках, потому что флюиды находились в расплаве в виде диспергированных каплевидных включений, из которых и происходила кристаллизация своеобразных многокомпонентных сростков Pt-Pd минералов. В том случае, если флюиды отделялись от расплава, они формировали потоки, которые действовали более широким фронтом и обеспечивали изменение и перераспределение платиновых и других металлов.

2.2. Au—Ag—(Pd, Pt, Rh, Se, Te и др.) колчеданная интерметаллид-халькогенидная минерализация в Cu—Zn рудах. Месторождения связаны с дифференцированными базальтоидными вулканитами и нередко развиты в единых геологических структурах с охарактеризованными месторождениями сидерофильной и сидерофильно-халькофильной групп, но имеют существенно иную благороднометалльную специфику. На первый план в них выступают Au и Ag, тогда как содержания элементов группы Pt, из которых пока установлены только Pt, Pd и Rh, очень низкое, близкое к кларку [2, 36]. Довольно часто в Cu и Cu-Zn рудах встречаются микровключения минералов Au и Ag, тогда как собственных минералов платиновых металлов не отмечалось.

Содержания в рудах крупнейших зарубежных месторождений, как древнейших, иногда сильно метаморфизованных (Флинфлон, Норанда — Канада, Маунт-Айза—Австралия), так и в молодых (Учикотан, Серроде Паско—Южная Америка) в среднем составляют десятки, иногда сотни граммов на тонну Ag и O, $n-n$ г/т Au. Содержания Au, Ag и отношение Ag: Au изменяются в зависимости от типа руд, являясь, в общем, наименьшим в серноколчеданном типе, промежуточным в медном и наибольшим в медно-цинковом. В ряде случаев содержание Au и Ag в рудах резко увеличивается (Оутокумпу—Финляндия, Болиден—Швеция и др.). В. П. Логинов в 1976 г. и Г. А. Твалчрелидзе в 1977 г. отмечали, что в этих случаях обычно устанавливается дополнительный наложенный источник этих металлов.

Генеральные оценки средних содержаний Au и Ag в рудах Cu-Zn колчеданных месторождений, как определили В. В. Иванов, Г. М. Мейтв в 1973 г. составляют 1,4 и 69 г/т. По исследованиям Р. В. Хатчинсона (1973 г.), отношение Ag: Au в медных рудах по 9 крупным зарубежным медноколчеданным месторождениям — от 8 до 15,6, а в 24 Cu-Zn колчеданных месторождениях оно лишь в 3 оказалось около 10, тогда как в остальных — от 14 до 209. В частности, Cu-Zn руды крупнейшего сильно метаморфизованного месторождения Флинфлон (Канада) содержат 2,5 г/т Au и 35 г/т Ag и запасы, измеряемые соответственно сотнями тонн Au и тысячами тонн Ag.

Наиболее полно в отношении элементов-примесей изучены уральские Cu и Cu-Zn-колчеданные месторождения. Генеральные оценки средних содержаний благородных металлов в халькопирите таких месторождений составляют (г/т) по данным Р. И. Луткова (1970 г.) Ag—40, Au— $0,4 \pm \pm 0,3$, при среднем генеральном для различных районов — Au— $0,07 \pm 0,06$, Pd— $0,03 \pm 0,01$, Rh— $0,03 \pm 0,003$, по данным В. В. Иванова (1973 г.). Интенсивность примесной серебряной минерализации нарастает от серноколчеданных руд (\bar{x} Ag=5,4 г/т, Ag: Au \approx 8) к медным (4,7 г/т Ag на 1 % Cu, Ag: Au \approx 9) и к медно-цинковым (12 г/т Ag на 1 % Cu, Ag: Au \approx 13).

Таблица 24

Сводная схема последовательности минеральных парагенезисов и минералов Cu-Zn в колчеданных месторождениях Урала

| Минералы благородных металлов | Минеральные ассоциации | | | |
|-------------------------------|------------------------|-----------------|--------------------------|------------------------------|
| | серно-колчеданная | халькопиритовая | халькопирит-сфалеритовая | борнит-галениит-блеклорудная |
| Золото медистое | | — | | |
| Золото самородное | | | | |
| Серебро самородное | | — | | — |
| Электрум | | — | | — |
| Макинстриит | | | | — |
| Прустит | | | | — |
| Гессит | | | | — |
| Креннерит | | | | — |
| T °C | 300° | | | |

Л. Н. Овчинников и Р. И. Лутков в 1983 г. установили повышенные содержания Au и Ag характерны для месторождений одновременнообогащенных Cu, Zn, а также Pb. Р. И. Лутков установил, что содержание Au быстро падает с удалением от путей продвижения растворов, с чем и связано его особенно неравномерное распределение в рудах и строгая приуроченность концентраций к трещинным зонам. Серебро ведет себя гораздо более подвижно чем Au и может концентрироваться в окolorудном пространстве, в связи с чем Ag:Au в ореольном пространстве сильно увеличивается и составляет в среднем 130. :

Общим для всех месторождений является чрезвычайно мелкий размер включений Au и Ag обычно 1—2 мкм (ниже разрешающей способности оптического микроскопа), гораздо реже встречаются более крупные включения. Причем количество микровключений находится в прямой зависимости от степени концентрации элементов в рудах. В различных типах руд изменяются и формы нахождения Au. От невидимого в отраженном свете тонкодисперсного Au с Ag в пиритах и арсенопиритах и единичных включений висмут-теллуридов Ag, в серноколчеданных до видимого самородного Au и теллуридов Au и Ag в халькопиритовых и халькопирит-сфалеритовых рудах.

Минералы Au и Ag в различных месторождениях Урала представлены одними и теми же видами. Исследованиями О. Е. Юшко-Захаровой, М. С. Воробьевой, Л. С. Дубакиной в 1981 г. установлено, что это гессит и креннерит, встреченные в медных и медно-цинковых рудах, и вольтскит, установленный только в серно- и медноколчеданных рудах. Во всех изученных месторождениях установлены также Au-Ag фазы. Они обычно представлены электрумом и заключены в халькопирит-сфалерит-блеклорудной руде. Лишь в двух случаях соотношение Au и Ag соответствовало самородному золоту.

Самородное Au и теллуриды Au и Ag встречаются в нескольких минеральных ассоциациях (табл. 24) совместно с алтаитом, теллурависмутом, колорадоитом, раклиджитом, галенитом. Наряду с перечисленными минералами обнаружены маккинстриит и медьсодержащий прустит. Кроме электрума, гессита и креннерита Г. Н. Пшеничный в 1975 г. отметил единичные включения самородного серебра в виде включений в блеклой руде и электруме. По данным последнего, характерна различная форма золотин: для мелких типична изометричная форма, для более крупных (>10 мкм) — слабоудлиненная (для включений в хальпирите, борните и галените) и волосовидные прожилки в блеклой руде. Частота встречаемости золотин увеличивается в минералах в следующем ряду: барит—кварц—пирит—галенит—сфалерит—борнит—блеклая руда—халькопирит. В секущих кварцевых и кварц-баритовых прожилках золото находится в халькопирите, менее в гессите, без признаков замещения одного минерала другим. М. Г. Муталов, Г. Н. Пшеничный в 1982 г. в некоторых случаях отмечали замещение алтаита гесситом, О. Е. Юшко-Захарова, М. С. Воробьева, Л. С. Дубакина в 1981 г.— в других алтаита волюнским.

М. И. Новгородова, Н. В. Петровская, К. Е. Фролова в 1977 г. установили, что ведущим процессом в формировании золотоносности колчеданных руд явилось гипогенное перемещение золота. Так, наличие низкопробного Au (700 ± 50) в медноколчеданных рудах в ассоциации с креннеритом и алтаитом объясняется переотложением более раннего Au серномедноколчеданных руд. Наибольшая часть видимых выделений Au (от 590—685 до 910—940) образовалась в борнит-галенит-блеклорудную стадию. И. Я. Некрасов, В. Ю. Чевычелов в 1980 г. подчеркнули, что в колчеданных, а также в медных месторождениях скарновой формации нередко наблюдается тесная ассоциация Sb-Ag минералов с сульфидами и сульфосолями Cu. Чаше всего образуется парагенезис пираргирит+блеклые руды (вплоть до Ag-тетраэдрита или фрейбергита)+халькопирит. Реже развиты парагенезисы халькостибит+фаматинит+маргирит и халькозин+штрмейерит+самородное серебро. Обычны случаи интенсивного замещения блеклых руд Sb-Ag или As-Ag рудами. Для многих колчеданных месторождений отмечается также парагенезис ялпаита и штернбергита с борнитом и халькозином.

Для колчеданных месторождений существенное значение имеют вулканогенно-осадочные парагенезисы. С этой точки зрения большой интерес представляют современные глубоководные гидротермальные колчеданные образования, в ряде которых обнаружены высокие концентрации благородных металлов.

В одном из районов северо-западного побережья Тихого океана обнаружены подводные горячие источники, с которыми связаны высокие концентрации Zn, а также Pb (0,25 %), Cu (0,32 %) и Ag (300 г/т) в илах. М. Бонхолд в 1982 г. отметил еще более высокие концентрации: Cu до 11 %, Zn до 50 % и Ag до 480 г/т, установленные в сульфидной залежи Галапагосского рифта. Среднее содержание компонентов, как определил М. Александер в 1982 г., составляет (в %): S — 40, Fe — 38, Cu — 6,5, Zn — 1, Mn — 0,5, а примесей (в г/т): Se — 360, Co — 250, Mo — 180, Pb — 215, As — 45, Cd — 40, Ag — 21, Au — 0,2, Pd — 0,05. Считается, что

эти рудные залежи имеют запасы в несколько миллионов тонн руды и образовались за очень короткое время — всего несколько десятков миллионов лет.

Изучение сульфидной минерализации, образующейся в результате современной гидротермальной деятельности, проведенное М. Лаффитом в 1983 г., показало, что повышенные количества Ag заключены в теннантите и иорданите (до 3%). Эти серебросодержащие минералы ассоциированы с неупорядоченной фазой халькопирротинового состава и различными сульфидами и оксидами. Отмечается, что образование сульфидов происходило при гораздо более высоких значениях $S/(Fe+Cu)$, чем в континентальных условиях.

2.3. Au-Ag интерметаллидная минерализация в контактово-метасоматических Fe-Cu рудах. Этот тип минерализации отмечается довольно редко. Содержания Au и Ag в рудах обычно низкие: 0,0n—0n г/т для Au и n—0,п г/т для Ag. Однако в некоторых случаях отмечались повышенные концентрации Au (1—1,5 г/т) и Ag (10—13 г/т). Такие содержания установлены в халькопирит-кубанит-борнит-пирротиновых контактово-метасоматических Fe-Cu рудах месторождения Ниппо (Япония). Золото и серебро содержится в минеральных фазах Au-Ag и Au-Cu. Состав первых изменяется от $Au_{85}Ag_{15}$ до Au_6Ag_{94} ; вторых, по-видимому, более стабильных и метастабильных фаз — $Au_{53}Cu_{46}Ag$ и $Au_{76}Cu_{19}Ag_5$.

ГЛАВА X.

ХАЛЬКОФИЛЬНАЯ, СУЛЬФИДНО-СУЛЬФОСОЛЬНО-КАРБОНАТНО-СУЛЬФАТНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ

Месторождения этой группы характеризуются главным образом примесной и минеральной формой серебряной минерализации, наличием минералов Au и реже примесью других благородных металлов. Руды характеризуются невыдержанными и обычно довольно высокими отношениями $(Fe+Mg):O$ и $S:O$, приуроченностью к участкам с корой переходного типа, к развивавшимся перед оруденением интенсивным опусканиям или зонам раздвига, к районам развития вулканогенно-осадочных, часто карбонатных пород. В рудах месторождений достаточно широко распространены сульфиды Pb, Zn, Cu, различные сульфосоли, сульфаты, карбонаты. К ним относятся многие крупные собственные месторождения Au и Ag, а также комплексные Ag- и Au-содержащие месторождения цветных металлов. Сведения о платиновых металлах для этой группы месторождений настолько ограничены, что не позволяют судить о степени их распространенности.

3.1. Au-Ag сульфосольно-теллуридо-(селенидо)-самороднометаллическая, близповерхностная минерализация этой группы наиболее широко распространена в вулканогенных зонах (Тихоокеанский пояс и др.) с андезит-базальтовым и андезит-липаритовым вулканизмом (Крипл-Крик, Комсток, Топола — США; Калгурли — Австралия и др.). Как отмечала М. С. Михайлова в 1971 г., оруденение часто приурочено к районам развития наиболее полно представленных вулканоплутонических комплексов, в кото-

рых одновременно присутствуют вулканические, субвулканические и интрузивные тела. Основное количество Au в рудах находится в виде Au-Ag сплавов, для которых местами характерно преобладание Ag и субмикроскопический размер выделений, и теллуридов Au и Ag. Некоторая часть Au, кроме того, связана с серебряными сульфосолями.

Среди жильных минералов, кроме главного минерала кварца, часто тонкопластинчатого, широко распространены адуляр, анкерит, гидрослюда, диксит, доломит, кальцит, родонит, родохрозит, серицит, халцедон, хлорит. Благороднометаллическая минерализация наиболее тесно связана с кварцем, а связи с сульфидами менее постоянны. При этом отличия поздних минеральных ассоциаций от ранних менее значительны, чем в глубинных месторождениях, а процесс рудообразования протекал в наиболее неравновесных условиях, часто с образованием и последующей раскристаллизацией поликомпонентных гелей. Вероятно, от этого зависит локальная изменчивость состава и строения минеральных агрегатов, несущих по результатам исследований Н. В. Петровской, А. Д. Генкина (1980 г.), признаки многократных преобразований. Г. П. Воларович, Л. А. Николаева, Н. А. Бархударян в 1980 г. установили, что средняя пробность Au этих месторождений всегда ниже 750, а распределение частот встречаемости (5400 измерений) пробы имеет несколько максимумов (850, 730, 650, 590), при наибольшем распространении пробы 730 (область 721—760) и небольшом максимуме на самом низком уровне 380—400. В этом случае пробность 730 характерна как для первичного Au, так и для перекристаллизованных золотинок, а максимум 850 связан только с перекристаллизованным золотом. Структуры перекристаллизации Au (мелкозернистые с угловатыми зёрнами и обилием двойников) обычно распространены в зонах контактового метаморфизма. Понижение пробы Au и увеличение размера золотинок происходит в целом по мере снижения глубины минералообразования. В этой же зависимости находится увеличение дисперсии содержаний и расширения спектра элементов-примесей и неоднородности кристаллических индивидов и зернистых агрегатов. Экспериментальные исследования М. С. Сахаровой, Ю. А. Батраковой, С. К. Ряховской (1980 г.) позволили установить изменение химизма Au в зависимости от физико-химических условий минералообразования. Так, повышенная серебримость самородного золота обусловлена изменением Au : Ag в растворах, повышением вблизи поверхности окислительно-восстановительного потенциала, нейтральным или слабощелочным характером растворов, увеличением концентрации в них галогенидов, а также убогосульфидным характером руд и незначительной ролью в них сульфидов Fe. Важно, что в случае повышенного количества Mn состав Au-Ag фаз может эволюционировать вплоть до образования существенно серебряных членов ряда (кюстелита и слабозолотоносного самородного серебра). Связь Ag и Mn выражается не только в преимущественной приуроченности серебряных парагенезисов к кварц-родонит-карбонатным, но и, как показал В. В. Крылов и др. в 1981 г., в обогащении Ag сфалеритов повышенной марганценосности. В целом для золоторудных месторождений халькофильной группы проба Au значительно ниже, чем в предыдущей и, например, в среднем для некоторых месторождений СССР составляет ≈ 580 —540 пр. Характер распределения Au в рудах месторождений весьма невыдержанный, часто бонанцевый. Среди Au-Ag парагене-

зисов наиболее распространены аргентитовый, пираргирит-миаргиритовый и сульфоантимонитовый, а для золото-теллуридов — висмут-теллуридный, полиметаллически-теллуридный и сульфосолюно-теллуридный.

М. М. Константинов, Н. И. Андрусенко, А. А. Москалюк в 1979 г. выделили 3 геохимических типа Au-Ag месторождений: собственно золото-серебряный, золотой и золото-теллуридный. Однако по преобладанию форм нахождения Au и Ag чаще выделяются 2 минеральных типа Au-Ag месторождений: золото-серебро-сульфидо-теллуридо-(селенидо)-сульфосолюный и золото-серебро-теллуридный, которые минералогически довольно сходны между собой и отличаются в основном степенью распространенности соответствующих минералов. В. Г. Хомич в 1984 г. установил, что золото-серебро-теллуридные парагенезисы преимущественно сопряжены с фемическими магматическими образованиями (натриевого и калиево-натриевого типов щелочности), а обогащенные селеном — с салическими (натриево-калиевого и калиевого типов щелочности).

3.1.1. Золото-серебро-сульфидо-теллуридо-(селенидо) - сульфосолюный подтип месторождений наиболее типичен для орогенных, особенно вулкано-орогенных краевых континентальных поясов. Месторождения часто приурочены к вулканокупольным структурам и залегают в андезит-дацит-липаритовых (Крипл-Крик, Ред-Маунтин — США и др.) породах и относятся к образованиям малых глубин. По морфологии рудных тел это обычно секущие жильные системы. Золото в основном представлено Au-Ag фазами (золото, серебристое золото, кюстелит), иногда теллуридами и обычно находится в тонкодисперсной форме.

Основное количество Ag приходится на его минералы, из которых, кроме отмеченных Au-Ag сплавов, широко распространены самородное серебро, пираргирит, миаргирит, фрейбергит, дисказит, полибазит, «псевдополибазит», стефанит, прустит, пирсеит. Часто, но обычно в меньших количествах встречаются и другие сульфосоли Ag, а также теллуриды и селениды. Для многих месторождений А. Н. Некрасова, Ю. С. Берман, В. В. Крылов в 1979 г., С. М. Саидоморская в 1983 г. установили наличие Se в миаргирите, полибазите, пираргирите, стефаните, иногда весьма высокое, до образования селеновых разновидностей этих минералов. Характерен метаколлоидный полосчатый, крустификационный и тонкозернистый текстурно-структурный облик руд и признаки телескопирования. Детали таких сростаний рассмотрены Н. В. Петровской в 1973 г. и М. И. Новгородовой в 1983 г. Самородное тонкодисперсное золото скапливается по зонам халцедоновидного кварца, сростаясь с глинистым и гидрослюдистым веществом, замещает тончайшие выделения пластинчатого кварца, образуя совместно с сульфидами характерные оvoidные сгустки. Их распределение, как отмечает Н. В. Петровская, указывает на диффузную природу образования в незатвердевшем геле кремнезема. М. И. Новгородова, Е. Н. Власова, Л. В. Бершов в 1976 г. определили, что тонкодисперсное золото часто образует тончайшие полиминеральные золото-карбонат-кремнистые смеси. В одном из среднеазиатских месторождений СССР такое тонкодисперсное золото составляет до 80 % от общего его количества и приурочено к фестончатому халцедоновидному кварцу, который имеет характерную, связанную с его наличием желто-коричневатую окраску. Такие агрегаты представлены микробрекчией SiO_2 (размер обломков от до-

лей до 10 мкм), между которыми располагаются мельчайшие включения самородного золота. Причем соотношение SiO_2 и Au оценивается как неравновесное. Спутниками Au являются Fe-Mg-карбонаты, кристобалит и гематит. Более крупные выделения Au ассоциированы с галенитом, халькопиритом, сфалеритом и тетраэдритом и, по исследованиям М. И. Новгородовой (1983 г.), вероятно, являются более поздними по отношению к тонкодисперсному золоту.

Глубины распространения оруденения чаще незначительные. Однако в некоторых случаях (Комсток, США), достигали 600 м от земной поверхности. Д. Уайт в 1975 г. приводил интересные данные, отмечая, что на глубине около 900 м рудник был затоплен высокотемпературными сульфатными водами, содержащими до $2,9 \text{ мг/м}^3$ Ag, неподалеку от месторождения Комсток расположена знаменитая геотермальная площадь Стимбот-Спрингс, где известны «современные» скопления киновари, антимонита, золота и серебра.

Наряду с явно выраженным близповерхностным характером образования, типичны довольно высокие температуры образования продуктивных стадий ($\sim 350\text{--}300^\circ\text{C}$, иногда $450\text{--}400^\circ\text{C}$). Экспериментально показано, что теллуридные парагенезисы не могут указывать на низкие температуры рудообразования, так как точки инконгруэнтного плавления креннерита и силванита, как отвечал Л. Кабри в 1965 г., лежат около 380 и 350°C соответственно.

И. Я. Некрасов, В. Ю. Чевычелов и др. в 1980 г. определили, что в месторождениях этой группы присутствуют разнообразные парагенезисы минералов, образовавшихся в относительно низкотемпературных ($T \leq 200^\circ\text{C}$) условиях. В них миаргирит, полибазит-пирсеит, прусит, штернбергит, акантит и дискразит ассоциируют с агвиларитом, риккардитом, кюстелитом, Au-Ag сплавами, науманнитом, гесситом и другими теллуридами и селенидами. Здесь же, в участках, обогащенных сфалеритом, галенитом и халькопиритом, отлагаются стефанит и самородное серебро. Для этих низкотемпературных месторождений, а также для аналогичных по температуре образования серебро-арсенидных месторождений характерно участие таких низкотемпературных фаз, как стефанит и пиростильпнит. В месторождениях одной из вулканогенных зон СССР и западного побережья Америки И. Я. Некрасов, а также В. Петрук, Д. Оуэнс, Дж. Стюарт в 1974 г. установили последовательность минералообразования: пирит+галенит+халькопирит→алларгентум+фрейбергит→кюстелит+полибазит+канфилдит→стефанит+агвиларит+науманнит.

М. С. Сахарова в 1983 г., отмечала, что внутримагматическая цикличность процесса минерализации проявлена в смене во времени самородных металлов сульфидами Ag и далее его сульфосолями. С ранней продуктивной стадией связаны парагенезисы: 1) золотоносного серебра (кюстелита) — акантита (по аргентиту) и интерметаллидов; 2) акантита — фрейбергита и сложных Cu-Ag сульфидов с пираргиритом. В позднюю стадию образовались парагенезисы: 1) незолотоносного серебра с акантитом; 2) пираргирит-стефанитовый (с науманнитом). В обеих стадиях отложение Ag и серебряных минералов завершалось низкотемпературными парагенезисами. Так, верхний предел устойчивости стефанита 197°C , ялпанта 117°C , штроемeyerита $90\text{--}93^\circ\text{C}$. Б. Скиннер в 1966 г. к низкотемпературным ми-

нералам относил также селениды Ag. Положение минералов Ag на диаграмме составов свидетельствует об их образовании в условиях значительного повышения концентрации Ag и уменьшения — других металлов (Cu, Fe) и S.

Таким образом, по И. Я. Некрасову и др., в процессе рудоотложения имела место дифференциация Au и Ag и накопление Au, а также медно-серебряных минералов в раннюю продуктивную стадию. Внутростадийная цикличность серебряного минералообразования свидетельствует о тенденциях обогащения растворов Ag, Sb, а также Se и их обеднением Au, другими металлами и S.

А. Н. Некрасова в 1972 г. установила, что на одном жильном месторождении ранняя продуктивная золото-сульфидная ассоциация представлена в основном фрейбергит-канфильдитовым парагенезисом ($r_{Au-Ag} = 0,87$) с Au-Ag сплавами (Ag : Au = 1 : 10) и слабо развитым науманнит-«псевдополибазитовым». В поздней карбонат-кварцевой ассоциации главным является науманнит-«псевдополибазитовый» парагенезис ($r_{Au-Ag} = 0,59$, Ag : Au = 1 : 10), а фрейбергитовый редок. Из заключительных порций растворов на этом месторождении образовалось небольшое количество сульфосолей Ag. В распределении различных минеральных ассоциаций наблюдается пространственная зональность: ранняя приурочена в основном к субвулканической кальдере, а поздняя — к экзоконтакту интрузии гранит-порфиров. В кварц-адуляр-карбонатных рудах поля Кушихино (Япония) наиболее богатое Au-Ag оруденение возникло при T около 200 °С в ассоциации с кварцем и халцедоном. В. И. Смирнов в 1970 г. отмечал, что в кварце, наряду с небольшим количеством сульфидов, в виде тончайших полосчатых включений содержатся аргентит, пираргирит, стезфанит, тетраэдрит, электрум, науманнит, а Ag : Au = 10 : 30. В халцедоново-видном кварце это отношение снижается до 1 : 4, а Ag присутствует в составе «электрума». Д. В. Рундквист, И. А. Неженский в 1975 г. установили, что для месторождений этого типа в общем случае характерна регрессивная, прямая вертикальная и сходящаяся горизонтальная зональность с общим рядом Fe(As) → Cu → Zn, Pb → Au, Ag → Sb → Hg. Для Ag : Au известны различные случаи, причем для богатых сульфидами месторождений Ag часто опережает Au (Zn, Pb → Ag → Au), а в бедных сульфидами, наоборот (Zn, Pb → Au → Ag).

3.1.2. Золото-серебро-теллуридный подтип месторождений, в котором Au и Ag полностью или в значительной степени представлены минералами теллура, имеет важное промышленное значение. Месторождения характерны как для самых древних, так и для молодых вулканоплутонических энгеосинклинальных поясов зеленокаменного или островодужного типов. Такие месторождения, по исследованиям В. И. Найбородина (1982 г.), нередко ассоциированы с медно-порфировыми, полиметаллическими и колчеданными рудными полями. Оруденение обычно контролируется вулканическими депрессиями или кальдерами и распространяется на значительную глубину (700—750 м).

Н. Маркем в 1960 г. высказал мнение, что состав золото-теллуридных руд древних (Калгурли, Австралия; Паркьюпайн, Киркленд Лейк, США) и молодых (Крипл-Крик, Голдфилд — США; Тавуа, Акупан — о-ва Фиджи; Нагиаг, Сэкэрымб — СРР) месторождений различен. Однако, по данным

других исследователей, обобщенным В. И. Найбородным в 1982 г., между ними гораздо больше сходства, чем различий. Во всех случаях выделяются 3 главные стадии рудного процесса: ранняя слабопродуктивная кварц-сульфидная с самородным золотом, главная продуктивная с золото-полиметаллически-теллуридными ассоциациями и непродуктивная карбонат-барит-сульфидная (Hg-Sb). Количество сульфидов и сульфосолей велико (от 2—5 до 10 % и более). Часто преимущественно распространены минералы Cu, тогда как сульфиды и сульфосоли Ag, характерные для месторождений Au-Ag-сульфидно-сульфосольного типа, практически не встречаются. Соотношения самородного золота и теллуридов невыдержанные. В одних случаях самородное золото преобладает (Акупан — о-ва Фиджи; Калгурли — Австралия), в других его очень мало (Крипл-Крик, Голдфилд — США и др.). Средняя величина Ag: Au низкая и колеблется от 0,1 до 10. Среди теллуридов наиболее широко распространены петцит, калаверит, силванит, а в молодых месторождениях еще и гессит, нагиагит, голдфилдит, эмпрессит, все они находятся в ассоциации с алтантом, мелонитом, тетрадимитом, колорадоитом, самородным теллуром. В молодых месторождениях отмечалась вертикальная зональность — более широкое распространение теллуридов Au и Ag на верхних горизонтах.

На изученном авторами месторождении наиболее ранней продуктивной ассоциацией является золото-монтмориллонит-кварцевая с пиритом, халькопиритом и самородным золотом (810—920). Затем следуют два минеральных парагенезиса (золото-креннеритовый и золото-гесситовый) золото-теллуридно-кварцевой ассоциации с низкопробным золотом (390—790) и самая поздняя золото-гётит-гидрогётитовая ассоциация с наиболее

Таблица 25

Схема последовательности минеральных парагенезисов и минералов благородных металлов одного Au-Ag месторождения

| Минералы благородных металлов | Минеральные ассоциации (парагенезисы) | | | |
|-------------------------------|---------------------------------------|---------------------------|-------------------|-----------------------------|
| | Золото-монтмориллонит-кварцевая | золото-теллурид-кварцевая | | золото-гётит-гидрогётитовый |
| | | золото-креннеритовый | золото-гесситовый | |
| Золото самородное | | | | |
| Гессит | | | | |
| Креннерит | | | | |
| Науманнит | | | | |
| Петцит | | | | |
| Гибридный минерал | | | | |
| T °C. | | <382 | <178 - 120 | <100 |
| Пробность золота | 810 - 920 | 750 - 790 | 320 - 700 | >950 |

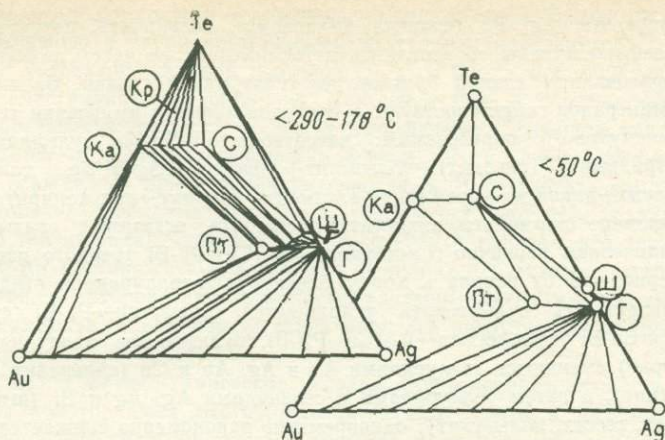


Рис. 52. Фазовые отношения в системе Au—Ag—Te.

Ка — калаверит, Кр — креннерит, С — сильванит, Пт — петцит, Ш — штютцит, Г — гессит. По К. Кифту, 1973 г., Н. Маркему, 1960 г.

высокопробным золотом (табл. 25). Кроме Au-Ag фаз, креннерита, гессита и петцита, распространены самородное серебро, селенид серебра — науманит и гибридный минерал состава $(\text{Au}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Pb}) \cdot n (\text{TeO}_2)$. Сопоставление природных парагенезисов с фазовыми соотношениями в системе Au-Ag-Te (рис. 52) показывает, что образование теллуридов произошло из системы, обогащенной Te, Au и Ag при субсолидных процессах с T ниже $210-380^{\circ}\text{C}$. Несмотря на явно гидротермальный характер образования минералов, можно предполагать соответствие хода их кристаллизации с более ранним выделением креннерита и поздним — гессита, температура образования которого, как отмечали Д. Воган, Д. Крейг 1981 г., в процессе сульфидизации всего $25-145^{\circ}\text{C}$. Н. Маркем, К. Кифт, И. Оэи в 1973 г. и И. Костов в 1981 г. отмечали, что совместное сосаждение гессита, петцита и сильванита происходит при $T < 50^{\circ}\text{C}$ (см. рис. 52).

М. С. Сахарова в 1972 г., С. Каруп-Меллер в 1977 г., В. А. Коваленкер, Н. С. Бортников, Н. В. Тронева в 1984 г. установили, что в некоторых золоторудных месторождениях этого типа известно проявление наряду с сульфидами, блеклыми рудами и теллуридами серебро-сульфо-висмутитовой минерализации. В. А. Коваленкер, Н. С. Бортников, Н. В. Тронева, проанализировав мировые данные, насчитали всего 20 месторождений, где распространены сульфовисмутиты серебра. По их данным, условия образования Ag-(Cu)-Pb-Bi сульфосолей во всех случаях довольно сходны, и пример детально изученного ими одного из месторождений может рассматриваться как типичный. Эта минеральная ассоциация появилась в конце второй блеклорудно-теллуридной стадии, когда последовательно образовались Cu-Sn сульфиды, затем гессит и сопутствующие ему Ag-(Cu)-Pb-Bi сульфосоли, а также Ag-Bi-Se-содержащий галенит, сульфотеллуриды, вольтскит, электрум совместно с халькопиритом. Им предшествовало образование блеклых руд (в том числе Au-голдфилдита) и

теллуридов Au, Ag, Pb (алтаита, калаверита, сильванита, петцита). Золото-сульфидсмутиды образовались метасоматическим путем по более ранним образованиям единой блеклорудно-теллуридной стадии. Взаимоотношения минералов свидетельствуют о последовательном выделении теллуросульфидсмутового парагенезиса: касситерит + Cu-Sn-Mo сульфиды → гессит + тетрадимит (ингодит) + вольтскит + электрум → Ag-Bi-Se, галенит + ширмерит + викингит + трезерит + эскимоит → берриит → халькопирит. Причем появление ширмерита, викингита, трезерита, эскимонта связывается с упорядочением первично гомогенного Ag-(Cu)-Pb-Bi твердого раствора. Характерно, что от начала к концу блеклорудно-теллуридной стадии состав висмутовых сульфосолей усложняется: висмутин → Pb-Bi сульфосоли → Pb-Cu-Bi сульфосоли → Ag(Cu)-Pb-Bi сульфосоли; теллуриды Au (калаверит) сменяются теллуридами Au и Ag, Au и Cu (сильванит, костовит, петцит), а затем теллуридами и селенидами Ag, Ag и Bi (штютцит, эмпрессит, гессит, вольтскит); одновременно закономерно снижается пробность самородного золота.

При помощи геологических термометров определена возможная температура образования Ag-тетраэдрита, на который накладывается сульфовисмутитовая ассоциация, 260—240 °C, а самих Ag-(Cu)-Pb-Bi сульфосолей — в пределах 210—160 °C. Еще более высокие температуры образования определены С. Каруп-Мюллером для месторождений: Дарвин (США) > 350 °C, Ивигтут (Гренландия) ≤ 300 °C и Агенозава (Япония) ~ 240—192 °C. Интересно, что на одном из месторождений Ag-(Cu)-Pb-Bi сульфосоли и теллуриды приурочены к нижним горизонтам крутопадающих жил.

Пробность золота даже в одном месторождении рассматриваемой халькофильной группы сильно колеблется. Ю. С. Берманом в 1972 г. для Au-Ag месторождений в целом показано, что самое низкопробное золото (500—400) чаще встречается в рудах, обогащенных сульфосолями и другими минералами Ag, а высокопробное — чаще там, где развиты теллуриды и висмутиды. Мнение С. Д. Шера, высказанное в 1972 г. о том, что Ag : Au зависит от глубины формирования месторождений, на примере месторождений Невады (США) не подтверждается.

Как показали специальные термобарометрические исследования А. А. Сидорова (1971), образование основных золоторудных парагенезисов происходило при довольно высоких температурах (300—200 °C) и быстро изменяющихся, обычно низких давлениях. Водные вытяжки из золотосодержащих руд некоторых месторождений СССР имеют щелочноземельно-углекислый состав и содержат значительные количества K, Na, Cl, F и SO₄²⁻. Концентрация всех этих компонентов подвержена значительным колебаниям, причем концентрация K часто увеличивается непосредственно к моменту отложения главных золоторудных парагенезисов. Газовая фаза минеральных включений представлена CO₂, O₂, N₂ и редкими газами при N : O, близком к атмосферному (≈ 0,25). В. Д. Пампура в 1977 г. установил, что в современных гидротермах Паужетской гидротермальной системы золото, в отличие от щелочных металлов, накапливается вместе с Zn, Cu, Fe, Mn и др. в сульфатных поровых растворах в количестве, в 3000—4500 раз превышающем их содержание в хлоридно-натриевых термах. Гидротермальные растворы зоны разгрузки также обо-

гащены этими компонентами и перенасыщены SiO_2 , Ca, S и газовой фазой по отношению к хлоридно-натриевым пластовым гидротермам.

На основании изучения изотопов O_2 , C и S руд месторождения Калгурли (Австралия) С. Голдинг, А. Вильсон в 1984 г. сделали вывод, что рудообразование происходило из метаморфических флюидов при t около 250°C , $\text{pH} \sim 6$. Золото переносилось в виде тио- и карбонатных комплексов и осаждалось при падении активности S. В результате комплексного исследования флюидных включений, стабильных изотопов, гравиметрических и геохимических данных, Т. Като в 1982 г. показал, что эпitherмальное Ag-Au месторождение Кушихино (Япония) образовано геотермальной системой, в которой гидротермальные растворы имели местное метеорное происхождение, а источником тепла являлась интрузия кварц-диоритовых порфи́ров.

В целом физико-химические условия минералообразования рассматриваемых золоторудных месторождений весьма близки к имеющим место в современных гидротермальных системах вулканогенных зон, в fumarолах которых Г. А. Голева в 1972 г., С. И. Набоко в 1963 г., Б. Вейсберг в 1969 г. установили ураганные содержания Au и Ag. Так, в горячих ($T = 250^\circ\text{C}$) источниках золотоносной активной вулканогенной зоны Таупо (Новая Зеландия), представляющей собой современный вулканотектонический грабен (30×160 км), в водах содержатся весьма высокие количества As 8 г/т, а также Sb 0,2 г/т, Tl, Ag и Au 0,4 г/т. В As-Sb сульфидных отложениях этих источников содержание Au в среднем составляет 55 г/т.

Подсчитано, что для накопления осадков с количеством золота 30 т необходимо, чтобы эти источники функционировали всего около 60 тыс. лет. Деятельность же их продолжается уже по крайней мере 500 тыс. лет.

М. М. Константинов в 1979 г. отмечал, что для золото-теллурического типа характерны умеренно концентрированные, существенно бикарбонатные калий-натриевые растворы; для золото-серебряного — сульфатно-калиевые с локально повышенными концентрациями; для существенно золотого — хлоридно-бикарбонатные, иногда с повышением роли щелочноземельных компонентов. Щелочность растворов (по водным вытяжкам) во всех случаях близка к нейтральной.

В некоторых случаях в рудах месторождений рассматриваемой группы настолько широко распространены селениды, что Н. Д. Синдеева в 1959 г. и А. С. Великий в 1966 г. выделили самостоятельный золото-селенидный подтип месторождений. Интересно, что крупные массы селенидов обычно встречаются обособленно от теллуридов (Реджанг-Лебонг — Индонезия; Репаблик — США). Руды чрезвычайно мелкозернистые и представлены в основном пиритом, а также марказитом, сфалеритом, халькопиритом, берцеллианитом, штроейеритом, электрумом, золотом самородным, полибазитом, науманнитом, агвиларитом, недоизученной фазой Au_2Se_3 , персеитом, борнитом, халькозином. Среднее содержание Au 41 г/т, Ag 318 г/т, Se 160 г/т. С глубиной оруденение быстро убывает и выклинивается на отметке 300 м. В другом обогащенном Se и Au месторождении Айзенберг (Западная Европа) П. Рамдор в 1931 г. и Г. Тишендорф в 1959 г. установили, что руды сложены карбонатами с самородным золотом, клауста-

литом и редкими и слабо изученными берцелианитом, умангитом, тиманитом.

Получены некоторые данные по особенностям образования селеносодержащих сульфоантимонитов Ag. С. М. Сандомирская в 1983 г. отметила для них характерные гнездовидные интерстициальные выделения в кварцевых и адуляр-кварцевых агрегатах с крустификационным строением. В таких сростаниях, которые Н. В. Петровская в 1977 г. назвала «микрассоциации», от периферии к центру идет смена минералов: миаргирит (содержание Se от 0% до первых единиц) → селенистый миаргирит (>10% Se) → селеностефанит. Нередко в центральной части присутствуют самородное золото и клаусталит. Границы между фазами четкие, без следов коррозии, что свидетельствует об их образовании в одну стадию. Как отметили К. Кнейгин, Р. Хони в 1969 г., процесс кристаллизации идет от края к центру, что соответствует фазовым равновесиям системы Ag—Sb—S и низким температурам ($T < 197^\circ\text{C}$) устойчивости стефанита. Такой ход минералообразования указывает, что концентрация Ag и Se в растворе со временем возростала, а Sb падала.

В некоторых золото-сульфидно-кварцевых месторождениях с широким развитием взрывчатых брекчий и газовых прорывов сочетаются черты минерализации, характерной для различных типов месторождений. Детальное изучение таких случаев позволило М. И. Новгородовой в 1983 г. отнести их к гибридным образованиям, происхождение которых связано с перераспределением материала ранее образованных золотоносных полиметаллических и золото-кварцевых парагенезисов под воздействием новых импульсов магматизма и флюидов. В таких рудах высокопробное золото (950—980) присутствует в пятнообразных скоплениях раннего халцедоновидного кварца и среди брекчий и кварцево-пиритовых прожилок. Более низкопробное золото (850—960) образует послойные скопления в виде ксеноморфных зерен в ассоциации с блеклой рудой и теллуридами (силванит, калаверит, костовит, алтаит, колорадоит), а также секущие прожилки, где оно сростается с алтаитом, гесситом, петцитом, заключенными в сульфидах. Особо подчеркивается присутствие в золоте примеси S 0,2%, что связывается с гибридным происхождением (необычно высоким содержанием S во флюидах). В гибридных рудах самородное серебро встречается во всех типах парагенезисов, что ранее не находило объяснения.

3.2. Au(Ag)-джаспероидная самороднометалльная и серебряная в аргиллитизированных эффузивно-осадочных породах типы минерализации являются новыми для Ag и Au. Тип Au(Ag)-джаспероидный получил название карлинского по первому месторождению этого типа (Карлин, США). Стратиформно-штокерковые месторождения Ag, А. Ивосевичем и В. Стэнли в 1982 г. отнесены к деламарскому типу.

Руды Au(Ag) представлены мельчайшей вкрапленностью самородного золота в окварцованных доломитах и известняках. В 1981 г. А. Ивосевич и В. Стэнли писали, что в США экономически выгодным считается обработка месторождений этого типа при запасах руд не менее 5 тыс. т, коэффициенте вскрыши не более 4:1. В штате Невада (США) золотоносные зоны связаны с разрывными структурами и приурочены к продуктивной толще слоистых мергелистых и массивных известняков ордовика мощ-

ностью до 50 м, несогласно залегающих на породах кембрия. Окварцевание и, вероятно, золотоносность обусловлены воздействием на брекчированные карбонатные породы низкотемпературных растворов. Массивные известняки при этом превращаются в джаспероиды, содержащие 6—40 г/т Au. Другое золоторудное месторождение (Пинсон, США) залегает в тонкослоистых сланцах и известняках в зоне контакта с гранодиоритовым штоком. Рудная залежь (18×300 м) представляет собой зону силификации, в пределах которой известняки превращены в плотные джаспероиды. В их составе, кроме кварца, присутствуют гётит, лепидокроцит, гематит и немного пирита и марказита. Содержание Au в рудной зоне составляет в среднем 6,2 г/т, размер золотинок (высокопробного) <30 мкм, часто менее 5 мкм. Кроме золота, в рудах присутствует около 60 г/т Hg. Дж. Джексон в 1982 г. определил запасы промышленной руды в 2,9 млн. т и около 5 млн. т для кучного выщелачивания. Из месторождения этого типа Гетчел (шт. Невада, США) уже добыто более 30 т Au. Предполагается в дальнейшем поднять максимум разведанных запасов руд до 10 млн. т Au и 30 млн. т Ag и снизить средние содержания Au до 3—2,5 г/т и Ag до 90—70 г/т. В 1982 г. А. Ивосевичем и В. Стенли была установлена серебро-порфировая минерализация в некоторых районах позднеорогенного вулканизма, представленная площадной вкрапленностью минералов Ag.

А. С. Лобановым, С. М. Сандомирской, Н. Г. Коренновой в 1982 г. изучены формы нахождения Ag в одном из верхнепалеозойских проявлений порфирового типа. Наиболее распространенными вкрапленниками являются самородное серебро, пирсент, полибазит и штроейерит, меньшее значение имеют аргентит и серебросодержащие блеклые руды, а также галенит и сфалерит, сереброносность которых в основном обусловлена микровключениями серебряных минералов.

3.3. Ag-Pd-Pt самороднометалльно-сульфидо-сульфосолевые месторождения (халькофильной группы) в Co-Ni-арсенидных рудах являются одними из наиболее специфичных в минералого-геохимическом отношении и независимо от наличия или отсутствия в районе основных изверженных пород, кроме Ag, обогащены As, Co, Ni, часто Bi, Se и U. Отмечается, что в месторождениях, залегающих в докембрийских метаморфических толщах, Ag ассоциировано главным образом с Ni и Co (Кобальт, Канада; Конгсберг, Норвегия и др.), в палеозойских и мезозойских силикатных породах часто с U, Bi, Se, Pb (США и др.).

Наиболее известными месторождениями Ag этого типа являются рудные зоны, приуроченные к контактам крупного диабазового силла района Кобальт-Гоуганга (Канада), давшие, начиная с 1904 г., около 15 тыс. т Ag. Содержание Ag в отдельных карбонатно-арсенидных жилах изменяется в среднем на всю массу руды до 9%. В настоящее время отрабатываются тонкие прожилки сплошных руд, содержащих 1,5—15% Ag, а на всю выемочную площадь — 600—1500 г/т. Степень концентрации Ag зависит от состава арсенидных минералов, являясь наибольшей в рудах, сложенных Ni-Co-As и Co-As ассоциациями (раммельсбергит, скуттерудит, саффлорит, герсдорфит, брейтгауптит, кобальтин, никелин и др.). Рудные тела, сложенные Fe-As парагенезисом, обеднены серебром или

лишены его. Главные серебряные минералы, по данным В. Петрука, опубликованным в 1971 г., — самородное серебро и алларгентум ($\text{Ag,Hg}_{12-21}\text{Sb}$). Довольно широко распространены также акантит, мышьяковые, сурьмяные и висмутовые сульфосоли (прустит, пираргирит, стефанит, матильдит, павонит), сульфиды Cu и Ag (штрмейерит, маккинстриит), сульфосоли Cu и Ag (полибазит, пирсеит, фрейбергит — до 35,6 % Ag), а также серебро-содержащий халькозин — 0,8 % Ag . Типичны тяжелые битумы (антраксолит и др.). Температуры образования серебро-содержащих парагенезисов довольно умеренные.

В Канаде известны и другие районы (Большое Медвежье озеро, Камселл) довольно широкого распространения месторождений сходной серебряной минерализации, часто содержащей наряду с Co и Ni также U и V и залегающей в гранодоритах, порфиритах и других эффузивных породах докембрия. По данным Р. Бойла 1968 г., наряду с Mn -карбонатами в составе руд, обогащенных урановой смолкой, присутствует кварц, гематит и различные серебряные минералы, в том числе сульфовисмутиды Ag (матильдит, павонит).

Почти аналогичным канадским по составу серебряных руд является широко известный район Конгсберга в Норвегии. Карбонатно-арсенидные Ag-Co-Ni жилы и прожилки обычно не выходят из черных сланцев (фальбандов), залегающих в виде выдержанных прослоев в докембрийских гнейсах и обогащенных сульфидами Fe , кобальтином, арсенопиритом, молибденитом. Характерен лишь более разнообразный состав жильных минералов (карбонаты, барит, кварц, флогопит, аксинит, хлорит) и отсутствие V . В месторождении Конгсберг единственным промышленным минералом является самородное серебро, а галенит, как и для месторождений района Кобальт (Канада), обеднен Ag . Во многом сходна по составу Ag-Bi-Co-U минерализация Рудных Гор (СССР) и Саксонии. Рудные зоны в наиболее известном месторождении СССР залегают в палеозойских сланцах и филлитах, интродуцированных гранитами, порфиридами и лампрофирами. Они сложены кварцем, анкеритом, кальцитом, урановой смолкой, флюоритом, арсенидами Ni , Co и Fe , различными сульфидами, мышьяковыми (мышьяк самородный, реальгар), селеновыми и серебряными минералами (самородное серебро, прустит, стефанит, аргентит, штернбергит). Содержание Ag в некоторых рудных телах составляло несколько килограммов на тонну. Как отмечал Г. Шнейдерхен, жилы, богатые самородным Ag , сложены баритом с флюоритом, карбонатами и минералами Ni , тогда как висмутовые — кварцем, ураном и кобальтом. В одном из месторождений (ГДР) встречались скопления самородного серебра и акантита массой до 20 т. В районе Виттихен (Западная Европа) К. Валента в 1982 г. установил в составе Ag-Ni-Co парагенезиса первичное самородное серебро (дендриты) и вторичное (волосовидное), а также акантит, прустит и редкие серебряные минералы ксантоконит, арсенополибазит, пирсеит, стефанит.

Для всех месторождений серебро-арсенидного типа характерны близкие минеральные ассоциации и последовательность их формирования, сходные крустификационные и дендритовые текстуры и структуры и очень высокие величины отношений Ag:Cu (от 1000 до 10 000). Р. Бойл в 1968 г. связывал последнее как с особенностями рудообразующих источ-

ников (которые неясны), так и с обогащенностью рудоносных растворов CO_2 , что исключает их повышенную золотоносность. Самородное серебро в месторождениях Канады начало выделяться раньше других серебряных минералов в составе сульфоарсенидной стадии (никелин, скуттерудит, брейтгауптит, раммельсбергит и др.—табл. 26). На месторождении Кобальт (Канада) оно слагает центральные части розеток арсенидов, образует прожилки в них и в карбонатах, а также ассоциируется с поздними сульфидами. В. Петрук предполагал, что первые порции самородного серебра образовались раньше арсенидов Ni—Co, которые его обрастают. С. Скотт в 1971—1972 гг. считал его центральное положение в «розетках» результатом замещения последних. Более поздняя генерация серебра является прожилковой, а самая поздняя ассоциирована с халькозином и виоларитом. Е-фаза (сурьмяное серебро) и алларгентум образовывались вместе с ранней первой генерацией серебра. В. Петрук в 1971 г. отметил, что со второй (прожилковой) генерацией серебра близко по времени образовались акантит, прустит, пираргирит и др., а на месторождении Кобальт (Канада) самой поздней генерацией серебра — матильдит. На месторождениях Большого Медвежьего озера (Канада) образованию серебро-арсенидной (с самородным Ag) минеральной ассоциации, как отметили Дж. Крейг, Д. Воган в 1983 г., предшествовали более ранние Fe-Pb-Zn сульфидная и U-Fe-кварцевая ассоциация, а перед выделением основной серебряной минерализации (серебро, сульфиды, сульфосоли Ag) имела место еще одна промежуточная галенит-сфалерит-тетраэдритовая ассоциация.

В одном из месторождений ЧССР вначале при температуре 230 °C образовались арсениды Fe-Co и кутиннит ($\text{Ag}_2\text{Cu}_3\text{As}_3$) с β -домейкитом, а затем при $T < 140$ °C — сосуществующие паксит, коутекит и новакит $(\text{Ag, Cu})_4\text{AsS}_3$.

Общая последовательность отложения минералов в серебро-арсенидных месторождениях И. Я. Некрасов, В. Ю. Чевычелов в 1980 г. представляли в следующем виде: арсениды Co, Ni, Fe (скуттерудит, леллингит, сафлорит, ульманнит) + прустит + пираргирит → стефанит + дискразит + алларгентум → марказит + штернбергит + сурьмянистое серебро.

Кроме Ag, И. Ноддак в 1939 г. в арсенидах Ni и Co из месторождений рассматриваемого типа установил примесь (0,1—0,5 г/т) Pt и Pd. Авторами проанализировано несколько образцов халькопирита из кобальт-арсенидных месторождений Марокко [36]. Во всех образцах обнаружены незначительные количества Pt 0,04—0,07 г/т и отсутствие Pd и Rh. Отсутствие в них легких платиновых металлов, по-видимому, связано с общей обедненностью ими пород серпентинитового массива, с воздействием на которые послемагматических мышьяковистых растворов связывается образование этих кобальтовых, в основном карбонат-скуттерудитовых руд.

3.4. Ag(Au)-сульфосолюно-сульфидная минерализация в Pb-Zn-(Cu) полиметаллических рудах представлена либо самостоятельной серебряной минерализацией, либо является обогащенной Ag и иногда Au разновидностью полиметаллических месторождений. В обоих случаях они несут широкий комплекс собственно серебряных минералов, нередко определяющих основную промышленную ценность руд. Среднее массовое содержание Ag

Таблица 26

Схема последовательности минеральных ассоциаций и минералов благородных металлов
в Ag-Co-Ni-арсенидных месторождениях Канады

| Минералы серебра | Минеральные ассоциации | | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | допродуктивная | Ag-Co-Ni-арсенидная | сульфидная II: FeS, ZnS, CuFeS ₂ , (PbS), NiFeS ₂ | Сульфидно-суль- фосольная | сульфидно-окис- ная III: PbS, Cu ₂ S, FeNi ₂ S ₄ , гематит |
| Серебро самородное (Ag, Hg) ₁₂₋₂₁ Sb Ag ₇₋₈ Sb Акантит (Ag ₂ S) Матильдит Пираргирит Прустит Стефанит Фрейбергит Текстуры взаимоотно- шений с главными ми- нералами Форма, структура и раз- мер выделений | 1. Ранняя сульфид- ная 2. Кварц-гематит- урановая | Кокардовые сроста- ния, массивная Средне-, мелкозер- нистая, колломорф- ная дендритовая, "розетки" | Прожилково-вкрап- ленная, замещения Мелкозернистая, кол- ломорфная | Прожилковая, замещения Средне-, мелко- зернистая, кол- ломорфная | Прожилковая, жеодовая Крупно-, сред- незернистая |
| T °C | | 200 → < 100 | 230 → < 100 | 200 → < 100 | < 100 → |

Примечание. 1. Составлена по данным В.Петрука, И.Баджема, взятым из работы Дж. Крейга, Д.Вогана, 1983 г. 2. Месторождения: сплошная линия – Кобальт, пунктирная – Большое Медвежье озеро.

в рудах изменяется от 200 до 1100 г/т и выше, составляя, по данным подсчетам Ю. С. Парилова в 1972 г. для 23 объектов 336 г/т. Среднее содержание Ag, приходящееся на 1 % Pb, изменяется в весьма широких пределах, достигая в наиболее богатых типах руд сотен, а в среднем для отдельных провинций — нескольких десятков единиц. Р. Бойл в 1968 г. отметил, что Ag: Au обычно очень высокое — 50—10 тыс.

Представители месторождений этого типа довольно многочисленны: в Канаде — Кею-Хилл и др., в США — Саншайн, Бассик, Редмаунтин, Меррей и др., в Перу — Касапалка, в Мексике — Пачука, Фреснильо и др., в ФРГ — Клаусталь, Санкт-Андреасберг, в Греции — Ларион и т. д. Крупнейшие месторождения этого типа давали в отдельные годы более сотни тонн серебра (Пачука, Мексика). Месторождения обычно залегают в силикатных осадочных и эффузивных породах и характеризуются широким развитием разнообразных собственных минералов серебра, особенно часто сульфидов и сульфоантимонитов Pb (овихинит, диафорит, андорит и др.), а также фрейбергита, полибазита, миаргирита, пираргирита, акантита и др. Нередко Ag в этих рудах ассоциировано в Bi, Cu, Se, иногда Co, U, Sn, Ge и Cd, и в этом случае руды обнаруживают сходство с серебро-арсенидными и олово-серебряными месторождениями. Серебросодержащие руды месторождения Саншайн (США) содержат в среднем 1,8 кг/т Ag, в основном в составе Ag-тетраэдрита.

Для Ag-Pb-Zn месторождений некоторых районов Востока СССР, Л. Н. Индолевым и др. в 1971 г., установлено, что содержание Ag в рудах колеблется от 700 до 20 г/т, а главными его минералами-носителями, кроме галенита, являются диафорит, фрейбергит, пираргирит, овихинит и иногда миаргирит. Для них выделены следующие одновременно образовавшиеся парагенезисы минералов Ag: 1) диафорит-овихинит-галенитовый с небольшим количеством буланжерита, фрейбергита и пираргирита; 2) пираргирит-стефанитовый, иногда с галенитом и фрейбергитом; 3) фрейбергит-пираргиритовый со штернбергитом, ассоциирующимся с пирротинном; 4) стефанит-полибазит-акантитовый без свинцовых минералов. Для этих месторождений характерно слабое развитие As сульфосолей Ag и высокое отношение катионов к Sb (>2), что, по Л. Н. Индолеву, вероятно, свидетельствует о подчиненном значении сурьмяных комплекс-ионов по сравнению с сульфид-ионами. Процесс минералообразования, по-видимому, протекал в щелочной среде, на что указывает также отсутствие антимонита, отмеченное В. В. Щербиной в 1957 г., Л. Н. Индолевым в 1966 г. Интересно, что относительно ранние минералы Ag диафорит, овихинит и частично пираргирит постоянно ассоциируются с динамометаморфизованными (давленными) разновидностями галенита. Они отсутствуют в крупнокристаллических рудах и, по-видимому, образовались в процессе изменения серебросодержащего галенита. Овихинит, как отмечали Л. М. Лурье в 1963 г., Л. Н. Индолев в 1966 г., часто развивается по диафориту, а избыточное Ag образует при этом пираргирит.

Г. Шноррер-Кельтер в 1983 г., подчеркнул, что на серебряном месторождении Санкт-Андреасберг (ФРГ) руды сложены продуктами трех стадий: 1) дорудной Mn-Fe кальцит, гранат, кварц, гематит и др.; 2) главной рудной — галенит, халькопирит, сфалерит, блеклые руды, прустит, пираргирит, миаргирит и другие минералы Sb, As, Co, Ni; 3) послерудной —

ланжеритом и тетраэдритовым рудам, содержащим Ag в виде мельчайших (1—4 мкм) включений диафорита и других сульфосолей, и изоморфное — в буланжерите и тетраэдрите (до 30 % Ag и более). Доля Ag, входящая на включения минералов Ag в галените, различна — от 20—30 % и более. С. А. Аксенова в 1967 г. отмечала прямую корреляционную связь Ag с Bi и Sb и обратную с Sn.

Состав жильных минералов этих месторождений довольно разнообразен — кварц, карбонаты, часто барит, сидерит, иногда флюорит. Как подчеркивали Р. Бойл в 1968 г., К. Ф. Кузнецов и др. в 1973 г., С. А. Аксенова в 1967 г., набор и последовательность выделения минеральных ассоциаций также изменяются в широких пределах, серебряные минералы, а также Au обычно образуются одними из самых последних, а основная масса кварца предшествует оруденению. При этом О. Л. Свешникова в 1978 г. вывела следующий обобщенный «нормальный» ряд последовательности образования минералов: $PbS \rightarrow Pb$ сульфоантимониты с примесью $Ag \rightarrow Pb + Ag$ сульфоантимониты $\rightarrow Ag$ сульфосоли $\rightarrow Ag$ самородное. По ее данным, общим для Ag-Pb-Zn месторождений является то, что в них обычно распространены сульфоантимониты Ag и Pb с самым высоким $M: Sb_2S_3 = 2$ и более (фрейслебенит, диафорит, овихнит), которые часто ассоциированы с галенитом, а сульфосоли с отношением < 2 (рамдорит, андорит, физеллит, наказент) — с антимонитом. При этом обычно в одном месторождении совместно встречается ограниченное количество сульфоантимонитов: диафорит и овихнит (Риверти, Австралия), диафорит (ЧССР), фрейслебенит, диафорит (ГДР, СРР; Иендельэнсина, Испания) и т. д.

Сведений о повышенной платиноносности рассматриваемых месторождений не имеется. Анализ аргентита из Фрейберга, выполненный И. Ноддак и В. Ноддак в 1931 г., показал наличие примеси Pd 9 г/т и Pt 4 г/т.

3.5. Pb-Zn-Cu-(Ag, Au) колчеданно-полиметаллические месторождения

постоянно содержат повышенную примесь Ag, иногда Au и низкие количества Pd и особенно Pt. В крупнейших месторождениях запасы Ag составляют несколько тысяч тонн, Au — первые десятки тонн (Серро-де-Паско, Мексика; Бьют, США, и др.). Среднее содержание Ag в колчеданных рудах, подсчитанное по 33 месторождениям мира (без СССР), составило 60 г/т, Ю. С. Парильовым в 1972 г. Содержание Au, как отмечал С. Д. Шер в 1974 г., иногда составляет 1,5—2 г/т (Серро-де-Паско, Мексика). Отношение Ag: Au не очень высоко. Например, для месторождения Канады оно изменяется от 1 до 170, составляя в среднем около 40. Для колчеданно-полиметаллических месторождений различных провинций СССР Г. Д. Гаиженко в 1971 г., К. Ф. Кузнецов в 1973 г. определили следующие средние величины Ag: Au — Казахстан от 13 до 42, Кавказ — 27 и др. Оценки средних содержаний Ag в Pb-Zn колчеданных месторождениях не проявляют четких связей с возрастом минерализации, и в древних и в молодых провинциях известны обогащенные Ag месторождения, содержащие более сотни граммов на тонну Ag в рудах. Статистический анализ для одной из провинций СССР показал, что Ag чаще всего подчиняется в рудах логарифмически нормальному распределению и характеризуется довольно значительными коэффициентами вариации (от 50 до 86). Степень распространенности Ag зависит от минерального состава руд

и в общем увеличивается, как отмечалось, от серно-колчеданных руд к медно-цинковым и свинцово-цинковым. В этой же последовательности увеличивается значение $Ag: Au$, а также число и частота встречаемости микровключений минералов Ag , среди которых отмечены дискразит, акантит, штроемейерит, алтант, маккинстриит, броньярдит, стефанит, полибазит, прустит, пираргирит, пирсеит, матильдит, ширмерит, штернбергит, самородное серебро, кюстелит, электрум, эмпрессит, гессит, петцит, креннерит, сільванит, эвкайрит, фрейбергит, фрейслебенит, костовит, а также Au самородное. Расчет баланса распределения различных форм нахождения Ag в рудах сделанный Ю. С. Парилковым показал, что от 10 до 30 % его приходится на собственные минералы. Другие результаты дают опыты, проделанные М. И. Темирбулатовой в 1970 г. по фазовому растворению крупнокристаллических галенитов одного из месторождений СССР, в которых около 80 % Ag представлено нерастворимой собственно минеральной фазой.

По данным И. А. Бертельс-Успенской, полученным в 1972 г., высокие концентрации Ag характерны для руд колчеданно-полиметаллических месторождений Тихоокеанского рудного пояса (Фурутобе — 646, Учкотан — 140 — Япония, Серро-де-Паско — 113 г/т — Мексика) и Средиземноморского пояса (Ганат Мервин, Турция, 200 г/т, НРБ, 150 г/т). Интересно, что в месторождении Серро-де-Паско (Мексика) содержание Ag в медных рудах (400 г/т) гораздо выше, чем в свинцово-цинковых (70 г/т). В других случаях содержание Ag в минералах колчеданно-полиметаллических руд выше, чем в медно-колчеданных. Так, для некоторых колчеданно-полиметаллических месторождений СССР оно, по данным А. А. Гармаша, В. Д. Баранова, Р. Д. Куличихиной, в среднем составляет (в г/т): галенит 680, сфалерит 162, халькопирит 119. Значительное количество Ag содержится в блеклых рудах (до 9360 г/т).

По интенсивности развития серебряной минерализации месторождения разных регионов существенно отличаются. Так, например, по данным В. Д. Баранова, одни месторождения СССР содержат на 1 % Pb 32,7 г/т Ag ; $Ag: Au \approx 42$, другие — 20,7 г/т Ag ; $Ag: Au \approx 27$. Особенно высокие содержания Ag в колчеданно-полиметаллических месторождениях, и часто наличие микровключений различных минералов Ag характерны для поздних борнит-халькозиновых и галенит-баритовых типов руд. Серебро отчетливо коррелируется с Pb , Cu и Zn , и проявляет связи с пиритной S и Va .

В одном из месторождений СССР в мелкозернистых галенитовых рудах при высоких содержаниях Ag (до первых процентов) количество собственных его минералов, представленных фрейбергитом и электрумом, ограничено. В крупнозернистых галенитах количество микровключений минералов Ag и их видов резко увеличивается. Экспериментальные исследования, выполненные О. В. Артеменко в 1982 г. по мобилизации Ag из серебросодержащего галенита хлоридными и сульфидными растворами, показали, что этот процесс наиболее интенсивен для хлоридных близнейтральных растворов, содержащих сероводород при $T \approx 200-300$ °C. На основании этого сделан вывод о возможности извлечения Ag из галенита при многостадийном рудообразовании и что ранние серебросодержащие минералы могут быть источником последующих минеральных ассоциаций

Таблица 28

Сводная схема Ag-Au минералов и парагенезисов для некоторых месторождений СССР

| Минерал | Парагенезис | | |
|---------------|--------------------------|-------------------------------|-------------------|
| | халькопирит-сфалеритовый | борнит-халькозин-блеклорудный | галенит-баритовый |
| Золото | | ----- | ----- |
| Электрум | ----- | | |
| Серебро | | ----- | ----- |
| Акантит | | | ----- |
| Итенбогардит | | | ----- |
| Ag-тетраэдрит | | | ----- |
| Фрейбергит | | ----- | |

Примечание. Составлена по данным А.А. Гармаша, В.Д. Баранова, Р.Д. Куличихиной, М.И. Темирбулатовой, И.В. Покровской, М.И. Новгородовой.

минералов Ag. В. С. Аксенов в 1972 г. отмечал, что во вкрапленных рудах содержание Ag отчетливо увеличивается с глубиной, а в массивных жильных — наоборот, снизу вверх.

И. В. Покровская в 1976 г. установила, что для самородного серебра характерно несколько генераций — образование его позднее сульфоселей и сульфидов, часто в виде кайм на серебросодержащих сульфидах и наряду с этим в виде реликтов среди акантита.

В колчеданно-полиметаллическом месторождении Куроко (Япония) серно-колчеданные и медные (желтые) руды не содержат минералов Au и Ag, тогда как в Zn-Pb-баритовых (черных) рудах установлены акантит, электрум и серебросодержащий тетраэдрит, образовавшийся в позднюю стадию совместно со сфалеритом, баритом и галенитом. Сводная схема примерной последовательности минералообразования показана в табл. 28.

Подавляющая часть Au в колчеданно-полиметаллических рудах имеет низкую пробу, и лишь в поздних минеральных ассоциациях устанавливается высокопробное золото. По данным М. И. Новгородовой 1977 г., наличие высокопробного золота связано с процессом гипогенного переотложения низкопробного золота. Установлена перегруппировка Ag в пределах золотин с выносом его в краевые зоны с последующим окислением и переводом в сернистые соединения. Этот процесс связывается с пластинчатой деформацией золотин и их сульфуризацией в окислительной щелочной среде. Гипогенное окисление и сульфуризация низкопробного золота, по данным М. И. Новгородовой, приводит к образованию не только сульфидов Ag, но и Au-Ag сульфидов. Примерами являются обнаруженный в 1979 г. М. Бартоном итенбогардит в краевой зоне низкопробного Au в контакте с акантитом в одном из месторождений СССР, и в 1984 г. Г. В. Нестеренко и др. петровскит в сходной обстановке другого месторождения СССР.

В рудах, обогащенных Cu (теннантитом, энаргитом, халькопиритом), в ассоциации с самородным золотом, сильванитом, нагиагитом, ширмеритом и другими теллуридами и самородным теллуrom П. Терзиев в 1966 г. установил костовит, а в одном из месторождений СССР в сходной ассоциации, но с более широким развитием серебряных минералов (гессит, петцит) В. А. Ковалинкер, В. Д. Бегизов, А. В. Тронева в 1979 г. установили серебросодержащий костовит.

3.6. Pb-Zn-Ag-Cd-(Se, Te, Ge, Ga, Tl) полиметаллические месторождения этой группы содержат примесь Ag и являются одними из главных его поставщиков, причем Ag извлекают попутно при переработке свинцовых руд.

Некоторые крупные месторождения — Кер-д'Ален (США), Кено-Хилл (Канада) ежегодно давали более сотни тонн Ag, а из месторождения Фрейберг (ГДР) за время эксплуатации было добыто его более 5 тыс. т. К. Ф. Кузнецов в 1973 г. определил кларк серебра, для более чем 100 «среднетемпературных» свинцово-цинковых месторождений, равным 118,7 г/т, коэффициент корреляции Ag-Pb для той же выборки составляет 0,46 ($r_{\text{кр}}=0,18$), среднее содержание Ag на 1 % Pb — 30,5 г, а величина Ag: Au ~ 90. Содержания Au и Pd в рудах обычно весьма незначительные: 0,0п — 0,00п г/т.

Р. В. Панфилов в 1970 г., К. Ф. Кузнецов в 1973 г. выделили среди Pb-Zn месторождений по составу вмещающих пород и степени их околорудных изменений несколько типов, которые отличаются по величине серебренности. Наиболее высокими содержаниями Ag характеризуются свинцово-цинковые месторождения, залегающие в силикатных породах средней степени измененности (хлорит-серицит-кварцевого типа), к которым относятся месторождения Фрейберг (ГДР), некоторые месторождения СССР и др. В ряде случаев, при широком развитии серебро-сульфосольной минеральной ассоциации, они мало чем отличаются от свинцово-серебряных месторождений (см. группу 3.4) халькофильного типа. Кларк Ag для этих месторождений составляет (в г/т): в галените 2559⁹ в сфалерите 194, в пирите 178, в халькопирите 453 и в блеклых рудах 13 280. Довольно близкими оценками характеризуются кларки Ag в сходных месторождениях, залегающих в карбонатных породах (Ледвилл, США; Чипровцы, НРБ и др.) (в г/т): галенит 2095, сфалерит 182, пирит 156. Для тех и других месторождений Ag находится в рудах как в виде изоморфной и субмикроскопической примеси минералов Ag в галените и других сульфидах, так и в виде более крупных обособлений минералов Ag, выделяющихся на заключительных стадиях рудообразования. Последние представлены сульфосолями Ag и Pb — диафорит, овихинит (Якутия), сульфосолями Ag — прустит и пираргирит (Забайкалье), самородным серебром, аргентитом, пруститом, овихинитом, фрейбергитом, полибазитом (Средняя Азия). Несмотря на частое наличие положительной корреляционной связи Ag—Pb, минералы Ag наиболее часто ассоциированы с медно-свинцовым парагенезисом. Для месторождений некоторых провинций СССР отмечено, что пути Ag и Au в обогащенных серебром свинцово-цинковых рудах расходятся, и величина их отношения по данным С. Т. Бадалова может достигать значительных величин > 1000. В то же

время С. Т. Бадалов в 1961 г. отмечал парагенезис Ag и In, а А. А. Годовиков в 1965 г.— Ag и Sb.

Не меньший интерес в отношении Ag представляют Pb-Zn руды, залегающие в скаризах. Содержание Ag в рудах некоторых крупных месторождений достигает нескольких сотен г/т (Санта Евлалия, Мексика, 620—849). Кларк Ag для месторождений этого типа СССР А. С. Париллов в 1972 г., К. Ф. Кузнецов в 1973 г. определили в 65,6 г/т, а с учетом зарубежных месторождений — 240 г/т. Ферсмы Ag для одних месторождений СССР 62,8 г/т, для других — 69,7 г/т. Генеральные оценки средних содержаний Ag в минералах рассматриваемых месторождений, по данным К. Ф. Кузнецова и Р. В. Панфилова 1973 г. составляют (в г/т): галенит 1529, сфалерит 192, халькопирит 378, пирит 120, блеклые руды 21 000.

Содержится Ag как в виде изоморфной примеси в галените, блеклых рудах и других сульфидных минералах, так и в виде собственных минералов. Наиболее часто встречаются: силванит в ассоциации с пиритом, фрейбергит и полибазит в халькопирите, самородное серебро, акантит, прустит, стефанит и пираргирит в галените и блеклых рудах. В обогащенных Ag ранних генерациях галенита микровключения собственных минералов обычно наблюдаются при содержании Ag выше 500—800 г/т. Парагенетические соотношения различных серебряных минералов в рудах, особенно сульфоантимонитов, не всегда однозначны. По диаграмме искусственной системы $Ag_2S-Sb_2S_3-As_2S_3$, схема соответствующих парагенезисов представляется по данным Л. Чанга, опубликованным в 1977 г. в следующем виде. При $t > 300$ °C пираргирит и прустит образуют единый твердый раствор и устойчивы смитит и пираргирит, а при 300 °C — трехманнит. Выделяются несколько парагенезисов: акантит—пираргирит—прустит, пираргирит — прустит — мнаргирит и т. д.

3.7. Cu-Ag-(Co, Re, Pd, Au) стратиформные руды в песчаниках и сланцах. Согласно исследованиям Ю. П. Безродных (1969 г.), Е. М. Поплавко В. В. Иванова (1978 г.), серебро является одним из наиболее характерных элементов стратиформных медных месторождений в песчаниках и сланцах. Содержание Ag в рудах месторождений этого типа колеблется в широких пределах. Несмотря на весьма сходные минералого-геохимические особенности месторождений, степень концентрации Ag в различных рудных провинциях сильно отличается. Среднее содержание Ag в герцинских медистых сланцах и песчаниках ГДР и ПНР, подсчитанное в 1972 г. Ю. С. Парилловым по 10 месторождениям, составило 140 г/т, а для месторождения Сангерхаузен по расчетам Р. Бойла 1968 г.—295 г/т. Высокое содержание Ag Р. Бойл в 1968 г. отмечал также для докембрийских меденосных отложений Уайт Пайн, шт. Мичиган (США) до 150 г/т, в которых отмечалось присутствие самородного серебра, а также для месторождений Перу и Боливии (Коро-Коро) — 50—80 г/т, при довольно высоком Ag: Au от 40 до 300. В то же время многие крупнейшие месторождения медистых песчаников и сланцев содержат более низкие концентрации Ag, не превышающие в среднем 10 г/с. Такие содержания характерны для докембрийских медно-кобальтовых (урановых) месторождений Замбайского пояса (Африка) и северо-запада Канады, для плиоценовых месторождений района Болео (Мексика), пермских отложений Оклахомы

(США), а также для некоторых отечественных месторождений. Среднее содержание Ag, подсчитанное по 8 месторождениям СССР, составило всего 13,6 г/т, при этом на 1 % Cu в рудах приходится только 9,2 г/т Ag, а Ag:Cu, по данным К. Ф. Кузнецова и др., составляет в среднем 11. Статистические оценки параметров распределения Ag, полученные Ю. П. Безродных в 1969 г., К. Харанчиком в 1970 г., А. А. Годовиковым в 1965 г. свидетельствуют о логарифмически нормальном его распределении в медных рудах и тесной корреляции с Cu, но не с Pb. Однако в целом обогащены Ag те медные залежи, которые также богаты и Pb. Наиболее высокие содержания Ag характерны для халькозиновых и халькозин-борнитовых руд, а наименьшие — для халькопиритовых. Так, например, среднее содержание Ag в главных рудных минералах одного из месторождений Казахстана составляет (в г/т): халькозин — 2600, борнит — 620, халькопирит — 270, галенит — 60. На этом месторождении Ю. П. Безродных в 1968 г. установил, что при высокой прямой корреляции Ag-Cu в разноокрашенных борнитах содержится неодинаковое количество Ag, розовый борнит из вкрапленных руд наиболее им обогащен — 300—760 г/т, оранжевый — менее 80—160 г/т. Величина Ag:Cu не остается постоянной. На одном месторождении она увеличивается в горизонтах с повышенной карбонатной составляющей, а в жильных рудах, наоборот, в 2—3 раза выше в кварцевых жилах по сравнению с карбонатными. Причем в последних она ниже, чем во вкрапленных рудах.

В наиболее детально изученных месторождениях установлено наличие в рудах мельчайших включений серебряных минералов: самородного серебра, штроейерита, акантита, дискразита. Гораздо чаще других отмечается самородное серебро, которое заключено главным образом в халькозине, а в халькозин-борнитовых рудах оно ассоциируется со штроейеритом, иногда с акантитом. Последний чаще встречается в борнитовом и халькопиритовом типах руд. Кроме того, высказывались предположения, что часть Ag содержится в рудах в виде закиси, галогенидов, сульфатов и карбонатов.

Изучение сереброносности стратиформных месторождений ПНР выявило сходные зависимости. В медно-полиметаллических рудах районов ПНР среднее содержание Ag 30—50 г/т, а в некоторых горизонтах битуминозных глинистых доломитов до 200 г/т. Основными минералами — носителями Ag являются халькозин, дигенит и борнит, содержащие Ag до 0,42, 0,60 и 0,8 % соответственно. В Pb-Zn типах руд, кроме серебросодержащего галенита (до 0,25 % Ag), установлены его минералы штроейерит, конгсбергит, мошелландсбергит, серебро самородное и др. М. Пистржински в 1981 г. на участках, обогащенных Cu-Ag-Hg и Cu-Ag-Fe-Hg ассоциациями в штроейерите, установил от 2,07 до 11,02 % Hg.

На стратиформном медном месторождении Конрад (ПНР) Х. Куча, В. Мейер. М. Пистржински в 1982 г. определили более высокие массовые содержания Ag в основном его минерале-носителе — халькозине (до 6,82 %), а также аргентоборнит (до 30 % Ag) и дигенит, содержащий до 0,93 % Ag. Установлено также самородное серебро двух типов: ртутоносное (до 10 % Hg) и золотосодержащее (до 1,81 % Au).

Большинство исследователей склонны объяснить особенности распределения Ag в рассматриваемых месторождениях на основе условий обра-

зования песчанниковых и сланцевых осадков и последующего их диагенеза и эпигенеза. В редких случаях в пестроцветных породах Ag даже преобладало над Cu. Такой случай имел место на месторождении Ag Сильвер-Риф и др., США, в кослоистых песчаниках, обогащенных растительными остатками, где содержалось 2,6 кг/т Ag. Высокие локальные скопления Ag до 1,6 кг/т отмечал Ю. С. Париллов в 1972 г. в песчаниках одного из районов СССР.

Многие месторождения рассматриваемого типа содержат также примесь Au, иногда довольно значительную. Так, например, на одном из месторождений ПНР содержание Au местами достигает, по данным Ж. Вайцеховской, Ю. Серкиеса 1967 г. 1,5 г/т, а по данным Х. Кучи 1976 г., В. Саламона 1979 г.— Ag 0,1—3,5 %, Au 2—30 г/т. В относительно молодых и слабо метаморфизованных месторождениях повышенные концентрации Ag приурочены к халькозин-борнитовым рудам, содержащим субмикроскопическое Au. Ю. П. Безродных, А. Ф. Наркелюв в 1971 г. отмечали, что в древних метаморфизованных месторождениях иногда золотоносны поздние кварц-сульфидные жилы альпийского типа.

Имеются сведения И. Ноддак, В. Ноддак, К. Д. Джаминова, С. Л. Тереховича о наличии в месторождениях этого типа незначительных количеств платиновых металлов в медных концентратах от 0,003 до 0,02 г/т Pd и Pt, а также С. К. Калинина, Э. Е. Файна о наличии осмия, которому приписывается радиогенное происхождение. Как установили Н. Ноддак, В. Ноддак в 1936 г., Г. Тишендорф в 1959 г., в медных рудах также присутствуют Ir, Rh и Ru. По данным Р. Сайлеса 1960 г., в качестве характерной примеси Pt и Pd отмечались в медно-кобальтовых стратиформных месторождениях Заира, в одном случае установлен селенид Pd остербоштит.

В районе стратиформных медных месторождений Любина (ПНР) Х. Куча в 1975, 1982, 1984 гг. в пласте битуминозных органогенных известняков установил наличие мельчайших включений самородного Au и Pd, собольевскита, винцентита, палладоарсенита и слабо изученных арсенидов палладия Pd_2As_3 , Pd_5As , Pd_3As_5 , Pd_2As , $PdAs_2$, Pd_3As_2S и др. в ассоциации с раммельсбергитом, дигенитом-ковеллином, клаусталитом, уранинитом, тухолитом, битуминозным и углистым веществом. Микронзондовым изучением палладиевых минералов показано, что Pd_2As_3 содержит ~8 % Ag и 1,7 % Au и пересчитывается на формулу $(Pd, Ag, Au)_2As_3$. Высокие содержания Ag и Au установлены и в других фазах Pd_5As (10 % Ag, 10 % Au), Pd_2As (15,7 % Ag, 6,4 % Au). Часто содержится никель $(Ni, Ag, Pd)_2As$ (23 % Ni); $(Ni, Pd)_3As_4$ (20,1 % Ni), а в сульфоарсенидах медь $Pd_2Cu_2As_5S_7$; $Pd_2Cu_2As_6S_5$. Физические свойства этих минералов не изучены, поэтому их более подробная идентификация не дана.

Палладий также содержится в арсенидах Ni до 5,5 % и Co до 2,5 %, в тухолите 2 % и в составе органики 0,3 %; Pt в тухолите 1,3 %; Ag — в серебросодержащем борните до 20 % Ag и галените до 3,5 % в виде амальгам $(Ag_{11}Hg_2, Ag_{10}Hg_3)$ и фаз состава $(Fe, Ag)CuS_2$ и $(Ag, Fe)(Cu, Ag)_2S_2$, сходных с моихукитом, а также $FeCu_3Ag_2S_4$, $FeCu_3Ag_6S_7$, $Cu_{5,28}Fe_{0,55}Ag_{1,17}S_4$. Интересно, что самые высокие содержания благородных металлов и их минералов установлены не в богатых медных, свинцо-

вых или цинковых рудах, а в подстилающем их тонком (10 см) битуминозном известняковом пласте, обогащенном углистым веществом, Са-фосфатами, Mg-боратами, тухолитом (U-углистое вещество) и керогеном. Содержание благородных металлов в этом слое (в г/т): Ag 0,7—5,78, Au 0,05—3,0, Pt 0,05—0,34, Pd 0,03—1,0, а Cu, Pb, Zn (в %): 0,2—0,8; 0,01—0,3; 0,04—0,1 соответственно. В массе тухолита содержится (в %) Pd 2,0, Pt 1,3, Ir 0,9, Rh 0,3, Bi 1,8, As 0,9, S 0,5, Cu—0,1, а также Ni, Co, Se, V. Золото, арсениды Pd и Ni—Co вместе с сульфидами находятся в глинистой битуминозной матрице или на границе зерен тухолита и кальцита (доломита) совместно с клаустолитом и $\text{Cu}_4\text{Bi}_2\text{S}_7$. Интересно что краевые части зерен тухолита на контакте с кальцитом обеднены Pd, Pt, As, V и обогащены Ni, Co, Se, Au, Sn, Fe и Cu. Считается, что первичными формами палладия являлись органические соединения, распад которых, происходивший при их углефикации, вел к формированию охарактеризованных соединений.

Самородное Au в других районах отмечалось также в песчаниках, обогащенных кластическим мартитизированным магнетитом. Образование первичных золотосодержащих медных концентраций в пестроцветных породах рассматривается как осадочно-диагенетическое, а золото считается в основном хемогенным. В сходных условиях образуются «черные сланцы», которые нередко содержат Ag и Au и обычно обогащены V, U, Cu, Co и т. д.

Геохимические особенности осадочно-диагенетических концентраций золота в деталях не выяснены. Можно лишь отметить, что в процессе диагенеза осадков оно способно концентрироваться в сульфидах Fe и Cu и что в большинстве случаев относительное накопление его при образовании осадков происходит в прибрежной полосе, где в зоне геохимического барьера — смешения пресных и соленых вод должно высаживаться самое мелкое кластическое золото. Приуроченность Au к прибрежным фациям установлена Ю. П. Безродных, Л. Ф. Наркелюном, А. П. Ясыревым и др., в частности, для терригенных осадков и фосфоритов, среди которых максимальные концентрации Au связаны с конгломератами. Ураганные содержания Au отмечались также В. М. Чайкой и Г. Е. Неждановой в сапропелевых илах, при диагенезе которых возможно образование сульфидоносных золотосодержащих, углесодержащих песчаников и сланцев.

Специальное изучение распределения благородных металлов, выполненное Х. Кучей в 1982 г. для цехштейновых рудоносных отложений Предсудетской моноклинали, свидетельствуют, что они концентрировались в процессе каталитического автоокисления органического вещества. Золото, платиновые и другие переходные металлы (Re, Bi, Co, Ni и др.) как катализаторы процесса автоокисления концентрировались на границе между восстановительными и окисляющими условиями, т. е. на границе — кероген — вторичный кальцит, тухолит — вторичный кальцит, черный сланец — граничный доломит, черный сланец — белый песчаник. Во всех перечисленных случаях обнаруживается замена органической матрицы кальцитом. Радиоактивное излучение является некоторого рода усилителем процессов каталитического автоокисления. Фосфаты и бораты способствуют коагуляции благородных металлов, перенесенных в растворе. Самое высокое содержание Au 3000 г/т и платиновых металлов 1000 г/т отмечается в пре-

делах нескольких сантиметров почвы сланца, если он содержит фосфаты и бораты и, кроме этого, если находится в ассоциации с присутствующим в кровле тухолитовым сланцем.

Повышенные концентрации Ag, а иногда и Au встречены также Р. Бойлом в 1968 г. в различных меденосных вулканогенно-осадочных породах. В месторождении Торбрит (Канада) среднее содержание Ag составило 612 г/т. в месторождении Болео (Мексика) также заключены весьма значительные количества Ag, в основном в халькозине, с низким средним содержанием в руде — 9 г/т. Геохимический парагенезис Ag с Mn, Fe, Cu, Zn, Pb, Co, As и величины соотношений этих металлов в рудах Болео очень близки к таковым горячих рассолов, известных в донных частях современных морских вулканических впадин Красного моря (Атлантик) и др., охарактеризованных Г. Н. Батуриным в 1970 г., и активных гидротермальных полей Тихого океана, изученных Э. Оудином в 1983 г. Поэтому мнение Дж. Вильсона, высказанное в 1955 г. о накоплении металлов в рудах месторождений Балео под воздействием термальных источников вулканически активного периода может соответствовать действительности. К халькофильной геолого-геохимической группе относятся также Pb-Zn месторождения, содержащие низкие количества Ag и реже Au.

3.8. Pb-Zn-(Ag, Tl, Cd, Ge, Ga) — стратиформные и телетермальные месторождения в карбонатных породах. Они характеризуются низкими концентрациями Ag всего от 1,6 до 30 г/т, в среднем по 9 рудным районам — 14,5 г/т. Содержания Ag в главных рудных минералах также низкие по данным Ю. С. Парилова 1972 г. они составляют (в г/т): в галените 84, в сфалерите 39, в пирите 12. Для месторождений Казахстана эти же оценки установлены К. Ф. Кузнецовым в 1973 г. и равны 236, 76 и 9 г/т. В галените одного из месторождений в среднем содержится 300 г/т Ag, и 70—80 % от общего количества приходится на его минералы — фрейбергит, акантит, штрмейерит, ялпант и пирсеит. Величина концентрации Ag в рудах увеличивается от периферических участков месторождения к центру, так же как Pb, Zn, Fe, Mn, S, Ba, Al и Si, Е. С. Зорин в 1971 г. Ж. Т. Халтаев в 1970 г. обнаружили, что Ag связано положительной корреляционной зависимостью с Cu ($r_{Ag-Cu} = +0,5$).

Связь Ag и Cu в рассматриваемом типе месторождений нередко проявляется и в значительной обогащенности серебром типов руд с повышенной меденосностью. Так, например, в стратиформном, свинцово-цинковом месторождении Болгарии содержание Ag в галенитовых рудах изменяется от 5 до 10 г/т, в галенит-халькопирит-теннантитовых составляет 50 г/т, а в барит-борнит-халькозин-халькопирит-теннантитовых достигает 300—400 г/т. Как отмечал В. А. Атанассов в 1972—1973 гг., в последнем типе руд широко распространены штрмейерит и другие минералы Ag, которые образовались в конечные стадии рудообразования. Выделяется самостоятельная серебряная парагенетическая ассоциация, состоящая из двух парагенезисов: раннего сульфосолевого, представленного пирсеитом, фрейбергитом, пираргиритом, пиростильнитом, стефанитом, полибазитом, акантитом, ялпантом, и более позднего — халькозинштрмейеритового с маккинстринитом, балканитом и Ag-бетехтинитом; с массовым выделением самородного серебра и его амальгамы в самом конце рудоотложения.

Известны также повышенные содержания Ag нередко в ассоциации с Ge в сфалеритах некоторых стратиформных месторождений. Особенно обогащены Ag жильные телетермальные месторождения, залегающие в карбонатных породах (Райбл, Бляйберг, Австрия), в рудах которых Ag ассоциировано с Sb, As, Tl, образуя многочисленные сложные сульфосоли. Содержание Au, наоборот, обычно незначительное, однако в ряде случаев (Тинтик, США и др.) достигает нескольких граммов на тонну.

3.9. Hg-Sb-(Au, Ag, As, Bi, Tl, Se) месторождения согласно данным

1973 г. А. С. Великого и 1972 г. Ю. С. Парилова часто содержат повышенную примесь Ag. Среднее содержание Ag, подсчитанное для антимонита некоторых сурьмяных и сурьмяно-ртутных месторождений СССР, — 59 г/т. Реальгар, аурипигмент и киноварь из различных типов среднеазиатских месторождений имеют близкие оценки средних содержаний Ag; киноварь — сурьмяно-ртутно-кварц-флюоритовые — (джаспероидные), — 40 г/т, ртутно-карбонатные — 50 г/т, свинцово-ртутные — 56 г/т. Наиболее высокие концентрации Ag отмечаются в свинцово-сурьмяных сульфосолях некоторых кварц-сурьмяных месторождений. Руды таких месторождений содержат местами до 2000 г/т Ag (Накасаке, Япония; Турхал, Турция; Людвиг, ФРГ и т. д.). Собственные минералы Ag в рассматриваемых месторождениях встречаются очень редко. Отмечены только андрит, физелиит (месторождение Людвиг, ФРГ), а также самородное серебро, пираргирит, фрейбергит и наказент. Среди сульфоантимонитов встречены только минералы с $Me : Sb_2S_3 < 2$.

В ряде случаев, по данным О. В. Вершковской, в сурьмяно-ртутных рудах содержится самородное золото, а также мальдонит, причем в этом случае иногда отмечается наложенный характер золотой минерализации. Однако бывает, что Au-Ag и Hg оруденение связано единой зональностью. Это, по данным П. Викре 1982 г., имеет место в штате Невада, США в районе ртутного рудника кальдеры Мак-Дермит. В периферических частях кальдеры развиты многочисленные кварц-сульфидные ртутные и золото-серебряные месторождения. Отчетливо выражена вертикальная зональность: верхняя и средняя часть жил (0—250 м) — преобладает Hg, средняя — антимонит (150—450 м), глубже — 250—750 м) — Au и Ag. Среди минералов Au и Ag наиболее распространены «электрум» и многочисленные Ag-сульфосоли и селениды, сопровождаемые сульфидами Cu, Pb, Zn, киноварью, антимонитом, кварцем, каолинитом, мусковитом, образовавшихся в связи с деятельностью молодых (15—18 млн. лет) термальных источников.

По данным Т. С. Тимофеевой и Э. М. Протодяконовой 1970 г., в киновари одного из ртутно-сурьмяных месторождений СССР присутствует примесь Pd в количестве 0,1—0,5 г/т. Сходный парагенезис Hg-Sb-As-Ag-Au типичен для некоторых современных металлоносных гидротерм (США, СССР). Металлоносные хлоридно-натриевые рассолы областей активного вулканизма в отношении Au и Ag изучены Д. Уайтом в 1963 г. на примере системы Стимбот, США. В кремнистых илах (затвердевших) этого источника, образующих прожилки, содержится до 4 % Sb, 10 г/т Au, 400 г/т Ag и 45 г/т Hg. Самородное серебро в виде включений в галените установлено в осадках одного из гидротермальных источников

СССР хлоридно-натриево-кальциевого состава с повышенным содержанием углеводов, водорода и азота. Естественная их разгрузка в малосернистых условиях приводит к образованию оксихлоридов с Pb, Cu и Ag (атакамит, параатакамит, лаврионит, болиент), тогда как смешение с сероводородными водами приводит к осаждению ZnS с примесью Cd, Fe и Cu. Л. М. Лебедев в 1977 г. считал, что такое разделение Pb-Cu-Ag и Fe-Zn-Cd связано с различной устойчивостью растворенных оксихлоридных комплексов металлов.

ГЛАВА XI.

ЛИТОФИЛЬНО-ХАЛЬКОФИЛЬНАЯ ОКИСНО-СИЛИКАТНО-СУЛЬФИДНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ

Эта группа месторождений характеризуется неустойчивыми и чаще близкими отношениями $(\text{Fe}+\text{Mg}) : \text{Si} \approx 1$; $\text{S} : \text{O}_2 \approx 0,1-1$; повышенными количествами в рудах щелочей, Mo, Sn, W, Bi и других металлов, связью с гранитоидами, широким распространением кварца, алюмосиликатов и сульфидов. Месторождения этой группы формировались в основном в краевых частях крупных стабильных поднятых блоков зрелой земной коры в условиях орогенеза, вероятно, из гетерогенных глубинных и коровых источников. К ним относятся многие кварц-силикатно-сульфидные месторождения Au, Sn-Ag и Cu-Mo порфириновые месторождения с Au, Ag и т. д.

4.1. Au-(Ag) собственно золоторудные месторождения кварц-силикато-сульфидного типа характеризуются низкой величиной $\text{Ag} : \text{Au}$ и часто содержат относительно довольно крупное и высокопробное золото (0,1—0,2 мм), за счет которого в основном и образуются золотые рессypi. В эту группу Г. П. Волорovich в 1971 г. отнес многие типы золоторудных месторождений, связанные, как с древними, так и с молодыми плутоническими и вулкано-плутоническими формациями, особенно андезит-гранодиоритового ряда, в большинстве случаев, как отмечала Н. В. Петровская в 1960 г., принадлежащие к убого- и умеренно-сульфидным образованиям или к золото-кварцевой и золото-кварц-сульфидной формациям, выделенным М. Б. Бородаевской, И. С. Рожковым в 1978 г. В классификации золоторудных месторождений Н. В. Петровская, Ю. Г. Сафонова, С. Д. Шер в 1976 г. отнесли эти месторождения к двум формациям (среднеглубинной и глубинной), а в систематике М. Б. Бородаевской, Д. И. Горжевского, М. М. Константинова, А. И. Кривцова, А. П. Лихачева, В. А. Нарсеева, Г. В. Ручкина, Н. А. Фогельман (1983 г.) — к семейству медно-порфириновых рудных формаций гранитоидного или габбро-гранитоидного рядов. Отношение в них $\text{Ag} : \text{Au}$ обычно изменяется от 1 : 10 до 2 : 1 и в общем связано с количеством и видовым составом сульфидной (сульфосольной) составляющей и тектоно-магматическим типом рудной провинции, увеличиваясь по мере увеличения количества и разнообразия сульфидов и фемичности — основности геологических формаций региона. В числе месторождений этой группы много весьма крупных: Хаумстейк, Паркьюпайн, Мазер Лод, Грасс Вали — США; Бендиго, Балларат, Чартерсс — Австралия, Колар — Индия и др. Среди осадочных пород во многих районах

распространения этих месторождений широко развиты флишоидные, граувакковые и различные углеродистые и сульфидоносные отложения. Частая встречаемость концентраций золота в связи с углеродистыми породами выдвинула в последнее время этот тип природных образований в качестве возможного первичного источника золоторудной минерализации. Метаморфические породы в районах распространения месторождений этой группы часто представлены цеолитовой и зеленокаменной фациями. Оруденение обычно удалено от выходов гранитоидных пород на десятки километров и нередко тяготеет к границам пород низких ступеней метаморфизма. Это золото-арсенопирит-кварцевые, золото-пирит-кварцевые, золото-кварцевые жилы и зоны дробления с турмалином, альбитом, полевыми шпатами, карбонатами, а также золотосодержащие скарновые зоны, в которых часто присутствуют повышенные количества W, Mo, As, Bi, Sn, Be, редких земель, Zr и других редких элементов. Содержания Au в рудах колеблются в широких пределах, однако в среднем во многих наиболее крупных золоторудных провинциях и месторождениях (Хаумстейк, Канада и др.) оно близко к 10 г/т. Значительно более высокие содержания Au встречаются во многих случаях, но они характерны либо для небольших объектов, либо для рудных столбов и отдельных зон месторождений с общими низкими содержаниями. Так, например, на основании обобщения 25 тысяч анализов по 10 золоторудным месторождениям одного из районов СССР В. А. Нарсеевым и др. в 1972 г. были выделены следующие геохимические уровни минерализации: 0,3 г/т Au—фон; 2 г/т — граница рудных зон; 6 г/т — границы рудных тел; 19, 100, 310 г/т и т. д. — рудные столбы различных порядков. В области высоких содержаний наблюдается наибольшая неустойчивость параметров распределения Au, что связывается со спонтанными процессами отложения Au и заставляет относить рудные столбы к аномальным образованиям. Возникновение рудных столбов, по данным В. А. Нарсеева связано с удачным сочетанием наибольшего числа благоприятных структурно-тектонических условий (дорудных, внутрирудных и послерудных) и наличием в этом участке оптимального количества различного типа совмещенных геохимических барьеров.

Многие исследователи (В. Л. Хорошилов, Е. С. Флициян, Н. П. Чименов и др.) большое значение придавали предрудному концентрированию Au и Ag при эпигенетических преобразованиях пород. Оптимальной считается предварительная концентрация в 10—100 кларков.

Золото в рудах приурочено к сульфидам, кварцу и в любом минеральном парагенезисе выделяется одним из самых последних, корродируя и замещая все остальные минералы. Генеральные оценки средних содержаний Au в арсенопирите, пирите и халькопирите с учетом всех имеющихся данных по этому типу золоторудных месторождений следующие: 78 г/т, 52 г/т и 17 г/т, при весьма высокой дисперсии содержаний. Несмотря на то, что значительная часть Au в рудах (иногда до 95 %) связана с участками проявления сульфидов, среди которых чаще наиболее широко распространен пирит, в некоторых из них сам он является золотоносным. Установлено, что в рудах с небольшим количеством сульфидов, что чаще характерно для более глубоких месторождений, Au нередко более крупное. Во многих месторождениях Au связано не только с основной массой

ранних сульфидов (пирит, арсенопирит, пирротин), но и с поздней, обычно подчиненной по масштабам проявления, сульфидно-сульфосольной или теллуридной минеральными ассоциациями. В соответствии с моно- или полициклическим выделением Au в рудах месторождения находится и характер его распределения в пространстве. Так, в зависимости от связи Au с теми или иными минеральными парагенезисами и их взаимоотношениями в пространстве, В. А. Нарсеев в 1968 г. выделил «моноритмовые», «полиритмовые» золоторудные месторождения.

Д. В. Рундквист, И. А. Неженский в 1973 г. установили характерную особенность наиболее крупных месторождений — устойчивость состава руд с глубиной — отсутствие четкой вертикальной зональности.

Золото содержится в рудах в основном в виде самородного (сплавы с Ag), а также незначительно — теллуридов. Большим разнообразием иногда характеризуется минералогия Ag. Нередко общее число минералов Au и Ag довольно велико. Так, например, Д. А. Тимофеевский в рудах одного из месторождений СССР определил самородное золото, «электрум», гессит, креннерит, нагиагит, петцит, алтаит, риккардит, вейсцит, самородное серебро. Золото в основном тонкодисперсное и начало выделяться в ранних пирит-арсенопиритовой и галенит-сфалеритовой ассоциациях. Наиболее полно Au и Ag выделялись в пирротин-тетраэдрит-халькопиритовую ассоциацию в виде самородных золота, серебра, электрума и различных теллуридов Au и Ag. Увеличение степени золотоносности более поздних ассоциаций с блеклыми рудами, сульфоантимонитами и теллуридами характерно и для большинства других месторождений этого типа.

Р. П. Бадалова, С. Т. Бадалов в 1964 г. показали, что пробность Au в рудах зависит от многих причин, из которых главные характер рудной провинции, содержания сульфидов, время и условия образования продуктивных парагенезисов и состава вмещающих пород. Высокопробное Au обычно характерно для рудных столбов. Наиболее часто Au имеет пробу 750—900, отвечающую Au-Ag сплаву с минимальным размером элементарной ячейки. В. Г. Моисеенко, А. Ф. Коробейниковым и др. для некоторых месторождений установлено увеличение пробности золота с глубиной, одновременно с увеличением содержания в рудообразующих растворах Na и Cl. Для большинства месторождений этого типа характерно преобладание этих элементов над K и F в газожидких включениях в минералах, при высоких положительных коэффициентах корреляции между Au и первыми элементами — 0,7—0,9.

Интересные генетические выводы сделаны М. И. Новгородовой в результате изучения одного из золоторудных кварц-силикат-сульфидных месторождений Средней Азии. Ранние минеральные ассоциации представлены апатит-кварц-карбонатным и кварц-пирит-арсенопиритовым непродуктивными парагенезисами. Содержание Au в арсенопирите и пирите составляет 10^{-4} — 10^{-5} %. Формированию более поздней пирит-арсенопиритовой ассоциации предшествует дробление окварцованных ранних метасоматитов. Особенность этой золотоносной ассоциации — чрезвычайно тонкокластическое строение сульфидов (пылевидные пирит и арсенопирит), заполняющих трещины в ранних сульфидах и других минералах и являющихся результатом перемещения и переотложения более ранних сульфи-

дов. В тех случаях, когда вместе с углистым веществом и карбонатами появляется мусковит и лейкоксен, можно обнаружить мелкие ксеноморфные зерна высокопробного золота, а также другие самородные металлы и сплавы (Fe, Cu, Zn, Al, CuZn). Более крупные включения самородного золота встречаются в ассоциации с Ti-гемацитом, блеклой рудой, галенитом, халькопиритом, сфалеритом, джемсонитом и еще более поздними пиритом и арсенопиритом. Наиболее часто Au ассоциировано с блеклой рудой (Zn-тетраэдрит), особенностью которой является изоморфная примесь Au до 1,5 %. Приведенные данные указывают на то, что в формировании месторождения принимали участие рудообразующие флюиды, инертные по отношению к сульфидному веществу и явившиеся средней кристаллизации самородных металлов, что возможно только в сильно восстановительной среде, лишенной воды. Инертное поведение S в этом процессе подтверждается данными М. И. Новгородовой 1983 г. — образованием по сульфидам в участках распространения самородных металлов — магнетита.

При изучении распределения Au в скарновых золоторудных месторождениях одного из рудных полей было обнаружено, что концентрация Au создается в результате многократного его перераспределения в процессе гранитизации и различных послемагматических изменений. Расчет баланса показал, что при палингенетическом образовании гранитоидов по первоначально несколько обогащенным золотом андезитовым, и диабазовым порфирирам и их туфам из 1 км³ этих пород высвобождается около 30 т Au. Основная его часть при этом рассеивается в экзоконтактных зонах с вкрапленным магнетитом в ореолах интрузий. Последующее наложение на эти участки гидротермального метаморфизма может привести, по наблюдениям Ю. Г. Щербакова (1972 г), к концентрации Au в участках, благоприятных для его отложения — перекристаллизованных скарнах и др.

Интересно, что наложенная Au-Bi-Mo-Cu минерализация на одном из скарновых месторождений имеет зональное распределение. Внутренняя зона гранатовых скарнов содержит золото-виттихенит-молибденит-борнит-халькопиритовую минерализацию; средняя — эпидот-актинолит-золото-висмут-халькопирит-пирротинтовую; внешняя зона — кварц-кальцит-хлоритовых метасоматитов является, по существу, типично золоторудной с Bi и Te и содержит золото-герсдорфит-сфалеритовый паргенезис. Характерна тесная ассоциация самородного золота с герсдорфитом, леллингитом и сфалеритом.

По данным В. Г. Моисеенко, А. Ф. Коробейникова и др., продуктивные золотосодержащие минеральные ассоциации рассматриваемых месторождений образовались из щелочно-бикарбонатных и щелочноземельно-бикарбонатных растворов при $T=250-130$ °C. Золото переносилось в виде хлоридно-кремнистых, серосодержащих или других комплексов и выделялось в небольших концентрациях с ранними сульфидами и в высоких — с более поздними сульфидно-сульфосольными (теллуридными) ассоциациями.

Известны случаи, когда в рудах, образовавшихся в более поверхностных условиях, Au ассоциировано с сульфоантимонитами, а в более глубинных — с теллуридами.

М. С. Сахарова в 1968 г. установила для месторождений Забайкалья минеральные ассоциации, продуктивные на Au, которые формировались

в широком диапазоне температур. Ранняя генерация Au, сопровождающая пирит-арсенопиритовый парагенезис, отлагалась при температуре около 300 °С при нейтрализации кислых растворов. Позднее Au второй генерации осаждалось в составе сульфидно-сульфосольных парагенезисов при T около 250—200 °С из растворов, изменяющихся от кислых до слабощелочных. Основываясь на экспериментальных данных, М. С. Сахарова, Ю. С. Бортников, С. К. Ряховская в 1980 г. пришли к выводу, что более высокая проницаемость Au в месторождениях средних и больших глубин связана со значительным развитием пирита и арсенопирита — избирательных осадителей Au и относительно более высокой кислотностью рудообразующих растворов. Об этом свидетельствует окорудная березитизация, а также более низкий окислительно-восстановительный потенциал системы, обусловленный относительно высокими глубинами и температурами минералообразования. Существенная роль в характере золотоносности руд отводится процессам перераспределения Au в твердой фазе, которые при наложении на золотосодержащие минеральные ассоциации более поздних термальных растворов приводят к особенно значительной концентрации Au.

Экспериментальные исследования показали, что в малосернистых кислых условиях наиболее вероятной формой переноса Au являются хлоридные его комплексы $[AuCl_4]^-$, $Na[AuCl_4]^-$, а для сернистой щелочной обстановки — сульфидные и тиосульфатные комплексы. Установлено, что при повышенных температурах наиболее устойчивы сложные хлоридно-кремневые комплексы Au. При этом концентрация Au и кремниевой кислоты в системе Au— SiO_2 — H_2O в растворе изменяется симбатно и, независимо от давления, до температуры ~ 200 °С. При более низких температурах Au предположительно может также находиться в виде AuO_2 и коллоидных частиц, которые стабилизированы в растворе полимеризованным SiO_2 . Интересно, что при повышенных температурах закомплексованность хлоркомплексов трех- и одновалентного золота меньше, чем при более низких. Это отличает его от Fe, Cu, Pb и Zn. Резкое усиление гидролиза комплекса наблюдалось при температурах ниже 90 °С (В. В. Щербина, М. В. Вилор, Г. Р. Колонин, В. Г. Моисеенко). Руды характеризуются значительными концентрациями Ag — 1—5 г/т и самым низким Ag: Au (в среднем $\sim 0,3$, по данным Ю. С. Парилова 1972 г.). Среднее Ag: Au в золото-кварцевых малосульфидных рудах СССР около 1,2.

Рассматриваемые месторождения не имеют большого значения в мировой добыче Ag. Даже из такого крупнейшего золоторудного месторождения, каким является Хаумстейк, США, в год извлекается всего около 4 т Ag.

В обедненных сульфидами месторождениях Ag в основном содержится в самородном золоте и в виде Au-Ag сплавов типа «электрума», теллуридов (гессита, сивьянит, петцита и др.). Среднее содержание Ag в самородном Au, подсчитанное по нескольким месторождениям, составило по данным Ю. С. Парилова 1972 г. 13,8 %. К. Ф. Кузнецов в 1973 г., Г. Н. Гамянин в 1966 г. отмечали, что в золото-кварцевых месторождениях с сульфидами, кроме Au-Ag сплавов и теллуридов, иногда проявлено самородное Ag, акантит, полибазит, фрейбергит, прустит, сивьянит, петцит и другие минералы Ag, обычно заключенные в сульфидах. Среднее

содержание Ag в сульфидах, золоторудных месторождений, подсчитанное Ю. С. Париловым в 1972 г. по незначительному числу объектов, равно (в г/т): в арсенопирите 6,8, пирите 15, халькопирите 165, пирротине 1. В блеклых рудах из некоторых месторождений СССР содержание Ag в среднем, по данным Б. В. Чеснокова 1972 г., составляет 6230 г/т, в борните 2907 г/т, халькозине 1500 г/т. Для одного из месторождений Урала Е. К. Лазаренко в 1966 г., Б. В. Чесноков в 1972 г. установили обогащенность серебром тетраэдритов по сравнению с теннантитами и увеличение содержания Ag по мере увеличения размера элементарной ячейки блеклых руд. В ряде случаев в золото-сульфидных месторождениях, по данным С. Т. Бадалова, отмечалась незначительная примесь Pd в сульфидах — 0,00n—0,0l г/т.

4.2. Au-самороднометалльная минерализация в сурьмяно-кварцевых месторождениях. Развита в районах широкого проявления золоторудной минерализации литофильно-халькофильной группы и является, как отмечал В. И. Бергер в 1978 г., самым поздним, возможно, регенерированной природы, членом единого ряда $Au-W-SiO_2 \rightarrow Au-As-SiO_2 \rightarrow Au-Sb-SiO_2$. Месторождения распространены в орогенных зонах полихронного и полигенного батолитового гранитоидного магматизма складчатых областей, развиваясь вблизи краевых частей срединных массивов или в зеленокаменных поясах древних щитов. По минеральному составу и строению рудных тел они сходны с золото-кварцевыми месторождениями. Отношение Ag: Au низкое (≈ 1 и менее), пробность Au очень высокая (950—1000, средняя 975). Минеральный состав довольно прост и однообразен. Главную роль играют кварц и сульфиды Sb (антимонит, бертьерит), иногда самородная сурьма и кермесит. Носителем Au, не считая редкого ауристита (AuSb) и тонкодисперсного Au в сульфидах Sb, является самородное Au, а носители Ag — антимонит, бертьерит, блеклые руды.

Образование месторождений Au-Sb типа объясняется легкой растворимостью Au в сурьмосодержащих растворах и наличием, по И. Я. Некрасову, устойчивого комплекса $H_2AuSbS_3^0$. В этих же месторождениях установлены случаи растворения низкопробного Au ранней генерации, ассоциированного с кварцем, сурьмянистыми растворами, с переотложением его в виде высокопробного Au в ассоциации с сульфидами Sb. Благодаря этому могут формироваться богатые рудные столбы.

В обобщенном виде выделяется несколько продуктивных минеральных ассоциаций: 1) арсенопирит-пиритовая, 2) существенно кварцевая, 3) полисульфидно-кварцевая, 4) антимонит-бертьеритовая, 5) золото-антимонитовая и послерудные антимонит-кермесит-валентинитовая, доломит-кварцевая, диксит-гидрослюдистая. Э. Я. Прушинская, Б. О. Манучарянц в 1981 г. установили, что кварц-антимонитовые жилы сложены в основном 2+3 ассоциациями; первая распространена в ксенолитах вмещающих пород, в жилах и околожильных породах; минералы 3 ассоциации образуют маломощные прожилки, развитые по всему вертикальному диапазону месторождений; 4 — развита локально и не на всех месторождениях. Основное количество Au приурочено к золото-антимонитовому парагенезису (ассоциация 5), который наложен на раздробленные кварцевые и кварц-анкеритовые агрегаты. Золото очень мелкое и обычно образует ме-

такристаллы, приуроченные к стыку зерен тонкозернистого антимонита или антимонита и кварца, иногда прожилковидные выделения Au пересекают антимонит. Изучение газово-жидких включений позволило сделать вывод, что условия формирования Au-Sb кварцевых руд очень сходны с Au-кварцевыми малосульфидными. Они формировались при T 320—170 °С и давлении 180—50 МПа, при этом золото-антимонитовая ассоциация при $T=250$ —170 °С и давлении 125—50 МПа, а сурьма самородная при более высоких $T=350$ —250 °С. Б. О. Манучарянц, Э. Я. Прушинская, В. Г. Владимиров в 1979 г. выяснили, что отложение минеральных комплексов происходило из слабокислых, близких к нейтральным, растворов при сравнительно восстановительных условиях: Eh около 0,6—0,45. М. Г. Кокшаров, Н. Р. Шепелева в 1981 г. отметили волновой характер распределения минерализации по вертикали и выделили 3 структурно-геохимических яруса оруденения; 1) нижний — более золотой (обогащенный Zn, Ni, Co, As, Ga, Ge), средний — переходный (Pb, Cu, Mo, Sn), верхний — более сурьмяный (W, As, Zr, Ni) проявленные на фоне более общей зональности месторождений. Нахождение Au-Sb месторождений, по И. Я. Некрасову, может свидетельствовать о наличии в этих зонах крупных золоторудных месторождений золото-кварцевого типа, возможно, еще не подвергшихся переработке S-Sb растворами. Последние обычно располагаются на флангах Sb-Au узлов. Наоборот, если S-Sb минерализация не несет повышенных концентраций Au, то это свидетельствует, как установили И. Я. Некрасов, А. А. Конюшонок, В. Н. Сорокин в 1982 г., о неперспективности этой территории на золотое оруденение других типов.

4.3. Cu—Mo—Au(Ag, Pd, Pt, Rh, Os, Re) порфировые месторождения
во многих районах выделяются относительно высокой золотоносностью. В крупнейших зарубежных месторождениях этого типа (США, Чили, Мексика) В. А. Перваго в 1975 г., В. С. Попов в 1977 г., К. Ф. Кузнецов, Р. В. Панфилов в 1978 г. отмечали, что содержание примеси Au и Ag в рудах невысокое и обычно колеблется: Au — от 0,3 до 1,5 г/т, Ag — от первых граммов на тонну до 20—80 г/т. Однако в связи с крупными масштабами добычи, эти месторождения в ряде стран играют ведущую роль в добыче этих металлов (США, Перу). Так, например Петерс в 1966 г. определил, что из месторождения Бингхем (США) с начала эксплуатации добыто 330 т Au и 5660 т Ag. Кроме Au и Ag, в рудах присутствуют небольшие количества Pt, Pd, Rh и Os [36]. Благородные металлы в основном содержатся в виде примеси в сульфидных минералах. В. В. Иванов и др. в 1973 г. оценивают средние содержания в главном рудном минерале халькопирите (в г/т): Ag (8 ± 3), Au ($0,6 \pm 0,4$), Pd ($0,05 \pm 0,03$), Pt ($0,09 \pm 0,08$), Rh ($0,04 \pm 0,01$) и по единичным данным в молибдените (в г/т): Ag (10—100), Au ($0,05$ —0,1), Pd ($0,8 \pm 0,5$), Pt ($0,15 \pm 0,1$), Rh ($\sim 0,04$). В. Херр, Э. Мерц в 1958 г., С. К. Калинин в 1975 г. определили, что наиболее высоким в последнем из платиновых металлов является содержание Os ($\bar{x} = 3 \pm 1,5$ г/т).

Золото и серебро обычно содержатся в виде тонкодисперсных включений Au-Ag фаз в сульфидах. В редких случаях, как отмечала Е. И. Николаева в 1981 г., встречаются штроейерит, гессит, акантит. Минеральные

формы остальных благородных металлов не выявлены. Лишь в одном случае предположительно отмечался теллуру-висмутит палладия. В бедных на Au рудах оно проявляет прямую корреляционную связь с Cu, по мере повышения его содержаний эта связь нарушается, что вызвано обособленным развитием поздней золотой минерализации.

В пространственном распределении элементов нередко устанавливается нормальная зональность. В частности, Дж. Эйдел и др. в 1972 г. установили в рудном поле Уоллапей (Канада) от центра к периферии смену зон: 1) Cu-Mo, 2) Zn-Pb-Ag, 3) Ag-Au. Д. В. Рундквист в 1975 г. отмечал такое же внешнее положение Au и Ag и для других месторождений. Позже в пределах медно-молибденовых руд Е. М. Поплавко обнаружила весьма неравномерное распределение Au и Ag с образованием узких локальных зон концентраций, часто трансиррующих разрывные нарушения и дайковые тела. Гистограммы распределения Au во многих месторождениях имеют несколько максимумов (0,2; 0,4; 1,4 г/т). В одном месторождении содержания Au выше 1,4 г/т оказались связанными с поздней генерацией самородного золота, содержания более 1,2 г/т имели отрицательное значение коэффициента корреляции Au-Cu и связаны с пиритом, $a < 1,2$ г/т — коэффициент корреляции Au—Cu = +0,88 и связаны с халькопиритом. Корреляционные связи Au и Ag в рудах высокие положительные, а Au и Mo — отрицательные. С. Т. Бадалов в 1971 г. отмечал закономерное увеличение Au:Mo с уменьшением глубины эрозийного среза месторождений от 0,001 до 0,022.

Наличие Pd и Pt установлено спектрографически С. К. Калинин, Н. М. Митряевой, С. Л. Терехович, Л. Н. Юнусовой в медно-молибденовых рудах Казахстана. В медных концентратах из этих руд Pt:Pd колеблется от 1:10 до 1:22, в молибденовых — от 2:1 до 1:3. В пиритате обнаружен только Pd 0,002—0,026 г/т. В молибдените С. К. Калинин в 1970 г. установлен Os, которому приписывается радиогенное происхождение, так как его содержание зависит от величины рениенности руд. Для наиболее древнего месторождения Казахстана Os:Re составило 1:170, а для альпийского 1:2200. В одном месторождении С. К. Калинин и др. в 1963 г. встретили повышенные количества Pt и Pd. Эти элементы установлены в медных концентратах, причем содержания Pd колеблются в очень широких пределах — от 0,3 до 100 г/т, что, по мнению этих исследователей, свидетельствует о наличии собственных минералов этого элемента. Отношение Pd:Pt в среднем близко к 24:1. С. Т. Бадалов, С. Л. Терехович в 1966 г., О. Е. Юшко-Захарова, В. В. Иванов, И. С. Разина в 1970 г. обнаружили элементы платиновой группы в рудах из других месторождений этого типа, но их содержания являются более низкими [2]. В шлифах из руд с высокими содержаниями платиновых металлов Л. Е. Филимоновой и Л. Е. Терехович в 1971—1972 гг. установлены единичные микровключения (0,001—0,002 мм) Te-Bi-Pd минерала, состав которого, изученный на микроанализаторе, а также оптические свойства наиболее близки к котульскому. Отмечена также прямая зависимость между содержанием Pd и Cu. На вероятное присутствие субмикроскопических включений минералов платиновых металлов в Cu-Mo рудах указывал А. С. Фарамазян в 1970 г., основываясь на весьма неравномерном распределении этих элементов в месторождениях Кавказа.

Корреляционной зависимости между Au и платиновыми металлами в Cu-Mo рудах А. С. Фарамазян в 1970 г. не наблюдал. Однако, по данным С. Л. Терехович 1970 г., по мере увеличения степени золотоносности Cu-Mo руд концентрации Pd в них увеличиваются. Величина Pd: Au в Cu-Mo рудах колеблется от 1:1,3 до 1:100 (в среднем около 1:33).

4.4. Cu и Cu(Mo) золотосодержащие и свинцово-цинково-серебросодержащие скарнированные породы. Наличие примеси большинства благородных металлов наблюдаются, по данным С. Т. Бадалова 1971 г., в медных и молибденовых скарновых месторождениях некоторых районов СССР. В ряде случаев с ними связана золоторудная минерализация, которая имеет тот же характер, что и самостоятельные золоторудные месторождения литофильно-халькофильной группы. В одном случае А. С. Уклонский, З. М. Протодьяконова, Т. С. Тимофеева в 1965 г. отмечали мелкие включения, предположительно диагностированные как Pt-Fe фаза и порпецит, в золотоносных халькопиритовых рудах, заключенных в пироксеновых скарнах в ассоциации с молибденитом, золотом, теллурувисмутитом.

Многие крупные свинцово-цинковые скарновые и сходные с ними по составу месторождения дают значительное количество Ag при высоких его содержаниях (>100 г/т — Брокен-Хилл, Австралия; Трепча, СФРЮ и др.). Среднее содержание Ag в свинцовых рудах, подсчитанное Ю. С. Париловым в 1972 г. по 23 таким объектам, оказалось очень высоким и составило 253 г/т. Типичным примером является Pb-Zn месторождение Брокен-Хилл, руды которого содержат 100—350 г/т Ag и Au, а из собственных минералов этих элементов пираргирит, дискразит, штернбергит и самородное Au.

4.5. Ag — сульфосольно-блеклорудные оловянные месторождения особенно характерны для многих районов Тихоокеанского пояса (Боливия, Аргентина, Япония). Эти месторождения приурочены к зонам орогенного вулканизма, связаны со штоками порфировых пород и характеризуются весьма сложным составом руд. Содержание Ag в среднем по 4 месторождениям Ю. С. Парилова в 1972 г. оценивал в 300 г/т. Основные серебросодержащие парагенезисы наложены на кварц-пирит-касситеритовые. Кроме серебросодержащих тетраэдрита-теннантита распространены: акантит, канфильдит, андорит, фрейбергит, серебро самородное, дискразит, пираргирит, прустит, полибазит, стефанит, миаргирит, пиростильпнит, болеит $Pb_{25}Ag_9Cu_{24}Cl_{62}(O)_{48}$, рамдорит, фрейсленбит, матильдит, арамайонт, окартит и минерал $AgCuSn_2S_4$. Н. Н. Мозгова в 1983 г. установила наличие серебра в минералах ряда франкеит-цилиндрит (0,3—1,5 %). Сходные проявления оловянной минерализации вулканогенного типа известны в СССР на Дальнем Востоке.

Повышенные содержания Ag и иногда незначительная примесь Au, Pt и Pd установлена в некоторых плутоногенных касситерит-силикат-сульфидных и касситерит-сульфидных месторождениях. По данным И. Н. Томсона, В. П. Полохова, О. П. Поляковой и др. 1983 г., обогащенные Ag, Sb и Bi оловянные месторождения (сульфостаннатно-турмалиновый тип) в отличие от обычных касситерит-силикат-сульфидных месторождений располагаются в нижнем структурном ярусе вблизи штоков монциони-

тоидных пород в пределах куполов биотитовых пород. Они отличаются также широким развитием сульфидов Fe, силикатов Mn и Fe, сульфостаннатов и вторичного касситерита. К. Ф. Кузнецов, Р. В. Панфилов в 1978 г. определили, что кларк Ag для олово-полиметаллических руд месторождений в СССР составляет 135 г/т, а фермсы Ag в рудах изменяются (в г/т): 158 (Забайкалье), 48 (Восток СССР), 36 (Дальний Восток). Однако в некоторых районах СССР отдельные Sn-Pb-Zn и Sn-Cu месторождения содержат более высокие концентрации Ag: в галените 1350—2170 г/т и халькопирите 230—431 г/т. В участках проявления поздних карбонатно-сульфидного и сульфосолевого парагенезисов развиты фрейбергит, пираргирит, прустит, акантит, сложные сульфосоли Ag, Bi, серебросодержащий тетраэдрит, иногда теллуриды, самородное серебро. Золото встречается в виде самородного и сильванита, платиновые металлы содержатся в халькопирите в среднем: Pt 0,1 г/т, Pd 0,03 г/т, Rh 0,03 г/т [2].

Необходимо отметить, что в оловорудных, а также вольфрамовых и других месторождениях литофильно-халькофильной группы нередко заключены сульфовисмутиты Ag. Они встречаются в сростании с другими минералами Ag и Bi и являются довольно высокотемпературными. По данным М. Чанга 1977 г., при высокой температуре могут сосуществовать матильдит-миаргирит и арамайонит, а ограниченный твердый раствор $AgBiS_2$ — $AgSbS_2$ существует в области, обогащенной Bi.

В Sn-Ag месторождениях боливийского типа И. Я. Некрасов и В. Ю. Чевычелов в 1980 г. установили, что отложению минералов группы фрейеслебениита предшествует образование ассоциации сфалерит + станнит (не содержащий Ag). Одновременно с минералами группы фрейеслебениита выделяются серебряный аналог станнина — окартит, а также канфильдит, франкеит или тиллит в парагенезисе с пираргиритом. По мере понижения температуры и концентрации в растворах они сменяются парагенезисами миаргирит + буланжерит → стефанит + цинкениит → пиростильнит + семсейит и, наконец, акантит + пирит или штернбергит (аргентопирит) + самородное серебро.

4.6. W—Mo—Pb—Zn (Au, Ag, Bi) полиметаллические месторождения.

Примесь Au и Ag содержится в минералах вольфрам-молибден-полиметаллических и висмутовых месторождений литофильно-халькофильной группы, например много Ag в лиллианите (2,7 %), козалите (0,26 %). В Pb-Cu-Bi месторождении Средней Азии в ассоциации с галенитом, халькопиритом, серебросодержащим тетраэдритом и айкинитом установлены сульфовисмутиты ряда бенжаминита и матильдит. Н. Н. Королева в 1967 г., М. М. Болдырева в 1965, 1970 гг., обнаружили матильдит также в виде мirmekитовых вростков в галените. Д. О. Онтоев в 1971 г. установил теллурсодержащий канфильдит в вольфрамит-касситерит-полиметаллических рудах Белухинского месторождения СССР, а М. Соеда и др. в 1984 г. этот же минерал — в шеелиткасситерит-полиметаллическом скарном месторождении Тсумо (Япония). В касситерит-сульфидном месторождении Ревелсток (Канада) Д. Харрис и Д. Оуэнс в 1971 г. определили аргентит. Высокие содержания Ag в галените 1,5—2,0 %, а также аргентит и матильдит установлены К. Селиши в 1982 г. в вольфрамовом скарном месторожде-

нии Кивада (Япония). Минерализация представлена шеелитом и сульфидами (пирротин, халькопирит, сфалерит, арсенопирит, ставнини, висмутит и др.), заключенными в скарных телах и кварцевых жилах. Серебряный парагенезис, как и в других перечисленных месторождениях, наложен на скарны и образовался в последнюю сульфидную стадию минерализации.

ГЛАВА XII.

ЛИТОФИЛЬНО-СИДЕРОФИЛЬНАЯ ОКИСНО-СИЛИКАТНО-ФОСФАТНАЯ И ЛИТОФИЛЬНАЯ ОКИСНО-СИЛИКАТНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ

Литофильно-сидерофильная группа включает месторождения, в которых совпадают пути Fe, Si, щелочных и щелочноземельных металлов. Это производные в основном щелочно-ультраосновного мантийного магматизма, щелочного метасоматоза или метаморфизма и разрушения наиболее древних осадочных образований щитов.

К этой группе можно условно отнести концентрации Au, Os, Ru, и др. Pt-металлов и Ir в древних конгломератах, а также железистые кварциты, содержащие Au и некоторые платиновые металлы, а также отдельные редкометалльные метасоматиты.

5.1. Au-Os-Ru-Ir-Pt самородно-интерметалльная минерализация в древних конгломератах. Среди месторождений Au уникальными размерами выделяются золотоносные и ураноносные конгломераты Ранда (ЮАР), дающие уже много десятков лет около половины мировой добычи (без СССР) золота. В рудах этого месторождения-гиганта содержание Au в ранние периоды эксплуатации в приповерхностных участках составляло в среднем 17—18 г/т, а в настоящее время на глубоких горизонтах 7—8 г/т.

Золото и урансодержащие (тухолит, бреннерит) конгломерато-песчаные прослои Ранда распространены на большой площади, но имеют небольшую мощность. Конгломераты окварцованы, карбонатизированы и содержат углистые прослои. По составу преобладает галька кварцевого состава, подчиненное значение имеют кварциты, яшмы, кварцевые порфиры, зеленые сланцы, турмалиносодержащие метаморфические породы. Цементирующая масса представлена кремнеземом. Присутствуют сульфиды (в среднем 3%, иногда до 20%): пирит, пирротин, арсенопирит, галенит, сфалерит, пентландит и др. арсениды кобальта, графит, урановые минералы, гематит, рутил, ильменит, гранат, циркон, корунд, хромит, алмазы и т. д. Золото самородное с низким содержанием Ag 5—16% и Ag: Au в среднем около 0,1. В наиболее богатых рудах это отношение снижается. Распределение Au неравномерное, самые богатые руды приурочены к грубогалечным конгломератам, а в пространстве — к подошве и кровле рудоносных пластов с образованием характерных для этого месторождения рудных струй. Золото обычно тонкозернистое 0,01—0,1 мм, с угловатыми, реже окатанными очертаниями зерен. Кроме Au, в конгло-

мератах Ранда (ЮАР) широко распространены осмиридий, платосмиридий и др., Os-Ru-Ir и Pt-Fe фазы. Осмиридий частично находится в сростании с Au, а Au проявляет склонность к совместному нахождению с U. Отмечалось уменьшение содержания Au с глубиной в каждой рудной линзе (риффе). Дж. Крейг и Д. Воган в 1983 г. подчеркивали, что высокие содержания Au характерны для тонких углеродистых прослоев.

Изучение состава элементов-примесей в пиритах и газовой-жидких включений в кварцах разных горизонтов и уровней позволило Д. Холлбауэру, Э. Кейблу в 1982 г. обосновать наличие большой гетерогенности эндогенных источников благородных металлов, располагавшихся в области сноса и служивших первоисточниками конгломератов. Вместе с тем В. Минтер в 1981 г. показал, что в рифе «Стейн» (ЮАР) размер гальки кварца, зерен пирита и циркона, а также Au : U уменьшается в направлении палеопотока. Эта зависимость прослежена на расстоянии 15 км и свидетельствует об их классическом генезисе. Связь особенностей распределения Au в зависимости от гранулометрического состава докембрийских песчанисто-конгломератовых пород установлена А. А. Константиновским в 1981 г. для Сибири. Изучение А. С. Ивойловым и Н. И. Анисимовым в 1982 г. самородного золота из золотоносных конгломератов некоторых месторождений СССР показало его отличие от россыпного Au, которое заключается в неравномерном распределении в золотинах Ag и Cu и в отсутствии каемок высокопробного золота на их поверхности.

Кроме золотоносных конгломератов, промышленные концентрации Au до 28 г/т в Ранде (ЮАР) также связаны с сульфидизированными горизонтами железистых кварцитов. Нередко также высокие концентрации Au содержатся в кварцевых жилах альпийского типа, секущих золотоносные конгломераты.

5.2. Fe(Au, Pt, Pd, Rh, Os)-кварциты древних щитов нередко содержат концентрации Au. Кроме Ранда (ЮАР) можно назвать золотоносные железистые итабириты и кварциты Зимбабве, Ганы, Бразилии, Австралии и Канады, а также углистые и железистые филлиты и песчаники Сибири. Следует подчеркнуть, что широко распространенные на щитах древние залежи железистых кварцитов являются наиболее перспективными потенциальными объектами для обнаружения крупных запасов Au. Это вытекает прежде всего из повышенной золотоносности ультраосновных — основных пород, которые, как предполагается, были наиболее широко распространены в ранние геологические периоды. В процессе их разрушения должно было освободиться большое количество Fe, а также, вероятно, Au и платиновых металлов. Аналогичная картина должна была наблюдаться и при процессах древнего основного вулканизма, с которыми многие исследователи склонны связывать железистые кварциты. Если судить по имеющимся единичным определениям Au в железистых кварцитах СССР и учесть большую неравномерность его распределения в пространстве и склонность к локализации в отдельных участках, можно сделать вывод об их перспективах в отношении Au. Примесь Au, на порядок превышающая кларк, установлена в некоторых участках богатых мармитовых руд некоторых месторождений СССР. Высокие содержания Au установлены в кварц-карбонат-сульфидных жилах, пересекающих желе-

зистые кварциты. Как отмечали К. Милз в 1946 г., И. С. Рожков в 1971 г., С. Д. Шер в 1972 г., такие случаи известны для Австралии — 12 г/т, Танзании — 10 г/т и одного из месторождений СССР — 1,5 г/т. Повышенные количества Au, по данным Н. А. Белевцева, содержатся также в некоторых сульфидизированных разностях железистых кварцитов. Например, для одного из районов СССР среднее содержание Au в магнетите 0,09 г/т, мартите 0,08 г/т, пирите 2,28 г/т. Установлена прямая корреляционная связь Au с Cu и As. Около 30 % Au в рудах приходится на самородное Au, магнетит, мартит; ~20 % на пирит и ~50 % на гидрогематит и каолинит. Содержание Au в последнем достигает 1,6 г/т. Эти данные позволили И. С. Рожкову в 1971 г. дать рекомендации о поисках Au в отдельных участках железистых кварцитов, особенно в сульфидизированных их разностях и в корах выветривания. Е. М. Некрасов в 1983 г. отмечал столбообразный локальный характер золоторудной минерализации в железистых кварцитах Зимбабве. На территории этой страны известно около 3500 мелких золоторудных проявлений (десятки — сотни килограммов Au) и 50 значительных, включающих тонны металла. Рудные тела секущего, реже согласного типа залегают как в железистых кварцитах, так и во вмещающих их измененных вулканогенных, вулканогенно-терригенных породах и гранитогнейсах, иногда в связи со штоками гранитоидного и щелочного состава. Изменения пород в жильных и пластовых телах представлены карбонатизацией. Основная часть жильных тел сложена кварцем, пластовых — кварцем, сидеритом и магнетитом. В первых Au в основном заключено в кварце в ассоциации с галенитом, пиритом, халькопиритом, блеклыми рудами, сульфоантимонитами Pb, шеелитом; присутствуют также самородное Ag, аргентит, теллуриды Au, аурустибит; пробность Au очень высокая 800—900; размер включений <0,1 мм. В пластовых рудах золотины размером не более 50 мкм заключены в арсенопирите, который образует тонкие слои вместе с пиритом, пирротинном, антимонитом и другими в сидерит-магнетитовых пластах. Е. М. Некрасов в 1983 г. установил геолого-структурные особенности оруденения, свидетельствующие об эпигенетическом, возможно, гидротермальном происхождении оруденения.

Кроме Au, в железистых кварцитах иногда устанавливается примесь платиновых металлов. Единичными анализами богатых мартитовых руд одного из месторождений СССР установлено от следов до 0,5 г/т Pt и Pd при среднем Pd:Pt ≈ 0,5. В сходных с этим месторождением магнетит-гематитовых рудах другого месторождения это соотношение около 0,3 [2].

Интересно, что в связанном с железо-кремнистой формацией золоторудном месторождении Итабира (Бразилия) А. Кларк в 1974 г., Р. Девис в 1977 г. определили наличие минералов Pd. Парагенезис и условия нахождения их не охарактеризованы (указано только на присутствие в остаточных концентратах Au), но надежность определения состава сомнений не вызывает. Все они относятся к группе арсенид-антимонитов и селенидов: палладseit, арсенопалладинит, атенит, изомергит и стибнопалладинит.

5.3. Au — самороднометальная минерализация в калишпат-пирит-кар-

бонатных метасоматитах. Потенциально возможным источником Au, вероятно, метаморфического типа являются золотоносные калишпат-пирит-карбонатные метасоматиты. Подобная минерализация, по данным Е. Е. Захарова 1969 г., приурочена к мезозойским тектоническим зонам в блоке древних пород. Основное количество Au в них заключено в пирите и является субмикроскопическим. Среднее содержание его в дисульфидах Fe на всю массу составляет 1—2 г/т. Однако в пирите ранней калишпат-пирит-анкеритовой минеральной ассоциации концентрация Au достигает десятков граммов на тонну. Свободное самородное золото содержит 15—20 % Ag и связано с самой поздней кальцитовой ассоциацией. В рудах наблюдается прямая корреляционная связь Au с S, а в отдельных зонах — с Ag и As. Таким образом, в условиях метаморфизма в золотоносных провинциях процессы калиевого метасоматоза, вероятно, также могут приводить к образованию рудных концентраций Au. Сходные условия образования характерны для подобной минерализации и в складчатых областях.

Детальное изучение М. И. Новгородовой в 1983 г. кварц-железисто-силикато-сульфидных золотоносных жил одного из золоторудных полей показало сложную многоступенчатую картину эволюции золотоносности в процессе рудообразования. Рудные зоны имеют метасоматическое происхождение и образовались в несколько стадий. Наиболее ранняя безрудная ассоциация представлена апатит-альбит-хромшпинелидной и апатит-карбонат-титаномагнетитовой ассоциациями, связанными с образованием альбититов. Следующий, также безрудный комплекс включает апатит-магнетит-ильменитовую и кварц-пиритовую ассоциацию, возникшие в процессе мусковитизации в результате гипогенного замещения оксидов Fe, Ti, Cr. Следующий комплекс представлен кварцевыми образованиями с самородными Au и Ag, образовавшимися в период завершения стадии кислотного выщелачивания после формирования кварц-карбонат-полевошпатовых метасоматитов. В кварцевых обособлениях (жилы, прожилки) распространено высокопробное (950—990) самородное Au, ассоциирующееся с самородным Cu, Zn, их сплавами, мальдонитом и фазами системы Fe—Cr—Si; в метасоматитах Au менее высокопробное (830—900), ассоциировано с самородным Ag, Pb, Sn, Al, стистантом, купростибитом. Самородное Ag встречается в виде мельчайших вкраплений в Au. Золото и другие самородные металлы наблюдаются в поздних трещинах — в кварце апатите, мусковите и т. д. Следующий комплекс, поздний, представлен магнетит-пирротин-пиритовой, золото-титаномагнетитовой, золото-халькозин-борнит-халькопиритовой и золото-тетрадимит-галенитовой ассоциациями. Золото ассоциирует с галенитом, тетрадимитом и титаномагнетитом (сростки ильменита и гематита) и тяготеет к метакристаллам пирита по анкериту. Считается, что титаномагнетит образовался в результате гипогенного окисления титаномагнетит → магнетит → ильменит → титаногематит, а тетрадимит — при сульфуризации мальдонита ($AuBi_2$). Интересно, что как высоко-, так и низкопробное золото имеет пластинчатое строение и содержит примесь Ag в минеральной форме. В сульфидных парагенезисах Au часто претерпевает изменение (ржавое Au), приобретает тусклую поверхность. Хотя набор элементов-примесей тот же, что и в пластинчатом Au, здесь устанавливается дополнительная примесь S до 0,72 %, вероятно, присутствующая в резуль-

тате сульфуризации примесей, обладающих повышенным сродством к S. Это свидетельствует об «остаточной» природе Au в сульфидном парагенезисе, в результате его повышенной устойчивости к окислению.

5.4. Nb-TR-Cu карбонатиты и ультраосновные — щелочные породы.

Самородное золото и серебро упоминались для карбонатитового Nb-TR-Cu месторождения Лулекоп-Палабора (Трансвааль, ЮАР) И. Форстером в 1958 г. Это практически единственный карбонатитовый массив, значительно обогащенный халькопиритом, ассоциирующимся с пирротинном и пентландитом. Незначительная примесь Ag 0,01—0,03 % также установлена Ю. А. Капустиним в 1971 г. в редком для карбонатитов минерале — галените. По-видимому, более обычной для ультраосновных — щелочных пород является повышенная платиноносность. Примеры подобной минерализации были охарактеризованы в гл. VII (тип 1.2) при рассмотрении Pt-Ir-Os (Ru, Rh) минерализации сидерофильной группы месторождений.

6. Литофильная окисно-силикатная группа месторождений, которые характеризуются самыми низкими Fe : Si и S : O₂, максимальной кремнекислотностью, высокой щелочностью и приуроченностью к салическим блокам земной коры и районам гранитоидного магматизма орогенной, посторогенной и активизационной стадии развития. Большинство известных оловянных, вольфрамовых и редкометальных месторождений, этой группы не несут концентраций благородных металлов, однако в некоторых случаях отмечается обогащенность Au или Ag (табл. 18).

6.1. Золото-самороднометальная минерализация в альбититовых метасоматитах. По данным А. Ф. Коробейникова, новым типом гидротермально-метасоматических концентраций Au является золото-редкометально-альбититовый тип. Минерализация развивается в гранитоидах, измененных метасоматическими процессами с образованием альбититов, грейзенов, березитов и Au или Au-Be-Mo парагенезисов. При этом характерен первоначальный вынос 20—50 % Au из материнских пород с образованием контрастных положительных и отрицательных аномалий. При щелочном метасоматозе Au выносилось из гранитоидов в приконтактные зоны, иногда обогащая альбититы; при более позднем трещинном метасоматозе привносилась часть нового Au, а часть заимствовалась из альбититов и осаждалась в березитах.

6.2. Серебро-самороднометальная минерализация в Sn-W-Ta грейзенах. В ряде Sn-Ta месторождений грейзенового типа содержится самородное серебро. Волосовидные, спутанноволокнистые выделения Ag отмечались в амблигонит-полевошпатовых и кварц-полевошпатовых грейзеновых образованиях Якутии. Кроме самородного Ag в рудах присутствуют тетраэдрит, джемсонит, минералы Bi, различные сульфиды, фосфаты, карбонаты. Р. Хони в 1982 г. определил наличие серебросодержащего теннантита и сложного сульфида, содержащего 7,1 % Ag, в составе Sn-W минерализации юго-восточного Миссури, США. Они образуют мелкозернистые агрегаты, заключенные в гнездах касситерит-вольфрамит-топазового состава в кварцевых жилах и грейзенах. Образование серебросодержащих минералов происходило при T-132—105 °C и является наиболее поздним.

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

Генетические особенности минералообразования в месторождениях благородных металлов чрезвычайно многообразны. Большинство даже одноклассных месторождений генетически неоднородны как по источникам и характеру рудообразующих растворов, так и по условиям минералообразования.

В настоящее время все большее значение придается простейшему газовому (флюидному) двухатомному переносу вещества (Г. Краускопф, Д. С. Коржинский, Л. Н. Овчинников, А. А. Маракушев и др.). Причем, поскольку флюидный режим литосферы подвержен изменениям, важно учесть данные Ф. Ш. Кутыева, Л. П. Аникина, М. И. Самойловича и др. 1982 г., что с водородными флюидами парагенетичны металлические Os, Ir, Rh, Pt, Pd, а с азотными — сульфиды Pt и других платиновых металлов.

Геохимические ассоциации, возникшие с широким участием флюидного переноса и важные для рудной геохимии и минералогии, интерпретированы А. А. Маракушевым в 1976 г. на основе термодинамических расчетов и диаграмм (рис. 53). Они дают представление о восходящей миграции рудного вещества, которое мобилизуется в глубинных зонах Земли под воздействием сильно восстановленных водородных флюидов. Видно, что флюиды должны быть первоначально обогащены галогенами (особенно хлором) и щелочными металлами (особенно Na), а также Cu, Ni, Co, платиновыми металлами, Au, Ag, Te, Bi. Наиболее сильно восстановительная обстановка способствует концентрации во флюиде Au, Ag, Cu, Pd; менее восстановительная — Pt и Ni; причем роль последнего должна усиливаться с ослаблением восстановительного режима. Более окислительные условия способствуют концентрации Ir, Rh, Os, Ru и т. д. Еще большее снижение восстановительной обстановки при прочих равных условиях приведет к накоплению во флюиде Ag, Pb и Zn. Поскольку одновалентное Au — металл с повышенными основными свойствами, а трехвалентное — с кислотными, от Au^+ к Au^{3+} снижаются связи с H, S, Se, Te, Cl и усиливаются с O_2 и F. Поэтому допустимо появление Au^{3+} , а, возможно, и Ag в ассоциации с элементами II группы (см. рис. 53). При этом благородные и другие металлы I группы обладают более слабыми связями с расплавом по сравнению с элементами II и III групп. Причем эти связи усиливаются с понижением координационного числа металла, чему способствуют уменьшению давления, повышение температуры, а также увеличение основности (щелочности) расплава. Благодаря этому ультраосновные и щелочные породы должны быть наиболее активными концентраторами многих, в том числе благородных металлов, а с повышением кремнекислотности и снижением температуры расплавов атомы металлов образуют все более высокие координационные конфигурации (переход из анионных группировок в катионную группу), что способствует их выводу в газовую фазу. Повидимому, именно с этим связано повышенное кларковое содержание всех благородных металлов и наличие очень многих их минералов в наиболее основных возможно щелочных изверженных породах, производных наибо-

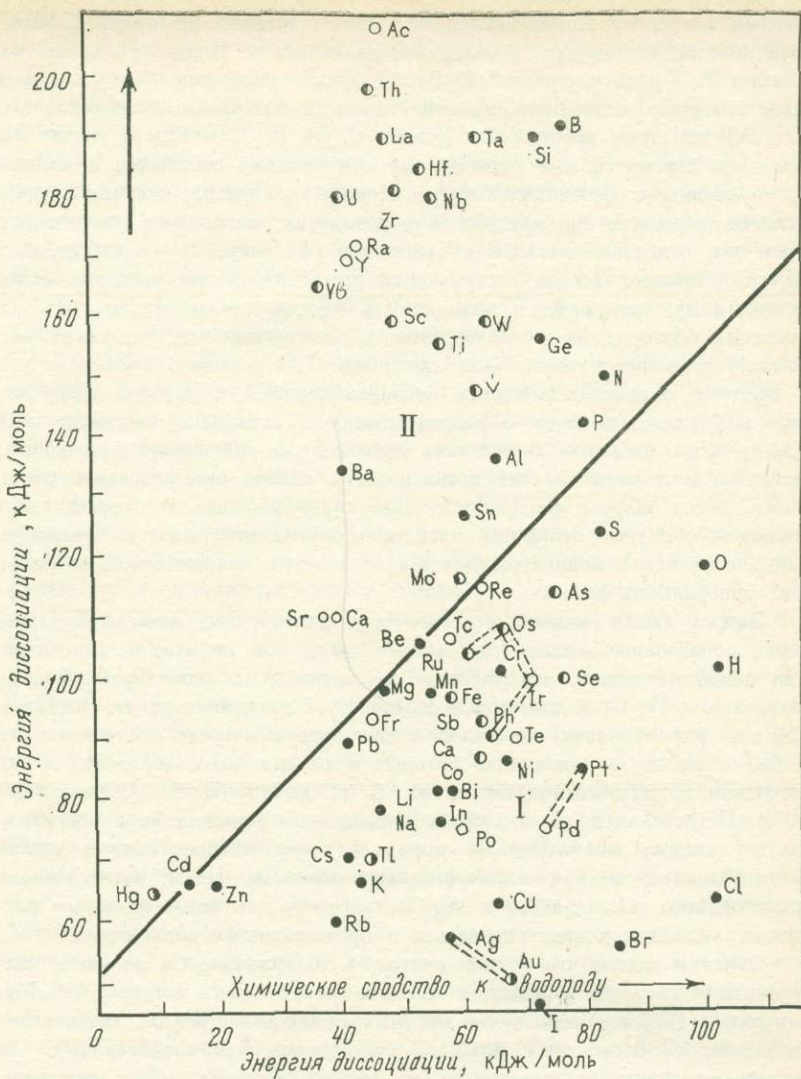


Рис. 53. Разделение металлов по величинам их химического средства к водороду и кислороду, определяемому по энергиям диссоциации двухатомных молекул [12]. Металлы с высоким средством: I — к водороду, II — к кислороду относительно водорода

лее глубинных участков земной коры. Так, Д. Готфрид в 1969 г. показал, что содержание Au в базальтах и андезитах вулканических провинций основного и щелочного состава наиболее высокое и составляет 0,005—0,22 г/т, а Р. Вилджоен тогда же установил в древних основных лавах известного золоторудного района Барбертон в среднем 0,02 г/т Au.

В области мантии, как отмечал С. Мацуй в 1984 г., fO_2 контролируется буфером Fe—FeO, т. е. сильным восстановителем. Это вместе с вы-

сокими температурами и давлениями является одним из важных факторов обособления минералов благородных металлов. В этих условиях, как считает Г. Курат, изучивший в 1984 г. фракционирование Ir и Au в хондрах каменных метеоритов, высокие гомологи благородных металлов (Ni, Co, Fe) образуют собственные фазы с C, Si, P, N, а интересующие нас элементы стремятся к металлическому самородному состоянию и испытывают первичное фракционирование. Пример хондритов, который можно условно перенести на мантийные образования, однозначно свидетельствует, что отделение металла и сульфидов от силикатов — неизбежный и быстрый процесс, всегда наступающий при образовании расплава. Этим, по-видимому, определяется возможность многократного ступенчатого накопления благородных металлов, вплоть до коровых магматических расплавов. Не менее важен вывод, сделанный Г. Куратом в 1984 г., что Ir в процессе плавления хондрита фракционировался в паровой фазе, что еще раз свидетельствует о газовой-флюидной механизме переноса части благородных металлов. В условиях земной коры накопление благородных металлов возможно за счет возникновения сильно окислительных обстановок, когда широко распространенные сидерофильные и халькофильные элементы образуют сульфиды, оксиды и другие минералы, а интересующие нас элементы концентрируются в остаточных металлических самородных минеральных фазах.

Важно также подчеркнуть, что для благородных металлов характерно образование высших галогенидов, даже при небольшой концентрации ионов последних, что упрощает их переход во флюидную фазу, по сравнению с Fe, Cr и другими, и способствует их концентрации, достаточной для формирования минералов. Это в первую очередь относится к Ag и Au, минеральные ассоциации которых чаще связаны с коровыми гранитоидными магматическими системами. В. И. Рехарский, В. И. Коваленко, Н. В. Петровская и др. в 1984 г. связали этот парагенезис с обогащенностью кислых магматических пород летучими компонентами и низкой растворимостью в них халькофильных элементов. После затвердевания гранитоидного расплава Au и Ag экстрагировались водно-солевыми растворами и могли концентрироваться в промышленных количествах.

Отметим также, что водные растворы, содержащие Cl, являются экстрагентами металлов в основном из магм гранитоидного состава. А. А. Маракушев в 1976 г. отмечал, что эффект флюидной экстракции значительно возрастает с обогащением флюидов углеводородными соединениями, что может определять приуроченность их рудных концентраций к соответствующим средам.

М. И. Новгородова в 1984 г. отмечала, что самородные неупорядоченные сплавы и интерметаллические соединения благородных металлов образуются в восстановительных условиях в основном при газоконденсатных реакциях при сравнительно небольших температурах и давлениях. Они нередко ассоциируются с карбидами металлов, графитом или углестым веществом, со слонстыми гидроксилсодержащими силикатами, кварцем, карбонатами и др. Метастабильные самороднометалльные минералы образуются на поздних стадиях в связи с явлениями сульфуризации, гипогенного окисления или переотложения в той или иной форме. Самородное золото ввиду наиболее высокой химической инертности может сохра-

няться вплоть до поздних ассоциаций. Благодаря легкости переотложения, свойственной этим соединениям, их концентрации, возникающие на ранних стадиях минералообразования, обусловленных деятельностью восстановительных флюидов, могут рассматриваться как промежуточные. По аналогии с силикатными системами, изученными В. С. Урусовым и др. в 1984 г., может быть сделано предположение, что неупорядоченность высокотемпературных металлических благороднометаллических фаз является необходимым условием их существования на глубине, так как она приводит к расширению полей устойчивости многих минералов по давлению. В. А. Киркинский в 1984 г. отметил, что металлические свойства даже таких соединений, как сульфиды Sb, As и Bi, возрастают в модификациях, образовавшихся при высоких давлениях.

М. С. Сахарова, Ю. А. Батракова, изучая условия образования Au-Ag минеральных ассоциаций, установили, что осаждение Ag и снижение содержания Au в Au-Ag фазах стимулируется ионами Cl, F⁻, Mn²⁺ в растворах, а осадителями Ag являются минералы Mn, с чем и связана ассоциация Ag- и Mn-минерализаций. Отложение более высокопробного золота связано с содержанием в растворах Fe²⁺, CO₂²⁻, HCO₃ и S²⁻, а его накоплению способствуют сульфиды Fe и минералы S, с чем связывается золотоносность кварц-сульфидных месторождений средних глубин и минерализации в углисто-кремнистых толщах. В. А. Гуменюк, Д. С. Глюк в 1983 г. показали, что растворимость Au в бикарбонатных водах на 2—3 порядка ниже, чем в хлоридных, и сопоставима с его растворимостью в дистилляте, в силу чего бикарбонатные воды не могут транспортировать Au и являются осадителем металла, доставленного восходящими хлоридными водами в HCO₃-зону. Поскольку региональная гидрохимическая зональность континентов состоит в смене по вертикали снизу вверх хлоридных, бикарбонатных и сульфатных вод, такая же тенденция имеет место и в месторождениях, в частности в Au-Ag, что и обуславливает зональное распределение рудных концентраций Au и Ag.

И. Я. Некрасов [18] определил условия образования парагенезисов Ag₂S+Ag, равновесие между которыми осуществляется по уравнению $2Ag + S^2 + 0,5O_2 + H_2O \rightleftharpoons Ag_2S + 2OH^-$. Образование самородного Ag за счет аргентита происходит в щелочных условиях, причем тем интенсивнее, чем больше сильных восстановителей: органических веществ соединений Mn, углекислоты и др., которые также способствуют непосредственному отложению Ag из растворов. Содержание и активность S(H₂S) при этом могут быть достаточно высокими, особенно при повышенных температурах, в связи с чем образуются высокотемпературные генерации самородного Ag. Наоборот, канфилдит в щелочной среде неустойчив даже при T≈200 °C, а поле его устойчивости уменьшается со снижением температуры.

В. В. Щербина в 1972 г. отметил, что присутствие штернбергита, аргентопирита и прустита свидетельствует о низких температурах минералообразования, высокой концентрации Ag при низкой Cu в растворах, относительно низкой упругости паров S и слабощелочных условиях среды. Редкая вкрапленность штернбергита и аргентопирита, возможно, связана с неустойчивостью их в присутствии сульфидов Sn, с образованием окартита и свободных сульфосурьмяных анионов.

Многочисленные другие примеры индикаторной роли благороднометалльных минералов были рассмотрены в предыдущих главах. К ним надо добавить, что экспериментальные данные, полученные Н. С. Бортниковым, И. Я. Некрасовым, Н. Н. Мозговой в 1980 г., использованы для суждения о кислотности-щелочности растворов, их температуре и фугитивности S, при которых происходило образование серебросодержащих сульфосольных ассоциаций. Так, ассоциация сульфоантимонитов Pb и Ag с сульфостаннатами Pb тиллитом и франкеитом, характерная для ряда касситерит-сульфидных месторождений, вероятно, образовывалась из кислых или близнейтральных растворов, так как франкеит и тиллит стабильны при низких значениях pH. Присутствие в этих ассоциациях сульфоантимонитов Pb плагионитовой группы показывает, что температура их отложения не превышала 300—320 °C. Отложение сульфосолей Pb и Ag в разных месторождениях происходило при различных фугитивностях S. В Au-Sb рудах они образовывались при довольно высоких величинах фугитивности S, о чем свидетельствует ассоциация джемсонита и цинкениита с пиритом и разложение бертьерита на антимонит и пирит. Серебро-сульфосольные руды оловянных, Pb-Zn месторождений, в которых широко развиты парагенезисы буланжерита с галенитом и пирротинном, джемсонита и буланжерита с пирротинном, формировались в условиях умеренных значений фугитивности S, тогда как при низких — отлагались интерметаллы Sb и Ag.

Экзогенная концентрация благородных металлов в поверхностных частях месторождений и в россыпях особенно тесно связана с устойчивостью их собственных минеральных форм. Так, например, наиболее устойчивыми являются упорядоченные стехиометрические фазы Pt и высококопробное Au, гораздо менее — слабо упорядоченные и метастабильные твердые растворы на основе Au и платиновых металлов и особенно Ag. Наиболее устойчиво самородное Au в оболочке SiO₂ и любые соединения металлов, заключенные внутри любых устойчивых минеральных фаз, в том числе в Pt₃Fe, PtFe, AuAg₃ или, как показала М. И. Новгородова в 1983 г., если на поверхности минералов образуются тончайшие пассивирующие окисные и другие защитные пленки. С этим связано развитие россыпей Au и платиновых металлов, причем укрупнение размеров золотины связано с тем, что в зоне окисления золоторудных месторождений самородное Au может растворяться, особенно при наличии тиосульфатов. Осаждение его, как отмечал Ю. Ф. Погребняк в 1983 г., наиболее полное и необратимое, происходит на золоте, затем идет пирит, который легче отдает Au при промывании, но особенно полно гипергенно осажденное Au вымывается из SiO₂ и гидроксидов Fe. В зависимости от минерального парагенезиса пород и руд Е. Н. Диман в 1983 г. выделил две ветви процессов гипергенеза Au — кислотный на сульфидных месторождениях для терригенных вмещающих пород и щелочной — для карбонатных пород. В то же время, рассматривая роль геохимических барьеров в осаждении металлов, А. И. Перельман, Е. Н. Борисенко в 1984 г. из всех типов в качестве осадителей Ag выделяют только один — кислый.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Благороднометалльные минералы Au, Ag и Pd образуются независимо от степени концентрации этих элементов в природных объектах, изменяется только размер минеральных индивидов, который при низкой степени концентрации опускается до микроскопических величин, приближающихся к атомарному уровню, в связи с чем методы минералогии и геохимии для интересующих нас объектов полностью смыкаются.

Минералого-геохимические закономерности рассматриваемых элементов наилучшим образом коррелируются с такими фундаментальными физико-химическими параметрами, как атомная масса, строение электронных сфер, температуры плавления и др., а абсолютное число минеральных видов для полнее других изученных Ag, Pt, Au и Ir находится в прямой зависимости от величины их природной распространенности (кларков и ферсмов). При сравнении с другими химическими элементами наметилось прямо пропорциональное соответствие кларков и ферсмов и размерности первичных минеральных индивидов благородных металлов

Наибольшее ядерное сходство элементов в пределах каждой из платиновых триад, а также Au и Ag создает возможность более тесной ассоциации в мантийных геологических процессах и их производных: Pt с Ir и Os, Pd с Rh и Ru, а также Au с Ag. Близкие по термическим свойствам атомы с одной стороны Au и Ag, Pt, Pd, Rh, а с другой — Ru, Os, Ir, вероятно, разделяются уже в глубинных геохимических процессах. Следовательно, в первичных геохимических системах эти ассоциации элементов должны индивидуализироваться. Сходство электронной структуры атомов в парах Pt-Pd, Ru-Ir, Pd-Au и их существенное отличие от других элементов семейства Fe может способствовать разделению каждой из этих пар в ходе эндогенных процессов породообразования. Большее геохимическое сходство платиновых металлов с элементами семейства Fe, чем Au и Ag, и близость последних к Cu, между собой и со щелочными металлами благоприятствуют разделению тех и других в рудных процессах. Наибольшее сходство структурных, размерных и энергетических показателей атомов в парах Ag-Au, Pd-Pt, а также Os-Ir-Ru и др., определяет кристаллохимические и минералогические закономерности распределения и сочетания этих элементов в породах, рудах и минералах.

В разных соотношениях совместно наиболее часто встречаются в природных металлических сплавах Au с Ag, Os с Ir и Ru, а в различных интерметаллических соединениях и сульфидах Pt с Pd. Рассмотрение более широкого круга элементов показывает, что наибольшее число связей в минералах образуют Ag и Pd, а наименьшее — Ru и Rh. То же самое можно сказать относительно типового разнообразия минеральных видов.

Показана невозможность универсальной систематики минералов благородных металлов, основанной на разделении минеральных видов по «анионной» составляющей. По физической сущности и парагенетическим минералого-геохимическим особенностям их соединения с Bi, Te и Sb не-

редко гораздо ближе к самородным металлам и сплавам на их основе, чем к сульфидам. Систематика минералов по электронному строению и типу химической связи разделяет привычные минералогические группировки и намечает некоторые кристаллохимические связи. Минералы — самородные металлы и интерметаллы, представленные только благородными металлами, имеют кубическую и гексагональную решетку; среди интерметаллов благородных металлов с металлами, в основном кубическими, встречаются гексагональные, тетрагональные и ромбические фазы. Интерметаллические минералы состава АХ (металл — полуметалл) наряду с большим числом кубических и гексагональных представителей имеют много моноклинных и ромбических фаз. Последние особенно характерны для типа минералов — узкозонных полупроводников. Минералы — широкозонные полупроводники в основном гексагональные, а минералы-диэлектрики — кубические и гексагональные. Кроме того, минералы состава металл-полуметалл отличаются довольно большим числом полиморфных модификаций. Вместе с тем надежная идентификация структур благороднометаллических минералов обычно затруднительна. В большинстве случаев для тех из них, которые не встречаются в заведомо однофазных выделениях и в объемах, достаточных для прецизионных структурных исследований, кристаллохимическое изучение должно быть продолжено.

Состав и свойства многих минералов благородных металлов изучены недостаточно, на единичных образцах а их точная диагностика представляет большие трудности. Надежное определение минерала возможно лишь с применением полного комплекса современных методов изучения химического состава, кристаллической структуры, физических свойств и строения минеральных фаз. Стандартными минераграфическими методами обычно можно определить лишь групповую принадлежность минерала.

Анализ фактических материалов по минеральным парагенезисам благородных металлов свидетельствует о соответствии между физико-химическими и геохимическими свойствами элементов, с одной стороны, и фактическим их распределением в процессах минералообразования — с другой. Общее сходство благородных металлов приводит к их ассоциации в наиболее глубоких, и, вероятно, первичных эндогенных геологических производных, в месторождениях сидерофильной, халькофильно-сидерофильной и литофильно-сидерофильной групп и связанных с ними россыпях. Особенно тесную связь здесь имеют платиновые металлы и их минералы. Если платиновые металлы характерны только для групп месторождений существенно сидерофильного геохимического профиля, то Au образует промышленно важные концентрации во всех известных генетических и геолого-геохимических группах и типах месторождений, а концентрации Ag приурочены к группам и типам месторождений, которые обогащены халькофильными элементами (халькофильно-сидерофильная, халькофильная и литофильно-халькофильная).

Для благородных металлов характерны длительность, неоднократность и многообразие процессов, приводящих к их минеральной концентрации. Среди главных эндогенных концентрирующих процессов выступают ликвация и диффузия в твердой и флюидной фазах. В экзогенных сингенетических условиях в целом преобладают процессы дезинтеграции и рассеяния благородных металлов, и только на различных стадиях эпи-

генеза происходит их локальная концентрация в зонах окисления, вторичного обогащения и россыпях ближнего сноса. Для всех благородных металлов особенно типична самороднометаллическая форма минералообразования и проявлена тенденция к ассоциации наиболее близких элементов в минералах на ранних этапах минералообразования, независимо от категории процесса, и преимущественное разделение — на поздних. Особенно наглядно это проявлено для пары Au—Ag. Вместе с тем известны случаи, когда и поздние эндогенные процессы минералообразования производят вторичное перераспределение сходных элементов не индивидуализированно, а определенными ассоциациями.

Устанавливаются некоторые общие зависимости в образовании минералов в ходе процессов эндогенного рудообразования. При ликвации сульфидно-силикатных систем в высокотемпературных условиях с высоким общим отношением металлов к сере и содержанием благородных металлов (А) вначале чаще выделяются минералы с самыми высокими их отношениями к другим металлам: A, A_3B, A_2B, \dots , позднее, по мере снижения отношения металл—сера, обычно происходит образование соединений с меньшими величинами атомных отношений платиновых металлов к другим: AX, AX_2 , причем в этих условиях их партнерами часто являются полуметаллы ($X=Bi, As, Sb, Te$). Во времени и пространстве характерно проявление общего зонального распределения благородных металлов. Нормальная зональность для платиновых металлов выражается следующим рядом изменения минералогической принадлежности и состава минералов: самородные металлы, интерметаллические соединения — сульфиды, арсениды, антимониты, теллуриды, селениды. Нередко в ходе рудообразования происходит процесс упорядочения минеральных фаз, например, переход неупорядоченных составов Pt-Fe и Au-Ag в упорядоченные $Pt_3Fe, AuAg_3$ и др.

По-видимому, существует несколько направлений и способов эволюции минеральных парагенезисов и видов. Обычно идет постепенное превращение более сложных и многометалльных соединений в монометалльные. Это особенно характерно для самородных сплавов Au и Ag, а иногда, по-видимому, и противоположный процесс — замещения относительно простых малокомпонентных фаз более сложными, что установлено для некоторых минеральных парагенезисов платиновых металлов. При образовании минералов благородных металлов широко развиты явления, связанные, с одной стороны, со стандартной эволюцией породо- и рудообразующих систем — с образованием последовательно сменяющих друг друга ассоциаций, а с другой — с наложением генетически совершенно различных производных. Весьма характерны явления конвергенции, когда близкие геохимические парагенезисы формируются в различных обстановках в связи с различными генетическими причинами при чрезвычайно типичном, и, вероятно, многократном перераспределении и сегрегации металлов в ходе геологических процессов. Оценивая роль различных факторов, можно сделать вывод, что решающая роль в минералообразовании принадлежит геолого-геохимическому типу рудообразующей системы. При этом характерна ограниченность этих типов, и, наоборот, огромное многообразие внешних вещественно-структурных обстановок, которые чаще определяют минералогические особенности минерализации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Генкин А. Д. Минералы платиновых металлов и их ассоциации в медно-никелевых рудах Норильского месторождения. М. Недра, 1968.
2. Геохимия, минералогия и методы определения элементов группы платины/О. Е. Юшко-Захарова, В. В. Иванов, И. С. Разина, Л. А. Черняев. М., Недра, 1970.
3. Годовиков А. А. Висмутовые сульфосоли. М., Наука, 1976.
4. Диагностические свойства рудных минералов/С. А. Юшко, О. Е. Юшко-Захарова, С. И. Лебедева, И. Е. Максимюк. М., Недра, 1975.
5. Кабри Л., Налдретт А. Природа распределения и концентрации элементов платиновой группы в различных геологических средах.— В кн.: Минералогия, М., 1984, т. 10, с. 10—26.
6. Крейг Дж., Воган Д. Рудная микроскопия и рудная петрография. М., Мир, 1983.
7. Коваленкер В. А., Бортников Н. С., Тронева Н. В. Химический состав и минеральные парагенезисы Ag-(Cu)-Pb-Bi сульфосолей в рудах Кочбулакского месторождения.— Минералогический журнал, 1984, № 2, с. 16—30.
8. Комплексная благороднометалльная минерализация/О. Е. Юшко-Захарова, Д. К. Щербачев, Л. С. Дубакина и др.— Изв. АН СССР. Сер. геол. 1984, № 1, с. 66—77.
9. Костов И., Минчева-Стефанова И. Сульфидные минералы. М., Мир, 1984.
10. Лебедева С. И. Микротвердость минералов. М., Недра, 1977.
11. Малевский А. Ю., Юшко-Захарова О. Е., Дубакина Л. С. Минералы ряда $Pt_3Sn - Pd_3Sn$.— ЗВМО, ч. 105, вып. 1, 1976.
12. Маракушев А. А. Физико-химические условия генерации рудоносных флюидов и проблема источников рудного вещества.— В кн.: Источники рудного вещества эндогенных месторождений. М., 1976, с. 145—164.
13. Металловедение платиновых металлов/Е. М. Савицкий, В. П. Полякова, Н. Б. Горина и др. М., Металлургия, 1975.
14. Минералогические таблицы/Е. И. Семенов, О. Е. Юшко-Захарова, И. Е. Максимюк и др. М., Недра, 1981.
15. Минералы. Под ред. Ф. В. Чухрова. Изд-во АН АССР. 1960.
16. Мозгова Н. Н., Цепин А. И. Блеклые руды. М., Наука, 1983.
17. Мозгова Н. Н. О принципах классификации сульфосолей.— В кн.: Минералогия. Докл. 27-й МГК, т. 10, 1984 г., с. 53—65.
18. Некрасов И. Я. Фазовые соотношения в оловосодержащих системах. М., Наука, 1976.
19. Новгородова М. И. Самородные металлы в гидротермальных рудах. М., Наука, 1983.
20. Новые данные о гомологической серии андорита/Н. Н. Мозгова, Н. С. Бортников, Н. И. Органова, А. И. Цепин и др. «Минералогический журнал», 1983, т. 5, № 1, с. 17—33.
21. Определение рудных минералов в полированных шлифах по спектрам отражения и микротвердости/М. С. Безсмертная, Т. Н. Чвилева, Л. С. Агроскин, Л. И. Бочек, С. И. Лебедева. М., Недра, 1973.
22. Особенности состава сульфосолей серебра из близповерхностных месторождений/А. Н. Некрасова, Ю. С. Берман, В. В. Крылова, С. М. Сандомирская. Тр. ЦНИГРИ, 1979, вып. 149, с. 10—17.
23. Петровская Н. В. Самородное золото. М., Наука, 1973.

24. *Пирсон У.* Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М., Мир, 1977, ч 1, 11.
25. *Разин Л. В., Бегизов В. Д., Мещанкина В. И.* Материалы к минералогии платиновых металлов Талнахского месторождения.— В кн.: Вопросы геохимии и генезиса никелевых и платиновых месторождений.— Тр. ЦНИГРИ, 1973, вып. 108, с. 96—151.
26. *Рамдор П.* Рудные минералы и их сростания. М., Изд. иностр. лит., 1962.
27. *Рудашевский Н. С., Жданов В. В.* Аксессуарная платиновая минерализация мафит-ультрамафитовой интрузии на Камчатке.— ЗВМО, 1983, т. 58, вып. 5, с. 49—59.
28. *Сахарова М. С., Батракова Ю. А., Ряховская С. К.* Зависимость химического состава минералов ряда золото-серебро от физико-химических условий их образования.— В кн.: Научные основы и практическое использование типоморфизма минералов. М., 1980, с. 213—221.
29. *Свешникова О. Л.* Химический состав и классификация сульфантимонитов свинца и серебра.— Тр. Минер. музея АН СССР, 1975, вып. 24, с. 107—119.
30. *Систематика минералов класса интерметаллических соединений/ О. Е. Юшко-Захарова, Л. Н. Соболева, Д. К. Щербачев, Р. Д. Куличихина.*— В кн.: Редкие элементы в геологии. М., 1982, с. 210—220.
31. *Систематика и свойства природных интерметаллических соединений палладия и платины с оловом, свинцом и медью.*— В кн.: Исследования в области прикладной минералогии и кристаллохимии/О. Е. Юшко-Захарова, А. Ю. Малевский, С. И. Лебедева, Л. С. Дубакина. М., 1973, с. 123—140.
32. *Сульфидные медно-никелевые руды норильских месторождений/ А. Д. Генкин, В. В. Дистлер, Г. Д. Гладышев и др./Под ред. Т. Н. Шадлун, М., Наука, 1981.*
33. *Хансен М., Андерко К.* Структура двойных сплавов. Т. 2. М., Металлургиздат, 1962.
34. *Шило Н. А., Разин Л. В., Чубаров В. М.* Минералогия платиновых элементов, генетически связанных с альпийскими гипербазитами северо-запада азиатской ветви Тихоокеанского тектонического пояса.— В кн. Сульфосоли, платиновые минералы и рудная микроскопия. М., 1980, с. 165—171.
35. *Эллиот Р.* Структуры двойных сплавов. Т. 1 и 2. Металлургия, 1970.
36. *Юшко-Захарова О. Е.* Платиноносность рудных месторождений. М., Недра, 1975.
37. *Cabri L. J., Feather C. E.* Platinum-iron alloys: a nomenclature based on a study of natural and synthetic alloys. Can. miner., 13, N 2, 1975, p. 117—126.
38. *Feather C. E.* Mineralogy of platinum—group minerals in the Witwatersrand, South Africa. Econ. Geol., 1976, v. 71, p. 1399—1428.
39. *Harris D. C., Cabri L. J.* The nomenclature of the natural alloys of osmium, iridium and ruthenium based on new compositional data of alloys from World-wide occurrences. Can. miner., 1973, v. 12, p. 104—112.
40. *Handbook of Geochemistry.* Т. II. Exec. Edit. K. H. Wedepohl. Silver, 1974; Platinum metals, 1969; Gold, 1974. Springer-Verlag Berlin—Heidelberg, 1974.
41. *Karup-Moller S., Makovicky E.* On pavonite, benjaminite and "over-substituted" gustavite. Bull. miner., 1979, 102, N 2, p. 351—367.
42. *Kingston G. A., El-Dosuky B. T.* A contribution on the Platinum-Group Mineralogy of the Merensky Reef at the Rustenburg Platinum Mine. Econ. Geol., 1982, v. 77, N 6, 1367—1385.
43. *Kvacek M.* Selenides from the deposits of Western Moravia, Czechoslovakia. Acta Univ. Carolinae-Geol. 1979, N 1, p. 15—28.
44. *McLaren C. H., Johan P. R. De Villiers.* The Platinum-group Chemistry and Mineralogy of the UG-2 Chromitite Layer of the Bushveld Complex. Econ. Geol., 1982, v. 77, N 6, 1348—1367.

45. *Naldrett A. J., Cabri L. J.* Ultramafic and related mafic rocks their classification and genesis with special reference to the concentration of nickel sulfides and platinum-group elements. *Econ. Geol.*, 1978, v. 71, p. 1131—1158.

46. *Nowacki W.* Zur Klassifikation und Kristallchemie der Sulfosalze. *Schweiz. Mineral und Petrogr. Mitt.* 1969, 49, N 1.

47. *Petrik W., Owens D. R., Stewart J. M., Murrey E. J.* Observations on acantukte, aguilarite and naumannite. *Can. miner.*, 1974, v. 12, N 6, p. 365—369.

48. *Stumpfl E. F., Rucklidge J. C.* The Platiniferous Punite Dipes of the Eastern Bushveld. *Econ. Geol.*, 1982, v. 77, N 6, 1419—1432.

49. *Sugaki A., Isabe K., Kitakaze A.* Silver minerals from the Sanru mine, Hokkaido, Japan. *J. Japan Assoc. Min., Petrol. Econ. Geol.*, 1982, v. 77, N 3, p. 65—77.

50. *Takeuchi Y., Sadanaga R.* Structural principles and classification of sulfosalts. *Z. Kristallogr.* 1969, 130, p. 346—368.

УКАЗАТЕЛЬ МИНЕРАЛОВ

1. Агвиларит — 45, 145, 146, 174, 220, 225, 232
2. Акантит — 62, 90, 96, 145, 146, 169, 174, 220, 228—232, 234, 235, 237, 238, 241, 247, 249, 251, 252
3. Алларгентум — 32, 106, 107, 174, 220, 228, 229
4. Аляскаит — 153, 155
5. Амальгама золота — 22, 105, 106
6. Амальгама золота и серебра — 22, 23, 105, 106
7. Андорит — 54, 92, 95, 159—162, 174, 231, 233, 242, 251
8. Андуоит — 46, 148, 175
9. Анимикит — 32, 106, 107, 174
10. Антимонпирсеит — 163
11. Арамайоит — 52, 94, 251, 252
12. Аргентит — 91, 145, 160, 169, 170, 175, 219, 220, 227, 228, 232, 233, 236, 252, 261
Аргентоборнит — 15
13. Аргентокупроаурид — 85, 206, 208
14. Аргентопентландит — 62, 63, 91, 171, 174, 206, 207, 209, 211
Аргентохалькопирит — 15
15. Аргентопирит — 64, 171, 174, 261
Аргиропирит — 171
16. Аргентоярозит — 66
17. Аргиродит — 64, 91, 169, 170, 174
18. Аркверит — 86, 105
19. Аркубит — 53, 156
20. Арсенопалладинит — 47, 149—151, 163, 175, 197, 255
21. Арсенополибазит — 97, 163, 228
22. Атениит — 47, 149, 150, 175, 200, 255
23. Атоцит — 10, 29, 89, 116, 123, 126, 175, 200
24. Ауроголдфиллит — 159
25. Аурикуприд — 24, 84—86, 104
26. Ауросмид — 83
27. Ауростибит — 33, 88, 174, 248, 255
28. Балканит — 63, 174
29. Безсмертновит — 39, 89, 90, 144, 175
30. Бенжаминит — 52, 93, 94, 153—155, 174, 252
31. Беррит — 52, 94, 153—156, 174, 224
32. Бидоит — 98
33. Билибинскит — 39, 89, 90, 144, 145, 175
34. Биллингслеит — 57, 97, 163, 164, 165, 174
35. Биннит — 92, 158, 233
36. Богдановит — 39, 89, 144, 174
37. Богдановичит — 44, 146, 174
38. Болент — 98, 243, 251
39. Бордозит — 86, 105
40. Боршанскийит — 31, 134, 174, 206
41. Боровскит — 37, 135, 141, 174
42. Воуит — 169
43. Бромаргирит — 66, 98
44. Бромхлораргирит — 98
45. Броньярдит — 54, 159, 160, 162
46. Брэггит — 60, 97, 98, 165—167, 175, 193, 194, 198—201, 206, 209, 210, 212, 213
47. Викингит — 51, 95, 155, 157, 224
48. Винцентит — 37, 141, 149, 196, 206, 239
49. Висмута-теллурид палладистый — 137, 141
50. Волынскийит — 39, 142, 174, 214, 215, 223, 224
51. Высоцкийит — 60, 97, 165—167, 175, 198—200, 206, 209, 210
52. Геверсит — 38, 140, 198, 199, 206, 209

53. Гексастибиопалладинит — 38
54. Гексастибиопаццикелит — 138
55. Генкинит — 37, 140, 141, 149, 175, 193, 194, 199
56. Генрингит — 43, 142, 144, 174
57. Гессит — 42, 90, 142, 146, 170, 174, 206, 207, 209, 214—216, 220, 222—224, 226, 234, 236, 245, 247, 249
58. Голдфилдит — 159, 222, 223
59. Гуанглинит — 149, 175
60. Гунтилит — 106, 174
61. Густавит — 50, 93—95, 153—155, 174
62. Дайингит — 61, 167, 174
63. Даомаанит — 48, 151, 152, 174
64. Дервиллит — 59, 165
65. Диафорит — 54, 92, 95, 159, 160, 162, 174, 231, 233, 236
66. Дискразит — 32, 107, 174, 219, 220, 229, 234, 238, 251
67. Железистая платина — 25, 107, 108, 110, 196, 199, 207, 208
68. Жеффруанит — 147
69. Жиродит — 147
70. Звягинцевит — 29, 116, 119, 120, 127, 128, 131, 132, 134, 174, 180, 206, 208
71. Золото — 15, 19—21, 76, 77, 82, 89, 100—104, 173, 174, 177, 179, 192, 197, 198, 201, 203, 206, 208, 214—216, 219, 220, 222, 224—227, 234—236, 239, 240, 242, 244, 245, 247—251, 253—257, 260, 262—265
Золото медистое — 10, 85, 201, 214, 215
72. Изомертнит — 38, 39, 149, 151, 175, 210, 255
73. Изоферроплатина — 24, 87, 107—111, 175, 179, 192—194, 197—199, 201, 208, 210, 212, 213
74. Инаглинит — 61
75. Инкаит — 164
76. Инсзванит — 34, 95, 135, 139, 140, 206, 209
77. Иодаргирит — 66, 98
78. Иодобромит — 66, 98
79. Ирарсит — 49, 151—153, 175, 195—199, 207, 211
80. Иридарсенит — 45, 95, 148, 149, 175
81. Иридий — 26, 76—78, 112—114, 193, 196, 199
82. Иридий — 108, 175, 196, 201
83. Иридий платинистый — 113, 197
84. Иридий — 83
85. Иридиевый аварит — 115
86. Иридий рутений — 112
87. Иридосмин — 27, 111, 113, 175, 193—199, 201, 203, 207
88. Итенбогардит — 59, 90, 91, 147, 174, 235
89. Йеншанит — 60, 166, 167, 175
90. Йиксуит — 89
91. Кабринит — 29, 165, 175
92. Калаверит — 40, 89, 142—144, 174, 178, 207, 222—224, 226
93. Канфилдит — 64, 169, 174, 251, 252, 261
94. Кейтконит — 36, 135, 136, 137, 192, 194
95. Киттлит — 147
96. Конгсбергит — 86, 105, 238
Кондерит — 61
97. Костовит — 40, 89, 142, 144, 174, 224, 226, 234
98. Котульский — 35, 88, 135—138, 174, 180, 206, 209, 210, 212, 250
99. Креннерит — 40, 89, 143, 144, 174, 178, 214—216, 220, 222, 223, 234, 245
100. Круксит — 147
101. Ксантоконит — 57, 96, 97, 163, 165, 228
102. Ксингцхонгит — 61, 167, 168, 175
103. Куперит — 59, 97, 165—167, 175, 197—201, 206, 209, 210, 212, 213
104. Купроаурит — 10, 24, 104, 206—208
105. Купроаурит палладиевый — 174, 206
106. Купроиридсит — 167, 168
107. Купоравонит — 52, 151—156
108. Купроплатина — 87
109. Купрородсит — 168
110. Купроферроплатина — 196, 207
111. Кутинит — 47, 106, 174, 229
112. Кюстелит — 22, 82, 101—104, 206, 208, 217—220
111. Ларозит — 52, 156
112. Лаурит — 62, 95, 167, 168, 192—200, 207, 210
113. Лаффиттит — 58, 165
114. Ленгенбахит — 56, 92, 165
115. Лиуджинит — 91, 147
116. Майерсит — 66, 98
117. Майченерит — 34, 88, 135—137, 180, 206, 207, 209
118. Маккинстриит — 63, 171, 174, 214—216, 234, 241
119. Маланит — 60, 61, 167, 168, 175, 193, 194, 197
120. Мальдонит — 32, 174, 242
121. Маррит — 53, 162
122. Масленичковит — 28, 29, 89, 117, 118, 120, 123, 125—127, 175, 180, 200, 206—208
123. Маслолит — 34, 135, 140, 174
124. Матильдит — 17, 50, 92, 94, 153, 158, 174, 228—230, 251—253, 256
125. Маякит — 48, 149—151, 174, 206, 209
126. Мелонит палладиевый — 141
127. Меренсит — 33, 88, 135, 136, 139, 174, 206, 209, 210, 212
128. Мертинит — 38, 149—151, 175, 207, 209
129. Мнаргирит — 18, 58, 92, 96, 162, 164, 165, 174, 200, 216, 219, 220, 226, 231, 251, 252
130. Монтбрейит — 39, 143, 144, 174, 178
131. Мончеит — 33, 135, 139, 140, 174, 180, 200, 207, 210
132. Мошеландсбергит — 23, 86, 89, 105, 238
133. Мутманит — 62, 144
134. Нагнаит — 43, 174, 222, 236, 245
135. Наказеит — 55, 159—162, 233, 242
136. Науманнит — 44, 90, 145, 146, 170, 171, 174, 220, 221, 223, 225, 232
137. Невьянскит — 111
138. Нигглинит — 31, 116—118, 125, 126, 175, 207, 208
139. Новакит — 106, 229
140. Овихинит — 55, 162, 174, 231, 233, 236
141. Окартит — 65, 91, 169—171, 174, 251, 252, 261
142. Омейит — 46, 95, 148, 149, 175

143. Осарсит — 49, 151—153, 207, 211
144. Осмий — 27, 76—78, 112—115, 175, 193, 194, 196—199, 201, 207
145. Осмириндий — 26, 27, 111, 173, 193—199, 201—202, 253
Осмистый иридий — 111
146. Осмистая платина — 108, 113
147. Осмистый рутений — 112
148. Остербошит — 45, 147, 175, 239
149. Павонит — 51, 93, 94, 153—155, 174, 228
150. Паларстанид — 30, 116, 117, 175
151. Палладий — 19, 20, 76—78, 151, 197, 200, 239
152. Палладистая платина — 83
153. Палладистое золото — 211
154. Палладит — 98
155. Палладоарсенид — 46, 149, 150, 207, 209, 239
156. Палладобисмутоарсенид — 47, 149, 175
157. Палладсит — 45, 91, 147, 175, 255
158. Паоловит — 30, 117, 118, 119, 121, 124—126, 175, 200, 207, 208
159. Парашахнерит — 23, 86, 105
160. Пенжинит — 44, 147, 174
Петровскит — 59, 147, 235
161. Петцит — 18, 41, 89, 90, 143, 147, 174, 222—224, 226, 234, 236, 245, 247
162. Пираргирит — 58, 96, 160, 163, 164, 174, 216, 219—221, 228—232, 236, 237, 241, 242, 251, 252
163. Пиркитасит — 65, 170, 171, 174
164. Пиротильнит — 57, 96, 165, 174, 220, 241, 251
165. Пирсент — 56, 92, 96, 97, 163, 174, 219, 220, 225, 227, 228, 241
166. Платарсит — 48, 151—153, 175, 195, 198, 199
167. Платина — 19—21, 24, 76—78, 107—110, 113, 174, 193, 201, 213
Платина медястая — 87, 197
Платина никелистая — 87, 197
168. Платинистое золото — 83
169. Платинистый иридий — 27, 113, 196—199
170. Платиридоосмин — 113
171. Платиридрутеносмин никелист. — 26, 115
172. Платинистый осмий — 113
173. Платинистый родий — 108, 207
174. Платосмириндий — 26, 112, 113, 115, 196, 253
175. Платрутеносмириндий — 26, 194
176. Плюмбопалладинит — 31, 116, 118, 127, 128, 131, 133, 134, 180, 207, 208
177. Плюмбофрудит — 134
Полиаргирит — 92
178. Полибазит — 57, 92, 96, 163, 175, 219, 220, 225, 227, 228, 231, 232, 236, 237, 241, 247, 251
179. Полнксен — 107
180. Полярит — 31, 131, 132, 134, 136, 174, 180, 207, 208, 212
181. Порпецит — 104, 209, 251
182. Потарит — 28, 87
183. Прассоит — 169
184. Прустит — 58, 164, 165, 174, 214—216, 219, 220, 228—231, 236, 237, 247, 251, 252, 261
185. Псевдополибазит — 221
186. Рамдорит — 55, 159—162, 174, 233, 251, 160, 161
187. Родий — 28, 50, 76, 77, 97, 174
188. Родий—иридоосмин — 115
189. Родий—иридий—платиновый пентландит — 192, 194
190. Родийиридоосмин — 115
191. Родит — 83
192. Родистая платина — 108
193. Родплюмосит — 62, 168
194. Рожковит — 85, 86, 104
195. Руарсит — 49, 152, 175
196. Рустенбургит — 10, 29, 89, 116, 123, 126, 175
197. Рустенарсенид — 46, 148, 149, 175
198. Рутений — 19, 28, 76—78, 112
199. Рутенистый иридий — 112
200. Рутенистый осмий — 112
201. Рутениридоосмин — 28, 112—115, 192—196, 201, 203
202. Рутеносмириндий — 27, 87, 112, 201
203. Рутений—родиевый пентландит — 196, 197
204. Рэйнт — 56, 162
205. Садбернит — 38, 138, 141, 150, 151, 174, 207
206. Самсонит — 59, 97, 164
207. Селенарггиродит — 170
208. Селеноканфилдит — 170
209. Селеномиарггирит — 165
210. Селенопираргирит — 164
211. Селенополибазит — 163
212. Селеностефанит — 226
213. Серебро — 18—22, 76, 77, 82, 100—104, 173, 174, 177, 196, 197, 207, 214—219, 223, 226—238, 240, 242, 251, 252, 255—259, 261
214. Сильванит — 41, 142—144, 178, 207, 220, 222—224, 226, 234, 236, 237, 247, 252
215. Смитит — 58, 97, 164, 165, 174
216. Соболевскит — 35, 88, 135, 138, 174, 207, 209, 239
217. Сопчеит — 36, 135, 141, 142, 209
218. Спериллит — 45, 95, 148, 149, 175, 198, 199—202, 206, 207, 209, 210, 213
219. Станнопалладинит — 30, 31, 88, 116—119, 121, 125, 126, 180, 206—208
220. Станноплатинит — 89, 117
221. Стефанит — 57, 96, 163, 164, 174, 219—221, 228—232, 237, 240, 251, 252
222. Стробинопалладинит — 37, 149—151, 175, 198, 199, 206, 207, 255
223. Стробиописерит — 97, 163
224. Стиллоутерит — 47, 149, 175
225. Сульфурит — 169
226. Сундит — 55, 161
227. Сысертскит — 111, 174
228. Таймырит — 9, 30, 88, 116, 117, 121, 129, 130, 175, 206—208
229. Теларггалит — 36, 135, 141, 148, 174, 206, 207, 209
230. Теллуροканфилдит — 170
231. Теллуоропалладинит — 36, 135—137, 174
232. Темагамит — 37, 135, 141, 142, 174
233. Теремковит — 55, 159, 160, 162
234. Тестигинопалладинит — 139, 174
235. Тетрааурокуприд — 24, 84
Тетрагональная Pd, Pt—Sn, Cu фаза — 30, 88, 129, 130, 207
236. Тетракуроаурит — 117
237. Тетраферроплатина — 25, 87, 107, 109—111, 179, 192, 194, 196, 206, 208
238. Токорналит — 98
239. Толовкит — 48, 151, 174, 224
240. Трежерит — 51, 95, 155, 157
241. Трехманнит — 59, 97, 164, 237
242. Туламинит — 25, 87, 107, 109, 110, 175
243. Урванцевит — 32, 131, 134, 174, 206, 207, 209

244. Урэйт — 50, 95, 155, 157
245. Учухкауант — 164

246. Фенглуанит — 149, 175
247. Ферроникельплатина — 25, 109, 110,
174, 192

248. Ферроплатина — 87, 107, 174, 198,
203, 206, 207, 213

249. Физелинит — 55, 159—162, 174, 233,
240

250. Фишессерит — 43, 91, 147, 174

251. Фрейбергит — 53, 158, 159, 174, 216,
219—221, 228, 230—232, 234—237, 241,
242, 247, 251, 252

252. Фрефеслебенит — 18, 54, 92, 95, 159,
160, 162, 174, 233, 234, 251, 252
Фризент — 171

253. Фрудит — 35, 88, 135, 136, 174, 180,
206, 207, 209

254. Фурутобенит — 65, 171

255. Хаккит — 147

256. Хатчит — 56, 92, 97

257. Хейровскийнит — 257

258. Хлораргирит — 65, 98

259. Холлингвортит — 49, 151—153, 174,
198, 199, 206, 207, 209, 211

260. Хонгшит — 149, 175

261. Ченгболит — 139

262. Чилениит — 106

263. Шапбахит — 94, 153, 158

264. Шахнерит — 23, 86, 105

265. Ширмерит — 17, 50, 94, 153, 156,
157, 174, 224, 234, 236

266. Штеттефелдит — 98

267. Штернбергит — 64, 169—171, 216,
220, 228, 229, 231, 234, 251, 252, 261

268. Штроемейерит — 63, 90, 91, 147, 171,
174, 206, 207, 209, 216, 220, 225, 227,
234, 238, 241, 249

269. Штумпфлит — 36, 198

270. Штютцингит — 42, 142, 143, 174, 223,
224

271. Эвкайрит — 44, 90, 146, 174, 234

272. Электрум — 22, 82, 100—105, 174,
200, 206—208, 214—216, 221, 223—
225, 232, 234, 235, 242, 245, 247

273. Эмболит — 66

274. Эмпрессит — 43, 142—144, 174, 222,
224, 234

275. Эрлихманит — 61, 95, 167, 168, 175

276. Эскимонт — 51, 95, 155, 157, 175,
224.

277. Ялпанит — 63, 171, 216, 220, 241

278. Янчхонгит — 34, 35, 174

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Предисловие | 3 |
| Часть первая | |
| Минералого-геохимические свойства и их определение | 4 |
| Глава I. Методы исследования минералов | 4 |
| Глава II. Геохимические особенности | 10 |
| Глава III. Основные свойства минералов | 21 |
| Глава IV. Кристаллохимические особенности | 67 |
| Глава V. Химические группы минералов | 99 |
| Глава VI. Диагностика минералов | 172 |
| Часть вторая. | |
| Геолого-геохимические особенности и условия образования | 181 |
| Глава VII. Группы и типы благороднометалльных и комплексных месторождений | 181 |
| Глава VIII. Сидерофильная окисно-силикатная минерализация | 191 |
| Глава IX. Халькофильно-сидерофильная сульфидная минерализация | 203 |
| Глава X. Халькофильная, сульфидно-сульфосольно-карбонатно-сульфатная минерализация | 217 |
| Глава XI. Литофильно-халькофильная окисно-силикатно-сульфидная минерализация | 243 |
| Глава XII. Литофильно-сидерофильная окисно-силикатно-фосфатная и литофильная окисно-силикатная минерализация | 253 |
| Глава XIII. Генетические особенности | 258 |
| Заключение | 263 |
| Список литературы | 266 |
| Указатель минералов | 268 |

18901