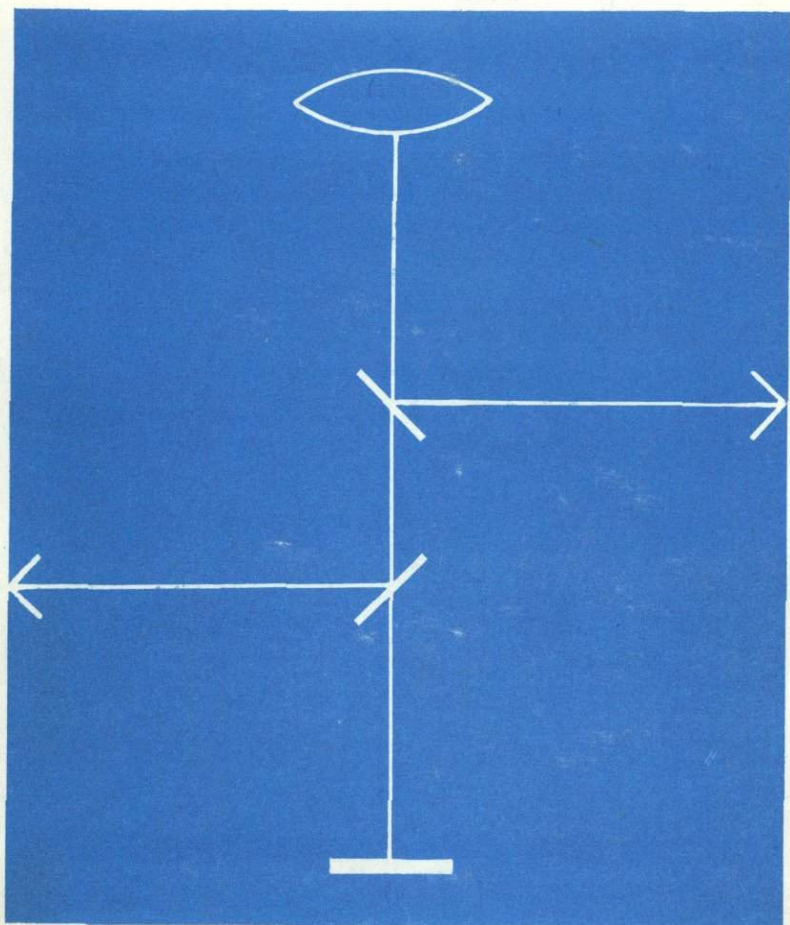


МЕТОДИЧЕСКИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ



ИЗДАТЕЛЬСТВО • НАУКА •

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ МИНЕРАЛОГИИ, ГЕОХИМИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ
РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

МЕТОДИЧЕСКИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

2267



ИЗДАТЕЛЬСТВО • НАУКА •
Москва 1977



Методические минералогические исследования. М., "Наука", 1977.

Сборник содержит статьи, в которых освещаются некоторые новые методы и результаты исследования рудных минералов в микровыделениях: описаны новые приборы для исследования в отраженном свете; описываются новые методические приемы химического, спектрального, микроспектрального анализов, теодолитно-иммерсионного метода; излагаются результаты детального изучения свойств и состава борнеманита, чермита, феррогастингита, "желтого" германита, минералов групп перовскита — лопарита, рутила — стрюверита, некоторых минералов висмутовых и золото-сурьмяных месторождений.

Табл. 52, илл. 51, библи. 176 назв.

Ответственные редакторы:

Е.И. СЕМЕНОВ, Т.Н. ЧВИЛЁВА

М.С. Безсмертная, Т.Н. Чевлёва

О НОВЫХ ПРОГРЕССИВНЫХ МЕТОДАХ И АППАРАТУРЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ

В 1974—75 гг. по решению Министерства геологии СССР при ВДНХ работала передвижная выставка-школа передового опыта. Школа была организована для центральных лабораторий территориальных геологических управлений. Цель школы — внедрение в широкую практику производственных геологических лабораторий новых прогрессивных методов исследования минерального сырья.

Статья написана по материалам докладов, прочитанных авторами на семинарах школы в Москве, Караганде, Ереване, Артемовске. Исходя из задачи школы — обмен передовым опытом, авторы не преследуют цели осветить современное состояние всех методических средств рудной минералогии, а останавливаются лишь на тех методических направлениях, которые в последнее время все увереннее начинают входить или, если говорить осторожнее, должны входить в повседневную практику минералогических лабораторий.

О МЕТОДАХ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕПРОЗРАЧНЫХ ОБЪЕКТОВ В МИКРОВЫДЕЛЕНИЯХ

В сферу изучения и промышленного освоения минерального сырья все больше начинают вовлекаться микрообъекты, поэтому и в методических приемах исследования минералов наиболее актуальными в настоящее время являются локальные методы, позволяющие проникать в микромир природных образований. В комплексе локальных методов первостепенное значение имеют: рентгеноструктурный анализ, методы, исследующие химический состав, и микроскопия.

Рентгеноструктурный анализ является необходимым этапом изучения кристаллического вещества при любых минералогических исследованиях, однако для микрообъектов из арсенала средств, которыми располагает этот анализ, в большинстве случаев единственно доступными оказываются лишь рентгенометрические приемы [7, 10, 25]. Необходимо заметить, что если еще сравнительно недавно для диагностики руд исследователей вполне удовлетворял ответ, содержащий только название минерала, то сейчас появляется необходимость в более обстоятельных сведениях: знание межплоскостных расстояний, параметров элементарной ячейки (особенно желательна для минералов переменного состава, т.е. для минералов,

изоморфных рядов, и для минералов с ограниченными изоморфными замещениями).

Эффективными средствами локальных химических исследований являются рентгенохимический анализ и эмиссионный микроспектральный. Рентгенохимический анализ выполняется до сих пор еще на очень мало доступных приборах — микроанализаторах практически только зарубежных фирм. У нас в Союзе были изготовлены микроанализаторы МАР-2. Несколько экземпляров МАР-2 работает сейчас в институтах Москвы, один экземпляр имеется, например, в МГРИ, где успешно используется. Однако практика работы с этим прибором показала, что МАР-2 сложен в эксплуатации, требует опытного, высокой квалификации оператора.

Для эмиссионного спектрального анализа отечественной промышленностью (фирма ЛОМО) выпускаются установки МСЛ-1 и МСЛ-2 (с лазером). Однако этих приборов недостаточно, и они пока еще далеки от совершенства. Поэтому во многих организациях создают свои лабораторные модели. Так, у нас в кабинете минераграфии ИМГРЭ спектральный анализ производится на опытной установке, собранной на базе выпущенного ВИС'ом УЛСАМ-ВИМС-66. Эта модернизированная Д.К. Щербачевым установка пока используется нами только для определения качественного состава основных компонентов. Локальность анализа 50 микрон. В Геологическом институте Дальневосточного филиала Сибирского отделения АН СССР во Владивостоке микроспектральный анализ используют шире. С его помощью количественно анализируют примеси в касситеритах, а в последнее время и в турмалинах. Полученные результаты используются для интерпретации условий образования руд и в практических целях; опубликованы в статьях [18].

Однако, несмотря на безусловную значимость перечисленных методик для исследования минералов, при любых минералогических исследованиях — рентгеноструктурных, рентгенохимических, а также прецизионных физических — ведущее значение остается за традиционным микроскопическим методом, который расширяет возможности нашего визуального видения, а следовательно, и контроля исследуемого объекта. Как свидетельствует опыт, нередко общий успех работы зависит от полноты использования возможностей микроскопических, минераграфических методов; ошибки прецизионных методов возникали именно в связи с недооценкой этого, как может показаться на современном этапе, слишком простого метода.

В связи с теоретическими разработками физиков, создавших зонную модель строения твердых тел, сейчас микроскопические методы и, в частности, исследования оптических свойств непрозрачных объектов располагают принципиально другими возможностями, чем несколько лет назад. Наиболее прогрессивным из современных оптических методов является исследование спектральной зависимости отражения. Благодаря развитию именно этого методического направления в минераграфии в последние годы произошли заметные изменения. Как показали работы физиков [15, 20, 21, 22], а в минералогии — исследования Э.М. Муратова [16, 17], для изучения рудных (светопоглощающих) объектов с помощью спектров отражения очень перспективными могут оказаться УФ и дальняя ИК

области. Однако пока эти области ни у нас в Союзе, ни за рубежом не обеспечены аппаратурой. Но даже в сравнительно узкой видимой области ($\lambda = 420-700$ нм) результаты, которые были получены при исследовании спектров отражения, уже сейчас дают положительную практическую отдачу.

Вторым весьма полезным средством исследования под микроскопом микровыделений является определение твердости по микровдавливанию. Так же как и измерение коэффициентов отражения, этот метод рекомендуется Рудной комиссией при Международной минералогической ассоциации (ММА) для внедрения в широкую практику. Подробные сведения о возможностях метода, аппаратуре, приемах работы сообщаются в руководствах Г.А. Ильинского [11] и С.И. Лебедевой [13]. Справочные материалы о коэффициентах твердости минералов обобщены в работах Айтеногардта [34], С.И. Лебедевой [14] и в трудах, публикуемых ММА.

Приборы для измерения твердости выпускаются многими оптическими фирмами, у нас в Союзе используется микротвердомер ПМТ-3 фирмы ЛОМО.

АППАРАТУРА ДЛЯ МИКРОФОТОМЕТРИРОВАНИЯ

Методические вопросы, касающиеся техники измерений R , в последнее время находят достаточно полное освещение в специальной и периодической литературе. Однако что касается аппаратуры для измерения R , то эта сторона проблемы не нашла должного отражения в геологической печати, и многие исследователи руд незнакомы с последними разработками конструкторов оптической промышленности. Поэтому авторы считают целесообразным, не касаясь в этой короткой статье чисто методических вопросов, сосредоточить внимание читателей на аппаратурной части и дать краткую характеристику новых приборов, предназначенных для исследования рудных минералов на современном техническом уровне. В такой информации особенно нуждаются работники центральных минералогических лабораторий территориальных геологических управлений.

В недалеком прошлом измерение коэффициентов отражения минералов проводилось на кустарных приборах, сконструированных и собиравшихся непосредственно в исследовательских лабораториях силами самих исследователей. Лишь с середины 60-х годов производство микроскопов-фотометров стало осваиваться промышленностью.

Для измерения спектрального распределения интенсивности отражения в видимой области у нас в Союзе в конце 1962 г. ленинградская фирма ЛОМО начала выпускать фотометрические насадки ФМЭ-1, в которых в качестве преобразователя света в электрический ток использовался фотоэлектронный умножитель типа ФЭУ-27. В дальнейшем на фирме была разработана и в настоящее время выпускается под шифром ФМЭП-1 другая, более совершенная насадка с ФЭУ-79 (рис. 1). В комплект насадки входят девять интерференционных светофильтров, стабилизированные блоки питания Б5-7 (для лампочки осветителя СЦ-61) и Б5-24А (для фотоэлектронного умножителя). Фототок измеряется настольным микроамперметром типа М-95. В комплекте насадки предусмотрены эталоны для измере-

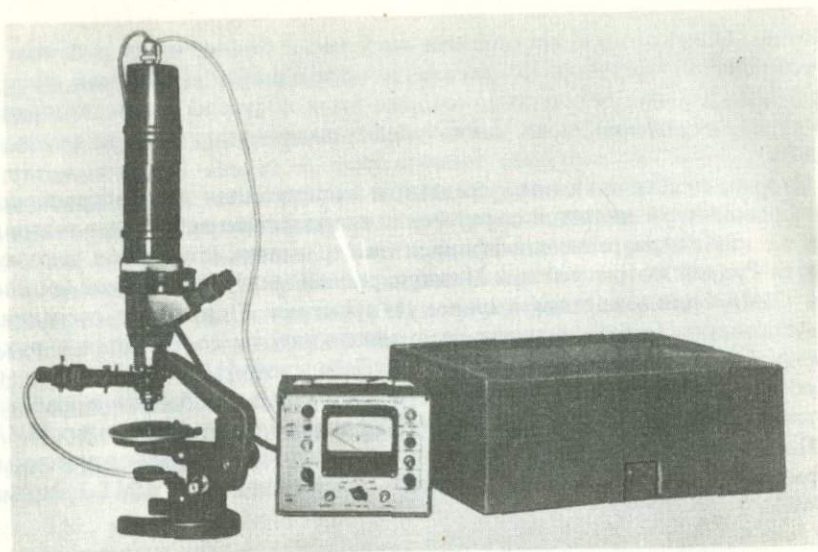


Рис. 1. Фотометрическая насадка ФМЭП-1 на микроскопе МИН-9

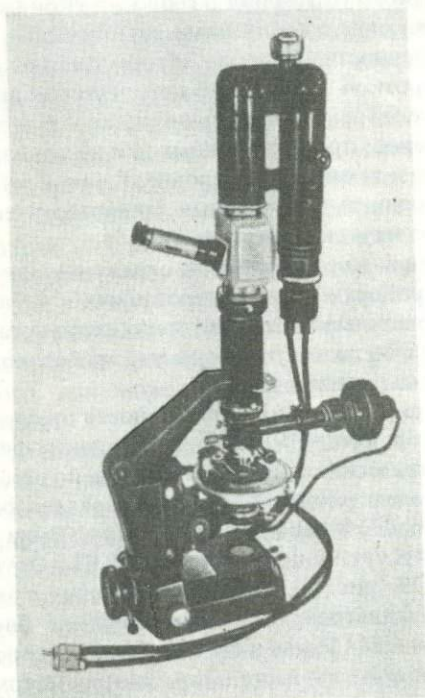


Рис. 2. Насадка ПООС-2 на микроскопе МИН-8

ния R из кремния и из оптических стекол, в том числе и из теллуритового стекла СТФ-3.

Для измерений R могут быть использованы также фотометрические насадки ФМЭЛ-1 (фирма ЛОМО), предназначенные для определения интенсивности люминесценции различных объектов при работе на люминесцентных микроскопах. Оптическая схема и конструкция насадок ФМЭЛ-1 и ФМЭП-1 в принципе аналогичны, измерения могут проводиться в том же спектральном интервале 400–700 нм. Насадка ФМЭЛ-1 имеет 18 сменных интерференционных светофильтров, но не комплектуется стабилизированным источником для питания лампы осветителя и эталонами отражения.

С 1962 г. выпускаются фотометрические насадки ПООС-1 для измерения спектров отражения в интервале 440–660 нм. В насадке используются ФЭУ-27 и монохроматор с дифракционной решеткой. Кроме того, в комплект насадки входят стабилизированные блоки питания ФЭУ и лампы осветителя, гальванометр М-17/9 для измерения фототока, эталоны отражения из кремния и теллуритового стекла СТФ-3. Насадка ПООС-1 успешно использовалась для измерения коэффициентов отражения не только рудных минералов, но и углей. Размер измеряемого участка до нескольких микрон. В дальнейшем (рис. 2) была разработана насадка ПООС-2 с ФЭУ-28 (диапазон измерения 400–1150 нм).

Все описанные фотометрические насадки ФМЭ, ФМЭП, ФМЭЛ, ПООС монтируются на серийные микроскопы для отраженного света фирмы ЛОМО — МИН-8 (с осветителем ОИ-12), МИН-9, новой серии ПОЛАМ (поляризационные агрегатные микроскопы). Выпуск серии ПОЛАМ был начат в 1975 г., эти микроскопы еще мало известны, поэтому отметим главные их особенности.

Для работы в отраженном свете пока выпускаются две модели серии — ПОЛАМ Р-311 и ПОЛАМ Р-312 (рис. 3, 4). Оптическая схема этих микроскопов в принципе та же, что у микроскопа МИН-8, но осветитель ОИ-12 заменен более мощным поляризационным осветителем ОПОС-1 с 20-ваттной лампой СЦ-61. В ход лучей осветителя могут вводиться плавно регулируемые ирисовые полевая и апертурная диафрагмы, а также полевая и апертурная диафрагмы постоянного диаметра. Диафрагмы смонтированы на подвижных салазках и удобно центрируются. Поворот поляризатора в осветителе может осуществляться в обе стороны не ограниченно.

В модели микроскопа ПОЛАМ Р-312 дополнительно имеется промежуточный тубус, в котором смонтирован поворотный анализатор и фокусируемая линза Бертрана, что позволяет проводить изучение оптических эффектов непрозрачных объектов в поляризованном сходящемся свете, используя предложенный Кэмероном метод [7, 12].

Для микрофотометрирования, помимо описанных выше однолучевых насадок на микроскопы, в Государственном оптическом институте (ГОИ, Ленинград) был разработан двухлучевой микроскоп-спектрофотометр "Блеск" [1].

В качестве фотодетектора в приборе "Блеск" использован ФЭУ-79. Измерения проводятся в интервале $\lambda = 420\text{--}700$ нм и регистрируются в форме непрерывной кривой. Прибор дает возможность выделять на объекте

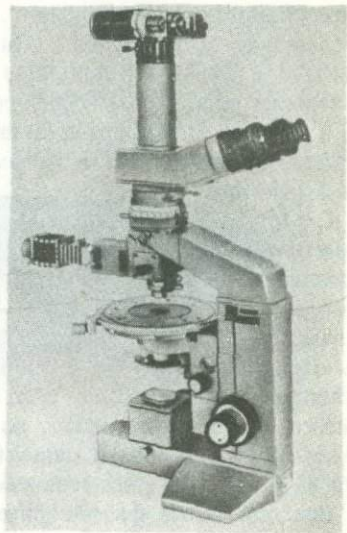
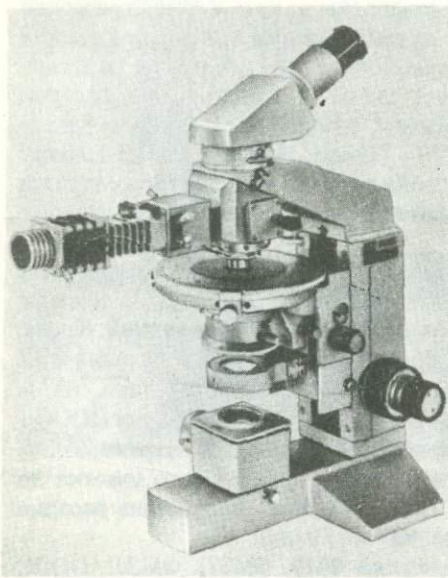


Рис. 3. Поляризационный агрегатный микроскоп для отраженного света ПОЛАМ Р-311

Рис. 4. Поляризационный агрегатный микроскоп для отраженного света ПОЛАМ Р-312

участки для фотометрирования диаметром до 5 мкм. Прибор удобен и стабилен в работе, имеет высокую производительность. В настоящее время прибор "Блеск" находится в стадии промышленного освоения на ЛОМО под шифром МСФП-1.

За рубежом микрофотометры выпускаются западногерманскими фирмами Оптон и Лейтц, австрийской фирмой Рейхерт и японскими оптическими фирмами.

Микроскоп-фотометр фирмы Оптон состоит из фотометрической насадки SMP-01 и SMP-05 и одного из микроскопов этой фирмы — "Универсала", "Фотомикроскопа" или "Ультрафота". Насадка 01 (рис. 5) позволяет фотометрировать участки диаметром до 0,5 мкм в области 400–700 нм. В качестве преобразователя светового потока в электрический ток в комплекте насадки используются фотоэлектронные умножители с областью спектральной чувствительности 200–600 нм — RCAIP28 (фирмы США) или 200–700 нм — ЕМІ 6256В.

Применение монохроматора МУQIII позволяет расширить диапазон измерений в УФ и ближнюю ИК области.

Фотометрическая насадка 05 (рис. 6) комплектуется с ФЭУ RCAIP28, позволяет фотометрировать участки до 0,2 мкм в видимой области, УФ- и ближнем ИК-спектрах. Насадка может применяться для автоматической

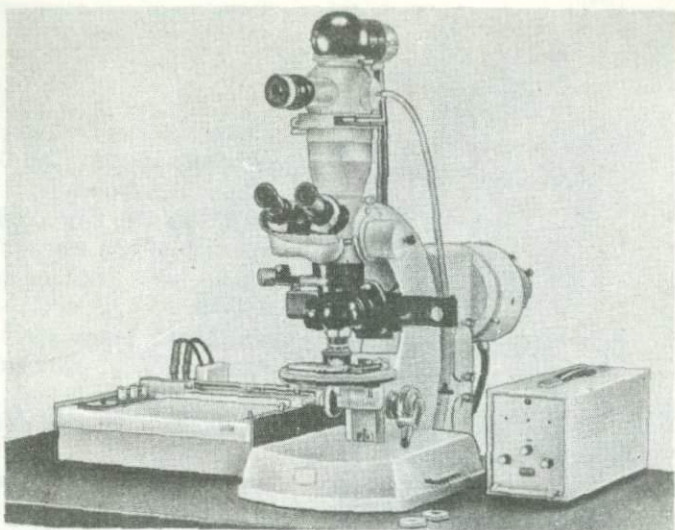


Рис. 5. Микроскоп-фотометр 01 (на базе микроскопа "Универсал")

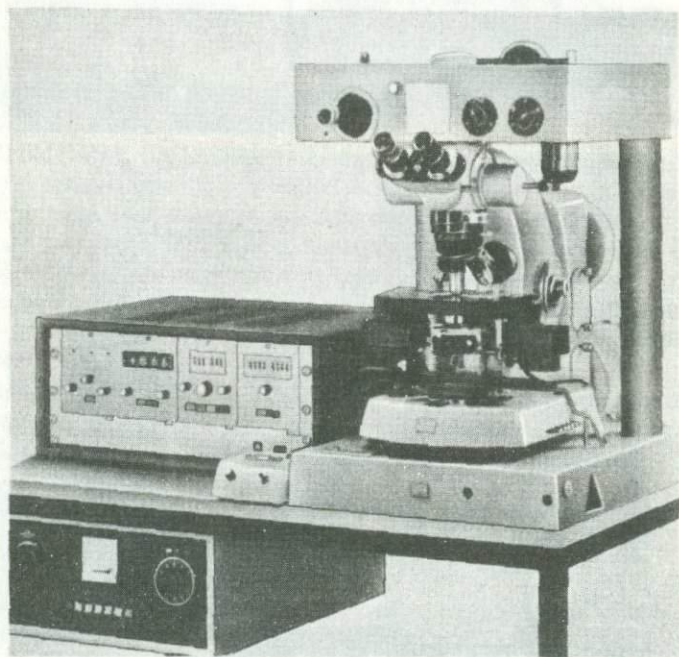


Рис. 6. Микроскоп-фотометр 05 со сканирующим столом (на базе "Фотомикроскопа")

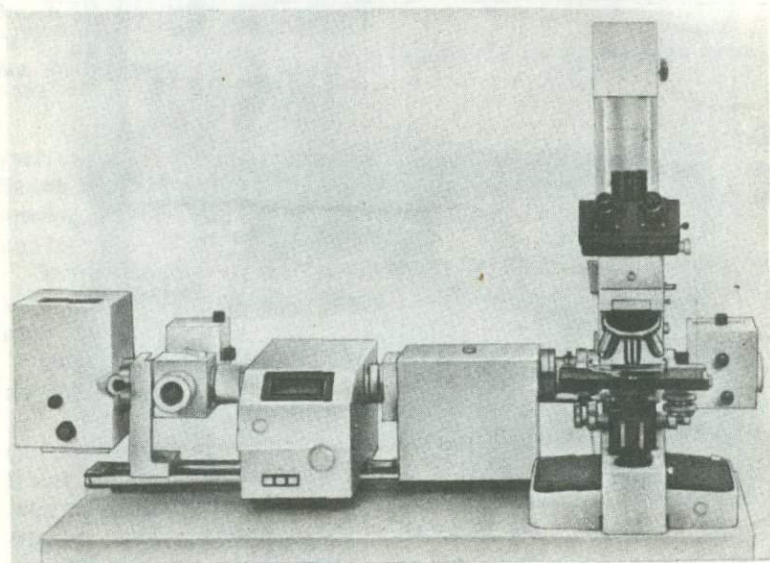
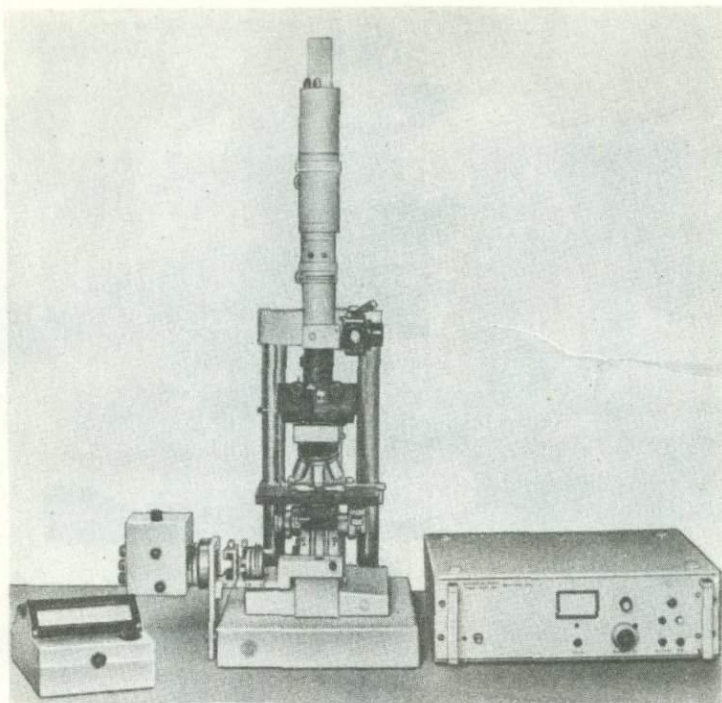
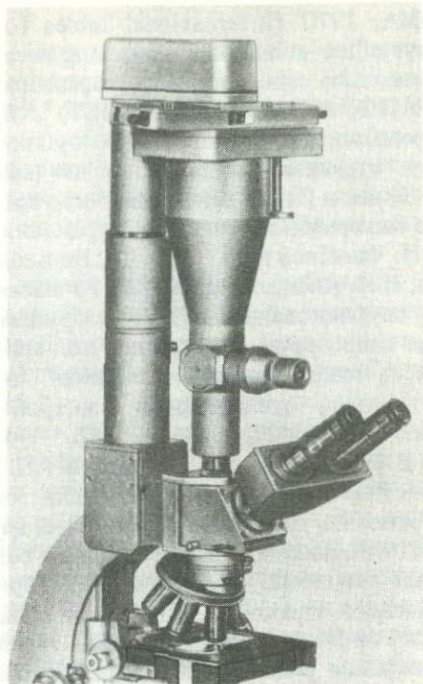


Рис. 7. Микроскоп-фотометр MPV-1 (на базе микроскопа "Ортолюкс II")

Рис. 8. Микроскоп-фотометр MPV-2, смонтированный для спектральных измерений с дифракционным монохроматором

Рис. 9. Микроскоп-фотометр фирмы "Рейхерт" (на базе микроскопа Цетопан)



фотометрии со сканирующим столом и цифровыми вычислительными машинами РДР 12/20, или РДР8Е, или WANG 700с.

В настоящее время фирмой разработаны микроспектрофотометры МРМОИК и МРМОЗ, которые для целей измерения коэффициентов отражения имеют те же возможности, что и фотометрические насадки О1 и О5.

Микроскоп-фотометр фирмы Лейтц состоит из фотометрической насадки МРV-1 или МРV-2 в комплекте с микроскопами "Ортоплан" и "Ортолюкс II" (рис. 7).

Насадка МРV-1 может комплектоваться ФЭУ RCAIP21, EM19592, EM16094, EM19558 и др. Насадка МРV-2 представляет более совершенную модель (рис. 8), чем МРV-1, и предназначена для автоматических измерений и для сканирования. В блоке этой насадки имеется четырехзначный цифровой индикатор, поэтому к прибору могут быть подключены цифровая печать или перфоратор; при сканировании результаты фотометрирования запоминаются в ЭВМ и обрабатываются по выбранной программе. Минимальный размер фотометрируемых участков в обеих насадках ~ 1 мкм.

Микроскоп-фотометр фирмы Рейхерт (рис. 9) позволяет фотометрировать участки до 0,5 мкм в спектральном диапазоне 400–740 нм. Электронный блок имеет выход на цифровой прибор или самописец.

ПОСОБИЯ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ МИНЕРАЛОВ

Практическое использование фотометрических приборов в минералогических лабораториях осложняется отсутствием в нашей и зарубежной литературе справочных сведений по коэффициентам отражения. В самые последние годы специалистами-минералогами и оптиками и у нас в Союзе, и за рубежом ведутся целеустремленные исследования по получению количественных оптических характеристик на современной аппаратуре: в печати стали появляться новые сведения по измерениям R для целого ряда минералов. Значительная часть этих материалов была сведена в таблицах

ММА, 1970 (International tables for the microscopic determination of crystalline substances absorbing in visible light., Barcelona, 1970, 33p.), несколько экземпляров которых имеется в институтах Москвы (ИГЕМ, ИМГРЭ, МГРИ, ГИНЦВЕТМЕТ)¹. В дальнейшем ММА предполагает продолжить систематическую публикацию материалов измерения спектров отражения и твердости по микровдавливанию в форме таблиц.

У нас в Союзе основными источниками и руководствами по диагностике минералов по спектрам отражения являются работы М.С.Безсмертной, Т.Н. Чвилёвой и др. [3]; Л.Н. Вяльсова [8]; Н.И. Шумской, В.Е. Клейнбока, Н.Н. Александровой [23], а также переведенное с английского языка и опубликованное в 1975 г. фундаментальное руководство "Исследование непрозрачных минералов под микроскопом" Р. Галопена и Н. Генри. Очень много полезных сведений по различным вопросам методики и детальному исследованию спектров отдельных минералов приводится в статьях [26, 27, 28, 31, 32, 33].

В 1976 г. М.С. Безсмертной и Т.Н. Чвилёвой было опубликовано пособие, главной частью которого является таблица-систематика минералов по отражению, представляющая новый вариант определителя, предложенного И.С. Вольнским в 1954 г. Таблица содержит количественные характеристики основных диагностических признаков 250 минералов: данные о спектрах отражения в видимой области, цвете, внутренних рефлексах, силе эффектов двуотражения, твердости по микровдавливанию, относительном рельефе; спектральное распределение интенсивности отражения показано кривыми. Помимо диагностических целей, таблица может использоваться в качестве удобной основы для анализа зависимости свойств минералов от состава. Таблица являлась основным экспонатом стенда по диагностике минералов, демонстрировавшимся на передвижной выставке ВДНХ в 1974—75 гг.²

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализируя в заключение современное состояние методических средств рудной минералогии, следует еще раз акцентировать внимание на значении и особой роли микроскопии в широком комплексе методик, которые начинают входить в арсенал аналитических приемов изучения минерального сырья. Признание важной роли микроскопии при современных возможностях исследования рудных минералов стало сейчас еще более необходимым. В настоящее время, в период стремительного развития техники, в период появления все новых и новых, фантастически точных методик, у некоторых исследователей появляются скептическое отношение к минераграфии и мнение о второстепенной роли рудной микроскопии и даже более того — мнение, что эта методика отживает свой век.

¹ Исследователи любой страны, занимающиеся измерением спектров отражения, могут посылать свои результаты (заполнив их в форме таблиц, рис. 11) в Рудную комиссию ММА, в Лондон: Dr. N. M. Henry, Department of Mineralogy, Downing Place CB23EW, England.

² Таблица цветная, большого размера, из-за технических трудностей воспроизводства ее в уменьшенном виде в этой статье она не приводится.

Нам представляется такая оценка минераграфии глубоким заблуждением. Какие бы самые прецизионные методы ни использовал минералог при исследовании руд, неотъемлемой, обязательной частью любого исследования является непосредственное наблюдение и изучение объекта под микроскопом. Поэтому, чем совершеннее будет минераграфическая методика, тем полнее и надежнее будут изучены руды, рудные минералы, тем полнее будет решена проблема комплексного использования минерального сырья.

Отсюда главной, первоочередной задачей минералогов, работающих в области рудной микроскопии, по-прежнему остается старая, традиционная и вместе с тем каждый день новая проблема — развить и совершенствовать приемы минераграфических исследований, и в первую очередь оптических. Как ни парадоксально, но это факт — современное состояние минераграфических приемов соответствует лишь прошлому веку развития петрографических методов. Количественные константы, к которым как к азбучным истинам привык каждый петрограф и без которых немислимо само существование современной науки о горных породах, эти количественные константы в минераграфии лишь только начали появляться на свет. Минераграфия сейчас переживает начальный период рождения новых количественных характеристик. Оптические методы отраженного света не исчерпали своих возможностей; развитие их в последние годы показало, что эти возможности очень обнадеживающи и еще полностью не раскрыты. Сейчас уже доказана перспективность исследования отражения в пределах видимой области; очень заманчивы, но практически не известны нам ни УФ-, ни ИК-области спектров. Еще меньше мы знаем о таких количественных характеристиках, как коэффициенты преломления и светопоглощения рудных минералов, и практически совсем ничего не знаем о так называемых вращательных свойствах, которые исследуются в сходящемся отраженном свете [7, 12]. Из всего этого ясен вывод: для дальнейшего развития минераграфической методики необходимы общие усилия физиков, конструкторов-оптиков и минералогов.

Какие же из перечисленных задач могут быть решены в ближайшем будущем и какие из этих решений могут найти быстрое практическое применение?. Прежде всего это те исследования, которые являются непосредственным, логическим продолжением исследования отражения. В числе первых таких реальных перспектив должна быть названа количественная интерпретация цвета рудных минералов.

Еще Орсель, положивший начало исследованию отражения минералов, отмечал, что спектр отражения представляет объективную колориметрическую характеристику минерала. На это значение кривых дисперсии отражения рудных минералов особое внимание обращал И.С. Вольинский. Современная теория цвета дает возможность по кривой дисперсии отражения рассчитать координаты цвета, определить цветовой тон и чистоту цвета. Таким образом, появляется возможность объективно определить цвет минерала и характеризовать его в краткой цифровой форме. За рубежом работы в этом направлении уже начаты [26, 31, 33]. Особый интерес в связи с этим представляет перспектива автоматизации диагностики рудных минералов по числовым цветовым характеристикам.

Вторая ближайшая перспектива в исследовании отражения — это определение главных оптических констант рудных минералов — коэффициентов преломления и светопоглощения по результатам измерения коэффициентов отражения в воздухе и иммерсии. Накопившийся опыт по исследованию спектров отражения позволяет выявить еще одну возможность применения этого метода, помимо диагностики. В ряде случаев по закономерным изменениям в структуре спектров у членов изоморфных рядов можно судить об изменениях в химическом составе [4]. В общем виде эти закономерности могут быть сформулированы следующим образом.

1. В рядах изоструктурных сульфидов, селенидов и теллуридов замена теллура на селен и серу вызывает смещение максимумов отражения в направлении к более коротковолновой области. Такие закономерности отмечены у халькогенидов свинца (в группе алтаит—клаусталит—галенит), ртути (в группе колорадоит—тиманнит—метациннабарит), железа (фробергит—ферроселит—марказит).

2. В рядах изоструктурных сульфоарсенидов (и сульфидов) железа, никеля и кобальта (группы кобальтин—герсдорфит, пирит—бравоит—ваэсит) замена железа и кобальта на никель приводит к заметному изменению структуры спектральных кривых в видимой области: кривые дисперсии R постепенно изменяют профиль с аномального типа (у кобальтина и пирита) на нормальный (у герсдорфита и ваэсита). Кривые дисперсии промежуточных членов располагаются в вилке между кривыми "чистых" соединений, ближе к тому или другому, в зависимости от соотношения кобальта и никеля. Такое закономерное изменение кривых может быть использовано для ориентировочных суждений о химическом составе минералов.

3. Детальное исследование блеклых руд, а также групп пираргирита—прустита, бурнонита—зеллигманнита, геокронита—иорданита, гудмундита—арсенопирита показало, что при замене сурьмы на мышьяк происходит закономерное снижение коэффициентов отражения.

Подобие спектров и закономерности изменения в их структуре у изоморфного ряда золото—серебро используются рядом исследователей для определения пробности золота [5, 16, 19, 24].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Агроскин Л.С., Папаян Г.В., Раутиан Л.П.* Абсолютный регистрирующий микро-спектрофотометр "Блеск". — Геол. рудн. месторожд., 1972, № 3, с. 81—90.
2. *Азарова Л.И.* Применение эмиссионного электроанализатора микроанализатора Н.В. Королева для анализа минералов. — В кн.: Вопросы геологии, геохимии и металлогении северо-западного сектора Тихоокеанского пояса. Владивосток, 1970.
3. *Безмертная М.С., Чвилёва Т.Н., Агроскин Л.С., Бочек Л.И., Лебедева С.И., Логинова Л.А.* Определение рудных минералов в полированных шлифах по спектрам отражения и твердости. М., "Наука", 1973, с. 220.
4. *Белле М.Л.* Оптическое отражение PbSe, PbTe и ряда их твердых растворов. — Физика твердого тела, 1965, т. 7, вып. 2, с. 606—609.
5. *Бернштейн П.С., Козак С.С.* Определение пробы золота оптическим методом. — Труды ЦНИГРИ, 1970, вып. 87, с. 247—254.
6. *Волынский И.С.* О взаимозависимости оптических свойств рудных минера-

- лов. — В кн.: Исследование минерального сырья. М., Гостеолтехиздат, 1955, с. 30—45.
7. *Вольнский И.С.* Определение рудных минералов под микроскопом, т. 1, М., "Недра", 1966, с. 348.
 8. *Вяльсов Л.Н.* Спектры отражения рудных минералов. — Труды ИГЕМ, 1973, вып. 1.
 9. *Галопен Р., Генри Н.* Исследование непрозрачных минералов под микроскопом. М., "Мир", 1975.
 10. *Генкин А.Д., Королев Н.В.* К методике определения зерен минералов в рудах. — Геол. рудн. месторожд., 1961, № 5.
 11. *Ильинский Г.А.* Определение микротвердости минералов методом вдавливания. Изд-во ЛГУ, 1963, с. 98.
 12. *Кэмерон Ю.Н.* Рудная микроскопия. М., "Мир", 1966, с. 308.
 13. *Лебедева С.И.* Определение микротвердости минералов. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 122.
 14. *Лебедева С.И.* Микротвердость минералов. М., "Недра", 1976.
 15. *Мосс Т.* Оптические свойства полупроводников. М., ИЛ, 1961.
 16. *Муратов Э.М.* Определение пробности золота по показателю отражения в фиолетовой части спектра. — Изв. АН КазССР, серия геол., Алма-Ата, 1966, вып. 1, с. 64—67.
 17. *Муратов Э.М.* Исследование дисперсии отражения отдельных рудных минералов в различных областях оптического спектра и некоторые возможности использования ее для аналитических и диагностических целей. М., 1970, с. 150.
 18. *Осипова Г.А., Азарова Л.И., Бутенко Л.А., Ланкова Т.В., Сверкунова Т.В.* О воспроизводимости и представительности анализа на электроразрядном эмиссионном микроанализаторе Н.В. Королева. — Изв. АН СССР, серия геол., 1972, вып. 5, с. 143—146.
 19. *Островский И.А.* Оптический метод определения важнейшей особенности химического состава самородного золота в микроскопических препаратах. — Колыма, Магадан, 1946, № 6.
 20. *Пришивалко А.П.* Отражение света от поглощающих сред. Минск, Изд-во АН БССР, 1963, с. 230.
 21. *Равич Ю.И., Ефимов Б.А., Смирнов Н.А.* Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца. М., "Металлургия", 1968, с. 338.
 22. *Филипс Д.* Оптические спектры твердых тел в области собственного поглощения. М., "Мир", 1968, с. 174.
 23. *Шумская Н.И., Клейнбок В.Е., Александрова Н.Н.* Изучение отражательной способности рудных минералов. Л., Изд-во ВСЕГЕИ, 1971, с. 128.
 24. *Frick H.* Reflexionsmessungen an Erz und Metallanschliffen mit Hilfe eines Reflexions-Photometerokulars. — 1930 Neues Jahrb. Mineral. Beil., 61 A, p. 61—86.
 25. *Hiemstra S.A.* An easy method to obtain X-ray diffraction patterns of small amounts of material. — 1956 Amer. Mineralogist, 41, N 5—6.
 26. *Htein W., Phillips R.* Quantitative specification of the colours of opaque minerals. Ed. MMA, 1973.
 27. *Gehlen K., Piller H.* Zur Optik von Covellin. — Beitr. Mineral. und Petrogr., 1964, 10, H. 1.
 28. *Gehlen K., Piller H.* Zur Optic von Hämatit und Ilmenit. — Neues Jahrd. Mineral. Monatsh., 1965, H. 4.
 29. *Genlen K., Piller H.* Optics of hexagonal pyrrhotine. — Mineral. Mag. 1965, 35, N 270.
 30. *Piller H., Genlen K.* On errors of reflectivity measurements and of calculation of refractive index "n" and absorption coefficient "K". — Amer. Mineralogist, 1964, 49, N 7—8.
 31. *Piller H.* Colour measurements in ore-microscopy. — Miner. Dep., 1966, 1, N 3.
 32. *Piller H.* Influence of light reflection at the objective in the quantitative measurement of reflectivity with the microscope. — Mineral. Mag., 1967, 36, N 278.
 33. *Piller H.* Modern techniques in reflectance measurements. — J. Microscopy, 1974, 100, p. 35—48.
 34. *Uytenbogaardt W., Burke E.A.J.* Tables for microscopic identification of ore minerals. Amsterdam, London, 1971, N 1.

И.В. Банщикова, Д.К. Щербачев, Е.В. Васильев

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРОЗРАЧНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ МИКРОВОЫДЕЛЕНИЙ ПРИ ПОМОЩИ ОПТИЧЕСКОГО КВАНТОВОГО ГЕНЕРАТОРА

Сведения о качественном химическом составе микрорывделений прозрачных и слабоабсорбирующих минералов необходимы во многих случаях: при изучении затвердевших включений расплавов, твердых фаз газожидких включений и просто микрорезерв минералов непосредственно в шлифе или образце. Однако определение состава основных компонентов и элементов-примесей в микрорывделениях менее 0,1 мм представляет большую трудность.

Решение этой задачи стало возможным лишь с появлением оптических квантовых генераторов (лазеров) и микрорентгеноспектрального анализа. Микрорентгеноспектральный анализ относится к разряду прецизионных методов, однако изучение с его помощью прозрачных микрорывделений возможно не всегда, что связано с необходимостью тщательного препарирования исследуемого объекта. Кроме того, из-за высокой стоимости микрорезерв этот метод широкого применения при рядовых исследованиях прозрачных объектов не получил [4]. В то же время большинством исследователей, использовавших оптические квантовые генераторы (ОКГ), анализировались в основном светопоглощающие объекты, поскольку заводские установки лазерного микроспектрального анализа и в СССР, и за рубежом предназначены только для этих целей (МСЛ-2, ЛОМО; LMA-1, LMA-10, "Карл Цейс" (ГДР) и др.). Описание этих и других подобных приборов дано в руководствах [2, 3].

Известно, что для исследования химического состава прозрачных веществ при помощи лазера требуется световое излучение большой мощности (величина ее зависит от физических свойств исследуемого вещества). Такое излучение может быть получено от ОКГ, работающего в режиме свободной генерации импульсов, или от ОКГ с малой энергией излучения в импульсе, но работающего в режиме модулированной добротности. М.В. Ахманова и др. [1] проводили исследование при помощи лазера ГСИ-1 с энергией излучения 20 Дж и временем ~ 500 мкс, причем анализ проводился в чисто лазерном режиме, т.е. без дополнительного довозбуждения при нормальном давлении.

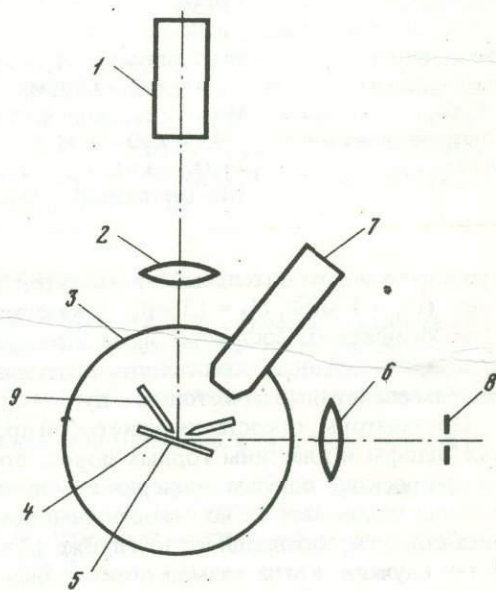
Для исследования прозрачных микрорывделений нами применена лазерная микроспектральная установка с ОКГ, работающим в импульсном режиме с модулированной добротностью. Установка состоит из следующих основных узлов (рис. 1): ОКГ на рубине с мощностью в импульсе

порядка 5 мВт; вакуумной камеры с вмонтированными в нее электродами довозбуждения и визирной трубкой микроскопа для наводки на объект; спектрографа СТЭ-1. При эмиссионном спектральном микроанализе прозрачных сред с помощью ОКГ возникает трудность с фокусировкой лазерного пучка на исследуемый объект. Объективы, применяемые при работе лазера в режиме свободной генерации, очень быстро выходят из строя при работе в режиме модулированной добротности (линзы не рассчитаны на большую плотность излучения). Нами использована комбинация двух линз — длиннофокусной рассеивающей, установленной непосредственно на выходе лазерного пучка из резонатора (на чертеже она не показана), и собирающей линзы 2, которая фокусирует лазерный пучок на объект. Установка позволяет производить микроспектральный анализ двумя способами: чисто лазерным и комбинированным с применением высоковольтного импульса. Анализы проводятся в условиях пониженного давления (30 мм рт. ст.).

1992
2267

Рис. 1. Общая схема микроспектральной установки

1 — ОКГ; 2 — собирающая линза; 3 — вакуумная камера; 4 — объект на предметном столике; 5 — участок, пораженный лазерным излучением; 6 — конденсор, фиксирующий облако на щель спектрографа; 7 — зрительная труба микроскопа; 8 — щель спектрографа; 9 — электроды



При чисто лазерном способе спектр фиксируется за три вспышки при номинальной накачке лампы ОКГ (800 В). При работе в таком режиме в ряде случаев происходило выкалывание анализируемого вещества; при этом образовывались кратеры неправильной формы, размером в среднем около 200 мкм. При отсутствии эффекта выкалывания размеры кратера в среднем составляли 100 мкм при глубине поражения 10–15 мкм (для трех вспышек).

При лазерно-электроразрядном способе к лазерному излучению добавлялся электрический разряд. Электрическое довозбуждение осуществлялось по принципу "дежурного" напряжения: на электроды подавалось напряжение в 2 кВ, которое пробивалось лазерной плазмой и в свою очередь

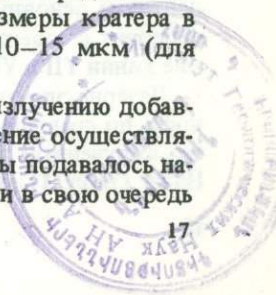


Таблица 1

Результаты анализа минералов

Минерал, теоретическая формула	Химический состав по данным	
	макроанализа	микроанализа
Флюорит CaF_2 Прозрачный Светло-зеленый (Кара-Оба)	$\text{CaF} - (n \cdot 10\%)$; TR $\sim 1\%$; Mg, Fe, Al, Si, Ba, Sr - 0,01-0,05%; Sn, Mo, Sc, Ti - следы (Спектральная лаборатория МГУ)	Ca, F - $(n \cdot 10\%)$; Y - $(0, n\%)$; Yb $(0,0 n\%)$; Mn, Fe, Sn - $0,0 n\%$;
Ловчоррит $10\text{CaSiO}_3 \cdot$ $\cdot \text{Ce} (\text{TiO}_3)_3 \cdot 3\text{CaF}_2$ Прозрачный медово-желтый (Хибины)	$\text{Ce}_2\text{O}_3 - 8,79$; $\Sigma \text{a}_2\text{O}_3 - 5,15$; $\text{Y}_2\text{O}_3 - 1,36$; Nb, Ta - не опр. $\text{ThO}_2 - 0,23$; $\text{TiO}_2 - 12,71$; $\text{O}_2 - 27,61$; F - 6,38; $\text{MgO} - 0,80$; $\text{CaO} - 27,26$ (аналитик И.Д. Борнеман-Старынкевич, ИГЕМ)	Ca, Ce, Si, Ti, F - $(n - n \cdot 10\%)$; Y и Nb - $(0, n\%)$; Mg $(0,0 n\%)$
Эвдиалит $\text{Na}_4\text{Ca}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{17}$ OH, Cl_2 Прозрачный желтоватый	$\text{SiO}_2 - 49,44$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2,72$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,47$; $\text{FeO} - 1,22$; $\text{MnO} - 4,58$; $\text{MgO} - 0,35$; $\text{CaO} - 9,93$; $\text{Na}_2\text{O} - 9,47$; $\text{K}_2\text{O} - 1,35$; $\text{Nb}_2\text{O}_5 - 1,43$; $\text{Ta}_2\text{O}_5 - 1,61$; $\text{ZrO} - 11,62$; $\text{Ti}_2\text{O}_3 - 1,16$ (аналитик И.С. Разина, ИМГРЭ)	Ca, Zr, Mn - $(n - n \cdot 10\%)$ Y, La, Nb - $(n - 0, n\%)$.

пробивало вспомогательный промежуток и разряжало рабочие конденсаторы ($C_p = 1$ мкФ, $U_p = 13$ кВ). В качестве эталонов (объектов с известным химическим составом) нами использовались природные минералы, проанализированные классическим химическим или обычным количественным спектральным методом в дуге.

Препараторы, представляющие собой прозрачные, прозрачно-полированные шлифы и пластины горных пород, предварительно просматривались на микроскопе с целью проверки гомогенности микровыделений и определения положения их по отношению к поверхности. Для анализа выбирались объекты, находящиеся не глубже 10 мкм от поверхности препарата. В тех случаях, когда размер объекта был менее 50 мкм, дополнительно анализировался минерал-хозяин и состав микровыделения определялся методом исключения. Целесообразность применения того или другого способа эмиссионного спектрального микроанализа зависит от особенностей объекта исследований.

Чисто лазерный способ применялся для определения основных компонентов и основных элементов примесей (при содержании до $\sim 1\%$). Так, флюорит с содержанием редких земель 1%, помимо линий Ca и F, дал четкие линии YII и YbII (соответственно 3710, 29 Å и 3694,20 Å).

Лазерно-электронный способ имеет более высокую чувствительность по сравнению с чисто лазерным. На рис. 2 приведен спектр эвдиалита, полученный этим способом непосредственно с прозрачного шлифа. Ниже (табл. 1) приводятся результаты микроспектрального анализа зерен

прозрачных минералов (флюорит, ловчоррит, эвдиалит), а также вид характерных участков полученных спектрограмм (см. табл. I в конце книги). Тем же способом были проанализированы затвердевшие расплавные микровключения во вкрапленниках кварца из экструзивных андезитодацитов (см. табл. II, а, б). Включения имеют правильную бипирамидальную форму и размер 0,1–0,03 мм в поперечнике. Локальный лазерно-электрозарядный анализ кварца, содержащего включения, свидетельствуют об отсутствии в нем заметных количеств элементов-примесей. Спектрограмма самого микровключения, полученная тем же методом (см. табл. II, в), дает следующий состав затвердевшего магматического расплава: Al, Si (n 10%); Fe, Mg, Ti, Na, Zn (n %).

Относительная чувствительность лазерно-электрозарядного микро-спектрального анализа зависит от определяемых элементов, объема испарившегося вещества и находится в пределах 0,001–0,1%; абсолютная чувствительность метода составляет $10^9 - 10^{10}$ г.

Результаты наших исследований согласуются с литературными данными [5] и свидетельствуют, что эмиссионный спектральный микроанализ обеспечивает идентификацию микровыделений прозрачных минералов по основным компонентам и достаточно чувствителен для определения главных элементов примесей (в случае лазерно-электрозарядного способа). Следует отметить, что линии фтора (F II = 3505, 61 Å, F II = 3503, 10 Å) элемента, трудновозбудимого в других источниках, в лазерно-электрозарядных спектрах проявлены четко (см. табл. II).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахманова М.В., Кайгородов В.А., Карякин А.В. Исследование процессов испарения вещества и развитие плазмы при воздействии излучения оптического квантового генератора на различные материалы. – ЖПС, 1968, т. VIII, вып. 4.
2. Королев Н.В., Рюхин В.В., Горбунов С.А. Эмиссионный спектральный микроанализ. Л., "Машиностроение", 1971.
3. Менке Г., Менке Л. Введение в лазерный эмиссионный микроспектральный анализ. М., "Мир", 1968.
4. Романичев Б.П. Физико-химические условия кристаллизации щелочных пород по данным экспериментальных исследований. М., ГЕОХИ, 1975.
5. Фельске А., Хагена В.Д., Лаква К. Оптический спектральный анализ с лазерным источником света. – УФН, 1972, 106, № 3.

ДОПОЛНЕНИЯ К МЕТОДИКЕ И ПРАКТИКЕ УНИВЕРСАЛЬНОГО ТЕОДОЛИТНО-ИММЕРСИОННОГО МЕТОДА

Приборы серии ППМ (2, 3) не только открывают все новые возможности измерений. В процессе их десятилетней эксплуатации выясняется важность некоторых вопросов методики, которым ранее не уделялось должного внимания. Ниже мы рассмотрим некоторые из них. За этот же период сотрудникам более чем 30 НИИ и производственных лабораторий давались консультации и проводились занятия по приборам ППМ-1 и ППМ-2, на них выявились типичные методические особенности, которые мы разберем.

О ВЫБОРЕ ПРАВИЛЬНОГО ЗНАЧЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ n_m ПРИ ИЗМЕРЕНИИ ОБЪЕКТИВНО-СТАТИСТИЧЕСКИМ ВАРИАНТОМ

Анализ характера изменения пар векторов Ng' и Np' в горизонтальных сечениях и соответствующих им показателей преломления n_g' и n_p' при вращении горизонтальной иглы позволяет получить из них данные для $Np(n_p) = Np'(n_p') \min$; $Ng(n_g) = Ng'(n_g') \max$; $Nm(n_m) = Ng'(n_g') \min = Np'(n_p') \max$.

При вращении горизонтальной иглы с кристаллом, приклеенным к ней как угодно, любая из главных осей индикатрисы совмещается с горизонтальной плоскостью. Следовательно, в наборе Ng' и Np' , зафиксированном в процессе вращения иглы на 180° , обязательно встретятся значения Ng , Np и Nm . Из них легко выбрать значения Ng и Np как максимальные и минимальные из всех значений N' . Выбор же Nm из всех N' , когда $Ng > N' > Np$, сложнее.

Вращающееся на горизонтальной игле зерно в общем случае не позволяет получить непрерывное изменение вектора N' во всем диапазоне между Np и Ng . В иммерсионном же препарате при достаточно большом количестве зерен и благоприятном (отсутствие спайности, пластичности и т.п.) габитусе обычно наблюдаются всевозможные значения N' , заключенные между Ng и Np , причем имеются значения $Np' \max = Ng' \min$. Такое равенство не всегда получается в теодолитно-иммерсионном методе.

Чтобы понять это, рассмотрим случаи ориентированного приклеивания анизотропного зерна на игле. Наиболее общий случай, когда рассматривается двусосный кристалл. Одноосный кристалл — это частный случай двусосного, когда $Nm = Ng$ или $Nm = Np$. Проанализируем, как изменя-

Таблица 1

Изменение Ng' и Np' у вращающегося на игле зерна, приклеенного параллельно Ng

Положение зерна	Пары N'		Диапазон изменений N'	
	Ng'	Np'	Ng'	Np'
Общий случай двуосного кристалла	Ng	Np	$Ng \rightarrow Ng$	$Np \rightarrow Nm$
	Ng	Np'		
	Ng	Nm		
Частный случай одноосного положительно-го кристалла ($Nm = Np$)	Ng	Np	$Ng \rightarrow Ng$	$Np \rightarrow Np$
	Ng	Np		
	Ng	Np		
Частный случай одноосного отрицательного кристалла ($Nm = Ng$)	Ng	Np	$Ng \rightarrow Ng$	$Np \rightarrow Ng$
	Ng	Np'		
	Ng	Ng		

Таблица 2

Изменение Ng' и Np' у вращающегося на игле зерна, приклеенного параллельно Np

Положение зерна	Пары N'		Диапазон изменений N'	
	Ng'	Np'	Ng'	Np'
Общий случай двуосного кристалла	Ng	Np	$Ng \rightarrow Nm$	$Np \rightarrow Np$
	Ng'	Np		
	Nm	Np		
Частный случай одноосного положительно-го кристалла ($Nm = Np$)	Ng	Np	$Ng \rightarrow Np$	$Np \rightarrow Np$
	Ng'	Np		
	Np	Np		
Частный случай одноосного отрицательного кристалла ($Nm = Ng$)	Ng	Np	$Ng \rightarrow Ng$	$Np \rightarrow Np$
	Ng	Np		
	Ng	Np		

ются Ng' и Np' зерна, приклеенного к игле параллельно оси Ng , Np и Nm (табл. 1, 2, 3).

Данные табл. 1, 2, 3 показывают, что у ориентированно приклеенных зерен кристаллов параллельно Ng или Np при вращении зерна в непрерывном изменении N' в диапазоне $Ng \rightarrow Np$ в общем случае существует пустой промежуток. А именно, N' меняется или только в диапазоне $Np \rightarrow Nm$ (тогда в диапазоне $Nm \rightarrow Ng$ значений $N' \neq Ng$ нет), или только в диапазоне $Ng \rightarrow Nm$ (тогда в диапазоне $Nm \rightarrow Np$ значений $N' \neq Np$ нет). Если же зерно приклеено параллельно Nm , то значения N' непрерывно изменяются во всем диапазоне $Np \rightarrow Ng$, т.е. в этом случае мы можем зафиксировать $Nm = Ng' \min = Np' \max$. В первых двух случаях мы могли зафиксировать или только $Ng' \min = Nm$, или только $Np' \max = Nm$. Одноосные кристал-

Таблица 3.

Изменение Ng' и Np' у вращающегося на игле зерна, приклеенного параллельно Nm

Положение зерна	Пары N'		Диапазон изменений N'	
	Ng'	Np'	Ng'	Np'
Общий случай двусосного кристалла	Nm	Np		
	Nm	Np'		
	Nm	Nm'	$Nm-Ng$	$Np-Nm$
	Ng'	Nm		
	Ng	Nm		
Частный случай одноосного положительного кристалла ($Nm = Np$)	Ng	Np		
	Ng'	Np	$Ng-Np$	$Np-Np$
	Np	Np		
Частный случай одноосного отрицательного кристалла ($Nm = Ng$)	Ng	Np'		
	Ng	Np'	$Ng-Ng$	$Np-Ng$
	Ng	Ng		

лы как частный случай двусосных кристаллов целиком укладываются в эту схему с тем условием, что у них диапазон $Ng-Nm$ или $Np-Nm$ вырождается в одно значение $Ng = Nm$ или $Np = Nm$.

Теперь рассмотрим характер изменения Ng' и Np' , если кристалл наклеен косо, но близко к одной из главных осей индикатрисы. Если кристалл наклеен близко к оси Ng , то в общем случае Np' изменяется в диапазоне $Np-Nm$, а Ng' — в диапазоне $Ng-Ng'$, причем $Ng' \min \neq Nm$. Следовательно, имеется промежуток $Ng'-Nm$, где отсутствуют значения N' . Если кристалл наклеен близко к оси Np , то в общем случае Ng' изменяется в диапазоне $Ng-Nm$, а Np' — в диапазоне $Np-Np'$, причем $Np' \max \neq Nm$. Таким образом, имеется промежуток $Np'-Nm$, где отсутствуют значения N' .

Промежутки $Ng-Ng' \min$ ($Ng' \min \neq Nm$) и $Np-Np' \max$ ($Np' \max \neq Nm$) тем больше, чем меньше угол между осью Ng или Np и осью иглы. Но величина этих промежутков существенно зависит и от величины угла $2V$, оптического знака и направления плоскости, проведенной в индикатрисе через ось Ng или Np и ось, совпадающую с осью вращения иглы.

Если кристалл наклеен близко к оси Nm , то в большинстве случаев Ng' и Np' меняются так, что осуществляется равенство $Ng' \min \neq Np' \max = Nm$. С увеличением угла между Nm и осью иглы в общем случае больше возможность, что появятся участки в диапазоне $Ng-Np$, где отсутствуют значения N' . Однако здесь также существенно влияние величины угла $2V$ оптического знака и направления в индикатрисе плоскости, проходящей через ось Nm и ось, совпадающую с осью вращения иглы.

Во всех без исключения случаях, при любой ориентировке приклеенного зерна, при вращении иглы обязательно соблюдается следующая закономерность: или значения Ng' пробегает весь диапазон от Ng до

$Ng' \min = Nm$ или значения Np' пробегают весь диапазон от Np до $Np' \max = Nm$.

По возможности следует наклеивать кристалл на иглу так, чтобы ось ее вращения располагалась по возможности ближе к оси Nm . Если оптический знак кристалла известен заранее, то при любой ориентировке зерна возможно выбрать Nm . При положительном оптическом знаке $Nm-N'$, когда N' выбирается из $Ng' \min$ и $Np' \max$ так, чтобы $Ng-N' > N'-Np$. При отрицательном оптическом знаке $Nm-N'$, когда N' выбирается из $Ng' \min$ и $Np' \max$ так, чтобы $Ng-N' < N'-Np$. Одноосные кристаллы как частный случай также подчиняются этим правилам выбора. При этом разность $Ng-N'$ или $N'-Np$ обращается в нуль.

Если оптический знак кристалла неизвестен, то для выбора Nm из $Ng' \min$ и $Np' \max$, как предлагали В.Б. Татарский [1] и Ю.А. Черкасов [6], следует переключить зерно и заново получить набор пар Ng' и Np' . Тогда, по Ю.А. Черкасову, повторившееся значение $Ng' \min$ или $Np' \max$ принимается равным Nm .

Описанные закономерности используются в полной мере при объективно-статистическом варианте измерений универсальным теодолитно-иммерсионным методом [2]. Рассмотрим пример измерений объективно-статистическим методом без учета дисперсионной разницы минерала и эталона.

Измерение трех главных показателей преломления у смарагдита (оптически положительная разновидность роговой обманки) выполнялось на материале Н.Г. Удовкиной (ИГЕМ) на групповых занятиях по освоению методики измерений на приборе ППМ-1. Материал был мелкий, и измерения велись на зерне размером около 0,1 мм. В первой подобранной жидкости оказалось, что дисперсионные каемки, соответствующие Np — красные, а соответствующие Ng — фиолетовые. Однако в этой жидкости было проведено испытание пар Ng' и Np' для установления окраски, соответствующей Nm . Были получены следующие пары окрасок:

Ng'		Np'
Голубовато-зеленая	—	зеленая с желтым
Синевато-фиолетовая	—	зеленая с желтым
Синяя с голубым	—	желтая
Зелено-голубая	—	оранжевая
Голубовато-зеленая	—	красная

Из этих окрасок выбираем те, которые соответствуют $Ng' \min$ и $Np' \max$. Это голубовато-зеленая для $Ng' \min$ и зеленая с желтым для $Np' \max$. Одна из них обязательно соответствует Nm , но мы, предварительно не зная оптического знака, не могли выделить окраску, соответствующую Nm . Были зафиксированы на эталоне сидерита углы α для окраски соответствующей $Ng' \min$ в $73,9^\circ$ и для окраски, соответствующей $Np' \max$ в $76,0^\circ$. Углы α во всех случаях измерялись как средние из двух углов, взятых вверх и вниз от нуля.

Разбавляем жидкость, уменьшая ее показатель преломления, пока дисперсионные окраски, соответствующие Np , не будут располагаться в

Таблица 4

Средние углы α на эталоне сидерита
и соответствующие главные показатели преломления
роговой обманки (смарagdита)

Вектор индикатристы	N_p	N_m	N_g
Угол α	85,4	76,8	70,5
Показатель преломления	1,634	1,643	1,656

фиксирующей области спектра. В этой жидкости также проводим анализ пар окрасок, соответствующих N_g' и N_p' . Получаем следующие пары окрасок:

N_g'		N_p'
Черно-фиолетовая	—	зеленая
Фиолетовая	—	голубая
Черно-фиолетовая	—	зеленовато-голубая
Сине-фиолетовая	—	голубая
Фиолетовая	—	зеленовато-голубая

Соответствующий голубой окраске для N_p' max средний угол α на эталоне равен $77,6^\circ$. Он близок к предыдущему углу для N_p' max. Оба угла для N_p' max дают средний угол $76,8^\circ$.

Из всех окрасок в этой жидкости N_p соответствует зеленая каемка. Для нее на эталоне получен средний угол α , равный $85,4^\circ$.

Далее увеличиваем показатель преломления жидкости в кювете, разбавляя ее до того момента, когда дисперсионные окраски, соответствующие N_g , не будут располагаться в фиксирующей области спектра. Для зелено-голубой окраски, соответствующей N_g , получаем средний угол α на эталоне, равный $70,5^\circ$.

По найденным углам, по кривой n_D' (α) для эталона сидерита определяем показатели преломления n_p, n_m и n_g (табл. 4).

Поскольку $(n_g - n_m) = 0,013 > (n_m - n_p) = 0,007$, то получаем положительный оптический знак у этого минерала.

ТОЧНАЯ УСТАНОВКА ОСВЕЩЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭФФЕКТА КОЛЬЦЕВОГО ФОКАЛЬНОГО ЭКРАНИРОВАНИЯ НА МИКРОСКОПЕ МИН-8

При работе универсальным теодолитно-иммерсионным методом предъявляются повышенные требования к установке освещения, так как измеряемый и эталонный кристаллы располагаются в разных участках поля зрения, поэтому оно должно давать одинаковые оптические эффекты в любом участке.

На многих микроскопах МИН-8, если пользоваться встроенным в микроскоп освещением, а также нижней оптической системой, трудно точно установить освещение для получения эффекта кольцевого фокального экранирования. Особенно это относится к первым выпускам микро-

скопов МИН-8, в которых нет регулировки положения призмы, посылающей свет на объект. В результате получается незначительный эффект одностороннего экранирования.

Точную установку освещения для получения эффекта кольцевого фокального экранирования можно получить при использовании накладного зеркала, прилагаемого к микроскопу МИН-8 и устанавливаемого вместо удаленной нижней оптической системы. Осветитель ОИ-9 устанавливается сбоку от микроскопа (слева от исследователя), диафрагма осветителя прикрывается и узкий пучок света попадает на плоское зеркало. Зеркало вращается вокруг вертикальной и горизонтальной осей до равномерного освещения поля зрения в микроскопе, наблюдают в окуляр, включают линзу Бертрана и центрируют ее. При этом в сером поле зрения видна белая точка (проекция диафрагмы осветителя), размеры которой тем меньше, чем больше затянута диафрагма осветителя. Затем сильно затягивают апертурную диафрагму объектива (предварительно объектив должен быть отцентрирован) и, осторожно вращая зеркало, добиваются, чтобы белая точка находилась в центре небольшого серого кружка на темном фоне (проекция апертурной диафрагмы объектива), располагающегося в самом центре поля зрения. Этот момент легко устанавливается, так как при вращении зеркала пересечение белой точкой серого кружка хорошо видно. После совмещения белой точки с центром серого кружка затягивают апертурную диафрагму так, чтобы серый кружок был по размеру почти таким же, но немного больше, чем белая точка. Затягивают крепежные винты на зеркале, выключают линзу Бертрана. В поле зрения микроскопа должен наблюдаться эффект кольцевого фокального экранирования. Полезно также применение устройств "Радуга-1" и "Радуга-2", специально предназначенных для получения фокального экранирования.

ПРОВЕРКА ПРИГОДНОСТИ ЭТАЛОНОВ, ПРИЛАГАЕМЫХ К ПРИБОРАМ ППМ

Эталоны-кристаллы являются наиболее ответственной частью приборов ППМ, и возможности измерений зависят от их пригодности.

К нам обращаются с просьбой проверить пригодность эталонов, прилагаемых к приборам ППМ для работы. Дело в том, что некоторые эталоны, выпускаемые заводом "Геологоразведка", представляют собой брак, а лица, получившие прибор и не знакомые с измерениями на нем, не знают об этом.

При осмотре большого количества приборов у консультирующихся по универсальному теодолитно-иммерсионному методу выявились следующие дефекты эталонов-кристаллов заводского изготовления.

1. Эталонный кристалл вместе с нашлепкой эпоксидной смолы прикручивается на игле. Эталон для измерений не пригоден.

2. Нашлепка эпоксидной смолы по размеру больше поперечника канала в кювете и поэтому эталон-кристалл нельзя вдвинуть в кювету. Эталон для работы не пригоден¹.

¹ В таких случаях мы осторожно обтачиваем эпоксидную нашлепку надфилем, чтобы она стала тоньше и проходила в кювету.

3. Эталонный кристалл вываливается из углубления в эпоксидной смоле (плохо приклеен). Эталон для работы не пригоден.

4. Кристалл эталона не прозрачен в иммерсионной жидкости и на нем не видны цветные эффекты кольцевого фокального экранирования. Это относится к эталонам, изготавливаемым из сидерита плохого качества. Эталон для работы не пригоден.

Эталонный кристалл приклеен асимметрично и, располагаясь в кювете, при повороте в ней задевает за стенки и сдвигает кювету с места. Эталон для работы плохо пригоден.

6. Эталон приклеен к игле с большим отклонением от теоретической ориентировки, и наблюдаемые на нем эффекты кольцевого фокального экранирования отвечают смешанным цветам. Этот дефект встречается редко, так как при угле отклонения более 10° от теоретической ориентировки начинает заметно проявляться смешанная окраска каемок фокального экранирования. Эталон для измерений мало пригоден.

Кроме того, заметим, что опорные точки, характеризующие каждый эталон, прилагаемый к прибору ППМ, и являющиеся как бы гарантией правильности его работы, не всегда близки к действительности. В большинстве случаев они являются лишними. Они имели смысл для построения кривых n' (a) для эталонов сидерита с нетеоретическим составом, но сейчас эталоны готовят из веществ с теоретическим составом FeCO_3 (сидерит месторождения Ивигтут, Гренландия). Кальцит же всегда для эталонов использовался с теоретическим составом (оптический кальцит).

При работе с такими эталонами не следует строить кривые по опорным точкам, а пользоваться теоретическими графиками, вложенными в инструкцию.

Перечисленные в пунктах 1–5 дефекты выявляются в процессе работы. Для выявления дефекта, указанного в пункте 6, можно воспользоваться способами, предложенными нами [2]. Лучше всего такой контроль осуществлять по проверенному эталону.

В этом случае в одной и той же иммерсионной жидкости в кювете располагаются оба эталона и фиксируются углы, соответствующие появлению одинаковых цветов каемок фокального экранирования. Предварительно эталоны должны быть выведены в нулевое положение хотя бы приблизительно. Уравнять цвета можно очень точно, так как цвет на обоих кристаллах виден в одном поле зрения одновременно. По найденным углам по графику n' (a) определяют показатели преломления. Если их разница не превышает $\pm 0,001$, проверяемый эталон годен к измерению.

В Оптическом кабинете был проверен эталон сидерита от прибора ППМ-1.

Эталон	Проверенный	Проверяемый
Выведен в нулевое положение	Точно	Приблизительно
Цвет каемки	Желтый	Желтый
a_1	47,2	49,8
a_2	46,7	44,6
$a_{\text{ср.}}$	47	47,2
n_D	1,734	1,733
Δn_D		0,001

Если все эталоны в приборе не проверены, то таким путем сравниваются два любых эталона одного вида и при получении одинаковых показателей преломления убеждаются в пригодности обоих, так как вероятность неправильной и одинаковой ориентировки обоих эталонов крайне мала. Вероятность правильной ориентировки еще более повысится, если остальные эталоны дадут одинаковые показатели преломления при сравнении с двумя первыми.

В качестве примера приведен проверку эталонов сидерита и церуссита из опытных образцов приборов ПИМ-2 при приемочных испытаниях приборов. Испытания проводились в двух разных мышьяковистых жидкостях из набора ВИЖ оптической лаборатории ВСЕГЕИ.

Эталон сидерита и церуссита помещались в одну кювету, заливались жидкостью и приблизительно выводились в нулевое положение по желтым окраскам. По полученным средним углам на графиках n' (α) эталонов определялось светопреломление n_D . Расхождение получилось не более 0,001 между измерениями по разным эталонам.

Проверка эталона церуссита по сидериту

	Церуссит	Сидерит		Церуссит	Сидерит
α_1	69,3	40,2	α_1	73,2	21,2
α_2	68,1	4,4	α_2	74,6	29,8
$\alpha_{\text{ср.}}$	69,0	22,3	$\alpha_{\text{ср.}}$	73,9	25,5
n_D	1,833	1,833	n_D	1,821	1,822

Смешение иммерсионных жидкостей в кювете

Иммерсионные жидкости в кювете необходимо тщательно смешивать. Некоторые жидкости стандартного иммерсионного набора смешиваются только после интенсивного перемешивания в кювете. Смешивание жидкости в кювете после ее добавления можно проводить многократным вдвиганием и выдвиганием игол с эталоном и минералом. Если смешивание при этом происходит медленно, что лучше выдвинуть иглы из кюветы, сильно отодвинуть держатели от кюветы и перемешивать жидкость согнутой под углом скрепкой или другой проволокой.

Кольцевое фокальное экранирование позволяет хорошо контролировать полноту смешения жидкости в кювете. При неполном смешении слои и струи жидкостей разного состава в полости кюветы хорошо видны благодаря появлению на их краях дисперсионных сизых и бурых окрасок.

Если даже смешение жидкостей в кювете не требуется, так как поставлена новая кювета с другой жидкостью, из-за оставшейся предыдущей иммерсионной жидкости на иглах с эталоном и измеряемым кристаллом возможно получение непостоянства светопреломления жидкости в кювете, особенно около зерен на иглах. Поэтому излишки предыдущей жидкости на зернах и иглах удаляют, прислоняя к ним кончик промокательной бумаги или многократно вводя иглы в кювету, как бы споласкивая их в новой жидкости. Если определяется показатель преломления несмешанной жидкости, то эталон с иглой обмывается раствором и промокается тряпочкой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Заводом "Геологоразведка" выпущено более 300 приборов ППМ-1 и несколько десятков приборов ППМ-2, заменивших прибор ППМ-1. Качество выполнения приборов ППМ-2 оказалось неудачным, и завод старается приборы не выпускать. К нам из разных организаций поступают письма с просьбой помочь в приобретении приборов ППМ-1 и ППМ-2. Мы считаем, что необходимо возобновить выпуск более простых в изготовлении для завода "Геологоразведка" приборов ППМ-1, позволяющих проводить почти все измерения, которые проводятся на приборе ППМ-2. Для снабжения завода сырьем для изготовления эталонов-кристаллов необходимо наладить промышленный синтез сидерита по методике, разработанной Н.Ю. Икорниковой [7], так как размер прозрачных кристаллов сидерита, пригодный для эталонов, 1–1,5 мм в этих опытах достигнут. Необходимо использовать и другие вещества для высокопреломляющих эталонов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Татарский В.Б. Кристаллооптика и иммерсионный метод определения вещества. М., Недра", 1965.
2. Фекличев В.Г. Универсальный теодолитно-иммерсионный метод. М., "Наука", 1967.
3. Фекличев В.Г., Флоринский Н.В. Приготовление ориентированных эталонов-кристаллов для теодолитно-иммерсионного метода и других целей. — В кн.: Методические минералогические исследования. М., "Наука", 1971.
4. Фекличев В.Г., Флоринский Н.В. Прибор для кристаллооптических исследований минералов универсальным теодолитно-иммерсионным методом. — Зап. Всес. мин. об-ва, 1973, ч. 102, вып. 3.
5. Черкасов Ю.А. О применении "фокального экранирования" при измерениях показателей преломления иммерсионным методом. — В кн.: Современные методы минералогического исследования горных пород, руд и минералов. М., Госгеолтехиздат, 1957.
6. Черкасов Ю.А. Теодолитно-дисперсионный метод измерения показателей преломления. — В кн.: Новые методы в минералогии и петрографии и результаты их применения. М., Госгеолтехиздат, 1963.
7. Икорникова Н.Ю. Гидротермальный синтез кристаллов в хлоридных системах. М., "Наука", 1975.

С.И. Лебедева, Е.И. Семенов, И.Д. Беляева, Л.С. Дубакина

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ПЕРОВСКИТА–ЛОПАРИТА

О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ И СИСТЕМАТИКЕ

К группе перовскита относят минералы с общей формулой ABO_3 , где "А" — крупные катионы (Ca, Na, Ce(TR) и др.), "В" — более мелкие (Ti, Nb, Ta, Zr, Fe и др.). В этих минералах наблюдается сложный изоморфизм, где наряду с изовалентными замещениями (Ca на Sr, Nb на Ta и др.) осуществляются замещения гетеровалентные: $2Ca^{2+} \rightarrow TR^{3+} + Na^{1+}$; $Ti^{4+} + Ca^{2+} \rightarrow Nb^{5+} + Na^{1+}$; $2Ti^{4+} \rightarrow Nb^{5+} + Fe^{3+}$ и др. Поэтому трудно выбрать критерии, по которым можно выделять в группе самостоятельные минеральные виды и разновидности. В последние годы предложено несколько вариантов классификаций [3, 5, 8, 12]: из них наиболее унифицированной и обоснованной представляется классификация С.А. Горжевской и др. [5]. Эти авторы систематизировали титано-тантало-ниобаты на основе химического и кристаллохимического принципа по количественным соотношениям ионов групп А, В и X, выделив структурные типы; далее подразделение минералов производили по соотношению катионов группы "В" (Ti, Nb, Ta) на треугольных диаграммах.

Нами были собраны и систематизированы химические анализы более 70 образцов: анализы химлаборатории ИМГРЭ и литературные данные [1–3, 6–8, 10, 11]. Часть образцов проанализирована заново, некоторые проверены на микрооднородность на микроанализаторе и электронном микроскопе. Все анализы были пересчитаны на атомные количества, и по ним вычислены отношения $Ca(Sr)/\Sigma Na$, TR, Th и $Ti/\Sigma Nb$, Ta, Fe, которые названы соответственно показателями (коэффициентами) кальциевости $K_{Ca(Sr)}$ и титанистости K_{Ti} . На рис. 1 видно, что между $K_{Ca(Sr)}$ и K_{Ti} имеется корреляция: в верхней части графика — перовскит (II) и латрапит (I), в нижней — луешит (III) и лопарит (IV). Исходя из этого, предлагается новая систематика минералов группы перовскита¹ по соотношению катионов "А" и "В" (табл. 1). По содержанию главных взаимозамещающих компонентов в группе "А" (Ca и ΣNa , TR, Th) все известные природные минералы перовскитовой группы разделили на два семейства: перовскита–латрапита и лопарита–луешита. К семейству перовскита–латрапита (см. рис. 1, I и II) отнесены минералы и разно-

¹ Предлагается в порядке обсуждения.

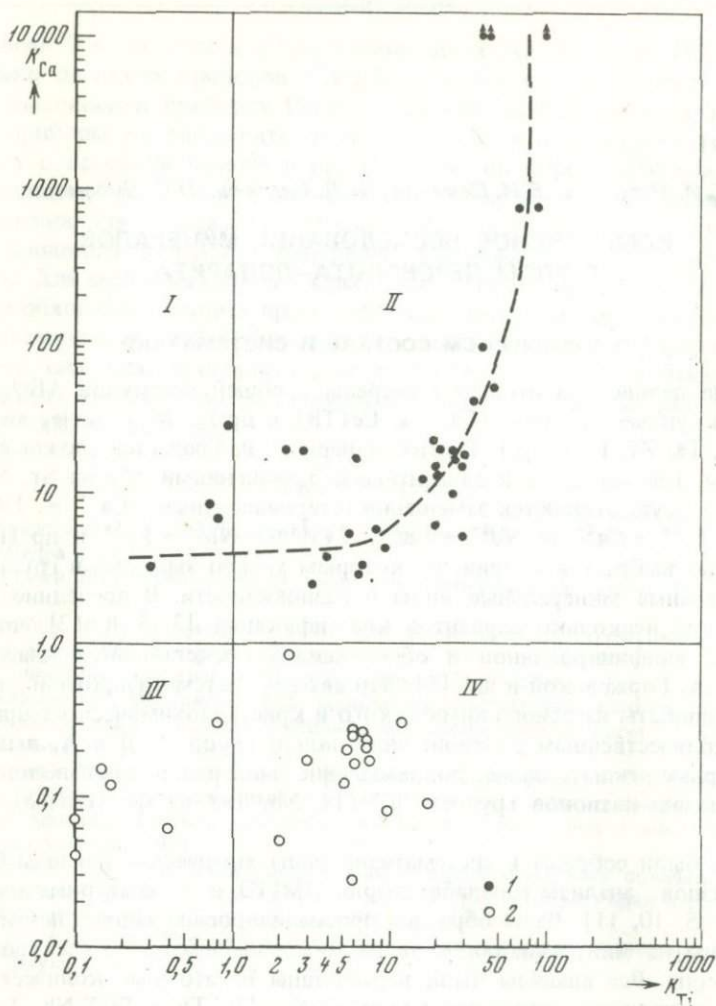


Рис. 1. Корреляционная зависимость между K_{Ca} и K_{Ti} в минералах группы перовскита

Поля: I – латрапита, II – перовскита, III – луешита, IV – лопарита; 1 – минералы семейства перовскита – латрапита, 2 – минералы семейства лопарита – луешита

видности, в составе катионов которых в "А" преобладает кальций, т.е. $K_{Ca}(Sr) \geq 1$; в семейство лопарита–луешита (см. рис. 1, III и IV) объединены такие минералы и разновидности, в составе которых преобладает сумма катионов Na, TR, Th, гетеровалентно замещающих Ca, т.е. $K_{Ca}(Sr) < 1$ (см. табл. 1). Таким образом, к семейству перовскита–латрапита отнесены перовскиты, кнопиты, дизаналиты, а также редкие минералы латрапит и улигит; к семейству лопарита–луешита отнесены лопариты, ниоболопариты, луешиты и иринит.

Выделение минеральных видов и разновидностей в каждом семействе произведено по соотношению взаимозамещающих катионов в группе "В" — Ti и $\Sigma Nb(Ta), Fe$, т.е. по показателю титанистости K_{Ti} (см. табл. 1). В табл. 1 также приведены пределы содержаний окислов по химическим анализам 70 образцов, на основе которых исследователями были выделены минералы и разновидности этой группы; по многим элементам интервалы содержаний перекрываются.

Зависимость физических свойств минералов от состава

Зависимость свойств от состава изучена на 60 образцах перовскита и лопарита и на 4 образцах луешита; привлечены также литературные данные. Минералы исследованы в отраженном свете, измерена микротвердость (на приборе ПМТ-3) и удельный вес (микрометод Василевского, аналитик В.Ф. Недобой); для ряда образцов сняты спектры ИК-поглощения (на приборе UR = 10 с призмой KBr, аналитик И.Е. Максимюк).

Удельный вес минералов группы перовскита колеблется в пределах от 3,91 у перовскита до 4,92 — у лопаритов; у минералов семейства перовскита—латрапита удельный вес ниже (3,91—4,31), чем у семейства лопарита—луешита (4,46—4,92). Для группы в целом прослеживается четкая обратная зависимость удельного веса от содержания TiO_2 и K_{Ti} . У минералов семейства лопарита — луешита установлена достаточно ясная, близкая к прямой зависимость удельного веса от содержания в них наиболее "тяжелых" элементов редких земель (рис. 2).

Микротвердость минералов семейства перовскита—латрапита находится в пределах 850—1170 кгс/мм² (см. табл. 1); у минералов семейства лопарита—луешита значения микротвердости 630—897 кгс/мм² (см. табл. 1). Четкой графической зависимости от состава не обнаружено. Причиной этому является не только сложный состав минералов, но и другие факторы, которые также влияют на микротвердость: изменение параметров элементарной ячейки, массивное, микроблочное или тонкоагрегатное строение, частичная или полная метамиктность и т.д.

Инфракрасные спектры поглощения, снятые в диапазоне 400—1800 см⁻¹, имеют одну широкую полосу поглощения в диапазоне 500—800 см⁻¹ с максимумом ~600—620 см⁻¹. Однако интенсивность пиков кривых ИК-поглощения у лопаритов менее выражена, чем у перовскитов (обр. К-553); металопарит (обр. 335-б) из Ловозера имеет наименее интенсивный и наиболее размытый максимум (рис. 3).

Исследование микронеоднородности минералов

Изучение микронеоднородности минералов и форм нахождения элементов-примесей проводилось с применением современного комплекса микрометодов. Из отобранных под биноклем зерен приготавливали полированные брикеты, которые сначала исследовали в отраженном свете: устанавливали гомогенность зерен, наличие микровключений, а также микротрещиноватости, микроблокового или микроагрегатного строения. Далее часть образцов изучалась на микроанализаторе ЖХА-3А

Таблица 1
Систематика минералов группы перовскита

Семейство	Минерал (см. поля на рис. 1)	Минерал, разновид- ность	K _{Ti}		K _{Ca(Sr)}	Главные	
			Услов- ные пре- делы	По ана- лизам	По ана- лизам	CaO	
Перовскита- латрапита $K_{Ca(Sr)} \geq 1$	II Перовскит	Перовскит	> 30	35,3- 103,3	48,6- 730	37,0- 40,9	
		Кнопит	15-30	16,7- 29,5	5,2- 21,4	30,87- 39,0	
		Дизаналит	1-15	1,8- 9,7	2,1- 19,2	19,4- 34,9	
	I Латрапит	Латрапит	< 1	0,3- 0,8	3,3- 8,3	25,71- 27,8	
		Улигит		-	-	19,00	
	Лопарита- луешита $K_{Ca(Sr)} < 1$	IV Лопарит	Лопарит	> 3	5,3- 17,4	0,09- 0,35	1,42- 7,63
Иринит			9,9		0,08	1,83	
Ниоболо- парит			1-3		2,0- 3,0	0,05- 0,17	1,1- 11,0
III Луешит		Луешит	< 1	0,07- 0,80	0,04- 0,30	0,76- 7,76	

и в электронном микроскопе Tesla BS-242 методом реплик. С помощью последних двух методов выявлены не только микровключения инородных минералов в лопаритах, перовскитах и луешитах, но и так называемые микрообособления. Под "микрообособлениями" мы понимаем морфологически индивидуализированные микрофазы в мономинеральном веществе, не имеющие четких кристаллографических форм. По составу микрообособления отвечают либо основному субстрату (матрице) минерала, либо - новой фазе, образовавшейся, очевидно, из элементов-примесей, а также избыточных компонентов, отделившихся при перегруппировке или упорядочении матричного вещества.

В Sr-перовските из Бурпалы в отраженном свете обнаружены мельчайшие микровключения нерудного минерала (см. табл. III), который при помощи сканирования на микроанализаторе по составу определен как Ti-силикат; при этом в матрице перовскита кремний не обнаружен, а Ti, Ca и Sr распределены относительно равномерно. На электронно-микроскопических снимках (рис. 4, б) видны включения удлинённых и изометричных микрокристаллов (размером 0,1-7 мкм), по-видимому, того же Ti-силиката.

При исследовании Nb-перовскита (латрапита) из щелочных пород Канады с помощью микроанализатора установлено, что все элементы, опре-

и их физическая и химическая характеристика

компоненты (сводные данные по анализам), %					Физические свойства	
TiO ₂	TR ₂ O ₃	Na ₂ O	Nb ₂ O ₅ + Ta ₂ O ₅	FeO + Fe ₂ O ₃	Удельный вес	Микротвер- дость Н, кгс/мм ²
55,6- 60,2	He обн.- 3,25	He обн.- 0,54	He обн.- 0,96	He обн.- 1,48	3,91- 4,15	733-1054
52,4- 55,2	2,10- 8,0	0,30- 1,77	He обн.- 1,71	0,83- 2,85	4,01- 4,16	658-860
38,7- 51,3	2,8- 11,32	He обн.- 4,37	4,86- 25,99	2,42- 9,22	4,13- 4,31	614-733
10,5- 20,8	2,0- 2,46	1,46- 4,03	37,4- 43,90	5,3- 8,74	4,40- 4,2	-
48,25	-	-	ZrO ₂ = = 21,95	Al ₂ O ₃ = = 10,50	-	-
35,28- 43,55	27,45- 35,9	5,60- 9,40	3,0- 12,81	He обн.- 1,38	4,55- 4,89	712-893
46,45	24,0	6,41	6,31	0,88	4,48	(ThO ₂ -13)
28,1- 35,6	14,0- 29,2	4,1- 10,53	19,8- 26,26	0,0- 0,94	4,66- 4,69	733-824
2,30- 18,25	He обн.- 4,13	10,14- 16,97	51,47- 79,74	0,63- 1,38	4,32- 4,52	495-680

деленные химическим анализом, за исключением кремния, входят в матрицу минерала (табл. 2). Кремний же связан с силикатами, образующими микровключения, рассеянные в минерале. В целом ниобиевый

Таблица 2
Состав Nb-перовскита (латрапита) из щелочных пород Канады

Главный компо- нент	Химический анализ, % вес.	Данные микрозонда, % вес.	
		I фаза	II фаза
Nb ₂ O ₅	36,72	43,8	41,2
TiO ₂	16,70	20,8	20,0
Fe ₂ O ₃	5,58	5,3	5,3
FeO	1,40	-	-
CaO	25,71	27,8	22,5
Ta ₂ O ₅	0,68	1,1	1,8
La ₂ O ₃	TR ₂ O ₃ = 2,46	0,9	0,9
Ce ₂ O ₃		1,2	1,2
Na ₂ O	1,46	He опр.	He опр.
SiO ₂	2,06	He обн.	He обн.

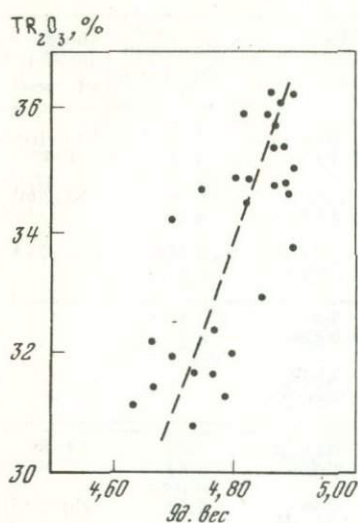


Рис. 2. Зависимость удельного веса лопаритов от TR_2O_3 (вес.%)

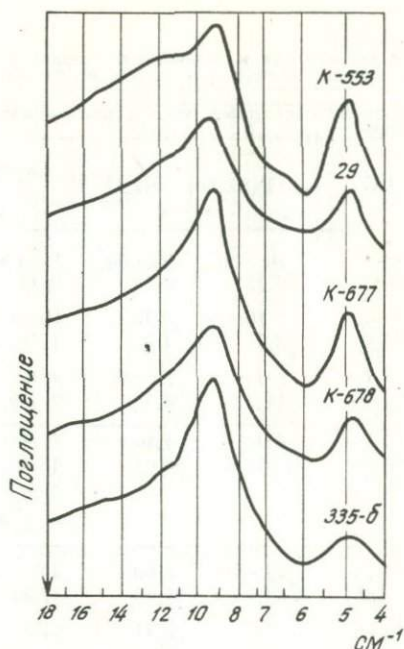


Рис. 3. Спектральные кривые ИК-поглощения образцов лопарита (обр. 29, К-678, К-677), "металлопарита" (обр. 335б) и Nb - перовскита (обр. К-553)

перовскит имеет микрофазовое строение с варьирующим составом матрицы (по ниобию и кальцию): Nb_2O_5 — 41,2 и 43,8%, CaO — 22,5 и 27,8% (см. табл. 2).

Примерное соотношение катионов группы "В" в исследованном образце, по данным микрозондового анализа, — $FeTi_4Nb_5$; отмечается нехватка катионов в группе "А" (кальция).

В образцах кнопита (Кольский п-ов) в отраженном свете (рис. 4) и с помощью микроанализатора постоянно наблюдались микровключения апатита (рис. 5, б); в матрице все главные элементы кнопита Ca , Ti и Ce распределены равномерно.

Кубические кристаллы дизаналита и перовскита (Кольский п-ов) имеют неоднородное микроблоковое строение; на микрозондовых кривых концентраций элементов видны противоположно-синхронные колебания содержания Ti и Nb (см. табл. IV, а).

Полуколичественный микрозондовый анализ показал, что в преобладающей микрофазе I (матрице), а также микрофазе II имеются участки (блоки) с максимальными и минимальными содержаниями ниобия и титана: $TiO_2 \sim 63$; $CaO \sim 33$; $Nb_2O_5 \sim 6\%$; $Fe_2O_3 \sim 1,7$; $Ce_2O_3 \sim 1,4$ вес. %. По электронно-микроскопическим наблюдениям выявлены также микробособрания (см. табл. IV, б) и микродвойники (см. табл. IV, в).

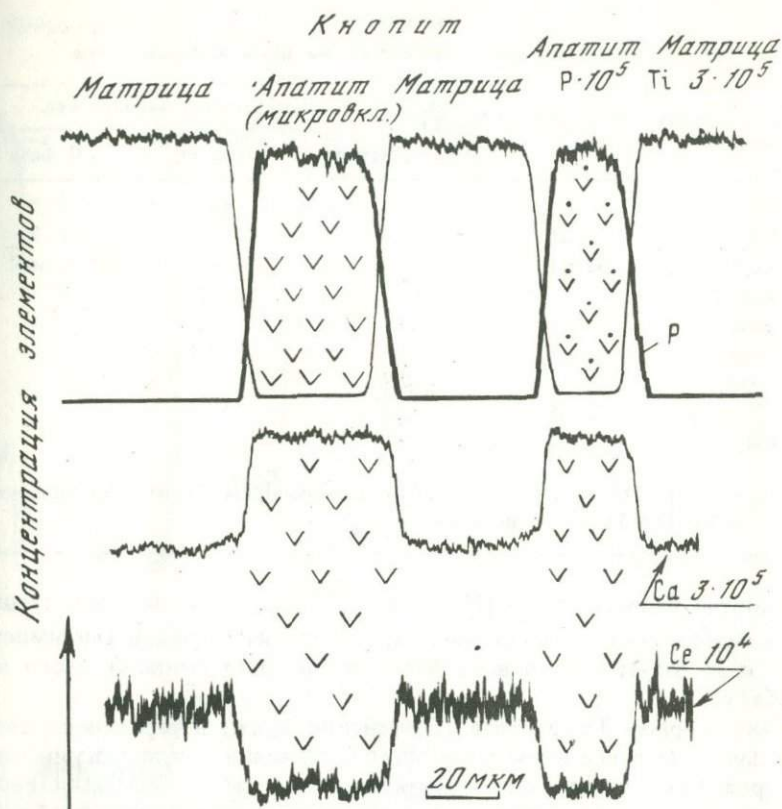


Рис. 4. Микровключения апатита в кнопите, Кольский п-ов: микрозондовое сканирование по профилю в зерне кнопки (распределение Ti, Ca, Ce, P)

Аналогичные признаки микронеоднородности установлены и в некоторых перовскитах.

Ниоболопарит с Кольского п-ова имеет микрофазное строение с разным составом фаз (табл. 3); в нем также часто встречаются мельчайшие микровключения, определенные на микроанализаторе как Ti-силикаты, изредка обнаруживаются микровключения Ti-Nb-содержащего минерала, возможно Nb-анатаза.

Если в Nb-лопарите происходят замещения по схемам $Na^1 Ce^3 = Ca^2 Ca^2$ и $Na^1 Nb^5 = Ca^2 Ti^4$, как обычно в лопаритах, то по количеству Nb и Ce можно рассчитать необходимое количество Na. В этом случае состав I фазы может быть близок к $(Na_2 Ce) (NbTi_2) O_9 \approx (Na_4 Ce_2) (Nb_2 Ti_4) O_{18}$, а II фазы — к $(Na_4 Ce) (Ti_2 Nb_3) O_{15} \approx (Na_5 Ce) (Nb_4 Ti_2) O_{18}$ (схема замещения $CeTi_2 - NaNb_2$). I фаза на 2/3 представлена лопаритовым миналом $NaCeTi_2 O_6 (Na_{0,5} Ce_{0,5} TiO_3)$ и на 1/3 — луешитовым $NaNbO_3$, а II фаза имеет обратное соотношение этих миналов (2/3 луешитового).

Таблица 3

Характеристика состава и свойств Nb-лопарита Хибинских гор

Состав (основные компоненты)	Хим. анализ*; % вес.	Данные микрозондирования, % вес.		
		I фаза (главная)	II фаза	III фаза
TiO ₂	32,01	29,0	19,8	35,0
Nb ₂ O ₅	26,26	24,3	48,4	17,3
Ta ₂ O ₅	Не обн.	0,7	0,7	Не опр.
Ce ₂ O ₃	—	15,1	7,3	—
La ₂ O ₃	—	8,9	5,6	—
Nd ₂ O ₃	—	3,0	2,9	—
Pr ₂ O ₃	—	0,7	0,7	—
ΣTR ₂ O ₃	25,55	27,7	16,5	—
CaO	1,32	1,1	1,1	—

* Na₂O₃ — 10,53; ThO₂ — 1,16; FeO — 0,94; микрозондом Th и Fe не обнаружены, а Na на IХА-3А не определяют.

При соотношениях NbTi₂ — (Nb₃Ti₂) — Nb₂Ti в ряду лопарит—луешит возможны явления упорядоченности, распада изоморфной смесимости. Характерно отсутствие во всех фазах Nb-лопарита перовскитового минала CaTiO₃.

В аксессуарном Th-лопарите (Енисейский кряж) в отраженном свете наблюдалось большое количество микровключений нерудного минерала. Сканированием образца под электронным зондом по профилям выявлено, что Ti распределяется в нем относительно равномерно (~45—47% TiO₂), а Th — неравномерно: в различных участках от 1 до 8% ThO₂. При сканировании площади зерен, кроме нерудного, были видны точечные микровключения Th-минерала. Таким образом установлено, что Th находится в двух формах: собственных минералов-микровключений и в составе Th-лопарита, по-видимому, изоморфно.

С помощью микроанализатора исследованы образцы луешита из различных месторождений. Луешит из Конго имеет достаточно однородную по составу матрицу, содержащую все основные элементы, определенные химическим анализом; однако в большинстве зерен отмечаются мельчайшие микровключения нерудных минералов. В луешите из Сибири [2] также наблюдается большое количество нерудных микровключений (рис. 5, а). В черном и желтом образцах луешита из Ковдора [6] с помощью микрозондового профилирования установлено микрофазовое строение (рис. 5, б). По границам фаз в электронном микроскопе наблюдались скопления инородных микрокристаллов.

Металлопарит впервые описан В.И. Герасимовским в Ловозерском щелочном массиве (Кольский п-ов). Один из авторов [10] показал, что вместо так называемого металлопарита в Ловозере происходит образование по лопариту лейкоксена (окислов титана и ниобия) и титаната цериевых земель. Г.А. Сидоренко и С.А. Горжевская [5] конкретизировали

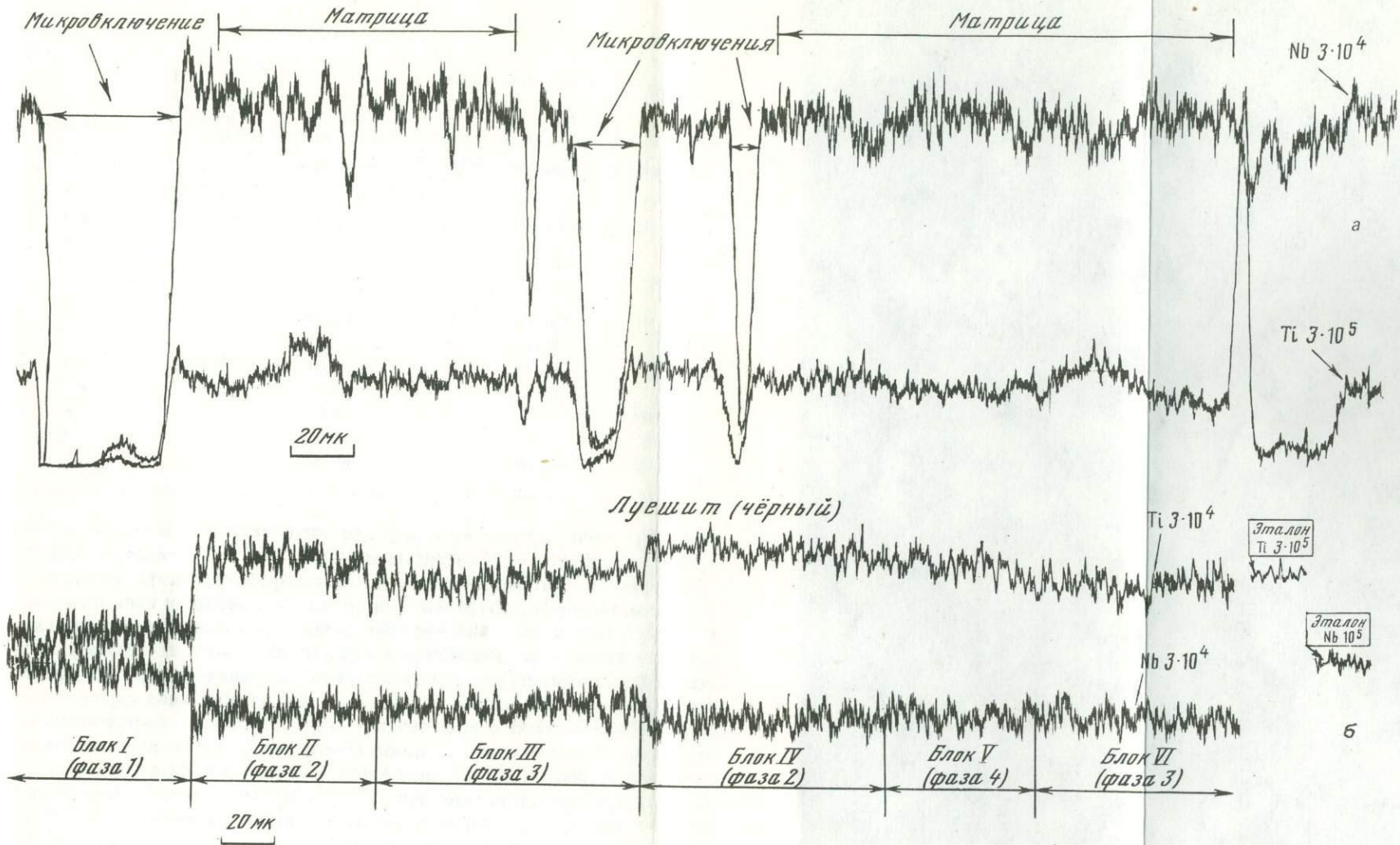


Рис. 5. Микронзондовые кривые распределения Тi и Nb:
 а – в зерне луевита из Сибири, увел. 300; б – в зерне луевита из Ковдора (Кольский п-ов) – неравномерное распределение Тi и Nb в матрице черного луевита, увел. 300

Таблица 4
Состав металопарита

Компонент	Химический анализ металопарита %, вес	Данные микрозондирования, % вес			
		I	II	III	IV
		эшинит (?)	ниобоанатаз (?)	монацит (?)	апатит (?)
TiO ₂	44,01	37,0	70,0	He обн.	He обн.
Nb ₂ O ₅	10,78	8,0	18,8	"	"
CaO	5,35	1,7	0,1	"	50,0
SrO					
Na ₂ O	—	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.
Ce ₂ O ₃		20,7	0,4	38,8	4,0
Ia ₂ O ₃	} $\Sigma TR_2O_3 = 34,20$	10,2	He обн.	15,7	2,0
Nd ₂ O ₃		7,7	"	11,9	2,0
Pf ₂ O ₃		3,4	"	4,5	He обн.
P ₂ O ₅	—	8,7	0,1	29,5	50,0
Fe ₂ O ₃	—	He обн.	5,7	He обн.	He обн.

состав металопарита, установив ряд фаз. При исследовании дубликата образца в отраженном свете в брикете выявлена значительная микронеоднородность зерен. Зерна представляют собой звездчатые "лопаритовые" двойники, цвет их от светло-желтого до темно-бурого. Изучение на микроанализаторе различными способами сканирования зондом (см. табл. V, а) и микроанализ по точкам показали, что кристаллы так называемого "металопарита" представляют собой гетерогенные микросмеси вполне индивидуализированных минералов (микрофаз), четыре из которых удалось проанализировать (табл. 4). Под микрозондом в брикете просмотрено более 30 зерен из металопаритовой микропробы и статистически определено, что главной фазой I является минерал, по составу ближе всего отвечающий эшиниту (см. табл. V, б); при этом встречены зерна эшинита (?), представляющие собой полную псевдоморфозу по лопариту и зерна ниобоанатаза (или ильменорутила) с прожилками эшинита (?) (см. табл. VI).

ВЫВОДЫ

1. Для минералов группы перовскита – лопарита предложена рациональная систематика на основе рассчитанных по химическим анализам отношений атомных количеств $Ti/\Sigma Nb(Ta), Fe$ и $Ca(Sr)/\Sigma Na, TR, Th$; все известные минералы группы по показателю кальциевости (K_{Ca}) разделены на два семейства: перовскита – латрапит ($K_{Ca} \geq 1$) и лопарита–луецита ($K_{Ca} < 1$). Дальнейшая систематизация внутри каждого из семейств произведена по показателю титанистости K_{Ti} ; т.е. по $Ti/\Sigma Nb(Ta), Fe$ -отношению, который уменьшается в четкой последовательности: в семейст-

ве перовскита—латрапита от перовскита к дизаналиту и латрапиту, а в семействе лопарита—луешита от лопарита к ниоболопариту и луешиту. Между коэффициентами K_{Ti} и K_{Ca} установлена положительная корреляция (см. рис. 1).

2. Удельный вес минералов группы находится в корреляционной (обратной) зависимости от содержания TiO_2 и от $Ti/\Sigma Nb (Ta), Fe$ -отношения.

3. Методами электронной микроскопии, электронного зонда и микроскопии отраженного света выявлена микронеоднородность образцов перовскита, лопарита, металопарита и луешита; показано, что кристаллы металопаритов представляют тонкую гетерогенную смесь нескольких минеральных микрофаз: эцинита, ниобоанатаза, монацита и апатита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ганзеев А.А., Быкова А.В. О стронциевой разновидности перовскита. — Докл. АН СССР, 1973, 210, № 1, с. 235—240.
2. Гайдукова В.С., Гинзбург А.И., Пожарицкая Л.К. Геологическое строение и минералого-геохимические особенности редкометалльных карбонатитов. — В кн.: Геология месторождений редких элементов, вып. 17. М., Госгеолтехиздат, 1962.
3. Гинзбург А.И., Горжевская С.А., Ерофеева Е.А., Сидоренко Г.А. Титано-тантало-ниобаты. — В кн.: Геология месторождения редких элементов, вып. 10. М., Госгеолтехиздат, 1960.
4. Горжевская С.А., Сидоренко Г.А. О продуктах изменения лопарита. — Минер. сб. Львовского ун-та, 1969, № 23, вып. 3.
5. Горжевская С.А., Сидоренко Г.А., Гинзбург А.И. Титано-тантало-ниобаты. М., "Недра", 1974.
6. Лапин А.В., Казакова М.Е. О титановом луешите из Каддорского массива и изоморфизме в группе перовскита. — Докл. АН СССР, 1966, 171, № 4, с. 435—440.
7. Минералогия редких элементов, т. II. М., "Наука", 1964.
8. Минералы, т. II, вып. III. М., "Наука", 1967.
9. Семенов Е.И. Окислы и гидроокислы титана и ниобия в Ловозерском щелочном массиве. — Труды ИМГРЭ, 1957, вып. 1.
10. Семенов Е.И. Минералогия редких земель. М., Изд-во АН СССР, 1963.
11. Франк-Каменецкий В.А., Весельский И.Г. О химических формулах перовскитов. — Геохимия, 1961, № 11, с. 1035—1036.
12. Nickel E.H., McAdam C. Canad. Mineralogist, 1963, 7, pt. 5, 683.

С.И. Лебедева, И.Е. Максимюк, В.Ф. Недобой

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ РЯДА РУТИЛ—ИЛЬМЕНОРУТИЛ—СТРЮВЕРИТ

В статье сведены литературные данные по минералам ряда рутил—ильменорутил—стриюверит, а также приведены новые результаты, полученные авторами при изучении ИК-спектров поглощения, рентгенометрических характеристик, отражения и других свойств. Детальных сводных работ по описываемой группе минералов очень мало: это главным образом исследования ильменорутитов и стрюверитов [3, 6, 9]. Авторами были изучены рутилы, ильменорутиты и стрювериты из пегматитов Казахстана (собственный материал) и образцы Е.И. Семенова, В.А. Корнетовой и Е.Е. Захарова.

Систематика минералов¹. Минералы ряда рутил—ильменорутил—стриюверит относятся к простым окислым AO_2 со структурой типа рутила [8]. Считают [1, 3, 9], что Fe, Ta и Nb в ильменорутите и стрюверите статистически размещены по позициям титана в структуре рутила. При этом Ti не может изоморфно замещаться только Nb и Ta, а обязательно — тапиолит-мосситовой группой атомов вместе с Fe^{2+} [8]. Поэтому ряд рутила—ильменорутита—стриюверита можно представить как $AO_2-(A, A')O_2$, где A — атомы Ti, а A' — группы взаимосвязанных между собой моссит-тапиолитовых катионов $[Fe^{2+}(Nb, Ta)^{5+}]$. В таком случае между атомными содержаниями Ti и Fe, Nb, Ta должна быть обратная взаимная корреляция; для проверки этого положения нами рассчитаны атомные количества и их отношения. Построенные графики обнаруживают четкую корреляцию между главными компонентами TiO_2 и $\Sigma Nb_2O_5, Ta_2O_5, FeO$ (рис. 1), а также отношением атомных количеств $Ti/\Sigma Nb, Ta, Fe$ и TiO_2 (рис. 2). Корреляция между другими компонентами (Ta и Nb; Ti и Nb; Ti и Ta) в этих минералах не обнаружена. Изменение содержания титана в минералах ряда происходит постепенно и закономерно: количество уменьшается от рутилов к стрюверитам (от 98,96 до 31,13); другие компоненты: Ta_2O_5, Nb_2O_5, FeO варьируют в различных пределах.

Четкая корреляция титана с суммой остальных главных компонентов группы A' (Nb, Ta, Fe) дает возможность предложить рациональную систематику для минералов ряда, разделить их на три семейства, оставив традиционные названия рутил, ильменорутил и стрюверит (табл. 1). Основой для разделения на семейства взяты отношения атомных количеств

¹ Предлагается в порядке обсуждения.

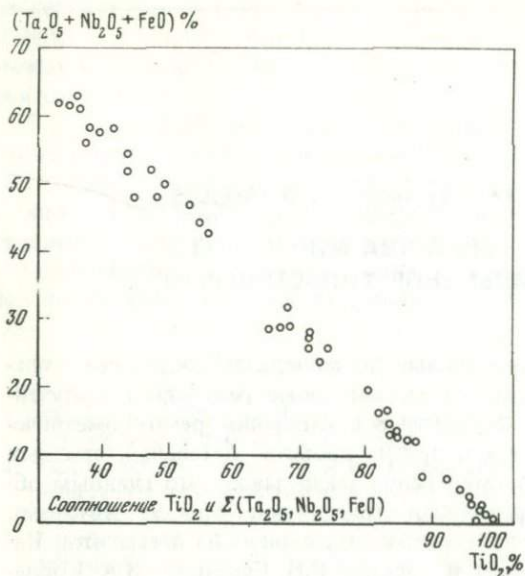


Рис. 1. Соотношение между ΣTa_2O_5 , Nb_2O_5 , FeO и TiO_2 (вес. %)

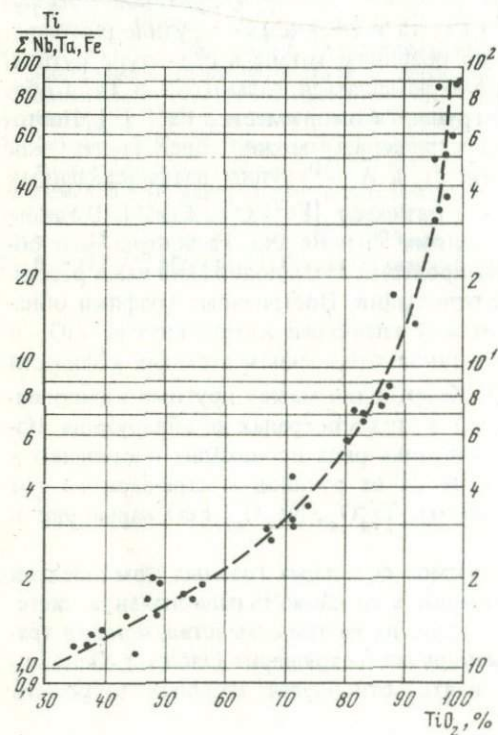


Рис. 2. Положительная корреляционная зависимость между $Ti/\Sigma Nb, Ta, Fe$ — отношением и содержанием TiO_2 в минералах ряда рутил — ильменорутит — стрюверит

Ti/ΣNb, Ta, Fe, а не содержания в минералах тантала и ниобия, как было принято ранее. Так, к рутилам отнесены минералы (рутилы и нигрины) с Ti/Σ Nb, Ta, Fe-отношением > 10; к ильменорутилам — минералы с Ti/Σ Nb, Ta, Fe-отношением от 10 до 2 (это все 25 химических анализов ильменорутилов, известных в литературе). К семейству стрюверитов отнесены и некоторые образцы ильменорутилов, так как Ti/Σ Nb, Ta, Fe-отношение, рассчитанное для этих образцов (по имеющимся в литературе анализам), оказалось < 2 [8, с. 262, анализы 9, 11].

Рентгенометрические исследования. Химически проанализированные образцы рутила, ильменорутила и стрюверита были сняты на дифрактометре УРС-50И с эталоном NaCl. По дифрактограммам рассчитаны межплоскостные расстояния и параметры элементарной ячейки (табл. 2). Точность определения параметров ячейки 0,005 Å. Межплоскостные расстояния и параметры элементарной ячейки увеличиваются от рутилов к стрюверитам, причем наибольшее увеличение характерно для a_0 (табл. 2, рис. 3).

Оптические свойства. В отраженном свете рутил, ильменорутил и стрюверит бесцветны, некоторые образцы рутилов и ильменорутилов имеют голубоватый оттенок. Все минералы характеризуются умеренно низким отражением, ясно анизотропны, причем для ильменорутилов и стрюверитов характерны цветные эффекты анизотропии от зеленовато-серых до ярких коричнево-розовых. Внутренние рефлекссы у рутилов от светло-желтых до темно-коричневых, у ильменорутилов — от темно-коричневых и грязно-зеленых до темно-буро-красных, у стрюверитов — практически отсутствуют. Для всех минералов характерны двойники, часто наблюдается мозаичное угасание.

В литературе сведения об отражении изученных нами минералов очень скудны. Кэмерон [5] приводит значение отражения рутила $R = 20,2\%$ (для $\lambda = 590$ нм) и видимый угол вращения плоскости поляризованного отраженного света $A_r = 2,28 \pm 0,2$ (в воздухе) и $A_r = 3,25 \pm 0,5$ (в масле) при $\lambda 590$ нм.

Отражение минералов исследовалось нами на приборе ПООС-1 и для некоторых образцов на приборе "Блеск" (ГОИ, Ленинград) в интервале спектра $\lambda = 440-700$ нм. Для исследований были использованы разноориентированные зерна, для измерения R выбирались зерна с максимальным двуотражением; в каждом брикете были измерены три зерна, на зерне измерения повторяли три раза по всему спектру и получали средний результат. Эталонем служило стекло СТФ-2.

Результаты исследования отражения приведены в табл. 3, 4 и на рис. 4. Все три минерала имеют умеренно-низкое отражение со слабой дисперсией нормального типа. Для некоторых образцов проведены измерения в масле:

	$R, \%$	470	546	589	650
Рутил (К-2)	Rg'	10,30	9,30	8,80	8,50
	Rp'	7,80	6,90	6,60	6,30
Ильменорутил (К-383а)	Rg'	9,15	8,20	7,80	7,60
	Rp'	7,40	6,50	6,20	6,00
Стрюверит (Б-654)	R	6,50	5,90	5,65	5,60

Таблица 1

Рациональная систематика минералов ряда рутил—

Семейство	Минерал и разновидность	Отношения атомных количеств (Ti/ Σ Nb, Ta, Fe)	
		условные пределы	рассчитанные по химическим анализам
Рутила $K_{Ti} \geq 10$	Рутил	> 30	31,3–87,7
	Нигрин	10–30	14,0–18,3
Ильменорутила $K_{Ti} \sim 2-10$	Ильменорутил	2–10	2,02–8,7
Стрюверита $K_{Ti} < 2$	Стрюверит	< 2	0,9–1,97

Таблица 2

Рентгенометрическая характеристика

Номер образца	TiO ₂ , вес. %	Параметры элементарной ячейки, Å		Значения межплоскостных			
		a ₀	c ₀	I	d	I	d
Рутилы							
К-1	99*	4,596	2,960	100	3,237	23,9	2,488
К-2	99*	4,594	2,962	100	3,246	25,0	2,488
К-3	99*	4,600	2,958	100	3,237	36,2	2,486
К-540	92,24	4,596	2,962	100	3,243	22,9	2,491
Ильменорутилы							
4-541	82,71	4,600	2,964	100	3,256	—	—
К-542		4,616	2,974	100	3,265	8,0	2,539
К-387	70,99	4,624	2,974	100	3,276	29,5	2,503
Стрювериты							
Б-625	39,36	4,664	2,985	100	3,313	50,6	2,527
Б-658	34,69	4,659	3,004	100	3,313	38,4	2,528
Б-654	33,04	4,672	3,003	100	3,313	38,3	2,524
Б-631	33,00	4,648	2,999	100	3,313	35,5	2,547
Б-641	н.о.	4,648	2,999	100	3,313	35,6	2,524

* Анализы выполнены на электронно-рентгеновском микроанализаторе JXA-3A.

ильменорутил—стрюверит по химическому составу

Характеристика химического состава минералов (пределы содержания главных компонентов)					Удельный вес (d)
TiO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅ + Ta ₂ O ₅	FeO + Fe ₂ O ₃	
93,3–98,96	0,0–2,45	0,0–0,06	0,0–2,51	0,0–2,48	3,85–4,47
88,37–92,24	0,0–4,46	0,0–0,36	0,0–4,52	2,06–6,68	4,22–4,25
56,32–87,28	0,0–28,75	0,0–15,44	6,27–34,93	4,17–15,84	4,2–4,92
31,13–55,70	3,96–33,31	7,61–47,04	32,00–55,50	7,3–13,67	4,64–5,84

рутилов, ильменорутилов и стрюверитов

расстояний (главные линии)							
I	d	I	d	I	d	I	d
Рутилы							
12,6	2,188	29,1	1,689	14,7	1,624	9,9	1,361
15,1	2,186	33,4	1,688	15,4	1,625	9,7	1,360
17,0	2,186	41,2	1,688	15,9	1,623	12,8	1,360
16,0	2,186	21,9	1,689	—	—	—	—
Ильменорутилы							
21,7	2,191	39,8	1,692	14,8	1,626	11,1	1,364
12,9	2,198	33,4	1,695	14,9	1,632	12,5	1,366
9,3	2,203	29,4	1,697	14,6	1,632	7,3	1,367
Стрювериты							
8,9	2,223	42,3	1,713	15,9	1,648	8,1	1,368
6,0	2,222	37,2	1,711	14,3	1,649	5,9	1,368
5,6	2,223	35,4	1,713	17,2	1,648	6,0	1,367
6,1	2,221	31,2	1,710	12,5	1,646	5,1	1,367
6,3	2,218	34,7	1,708	14,2	1,646	6,2	1,366

Таблица 3

Коэффициенты отражения Rg' и Rp' при $\lambda = 470, 546, 589, 650$ км

Минерал	Образец	TiO ₂ , вес. %	R, %	470	546	589	650
Рутил	К-1	99	Rg'	25,1	23,5	22,9	22,4
			Rp'	20,8	19,4	18,9	18,6
	К-2	99	Rg'	25,6	23,7	23,2	23,0
			Rp'	21,2	19,2	18,7	18,5
	К-540	92,24	Rg'	23,6	21,0	20,5	20,5
			Rp'	20,2	18,0	17,4	17,4
Ильменорутил	К-541	82,71	Rg'	25,5	23,4	22,6	22,2
			Rp'	19,8	17,8	17,4	17,1
	К-542		Rg'	25,3	23,6	23,2	23,0
			Rp'	21,1	19,7	19,3	19,1
	К-383а	72,90	Rg'	22,5	21,2	20,8	20,6
			Rp'	20,8	19,1	18,6	18,5
К-387	70,99	Rg'	22,7	21,1	20,7	20,7	
		Rp'	20,0	18,7	18,4	18,4	
К-385	48,87	Rg'	20,6	19,6	19,4	19,3	
		Rp'	17,6	16,4	16,3	16,2	
Стрюверит	Б-625	39,36	Rg'	20,5	19,0	18,6	18,6
			Rp'	16,7	15,6	15,5	15,5
	Б-658а	34,69	Rg'	20,7	19,4	19,2	19,0
			Rp'	19,4	18,1	17,9	17,5
	Б-654	33,04	Rg'	20,3	18,9	18,6	18,6
			Rp'	19,0	17,9	17,7	17,5
Б-616	31,13	Rg'	21,5	20,0	19,7	19,6	
		Rp'	18,9	17,8	17,4	17,1	
Б-625а	-	Rg'	20,6	19,6	19,4	19,3	
		Rp'	17,6	16,4	16,3	16,2	

Таблица 4

Коэффициенты отражения Rg' и Rp'

Минерал	Прибор	R, %	* 440	460	480	500
(К-387) Ильмено- рутил	"Блеск"	Rg'	23,10	22,50	21,90	21,50
		Rp'	20,80	20,30	19,90	19,60
	ПООС-1	Rg'	23,70	22,70	22,50	22,00
		Rp'	20,00	19,80	19,40	19,10
(Б-616) Стрю- верит	"Блеск"	Rg'	21,30	20,80	20,30	19,90
		Rp'	19,60	19,20	18,80	18,30
	ПООС-1	Rg'	22,50	21,80	21,20	20,80
		Rp'	18,90	18,70	18,30	18,10

Сравнение значений главных коэффициентов отражения (Rg' и Rp') ильменорутитов и стрюверитов (табл. 4), полученных на приборах ПООС-1 и "Блеск", показывает хорошую сходимость результатов. Наиболее высокие значения отражения и двуотражения характерны для рутилов и ильменорутитов; в целом для минералов ряда отражение повышается с увеличением содержания TiO₂ (рис. 5, табл. 3).

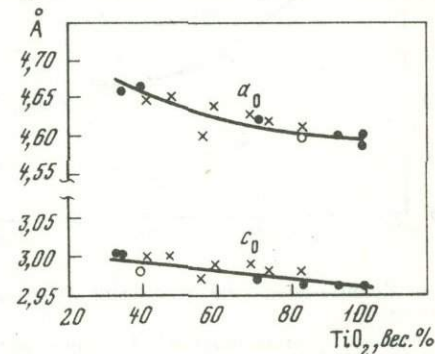


Рис. 3. Зависимость параметров элементарной ячейки минералов ряда рутил — ильменорутил — стрюверит от содержания TiO₂

Микротвердость. Микротвердость ильменорутитов и стрюверитов была изучена ранее [6]. В результате было установлено, что все исследованные ильменорутиты и стрювериты характеризуются анизотропией твердости II рода, с увеличением TiO₂ твердость увеличивается от стрюверитов к ильменорутитам. В настоящей работе была измерена твердость у рутилов и у новых образцов ильменорутитов и стрюверитов; в результате были подтверждены установленные ранее закономерности (рис. 6). Кривая зависимости микротвердости от состава (содержания TiO₂) не имеет резких перегибов, что, по-видимому, является свидетельством непрерывности обсуждаемого изоморфного ряда.

Удельный вес (плотность). Авторами была показана [6] закономерная зависимость плотности от содержания TiO₂ (обратная зависимость) и от суммарного содержания пятиокисей ниобия и тантала (прямая зависимость). Удельный вес рутилов 3,85–4,47 г/см³, ильменорутитов

в интервале спектра $\lambda = 440-660$ нм

	520	540	560	580	600	620	640	660
	21,00	20,60	20,30	20,00	19,90	19,80	19,80	19,80
	19,20	18,80	18,50	18,20	18,10	18,10	18,10	18,10
	21,60	21,20	20,90	20,80	20,70	20,70	20,70	20,70
	18,80	18,70	18,50	18,40	18,40	18,40	18,40	18,40
	19,60	19,30	19,20	19,00	19,00	19,10	19,20	19,40
	18,00	17,70	17,50	17,30	17,20	17,20	17,20	17,30
	20,40	20,10	19,20	19,80	19,70	19,60	19,60	19,60
	17,90	17,60	17,50	17,30	17,20	17,10	17,10	17,10

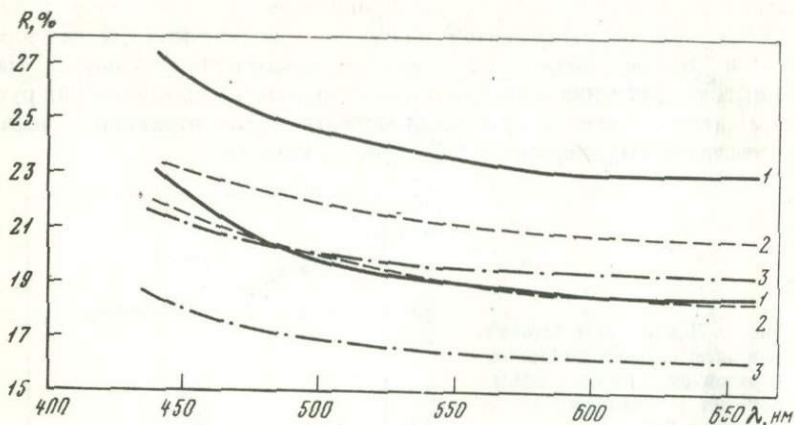


Рис. 4. Кривые дисперсии отражения минералов ряда рутил – ильменорутит – стрюверит

1 – рутил, 2 – ильменорутит, 3 – стрюверит

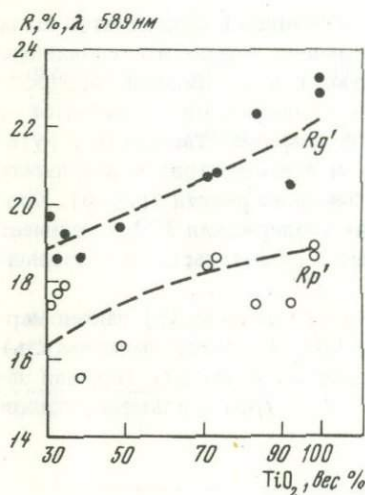


Рис. 5. Зависимость коэффициентов отражения (Rg^1 и Rp^1) от содержания TiO_2 при $\lambda = 589$ нм

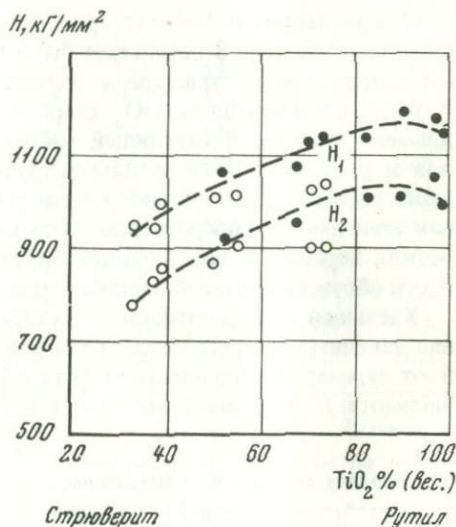


Рис. 6. Зависимость микротвердости минералов ряда рутил – ильменорутит – стрюверит от содержания TiO_2

4,20–5,14 $см^3$, стрюверитов 4,88–5,84 $г/см^3$. Для практических целей построены графики зависимости плотности от содержания TiO_2 и $Ta_2O_5 + Nb_2O_5$ [6] и график зависимости плотности от $Ti/\Sigma Nb, Ta, Fe$ -отношения (рис. 7).

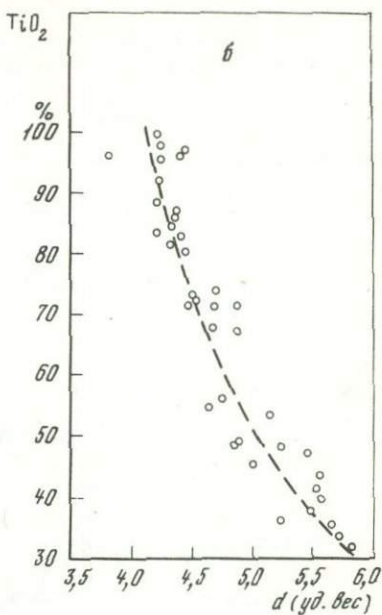
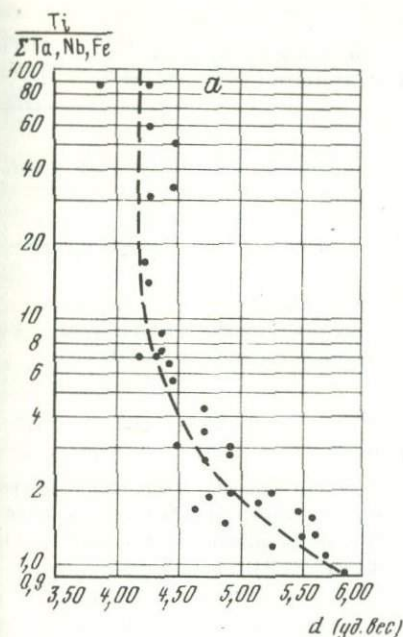


Рис. 7. Зависимость удельного веса минералов ряда рутил – ильменорутит струюерит
 а – от $Ti/\Sigma Nb, Ta, Fe$ -отношения; б – от содержания TiO_2

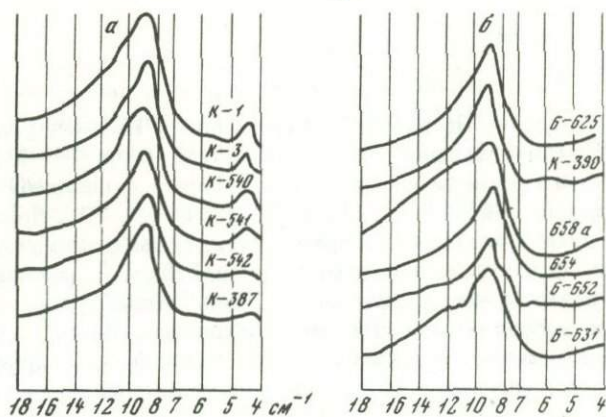


Рис. 8. ИК-спектры поглощения
 а – рутилов и ильменорутитов; б – струюеритов

Инфракрасные спектры поглощения. Исследование инфракрасных спектров поглощения проводилось на инфракрасном спектрометре UR-10 в лаборатории ИГЕМ. ИК-спектры поглощения 12 образцов были сняты в диапазоне $1600-400\text{ см}^{-1}$ на призме КВч. В области $1600-400\text{ см}^{-1}$ изученные минералы, как правило, имеют широкие и малоинтенсивные

Таблица 5

Характеристика ИК-спектров поглощения рутилов, ильменорутитов и стрюверитов в диапазоне 1600–400 см⁻¹

Номер образца	Основной химический состав, вес. %		Характеристика спектра ИК-поглощения
	TiO ₂	Ta ₂ O ₅ + Nb ₂ O ₅	
Рутилы			
К-1	99	—	Широкая асимметричная полоса поглощения в диапазоне 450–900 см ⁻¹
К-546 (К-3)	99	—	То же
К-540 (600)	92	4	"
Ильменорутилы			
К-541 (80)	82,71	12,7	Широкая асимметричная полоса поглощения, правое плечо выполаживается
К-542	Не опр.	16	Правое плечо пологое
К-387	70–99	20,23	То же
Стрювериты			
Б-625	39,36	47,86	Правое плечо пологое
К-390	37,40	45,65	То же
Б-658а	34,69	51,21	"
Б-654	33,04	51,73	"
Б-631	33	Не опр.	"
Б-652	Не опр.	"	"

полосы поглощения. По конфигурации кривых ИК-спектров (рис. 8) наиболее отчетливо выделяется группа рутила (обр. К-1; К-546 и К-540, табл. 5). Кривые рутила имеют простую форму с широкой, довольно интенсивной полосой поглощения (900–450 см⁻¹). А.И. Болдырев и А.С. Поваренных для одного образца рутила указывают две интенсивные полосы поглощения с пиками 1100 и 750 см⁻¹, связанные, по их мнению, с валентными колебаниями атомов титана и кислорода. При съемке наших образцов эти пики не наблюдались. ИК-спектры ильменорутитов характеризуются также широкой полосой поглощения; в отличие от рутилов правая часть этой полосы менее интенсивна, и кривая здесь выполаживается (см. рис. 8). Кривые ИК-спектров стрюверитов в исследованном диапазоне воля почти не отличаются от спектров ильменорутитов.

Исследование микронеоднородности ильменорутита и стрюверита. Под микроскопом в отраженном свете в большинстве образцов ильменорутита и стрюверита наблюдались микровключения других минералов: в ильменорутите — мельчайшие призматические включения рутила, в стрюверите — колумбита-танталита, микролита (?) и др. Размеры этих микровключений настолько малы, что диагностика их обычными мето-

дами не представляется возможной. Поэтому один из образцов стрюверита (Б-600 из пегматитов Калбинского хребта) был исследован на электронно-рентгеновском микроанализаторе IXA-3A (аналитик К.В. Юркина).

По данным химических анализов, в калбинских стрюверитах отмечается повышенное содержание олова SnO_2 до 4,5% (касситерит в них под микроскопом не обнаружен).

В одном из микровключений и в матрице стрюверита были определены: TiO_2 — 7,5%, Ta_2O_5 — 64,3; Nb_2O_5 — 14,4; FeO — 7,7; MnO — 6,21; SnO_2 — 0,06%. По составу это микровключение можно предварительно отнести к танталиту с высоким содержанием титана.

В матрице стрюверита содержания TiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , FeO постоянны, олово распределено неравномерно (содержание SnO_2 находится в пределах 0,1–1,5%).

Несколько образцов ильменорутитов и стрюверитов были исследованы под электронным микроскопом Tesla BS-242 методом угольных реплик (лаборатория электронной микроскопии, аналитик И.Д. Беляева). Почти во всех образцах были обнаружены субмикровключения посторонних минералов иногда неправильной формы.

В ильменорутитах наблюдались структуры типа графического пегматита (см. табл. VII,а). В ильменорутите (К-383а, Ильмены) субмикровключения представляют собой хорошо ограненные призматические микрокристаллы, морфология которых подобна рутилу, особенно там, где микрокристаллы образуют характерные для рутила коленчатые двойники (см. табл. VII,б).

ВЫВОДЫ

1. Минералы группы рутила систематизированы по отношению $\text{Ti}/\Sigma\text{Nb}$, Ta , Fe ; к рутилам отнесены минералы с $\text{Ti}/\Sigma\text{Nb}$, Ta , Fe -отношением > 10 ; к ильменорутилам — с отношением от 10 до 2; к стрюверитам — с отношением < 2 .

2. Показано, что параметры элементарной ячейки a_0 и c_0 и межплоскостные расстояния увеличиваются от рутилов к стрюверитам.

3. Исследовано отражение рутилов, ильменорутитов и стрюверитов в интервале спектра 440–700 нм. Отражение у минералов группы зависит главным образом от содержания TiO_2 ; наиболее высокие значения R характерны для рутилов; дисперсия отражения слабая и имеет нормальный характер.

4. Уточнены полученные ранее закономерности зависимости микротвердости и плотности от содержания TiO_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Белов Н.В. Структуры ионных кристаллов и металлических фаз. М., Изд-во АН СССР, 1947.
2. Болдырев А.И., Поваренных А.С. Инфракрасные спектры поглощения важнейших окислов. — Зап. Всес. мин. об-ва, 1968, ч. 97, вып. 1, с. 3–12.

3. Горжевская С.А., Сидоренко Г.А., Гинзбург А.И. Титано-тантало-ниобаты. М., "Недра", 1974, с. 295–304.
4. Корнетова В.А., Казакова М.Е., Александров В.Б. Ильменорутил из пегматитов месторождения благородной шпинели Кухи-Лал на юго-западном Памире и некоторые поправки к формуле магноколумбита. – Труды Мин. музея им. А.Е. Ферсмана, 1971, вып. 20, с. 107–119.
5. Кэмерон Ю.Н. Рудная микроскопия. М., "Мир", 1966, с. 282–283.
6. Лебедева С.И. Физические свойства (удельный вес и микротвердость) минералов группы ильменорутила–струверита и зависимость их от состава. – В кн.: Физические свойства редкометалльных минералов и методы их исследования. М., "Наука", 1968, с. 3–11.
7. Минералогия редких элементов, т. 2. М., "Наука", 1964, с. 396–403.
8. Минералы (справочник), т. 2, вып. 2. М., "Наука", 1965, с. 259–265.
9. Černý P., Čech F., Rovondra P. Review of ilmenorutilestruverite minerals. – Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., 1964, Bd 101, H. 2. p.142–172.

А.В. Быкова, А.П. Хомяков

О ПРИРОДЕ БОРНЕМАНИТА – НОВОГО МИНЕРАЛА ИЗ ГРУППЫ ЛОМОНОСОВИТА

При исследовании нового фосфорсодержащего силиката натрия, бария, титана и ниобия – борнеманита, в открытии и изучении которого принимали участие авторы данной статьи [3], нами было высказано предположение о принадлежности минерала к группе ломоносавита, объединяющей ряд щелочных фосфорсодержащих и водных титано-ниобосиликатов с общей формулой $A_2B_2Si_2(O, F)_9 \cdot (n Na_3PO_4 \cdot m H_2O)$, где $A = Na, K, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Ti$; $B = Ti, Nb, Ta, Zr$. Основу конституции минералов группы составляют трехслойные титано-ниобосиликатные пакеты, разрывы между которыми заполнены слоями фосфата натрия или воды. Структурная обособленность межпакетного слоя объясняет уникальную особенность минералов группы – способность терять фосфат натрия при обработке водой [1, 2, 4, 6].

Высокая подвижность фосфора оказалась характерной и для изученного минерала. Экспериментом, проведенным одним из авторов (А.В. Быковой), установлено, что после двухчасового кипячения растертого материала в дистиллированной воде из борнеманита выщелачивается около половины фосфора в форме Na_3PO_4 . Способность терять фосфат натрия при обработке водой известна только у минералов группы ломоносавита; поэтому результаты эксперимента позволяют с уверенностью отнести борнеманит к этой группе и представить его "валовую" химическую формулу $Na_7BaTi_2NbPSi_4O_{21}F$ аналогично формулам минералов группы ломоносавита в виде $Na_4BaTi_2NbSi_4O_{17}F \cdot Na_3PO_4$. Сопоставление показывает (см. таблицу), что по соотношению $(Na + Ba + Ti + Nb) : Si = 8 : 4$ в титаносиликатной части формулы борнеманит идентичен всем остальным минералам группы ломоносавита; по соотношению $(Na + Ba) : (Ti + Nb) : Si = 5 : 3 : 4$ он идентичен вуоннемииту и эпистолиту.

Отметим, что параметры a_0 и b_0 элементарной ячейки борнеманита такие же, как и у всех других минералов группы, а параметр c_0 ровно в 4 раза больше, чем у мурманита и эпистолита. Борнеманит, как и все другие сопоставляемые минералы, образует уплощенные по (001) выделения с совершенной спайностью по пластинчатости. Близок борнеманит к этим минералам и по величине показателей преломления. Черты сходства между борнеманитом и другими минералами группы прослеживаются также в особенностях термограмм, дебаграмм, ИК-спектров поглощения.

Таблица
Сравнительная характеристика

Свойства минералов	Фосфатная подгруппа		
	Ломоносовит $\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_4\text{O}_{18} \cdot 2\text{Na}_3\text{PO}_4$	Беталомоносовит $\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_4\text{O}_{18} \cdot 2(\text{Na}, \text{H})_3\text{PO}_4$	Вуоннемит $\text{Na}_5\text{TiNb}_2\text{Si}_4\text{O}_{17}\text{F} \cdot \text{F} \cdot 2\text{Na}_3\text{PO}_4$
Сингония	Триклинная		
$a_0, \text{Å}$	5,40	5,40	5,53
$b_0, \text{Å}$	7,03	7,00	7,16
$c_0, \text{Å}$	14,65	14,60	14,55
α	100°	104°	94°
γ	89°	89°	90°
β	96°	95°	96°
$V, \text{Å}^3$	545	533	571
Цвет	Темно-коричневый	Желтовато-коричневый	Бледно-желтый
Уд. вес	3,12–3,15	2,90–2,98	3,11–3,13
Твердость, кГ/мм ²	377–412	286–329	334–477
Спайность	Совершенная по (001)		
n_g	1,764–1,778	1,779–1,781	1,681–1,683
n_m	1,736–1,759	1,770–1,773	1,651–1,656
n_p	1,654–1,708	1,661–1,670	1,638–1,639
$2V$	(–)46–64°	(–)10–36°	(+)80°
Плеохроизм	$N_g > N_m > N_p$	Отсутствует	Отсутствует

* По шкале Мооса.

Близость свойств и кристаллографических особенностей сравниваемых минералов является, очевидно, следствием подобия внутреннего строения. Поэтому можно предполагать, что, несмотря на различия в деталях, структура борнеманита повторит основной мотив структуры ломоносавита и его аналогов – чередование сложных титаносиликатных пакетов со слоями из "молекул" Na_3PO_4 .

Подвижность фосфата натрия в борнеманите объясняет нахождение этого минерала в пегматитовых телах Ловозерского щелочного массива, вскрытых горными выработками ниже зоны поверхностного выветривания. В верхних частях массива возможно обнаружение еще одного минерала группы – гидратного борнеманита $\text{Na}_4\text{BaTi}_2\text{NbSi}_4\text{O}_{17}\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

минералов группы ломоносавита

	Гидратная подгруппа		
	Борнеманит $\text{Na}_4\text{BaTi}_2\text{NbSi}_4\text{O}_{17}\text{F} \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4$	Мурманит $\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_4\text{O}_{18} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Эпистолиит $\text{Na}_5\text{TiNb}_2\text{Si}_4\text{O}_{17}\text{F} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	Ромбическая	Триклинная	
	5,48	5,45	5,41
	7,10	7,00	7,08
	48,2	11,94	12,07
	90°	96°	103°
	90°	89°	89°
	90°	100°	96°
	1875	445	448
	Желтый	Фиолетовый	Бесцветный
	3,49–3,50	2,64–2,88	2,88
	257–283	49–75	(1–1,5)*
	Весьма совершенная по (001)		
	1,718–1,720	1,745–1,839	1,682
	1,687–1,695	1,712–1,770	1,650
	1,682–1,683	1,682–1,702	1,610
	(+)40°	(–)50–75°	(–)80°
	$N_p > N_m = N_r$	$N_g > N_m > N_p$	Отсутствует

ЛИТЕРАТУРА

1. Борнеман-Старынкевич И.Д. О химической природе мурманита. – В кн.: Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. М., Изд-во АН СССР, 1946.
2. Буссен И.В., Денисов А.П., Забавникова Н.И., Козырева Л.В., Меньшиков Ю.П., Липатова Э.А. Вуоннемит – новый минерал. – Зап. Всес. мин. об-ва, 1973, ч. 102, вып. 4.
3. Меньшиков Ю.П., Буссен И.В., Гойко Е.А., Забавникова Н.И., Мерьков А.Н., Хомяков А.П. Борнеманит – новый силикофосфат натрия, титана, ниобия и бария. – Зап. Всес. мин. об-ва, 1975, ч. 104, вып. 3.
4. Соколова М.Н., Забавникова Н.И., Рудницкая Е.С., Органова Н.И. Об особенностях состава и степени однородности минералов группы ломоносавита из Хибинского массива. – В кн.: Вопросы однородности и неоднородности минералов. М., "Наука", 1972.
5. Соколова М.Н., Забавникова Н.И., Яковлевская Т.А., Рудницкая Е.С. Беталомоносавит из Хибинского массива. – Изв. АН СССР, серия геол., 1971, № 3.
6. Хомяков А.П., Семенов Е.И., Еськова Е.М., Казакова М.Е., Шумяцкая Н.Г., Рудницкая Е.С. Вуоннемит из Ловозера. – Изв. АН СССР, серия геол., 1975, № 8.

О.В. Вершковская, К.Г. Исаева, Н.М. Черницова

ЧЕРМИГИТ ИЗ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ РТУТНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПЛАМЕННОЕ

Чермигит — аммониевые квасцы $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ сравнительно редкий минерал; он встречается в лигните, залежах бурого угля, битуминозных сланцах, в пластах горелого каменного угля и отвалах угольных шахт, реже — в отложениях фумарол [4, 6].

В зоне окисления сульфидных месторождений, в том числе и ртутных (Сульфур-Бэнк, Калифорния) известны калиевые квасцы [4, 3, 8, 9, 14]; чермигит (предположительно) упоминался лишь однажды в зоне окисления колчеданного месторождения [11].

На ртутном месторождении Пламенное, в рудах которого присутствуют исключительно редкие гипергенные минералы, П.В. Бабкиным [1] по макроскопическим признакам, оптическим константам и частным химическим реакциям были определены калиевые квасцы. Наши исследования

Таблица 1

Химические анализы квасцов

Компонент	Образец Пл-907			Теоретический состав аммониевых квасцов		
	вес. %	молекулярные кол-ва	молек. отнош.	вес. %	молек.	
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	5,28	101,53	109,15	1	5,7	109
K_2O	0,65	7,32				
Rb_2O	0,055	0,3				
Na_2O	Не обн.	—	—	—	—	—
Al_2O_3	10,75	105,4	0,99	11,3	111	
SO_3	35,59	444,87	4,08	35,3	441	
H_2O	47,70	2650	24,3	47,70	2650	
Нераств. остаток	—					
Сумма	100,025					
Уд. вес	1,67			1,64–1,68*		
Показатель преломления	1,457			1,456–1,459*		

* По литературным данным [1, 4, 7, 8, 14, 17].

показали широкое распространение в рудах этого месторождения аммониевых квасцов, ранее не отмечавшихся в зоне окисления ртутных месторождений. Достаточно полное описание этого минерала имеется только в одной работе [17], поэтому новая находка его представляет несомненный интерес.

Сурьмяно-ртутное месторождение Пламенное находится на Северо-Востоке СССР, в пределах Охотско-Чаунского вулканогенного пояса. Непосредственно в районе месторождения развиты моноклинально залегающие вулканогенные породы нижнемелового возраста, представленные пачками крупно- и мелкопорфировых липаритов, разделенных горизонтом туфобрекчий и липаритов с флюидалной структурой. Оруденение локализовано в участках интенсивного развития мелкой трещиноватости в верхней части пачки крупнопорфировых липаритов, интенсивно окварцованных, пиритизированных, серицитизированных. Вкрапленные руды образуют линзовидные тела с нечеткими контурами. Преобладающим рудным минералом является киноварь, значительно реже встречается антимонит.

Месторождение находится в районе с полярным климатом, отрицательными среднегодовыми температурами, в зоне практически сплошного покрова многолетней мерзлоты. Минералы зоны окисления широко распространены на всех рудных участках и особенно на участке Заветном, вскрытом карьером, имевшим в момент отбора образцов глубину 2–4 м. Стенки и дно карьера местами покрыты сплошной коркой гипергенных минералов, представленных роценитом, квасцами, алуногеном, фиб-

Пламенного месторождения

Компонент	Образец Пл-905				Теоретический состав калиевых квасцов		
	вес. %	приведенные данные к 100%	молек. кол-ва	молек. отнош.	вес. %	молек. кол-во	
K_2O	3,6	3,71	71,34	107,1	1	9,9	105
Rb_2O	3,25	3,35	35,56				
Na_2O	0,044	0,045	0,2				
Na_2O	Не обн.	—	—	—	—	—	—
Al_2O_3	10,21	10,51	103,14	0,96	10,8	106	
SO_3	34,91	35,93	449,13	4,19	33,8	422	
H_2O	45,13	46,16	2581	24,12	45,5	2500	
Нераств. остаток	2,5						
Сумма	99,66	100,0					
Уд. вес	1,70					1,757–1,76*	
Показатель преломления	1,454					1,453–1,460*	

роферритом (особенно распространен на участке Верном), галотрехитом.

Чермигит — белый, иногда светло-бурый от примеси глинистых частиц прозрачный, чаще полупрозрачный минерал, образует корочки от 0,2—0,5 до 1 см на оруденелых липаритах. Корочки сложены агрегатами столбчатых, шестоватых кристаллов с заметной спайностью. На плоскости, перпендикулярной направлению роста, кристаллы имеют тетрагональные очертания. головки их всегда оплывшие. Минерал мягкий (твердость 2 по шкале Мооса), хрупкий, изотропный.

Многочисленные образцы квасцов, отобранные на разных участках карьера, оказались в основном чермигитом, содержащим незначительные количества калия, реже — калий-аммониевыми квасцами; калиевые квасцы, не содержащие аммония, встречены не были.

Детально исследовались образец чермигита (Пл-907) и образец калий-аммониевых квасцов (Пл-905) с наибольшим (из обнаруженных нами) содержанием калия. Химический состав образца Пл-907 (табл. 1) близок к теоретическому составу чермигита и соответствует формуле $((\text{NH}_4)_{0,93}\text{K}_{0,06})_{1,0}\text{Al}_{0,96}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Второй образец Пл-905 представляет промежуточную разность калий-аммониевых квасцов, в составе которой около 64 мол. % чермигита и только 36 мол. % калиевых квасцов.

Данные химического анализа подтверждаются результатами расчета межплоскостных расстояний (табл. 2) для этих образцов, достаточно полно совпадающих с эталонами, приводимыми в справочниках [5, 21] и специальных работах [17].

Рентгенограммы изученных минералов индицируются на основе кубической ячейки. Параметр ячейки чермигита определен по линиям $(10, 20)$ ($V_{21} = 72,73^\circ$) и $(10, 31)$ ($V_{21} = 79,00^\circ$); он равен $12,23 \pm 0,01\text{Å}$, что соответствует справочным данным [16, 21]. Аналогичные по параметрам ячейки галлиевые ($a_0 = 12,22\text{Å}$), таллиевые ($a_0 = 12,23\text{Å}$) и рубидиевые ($a_0 = 12,24\text{Å}$) квасцы [19] исключаются, так как в изученных образцах Tl, Rb и Cs отсутствовали.

Параметр решетки квасцов образца Пл-905 равен $12,16 \pm 0,02\text{Å}$. Калиевые и аммониевые квасцы изоструктурны и образуют непрерывный ряд твердых растворов. Рентгенометрическое изучение серии искусственно полученных соединений заданного состава [20] показало закономерное увеличение параметра ячейки от $12,1328$ до $12,2136\text{Å}$ с возрастанием аммониевой составляющей от 0 до 100%. Согласно этой зависимости в соединении, имеющем параметр решетки $a_0 = 12,16\text{Å}$, содержание аммония должно быть 1,37—1,50%, что несколько меньше, чем обнаружено в изучавшемся природном образце.

Долгое время считалось [13], что термографическое определение квасцов ненадежно из-за неопределенной конфигурации эффекта удаления кристаллизационной воды. В последние годы получены термограммы калиевых [7, 9] и аммониевых квасцов [17] с четкими эндотермическими эффектами в низкотемпературной области. Эти особенности термограмм позволяют достаточно определенно идентифицировать две разновидности квасцов.

Таблица 2

Межплоскостные расстояния калиевых и аммониевых квасцов

Линия	Калиевые квасцы				Аммониевые квасцы			
	Эталон по ASTM (№ 7-17)		Обр. Пл-905*		Эталон по ASTM (№ 7-22)		Обр. Пл-907*	
	<i>I</i>	$d_a/n, \text{Å}$	<i>I</i>	$d_a/n, \text{Å}$	<i>I</i>	$d_a/n, \text{Å}$	<i>I</i>	$d_a/n, \text{Å}$
1	10	7,02	2	7,04	56	7,07	3	7,02
2	39	5,44	3	5,33	12	6,13	1	6,13
3	20	4,96	1	4,96	53	5,48	3	5,45
4	100	4,30	10	4,28	35	4,998	2	4,98
5	47	4,05	5	4,03	100	4,327	8	4,32
6	11	3,67	3	3,65	78	4,079	7	4,07
7	54	3,25	10	3,23	37	3,691	6	3,66
8	27	3,01	4	3,02	5	3,395	—	—
9	19	2,93	2	2,94	77	3,273	10	3,25
10	15	2,87	2	2,85	28	3,060	4	3,05
11	31	2,79	4	2,78	22	2,967	4	2,96
12	16	2,72	2	2,71	14	2,883	4	2,88
13	12	2,65	2	2,64	33	2,810	5	2,80
14	10	2,59	2	2,58	18	2,736	4	2,72
15	7	2,48	2	2,47	14	2,672	4	2,65
16	4	2,39	1	2,37	11	2,608	3	2,60
17	9	2,34	2	2,33	10	2,499	1	2,49
18	2	2,26	2	2,25	7	2,402	1	2,38
19	7	2,21	2	2,22	12	2,358	2,5	2,35
20	2	2,15	< 1	2,16	7	2,275	2	2,27
21	8	2,12	3	2,11	11	2,237	2	2,22
22	5	2,09	< 1	2,08	8	2,130	3	2,12
23	2	2,05	2	2,05	4	2,098	—	—
24	9	2,03	2	2,03	8	2,069	3	2,06
25	5	2,00	2	1,998	10	2,039	3	2,03
26	5	1,973	3	1,973	10	2,012	3	1,999
27	15	1,924	4	1,921	10	1,985	3	1,980
28	3	1,855	2	1,853	15	1,935	6	1,930
29	4	1,833	< 1	1,832	2	1,910	1	1,910
	+ 33 слабых линий		+ 30 линий		+ 37 слабых линий		+ 26 слабых линий	
	$a_o = 12,157$		$a_o = 12,16 + 0,02\text{Å}$		$a_o = 12,240$		$a_o = 12,23 - 0,01\text{Å}$	

* Камера РКД, $D = 57,3$; λ -Cr.

Полученные нами дифференциально-термические кривые для изучавшихся образцов и для сравнения химически чистых калиевых и аммониевых квасцов показаны на рис. 1. Эндотермические реакции в низкотемпературной области с максимумом 140° соответствуют растворению минерала в собственной кристаллизационной воде и последующему выкипанию

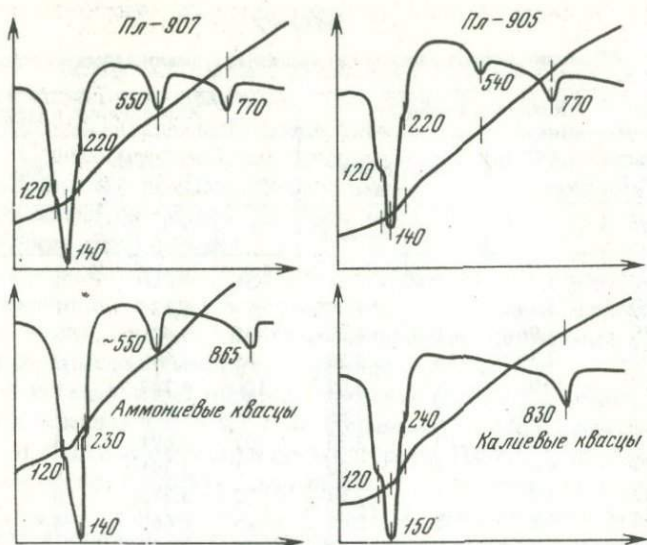


Рис. 1. Кривые нагревания квасцов Пламенного месторождения (Пл-907 – чермгит, Пл-905 – калий-аммониевые квасцы) и химически чистых аммониевых и калиевых квасцов

нию раствора. Среднетемпературный эндотермический эффект в области 540–560°C обусловлен плавлением и диссоциацией сульфата аммония, с потерей газообразных продуктов [13], поэтому он проявлен только у аммонийсодержащих квасцов, и тем сильнее, чем выше содержание аммония. В высокотемпературной области (770–870°C) у обеих разновидностей отчетливо проявлен эндотермический эффект разложения остаточного сульфата аммония.

Приведенные данные позволяют вполне уверенно определить изученный минерал как чермгит. Отсутствие упоминаний чермгита в зоне окисления других сульфидных, и в частности ртутных месторождений, делает интересными все сведения о его ассоциациях и условиях образования.

Как отмечалось выше, на участке Заветном Пламенного месторождения чермгит ассоциирует с другими сульфатами. Наибольшее распространение имеет роценит – четырехводный сульфат железа $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ светло-зеленого цвета, реже – бесцветный. Минерал диагностирован по дебаграмме (основные линии 4,48 (10); 3,97 (6); 3,39 (5)) и показателям преломления $N_g = 1,545$, $N_p = 1,528$, которые хорошо совпадают с имеющимся описанием этого минерала [2, 18] и достаточны для отличия роценита от мелантерита. Скорее всего, первоначально на Пламенном месторождении образовался мелантерит, который затем дегидратировался и превратился в роценит без каких-либо промежуточных соединений. Возможность в природных условиях (при 21°C) такого естественного перехода в наиболее стабильную фазу – $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ показана в специальных работах [10, 18]. Роценит образует крупные (10–20 см) гнез-

Таблица 3

Химический состав вод Пламенного месторождения

Компонент	Проба 15			Проба 13			Проба 14		
	Содержание в литре								
	мг	мг-экв	% мг-экв	мг	мг-экв	% мг-экв	мг	мг-экв	% мг-экв
Na ⁺	8,5	0,37	26	1,5	0,06	18	19	0,83	—
K ⁺	3,4	0,09	6	2,2	0,05	15	260	6,65	1,6
NH ₄ ⁺	Нет	—	—	Нет	—	—	28	1,55	0,4
Ca ²⁺	15	0,76	53	4	0,22	67	292	14,51	4
Mg ²⁺	3	0,22	15	Нет	—	—	140	11,50	3
Fe ³⁺	Нет	—	—	—	—	—	3472	124,33	30
Fe ²⁺	—	—	—	—	—	—	204	10,95	3
FeOH ²⁺	—	—	—	—	—	—	27	0,72	—
Al ³⁺	—	—	—	—	—	—	2160	240,20	58
Сумма		1,44	100,0		0,33	100		411,24	100,0
Cl ⁻	17	0,49	27	3	0,10	16	Нет	—	—
SO ₄ ²⁻	62	1,30	71	26	0,54	84	15514	323,20	90
NO ₃ ⁻	2	0,03	2	Нет	—	—	Нет	—	—
CO ₃ ²⁻	Нет	—	—	—	—	—	—	—	—
HCO ₃ ²⁻	—	—	—	—	—	—	—	—	—
HSO ₄ ³⁻	—	—	—	—	—	—	3446	35,53	10
Сухой остаток, мг/л	124			47			41676		
Общая жесткость (градусы)	0,98			0,22			26,01		
pH	4,25			4,45			3,0		

Проба 15 — поверхностные воды, левый составляющий ручья Фарт.
Проба 13 — поверхностные воды, ручей Ясный.
Проба 14 — грунтовые воды в карьере на рудном теле участка Заветный.

да, плотные корки на поверхности оруденелых липаритов, иногда цементирует обломки пород. На липарите и нередко на скоплениях роценита наблюдаются тонкие корки квасцов, состоящие из агрегатов мелких шестоватых кристаллов; на квасцах иногда заметны тонкие примазки, видимо, перетолженного белого роценита. Вместе с перечисленными минералами на липаритах развивается алуноген, который диагностирован по дебаеграмме, основные линии: 4,45 (10); 4,00 (9); 3,00 (7); 2,50 (7). Тонкие (3—4 мм) корочки образуют также лучистые кристаллы галотрихита белого или слегка голубоватого цвета (основные линии на

дебаграмме 4,73 (10); 3,45 (9); 4,15 (6), нарастающие в несколько слоев на липарите и на скоплениях роценита.

Все описанные выше минералы являются продуктами современных процессов окисления сульфидов (главным образом, пирита и марказита): они образуются практически на глазах, осаждаясь из сочащихся по стенкам и дну карьера грунтовых вод.

Своеобразие условий образования зон окисления сульфидных месторождений в районах вечной мерзлоты уже отмечалось ранее С.С. Смирновым и достаточно подробно рассмотрено в ряде работ [1, 12, 15]. Новые данные, полученные нами, характеризуют специфику этих условий и, в частности, особенности грунтовых вод. Грунтовые воды, из которых происходит кристаллизация сульфатов в карьере, заметно отличаются по составу и степени минерализации от вод поверхностных — в ближайших к рудному телу ручьях (табл. 3). Сульфатный характер грунтовых вод, их повышенная жесткость и высокая кислотность, высокие содержания ионов алюминия, железа, калия, присутствие ионов аммония — все эти особенности вод определяют образование на месторождении Пламенное редкой в природе ассоциации минералов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бабкин И.В.* Ртутное оруденение Северо-Востока СССР. М., "Наука", 1969.
2. *Бопштедт-Куплетская Э.М.* Новые минералы (роценит). — Зап. Вест. мин. об-ва, 1961, ч. 90, вып. 4.
3. *Герман Л.Д.* Геохимическая зональность в месторождении Блява на западном склоне Южного Урала. — Геохимия, 1958, № 4.
4. *Дэна Дж. Д., Дэна Э.Г., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К.* Система минералогии. М., ИЛ, 1953.
5. *Михеев В.И.* Рентгенометрический определитель минералов. М., Гостеолтехиздат, 1957.
6. *Набоко С.И.* Вулканические эксгалации и продукты их реакций. — Труды Лабор. вулканологии, 1959, вып. 16.
7. *Надарейшвили В.К.* О некоторых воднорастворимых сульфатах из Худеского медноколчеданного месторождения (Северный Кавказ). — Труды Кавказского ин-та мин. сырья, 1969, т. VII (9).
8. *Олейников Б.В., Шварцев С.Л.* Современное сульфатообразование в зонах окисления пирротин-халькопиритовых гидротермальных рудопроявлений (Северо-Запад Сибирской платформы). — Геол. и геофиз., 1968, № 6.
9. *Пшеничный Г.Н.* Воднорастворимые сульфаты Гайского месторождения. — В кн.: Геолого-минералогические особенности меднорудных месторождений Южного Урала. Уфа, 1962.
10. *Сидоренко Е.Ф.* О мелантерите из Закарпатской области. — Минер. сб. Львовского ун-та, 1955, № 9.
11. *Скрипиль В.И., Недождогин М.С., Сибирская Н.А.* Гайский рудный район. — В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Южного Урала, вып. 3. М., Гостеолтехиздат, 1962.
12. *Тютюнов Н.А.* Процессы изменения и преобразования почв и горных пород при отрицательной температуре. М., Изд-во АН СССР, 1960.
13. *Цветков А.И., Вальшихина Е.П.* Материалы по термическому исследованию минералов. — Труды Ин-та геол. наук АН СССР, петрогр. серия (№ 45), 1955, вып. 157.
14. *Шадлун Т.Н.* Минералогия зоны окисления колчеданного месторождения Блява на Южном Урале. — Труды Ин-та геол. наук АН СССР, серия рудн. месторожд., 1948, вып. 96.

15. *Шварцев С.Л.* Некоторые результаты гидрогеохимических исследований в условиях многолетней мерзлоты. – Геол. рудн. месторожд., 1963, № 2.
16. *Штрунц Х.* Минералогические таблицы. М., Госгортехиздат, 1962.
17. *Cortezzi C.R.* Estudio de im alumbre de amonio de Cochinoa, Provincia de Jujuy. Argentina. Univ. nacion. de la Plata. Sec. Geol., 1966, 6, 38.
18. *Jambor I.L., Traill R.I.* On rozemite and sederotil. – Canad. Mineralogist, 1963, 7, part. 5.
19. *Klug H.P.* Crystall-chemical studies of the alums. II. The purple crome alums. III. Further solid solution studies. – J. Amer. Chem. Soc., 1940₁, v. 62, N 11.
20. *Klug H.P., Alexander L.* Crystall – chemical studies of the alums. I. Solid solutions of potassium alminium alum and ammonium alum. – J. Amer. Chem. . Soc., 1940₂, v. 62, N 6.
21. Powder diffraction file (Publ. ASTM). Philadelphia, 1969.

К ИССЛЕДОВАНИЮ ПРИРОДНОГО СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ И ЗОЛОТА ИЗ СКАРНОВОРУДНОГО РЕДКОМЕТАЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Природные соединения меди и золота установлены в немногих месторождениях, в которых они обычно образуют очень мелкие и, как правило, неоднородные по составу выделения. Поэтому и состав, и свойства этих минералов изучены недостаточно, что отразилось в их номенклатуре — "медистое золото", "купроаурид" [3], "аурикуприд" [5]. Проведенные в последние годы локальные рентгеноспектральные исследования позволяют в значительной степени уточнить минералогию соединений меди и золота.

При изучении вещественного состава руд Южно-Янгиканского месторождения нами в шлифах был встречен минерал, главными компонентами которого являются медь и золото. Он был установлен в верхней части рудоносной зоны в наложенных на гранатовые скарны массивных рудах, главными рудными минералами которых являются магнетит, халькопирит, молибденит и полностью измененный пирротин, замещенный совместными образованиями пирита и марказита. Минерал образует редкую и неравномерную вкрапленность очень мелких, порядка 0,003–0,01 мм, зерен в магнетите: встречается в сростаниях с теллуридом висмута (предположительно верлитом) и иногда с ковеллином (см. табл. VIII, а). В участках руд, где установлен характеризуемый минерал меди и золота, постоянно присутствуют тетрадимит и самородное золото, замещающие халькопирит, молибденит и пирротин.

Исследование южноянгиканского "медистого золота"¹, проведенное на рентгеновском микроанализаторе IXA-3A, показало, что оно представлено одной фазой (рис. 1), имеющей состав (вес. %): Au — 77,0; Cu — 21,2 и Ag — 1,4. Сумма — 99,6% (аналитик А. Авдонин, ВИМС). Атомное соотношение Au : Cu = 0,3909 : 0,3336 = 1,17 : 1. Это указывает на близость исследованного минерала к искусственному соединению CuAu, полученному в бинарной системе Cu—Au. Однако для южноянгиканского "медистого золота" характерен небольшой избыток (~8 ат. %) Au, что в какой-то степени может быть связано с аналитическими ошибками. В природных образованиях соединение CuAu установлено в месторождении "медистого золота" на горе Карабаш (Урал) М.Н. Новгородовой и А.И. Цепиным [4]. Проведенные ими исследования показали, что "медистое золото" в Карабаше представляет собой тонкую смесь нескольких минеральных

¹ Первое сообщение о находке "медистого золота" в Южном Янгикане было приведено в работе М.С. Безсмертной [1].

фаз, одна из которых соответствует CuAu , но с избытком меди (6–12 ат. %).

В отраженном свете "медистое золото" из Южного Янгикана почти не отличается от самородной меди. Оно изотропно, характеризуется ярким розовато-желтым цветом, в старых аншлифах появляется сиреневый оттенок. Спектр отражения (получен на приборе "Блеск") по абсолютным значениям R ниже самородных меди и золота, а по характеру кривой в сине-зеленой области аналогичен меди, в желто-красной он ближе к золоту (рис. 2; см. таблицу). Полученные данные отличаются от "ме-

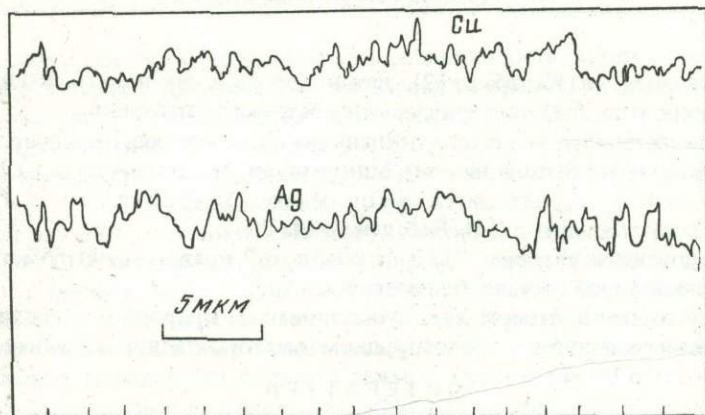


Рис. 1. Спектрограмма по профилю сканирования зерна медистого золота, $V = 2$ мкм/мин

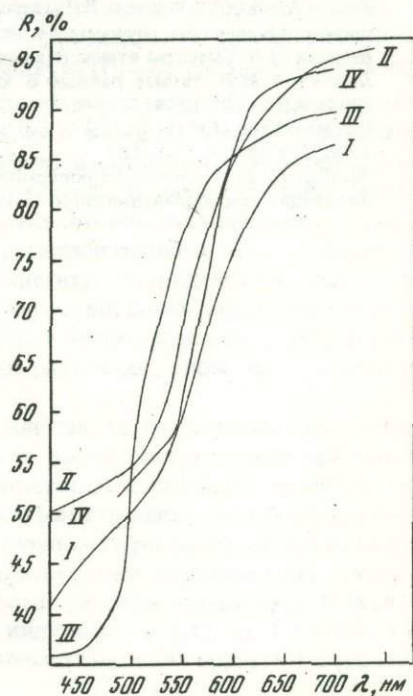


Рис. 2. Спектры отражения "медистого золота" из Южного Янгикана (I) и Карабаша (II), самородных золота (III) и меди (IV)

Таблица

Коэффициенты отражения "медистого золота" в интервале спектра 420—740 нм

Минерал	420	460	500	540	580	620	660	700	740
"Медистое золото" (по данным автора)	40,9	46,0	50,0	57,0	71,0	80,1	84,7	86,5	
"Медистое золото" (по Л.Н.Вяльсову [2])		52,1	54,6	63,0	79,5	87,4	92,7	94,2	96,0

дистого золота" из Карабаша [2], для которого в связи с его неоднородностью, вероятно, был получен суммарный спектр отражения.

"Медистое золото" из Южного Янгикана очень мягкое, полируется плохо, с царапинами. Рельеф низкий. Микротвердость, измеренная на ПМТ-3 с нагрузкой 5 г, находится в пределах 216—223 кГ/мм². $H_{ср} = 219$ кГ/мм² (аналитик С.И. Лебедева, ИМГРЭ).

Исследованное автором "медистое золото" представлено гомогенной минеральной фазой состава, близкого к CuAu.

Эта находка подтверждает существование природного соединения CuAu, установленного в золоторудном месторождении Карабаш.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Безсмертная М.С., Чвилева Т.Н. Определение рудных минералов в полированных шлифах по спектрам отражения и твердости. М., "Недра", 1973, с. 42—44.
2. Вяльсов Л.Н. Спектры отражения рудных минералов. М., "Наука", 1973.
3. Ложечкин М.П. Новые данные о химическом составе "медистого золота". — Докл. АН СССР, 1939, 24, № 5.
4. Новгородова М.Н. О фазовом составе "медистого золота". — Докл. АН СССР, 1976, 227, № 1, с. 184—187.
5. Рамдор П. О широко распространенном парагенезисе рудных минералов, возникающих при серпентинизации. — Геол. рудн. месторожд., 1967, № 2.

ФЕРРОГАСТИНГСИТ ЮЖНО-ЯНГИКАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (Чорух-Дайронское рудное поле)

Феррогастингсит, обогащенная FeO разновидность гастингсита, встречается в кислых и щелочных магматических породах, метаморфических образованиях (сланцах, амфиболитах, гнейсах) и скарнах. В скарнах минерал неоднократно отмечался в железорудных, никель-кобальтовых и полиметаллических месторождениях, где он часто характеризуется высокими (1, 31–7,24%) содержаниями хлора [5, 9–11, 13].

При изучении метасоматитов Чорух-Дайронского рудного поля в Таджикской ССР авторами установлено широкое распространение феррогастингсита также в скарновых зонах с редкометальным молибденитовым и шеелитовым оруденением в месторождениях Южный Янгикан и Шурале, специфической особенностью которых является залегание скарнов в магматических породах без видимой связи с карбонатными отложениями. Наиболее детальные исследования минерала выполнены в Южно-Янгиканском месторождении, приуроченном к верхнепалеозойским субвулканическим андезитовым порфирирам, прорванным гранодиоритами и монзонитами чорух-дайронского комплекса ($P_2 - T_2$?). Здесь рудоносная зона имеет форму крутопадающего столба и сложена скарнированными (пироксенизированными) порфирирами, в которых в виде небольших жил и тел сложной морфологии наблюдаются гранатовые, пироксен-гранатовые и реже пироксеновые скарны. Широко развиты секущие скарны жилы и гнезда андрадитового, андрадит-салитового и салитового состава, альбититы, альбит-пренитовые и феррогастингситовые метасоматиты. В рудах ведущая роль принадлежит магнетиту, молибдениту и халькопириту, второстепенное значение имеют пирротин, пирит, марказит, борнит, галенит, сфалерит, шеелит и более редкие арсенопирит, тетрадимит, висмутин и другие минералы. Рудная минерализация наложена на скарны и замещает их.

Для скарнов характерно мелкозернистое, часто "сливное" сложение минеральных агрегатов; гранат в них имеет гроссуляр-андрадитовый состав (45–56% андрадитового компонента), а пироксен относится к салит-ферросалиту. Салит-андрадитовые метасоматиты являются продуктом наиболее ранних изменений, в основном перекристаллизации, скарнов и пироксенизированных порфиритов; они представлены среднекрупнозернистыми породами, в которых размеры кристаллов в десятки – сотни раз превышают величину индивидов в скарнах. В отличие от последних обычно хорошо оформленные кристаллы граната и пироксе-

на, агрегаты которых иногда имеют друзоподобное строение. В гранате возрастает содержание андрадитового минала до 73%, состав пироксена отвечает салиту. С андрадит-салитовыми метасоматитами связаны небольшие количества апатита и шеелита.

Феррогастингсит образует отдельные зерна и агрегаты, обычно он проявляется в виде самостоятельных метасоматических тел. Морфологические и структурные особенности выделений минерала во многом определялись составом и структурами вмещающих пород, по которым он развивался. В связи с этим можно выделить две группы феррогастингситовых метасоматитов: одна из них развивалась по скарнам и скарнированным порфирирам, а другая — по андрадит-салитовым породам.

Для первой группы, образующей небольшие жилы, прожилки и гнезда, специфичны мелкозернистые агрегаты феррогастингсита, замещавшего скарновые минералы и полевые шпаты. Амфибол наблюдается в неправильных по форме или беспорядочно ориентированных удлинённых зернах размером в десятые доли миллиметра, реже до 2—3 мм.

Другая группа отличается более крупнозернистым сложением. При замещении салита феррогастингсит развивается в нем по спайности в виде оптически одинаково ориентированных индивидов (см. табл. VIII, б). При полном замещении они сливаются в крупные зерна, наследующие первоначальные размеры выделений салита без сохранения его формы. В таких случаях для амфибола характерны удлинённые зерна, иногда с хорошо выраженными гранями {110} и {010}; размеры индивидов изменяются от долей сантиметра до 10—12 см. В жилах и гнездах салитового и андрадит-салитового состава феррогастингсит сохраняет ориентировку пироксена и располагается грубо перпендикулярно контактам жил или совершенно беспорядочно (см. табл. IX, а). В отличие от салита кристаллы андрадита замещались феррогастингситом в значительно меньшей степени и только по отдельным зонам роста; амфибол здесь более мелкозернистый, его агрегаты наследуют морфологические особенности граната (см. табл. IX, б). Апатит и шеелит при образовании феррогастингсита не изменялись. В результате значительной амфиболизации салитовых и андрадит-салитовых метасоматитов возникли широко распространенные в скарновых зонах средне-крупнозернистые феррогастингситовые породы с реликтовым апатитом и шеелитом.

Изучение временных соотношений феррогастингсита с другими изменениями и рудной минерализацией показало, что этот минерал на месторождении связан с одним из ранних преобразований скарнов. Его кристаллизация предшествовала альбититам, альбит-пренитовым, флюорит-кварцевым, датолитовым и другим метасоматитам, которые замещали феррогастингсит и пересекали его выделения в виде прожилков. Рудная минерализация, за исключением шеелита, замещала феррогастингсит, крупнокристаллические разности которого были благоприятны для осаждения молибденита и других сульфидов. В контактах с сульфидами локально, в виде узких зон, заметных под микроскопом, происходило реакционное осветление феррогастингсита (см. табл. X, а).

Внешне феррогастингсит характеризуется темно-зеленой окраской. В шлифах плеохроирует: N_g — темный грязно- или буро-зеленый,

Таблица 1

Химический состав и расчет формулы феррогастингсита

Компонент	Вес. %	Атомные кол-ва	Отношения ат. кол-ва	Группы	Сумма вал. катионов
SiO ₂	37,28	0,62040	6,11		24,44
TiO ₂	0,65	0,00813	0,08		0,32
Al ₂ O ₃	9,48	0,18594	1,83		5,49
Fe ₂ O ₃	7,47	0,09354	0,92		2,76
FeO	23,71	0,32999	3,25		6,50
MgO	3,00	0,07440	0,73		1,46
MnO	0,58	0,00817	0,08		0,16
		1,32057	13,00	Y + Z	
CaO	11,05	0,18580	1,83		3,66
Na ₂ O	1,02	0,03290	0,32		0,32
K ₂ O	1,90	0,04034	0,40		0,40
		0,25904	2,55	X	45,51
H ₂ O ⁺	2,09	0,23220	2,29		-24
H ₂ O ⁻	0,21				21,51
F	0,18	0,00859	0,08		24
Cl	0,43	0,01212	0,12		- 21,51
		0,25291	2,49	(OH, F, Cl)	2,49
P ₂ O ₅	0,19				
CO ₂	0,3				
-O = F + Cl	0,17				
Сумма	99,37				

Примечание. Атомные количества кальция и фтора приведены за вычетом этих элементов, связанных с примесями апатита и кальцита.

Nm — темный зеленовато-синий, *Np* — светлый зеленовато-желтый или желтый. Схема абсорбции: $Ng \geq Nm > Np$, $n_g = 1,736 \pm 0,003$; $n_p = 1,712 \pm 0,003$. $2V = -28^\circ$, в отдельных зернах до -38° . $c : Nm = 21^\circ$. По оптической ориентировке исследованный амфибол относится к группе β -гастингситов [4]. $Ng = b$, плоскость оптических осей $\perp (010)$. Вследствие этого наблюдается переменное удлинение. Такая ориентировка в группе гастингсита встречается очень редко и была отмечена всего в нескольких случаях для амфиболов из магматических щелочных массивов. Дисперсия $r < v$ средняя.

Макроскопически и в шлифах в феррогастингсита устанавливается хорошо выраженная спайность по призме под углом около 56° . Двойники не наблюдались.

Удельный вес = 3,402 (аналитик Г.И. Прохорова, ИМГРЭ).

Химический состав минерала приведен в табл. 1. Для анализа был взят материал из средне-крупнозернистого метасоматита с апатитом и молибденитом в верхней части рудоносной зоны. Выделение монофракции прово-

дилось под бинокулярной лупой с последующим контролем чистоты минерала в шлифах и иммерсионных препаратах. Незначительное загрязнение пробы апатитом и кальцитом учтено при расчете формулы по P_2O_5 и CO_2 . Химический анализ выполнен в лаборатории прикладной геохимии ЦГЭ ИМГРЭ аналитиком А.В. Лебедковой. Содержание Cl определено в химической лаборатории ИМГРЭ Н.Н. Коротковой; ею же и И.С. Разиной сделаны контрольные определения FeO — 24,20 и 23,72%. Из отдельных навесок той же пробы в различных лабораториях ИМГРЭ количественными анализами установлены (вес. %): Rb — 0,07; Sn — 0,048; Ga — 0,0016; Ge — 0,0003 и Sc — 0,0007; Li — 0,01.

Пересчет химического анализа проводился по кристаллохимической формуле амфиболов $X_{2-3}Y_5Z_8(O, OH)_{24}$ на основе $(Y + Z) : 13 \approx (O, OH) : 24$, где $X = Ca, Na, K$; $Y = Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg, Mn, Al, Ti$; $Z = Si, Al, Ti$ [2, 3].

Расчетный коэффициент равен 0,1016 (1,32057 : 13 или 2,43772 : 24). В результате получена следующая формула: $(Ca_{1,83}Na_{0,32}K_{0,40})_{2,55} (Fe_{3,25}^{2+}Mg_{0,73}Mn_{0,08}Fe_{0,92}^{3+}Ti_{0,02})_5 (Si_{6,11}Al_{1,83}Ti_{0,06})_8 (O_{21,51}OH_{0,49})_{22} (OH_{1,80}F_{0,08}Cl_{0,12})_2$.

По магнезиальному числу — отношение 100 Mg : (Mg + Fe^{2+} + Fe^{3+} + Mn) = 14,6% амфибол относится к феррогастингситу [6].

Для сравнения в табл. 2 приведены анализы феррогастингсита из других скарных месторождений СССР. Анализы пересчитаны по способу, предложенному И.Д. Борнеман-Старынкевич [2, 3]. Необходимо отметить, что не все они удовлетворительно рассчитываются на формулу амфиболов. Например, в амфиболе из Дашкесана устанавливается заметный избыток H_2O^+ и Cl, а из Хавуаксы — небольшой недостаток группы Z и соответственно избыток Y (табл. 2, анализы 1–2). Значительная часть анализов содержит избыточную H_2O^+ , положение которой в структуре амфиболов дискуссионно. Как предполагает И.Д. Борнеман-Старынкевич, кроме гидроксильной формы, H_2O^+ может проявляться также в виде иона оксония (H_3O^+). Подобные анализы (табл. 2, анализы 7–10, 12) пересчитаны нами в двух вариантах, из которых второй предполагает наличие этого иона, однако даже в таких случаях не вся H_2O^+ получается связанной со структурой. Как видно из табл. 2, в феррогастингситах отмеченных месторождений наблюдаются колебания содержаний элементов во всех группах, что указывает на несколько различные щелочность, магнезиальность и железистость минерала, а также неодинаковую насыщенность его летучими компонентами.

В группе X главными элементами являются Ca, Na и K; количество Ca изменяется от 1,92 до 2,20 атомов на формульную единицу, а сумма щелочей составляет 0,51–1,02 с небольшим преобладанием Na или K. Редко присутствует Mn. В отдельных месторождениях в этой группе по расчетам можно предполагать ионы оксония (H_3O^+).

Группа Y характеризуется высокими содержаниями $Fe^{2+} + Fe^{3+}$ — от 3,07 до 4,46 атомов на формульную единицу; Fe^{2+} преобладает над Fe^{3+} , отношение Fe^{2+} к Fe^{3+} всегда больше 2, в Табратском железорудном

месторождении оно достигает 4,9–11,4. Mg наблюдается в количестве 0,26–1,13 атомов, магнизиальное число колеблется от 5,3 до 26,4%. В большинстве рассчитанных формул в группе присутствует Al^{VI} , исключение составляет Хавуаксинское никель-кобальтовое месторождение, где Al в амфиболе отмечается только в тетраэдрической координации. Как незначительная примесь почти постоянно устанавливается Mn.

В группе Z величина замещения Si на Al^{IV} ограничивается 1,68–2,02 атомами. Для группы (O, OH) в большинстве месторождений специфичен Cl, повышенные количества которого послужили основанием для выделения дашкесанита — хлорсодержащей разновидности гастингсита [9].

Состав изученного феррогастингсита отличается рядом особенностей. По сравнению с другими месторождениями наблюдается пониженное количество Ca в группе X, равное 1,83 атома. Для группы Y характерно отсутствие Al^{VI} — в этом отношении южноангликанский феррогастингсит имеет сходство только с дашкесанитом из Хавуаксы. От дашкесанитов, распространенных в месторождениях Дашкесан, Хавуаксы, Акатуевское и Табрат, он отличается низким содержанием Cl.

По межплоскостным расстояниям рассматриваемый амфибол близок феррогастингситу из жилы нефелинового сиенита с горы Дедовой в Кузнецком Алатау. В отличие от дашкесанита на дебаграмме феррогастингсита из Южного Янгикана устанавливается сильная линия 8,47 Å. Интересно, что близкая по интенсивности и величине (8,70 Å) линия проявляется также в феррогастингситах из скарнов рудника Обира в Японии [14], где амфибол также содержит незначительные количества Cl.

Результаты термического анализа феррогастингсита, выполненного в ИГЕМ АН СССР Н.Ф. Соловьевой, приведены на рис. 1.

На дифференциальной кривой нагревания минерала наблюдаются эндотермический эффект в интервале 980–1020°C и экзотермический — около 1160°C.

В литературе для феррогастингсита приводятся немногочисленные и противоречивые данные по термическим свойствам.

Наиболее детальные исследования в этой области проведены Л.Н. Овчинниковым с соавторами [12]. В скарново-железородном месторождении Третий Северный рудник ими в роговой обманке, которая по результатам химического анализа относится к феррогастингситу (см. табл. 2, анализ 12), установлены два эндотермических эффекта при температурах 466 и 1002°C. Первый эффект связывается с выделением так называемой конституционно-цеолитной воды, что происходит без разрушения кристаллической решетки амфибола и связано с окислением Fe^{2+} , дающим возможность изоморфной замены ионов OH^{1-} на O^{2-} с компенсацией связей, заменой Fe^{2+} на Fe^{3+} . Другой эффект, по данным указанных авторов, обусловлен разрушением решетки амфибола с выделением другой части конституционной воды.

По материалам Мацумото и Мияхиса [14], в феррогастингситах установлен один экзотермический эффект около 950°C и эндотермический при 1140°C.

В дашкесаните В.П. Ивановой [7] отмечены два эндотермических пика (960 и 1060°C) и экзотермический эффект около 1100°C.

Таблица 2

Химический состав феррогастингсита из скарновых месторождений (вес. %)

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	36,13	37,41	38,10	38,38	37,59	38,68	37,74	37,43	38,57	38,46	36,27	37,36
TiO ₂	0,30	0,22	0,49	0,01	0,32	0,36	0,14	0,63	0,92	1,32	0,33	0,20
Al ₂ O ₃	10,22	9,36	9,68	12,65	11,45	10,91	10,81	10,24	12,86	13,39	12,84	10,14
Fe ₂ O ₃	7,60	7,94	7,38	6,93	4,63	2,43	5,28	5,15	3,10	3,75	3,72	10,22
FeO	19,99	23,24	25,56	21,20	22,02	24,97	24,02	23,31	20,78	20,55	25,48	21,62
MnO	0,43	0,21	1,37	0,62	0,67	0,44	0,45	0,46	0,48	0,56	0,61	0,39
MgO	3,63	3,81	1,07	3,32	4,67	4,43	3,17	3,82	4,74	4,11	2,33	2,52
CaO	10,83	11,43	11,30	12,40	11,81	12,41	11,85	12,54	12,76	11,87	11,78	11,51
Na ₂ O	1,24	1,06	1,34	1,28	1,59	1,12	1,25	1,25	1,08	1,17	1,40	0,91
K ₂ O	2,84	2,33	1,76	1,72	1,68	1,20	1,41	1,30	1,11	1,37	1,51	2,25
H ₂ O ⁺	1,05	1,07	0,70	0,96	1,54	1,78	1,79	1,99	2,16	2,31	1,64	3,89
H ₂ O ⁻	0,22	0,24	0,33	0,08	0,20	—	—	—	—	—	—	—
Cl	7,24	2,77	1,42	1,99	1,77	1,56	1,86	1,48	1,85	1,96	1,31	—
F	0,00	0,02	0,05	0,03	0,04	—	—	—	—	—	—	—
P ₂ O ₅	0,10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
-O = Cl + F	1,63	0,62	0,32	0,58	0,42	0,35	0,42	0,33	0,41	0,44	0,29	—
Сумма	100,19	100,50	100,23	100,99	99,56	99,94	99,35	99,27	100,00	100,38	98,93	101,01
<i>n_g</i>	1,751	1,728	1,728	1,744	1,737	—	—	1,727	1,730	1,728	1,728	1,724
<i>n_p</i>	1,728	1,708	1,711	1,722	1,713	—	—	1,703	1,707	1,706	1,704	1,699
-2 <i>V</i>	15°	Оч. мал.	31°	32°	36°	—	—	25°	—	25°	—	—
<i>c</i> : <i>N_g</i>	11°	16°	10-11°	22°	23°	—	—	—	—	—	—	22°
Уд. вес	3,59	—	3,465	3,57	3,50	3,46	—	3,34	3,47	3,34	3,80	—

Формулы феррогастингсита:

1. $(\text{Ca}_{1,97}\text{Na}_{0,41}\text{K}_{0,61})_{2,99}(\text{Fe}_{2,83}^{2+}\text{Mg}_{0,92}\text{Mn}_{0,06}\text{Fe}_{0,98}^{3+}\text{Al}_{0,17}\text{Ti}_{0,04})_5(\text{Si}_{6,13}\text{Al}_{1,87})_8\text{O}_{22}(\text{O}_{0,12}\text{Cl}_{1,88})_2 + 1,05 \text{H}_2\text{O} + 0,69 \text{Cl}$.
2. $(\text{Ca}_{1,99}\text{Na}_{0,33}\text{K}_{0,48})_{2,80}(\text{Fe}_{3,15}^{2+}\text{Mg}_{0,95}\text{Mn}_{0,03}\text{Fe}_{0,97}^{3+})_{5,10}(\text{Si}_{6,08}\text{Al}_{1,79}\text{Ti}_{0,03})_{7,90}(\text{O}_{21,77}\text{OH}_{0,23})_{22}(\text{OH}_{1,23}\text{Cl}_{0,76}\text{F}_{0,01})_2$.
3. $(\text{Ca}_{2,01}\text{Na}_{0,43}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,19})_{3,00}(\text{Fe}_{3,54}^{2+}\text{Mg}_{0,26}\text{Fe}_{0,92}^{3+}\text{Al}_{0,22}\text{Ti}_{0,06})_5(\text{Si}_{6,32}\text{Al}_{1,68})_8\text{O}_{22}(\text{O}_{0,79}\text{OH}_{0,78}\text{Cl}_{0,40}\text{F}_{0,03})_2$.
4. $(\text{Ca}_{2,11}\text{Na}_{0,39}\text{K}_{0,35})_{2,85}(\text{Fe}_{2,82}^{2+}\text{Mg}_{0,79}\text{Mn}_{0,08}\text{Fe}_{0,83}^{3+}\text{Al}_{0,48})_5(\text{Si}_{6,11}\text{Al}_{1,89})_8\text{O}_{22}(\text{O}_{0,42}\text{OH}_{1,02}\text{Cl}_{0,54}\text{F}_{0,02})_2$.
5. $(\text{Ca}_{2,04}\text{Na}_{0,50}\text{K}_{0,34})_{2,88}(\text{Fe}_{2,97}^{2+}\text{Mg}_{1,12}\text{Mn}_{0,09}\text{Fe}_{0,56}^{3+}\text{Al}_{0,22}\text{Ti}_{0,04})_5(\text{Si}_{6,05}\text{Al}_{1,95})_8\text{O}_{22}(\text{OH}_{1,50}\text{Cl}_{0,48}\text{F}_{0,02})_2$.
6. $(\text{Ca}_{2,12}\text{Na}_{0,34}\text{K}_{0,24})_{2,70}(\text{Fe}_{3,33}^{2+}\text{Mg}_{1,05}\text{Mn}_{0,06}\text{Fe}_{0,29}^{3+}\text{Al}_{0,23}\text{Ti}_{0,04})_5(\text{Si}_{6,18}\text{Al}_{1,82})_8(\text{O}_{21,60}\text{OH}_{0,40})_{22}(\text{OH}_{1,58}\text{Cl}_{0,42})_2$.
7. $(\text{Ca}_{2,07}\text{Na}_{0,39}\text{K}_{0,29})_{2,75}(\text{Fe}_{3,27}^{2+}\text{Mg}_{0,77}\text{Mn}_{0,06}\text{Fe}_{0,65}^{3+}\text{Al}_{0,23}\text{Ti}_{0,02})_5(\text{Si}_{6,15}\text{Al}_{1,85})_8(\text{O}_{21,89}\text{OH}_{0,11})_{22}(\text{OH}_{1,49}\text{Cl}_{0,51})_2 + 0,31 \text{H}_2\text{O}$.
8. $(\text{Ca}_{2,07}\text{Na}_{0,39}\text{K}_{0,29}(\text{H}_3\text{O})_{0,17})_{2,92}(\text{Fe}_{3,27}^{2+}\text{Mg}_{0,77}\text{Mn}_{0,06}\text{Fe}_{0,65}^{3+}\text{Al}_{0,23}\text{Ti}_{0,02})_5(\text{Si}_{6,15}\text{Al}_{1,85})_8\text{O}_{22}(\text{O}_{0,06}\text{OH}_{1,43}\text{Cl}_{0,51})_2 + 0,1 \text{H}_2\text{O}$.
9. $(\text{Ca}_{2,20}\text{Na}_{0,40}\text{K}_{0,27})_{2,87}(\text{Fe}_{3,19}^{2+}\text{Mg}_{0,92}\text{Mn}_{0,06}\text{Fe}_{0,64}^{3+}\text{Al}_{0,11}\text{Ti}_{0,08})_5(\text{Si}_{6,13}\text{Al}_{1,87})_8\text{O}_{22}(\text{O}_{0,11}\text{OH}_{1,48}\text{Cl}_{0,41})_2 + 0,6 \text{H}_2\text{O}$.
10. $(\text{Ca}_{2,20}\text{Na}_{0,40}\text{K}_{0,27}(\text{H}_3\text{O})_{0,13})_{3,00}(\text{Fe}_{3,19}^{2+}\text{Mg}_{0,92}\text{Mn}_{0,06}\text{Fe}_{0,64}^{3+}\text{Al}_{0,11}\text{Ti}_{0,08})_5(\text{Si}_{6,13}\text{Al}_{1,87})_8\text{O}_{22}(\text{O}_{0,24}\text{OH}_{1,35}\text{Cl}_{0,41})_2 + 0,5 \text{H}_2\text{O}$.
11. $(\text{Ca}_{2,19}\text{Na}_{0,33}\text{K}_{0,23})_{2,75}(\text{Fe}_{2,78}^{2+}\text{Mg}_{1,13}\text{Mn}_{0,07}\text{Fe}_{0,29}^{3+}\text{Al}_{0,11}\text{Ti}_{0,08})_5(\text{Si}_{6,13}\text{Al}_{1,87})_8\text{O}_{22}(\text{O}_{0,24}\text{OH}_{1,35}\text{Cl}_{0,41})_2 + 1,0 \text{H}_2\text{O}$.
12. $(\text{Ca}_{2,19}\text{Na}_{0,33}\text{K}_{0,23}(\text{H}_3\text{O})_{0,25})_{3,00}(\text{Fe}_{2,78}^{2+}\text{Mg}_{1,13}\text{Mn}_{0,07}\text{Fe}_{0,29}^{3+}\text{Al}_{0,11}\text{Ti}_{0,08})_5(\text{Si}_{6,13}\text{Al}_{1,87})_8\text{O}_{22}(\text{O}_{0,51}\text{OH}_{0,99}\text{Cl}_{0,50})_2 + 0,75 \text{H}_2\text{O}$.
13. $(\text{Ca}_{2,02}\text{Na}_{0,36}\text{K}_{0,28})_{2,66}(\text{Fe}_{2,73}^{2+}\text{Mg}_{0,97}\text{Mn}_{0,07}\text{Fe}_{0,45}^{3+}\text{Al}_{0,62}\text{Ti}_{0,16})_5(\text{Si}_{6,11}\text{Al}_{1,89})_8\text{O}_{22}(\text{O}_{0,18}\text{OH}_{1,29}\text{Cl}_{0,53})_2 + 1,1 \text{H}_2\text{O}$.
14. $(\text{Ca}_{2,02}\text{Na}_{0,36}\text{K}_{0,28}(\text{H}_3\text{O})_{0,34})_{3,00}(\text{Fe}_{2,73}^{2+}\text{Mg}_{0,97}\text{Mn}_{0,07}\text{Fe}_{0,45}^{3+}\text{Al}_{0,62}\text{Ti}_{0,16})_5(\text{Si}_{6,11}\text{Al}_{1,89})_8\text{O}_{22}(\text{O}_{0,52}\text{OH}_{0,95}\text{Cl}_{0,53})_2 + 0,7 \text{H}_2\text{O}$.
15. $(\text{Ca}_{2,06}\text{Na}_{0,44}\text{K}_{0,31}\text{Mn}_{0,04})_{2,85}(\text{Fe}_{3,48}^{2+}\text{Mg}_{0,57}\text{Mn}_{0,04}\text{Fe}_{0,46}^{3+}\text{Al}_{0,41}\text{Ti}_{0,04})_5(\text{Si}_{5,94}\text{Al}_{2,06})_8(\text{O}_{21,84}\text{OH}_{0,16})_{22}(\text{OH}_{1,64}\text{Cl}_{0,64})_2$.
16. $(\text{Ca}_{2,02}\text{Na}_{0,29}\text{K}_{0,46})_{2,77}(\text{Fe}_{2,96}^{2+}\text{Mg}_{0,62}\text{Mn}_{0,05}\text{Fe}_{1,26}^{3+}\text{Al}_{0,09}\text{Ti}_{0,02})_5(\text{Si}_{6,13}\text{Al}_{1,87})_8\text{O}_{22}(\text{O}_{0,31}\text{OH}_{1,69})_{22} + 2,34 \text{H}_2\text{O}$.
17. $(\text{Ca}_{2,02}\text{Na}_{0,29}\text{K}_{0,46}(\text{H}_3\text{O})_{0,23})_{3,00}(\text{Fe}_{2,96}^{2+}\text{Mg}_{0,62}\text{Mn}_{0,05}\text{Fe}_{1,26}^{3+}\text{Al}_{0,09}\text{Ti}_{0,02})_5(\text{Si}_{6,13}\text{Al}_{1,87})_8\text{O}_{22}(\text{O}_{0,54}\text{OH}_{1,46})_2 + 2,1 \text{H}_2\text{O}$.

1 - Дашкесан, Закавказье [9]; 2 - Хавуаксы, Тува [13]; 3 - Акатуевское, Восточное Забайкалье [11]; 4-5 - Одинокое, Восточный Саян [10]; 7-11 - Табрат, Восточный Саян [5]; 12 - Третий Северный рудник, Урал [12].

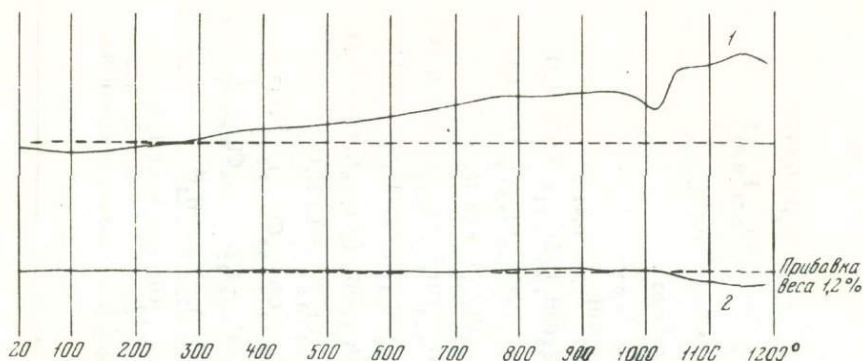


Рис. 1. Дифференциальная (1) и термовесовая (2) кривые нагревания феррогастингсита

Е.Д. Андреевой [1] для феррогастингсита из нефелиновых сиенитов указываются три термоэффекта. Два из них экзотермические, первый между 600–700°C, а второй, более четкий, в интервале 1100–1180°C. Эндотермический пик наблюдался при 960–1000°C. Первый экзотермический эффект связывается с окислением железа гидроксильной составляющей с выделением водорода, не оказывавшего существенного влияния на прибавление веса. Другой экзотермический эффект может быть обусловлен окислением железа при участии атмосферного кислорода, что сопровождалось прибавкой в весе. Эндотермический эффект явился результатом разрушения решетки минерала. Разрушение гастингсита при температуре порядка 1080–1090°C наблюдал Уиттелс [15].

По полученным нами данным, на термической кривой феррогастингсита отсутствуют эффекты, связанные с выделением конституционно-цеолитной воды, которая не подтверждается также изучением амфиболов различного состава, проведенным А.Ф. Коржинским [8]. Термоэффект около 980–1020°C, вероятно, как принимается многими исследователями, является следствием разрушения кристаллической решетки, а пологий экзотермический пик около 1160°C, сопровождавшийся прибавлением веса – 1,2%, так же как в феррогастингситах горы Дедовой, мог быть обусловлен окислением Fe^{2+} за счет кислорода воздуха. При разрушении кристаллической решетки изменения в весе не наблюдались, это доказывает, что на данной стадии преобразования минерала в окислении Fe ведущее значение должен иметь кислород гидроксильной группы.

Проведенное изучение феррогастингсита показало, что он является характерным минералом Южно-Янгиканского месторождения и имеет широкое метасоматическое развитие в скарновых зонах с Mo, Cu и Fe орудением. Морфологические особенности выделений минерала в значительной степени определяются составом и структурами замещающих пород. Для феррогастингсита специфична редко встречающаяся оптическая ориентировка: $Ng = b$ плоскость оптических осей $\perp (010)$. Состав минерала отличается пониженным содержанием Ca в группе X – 1,83 атома на формульную единицу, отсутствием Al^{VI} и невысоким количеством Cl, равным 0,12 атома в группе (O, OH).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Андреева Е.Д.* О феррогастингситах из жильного нефелинового сиенита (Кузнецкий Алатау). — В кн.: Щелочный магматизм обрамления юга Сибирской платформы. М., "Наука", 1965, с. 230—241.
2. *Борнеман-Старынкевич И.Д.* Химические формулы минералов. (IV. Амфиболы. — Зап. Всес. мин. об-ва, 1960, ч. 89, вып. 2, с. 236—247.
3. *Борнеман-Старынкевич И.Д.* Руководство по расчету формул минералов. М., "Наука", 1964, с. 1—223.
4. *Гинзбург И.В., Белова Е.Н.* О гастингситах с малым углом оптических осей. — Докл. АН СССР, 1960, 134, № 3.
5. *Дымкин А.М., Могилева М.П.* Особенности дашкесанитовой минерализации в магнетитовом месторождении Табрат (Восточный Саян). — В кн.: Геология и генезис магнетитовых месторождений Сибири. М., "Наука", 1967, с. 191—203.
6. *Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы. Т. 2. Цепочечные силикаты. М., "Мир", 1965, с. 1—406.
7. *Иванова В.П.* Термограммы минералов. — Зап. Всес. мин. об-ва, 1961, ч. 90, вып. 1, с. 50—90.
8. *Коржинский А.Ф.* О зависимости термических свойств амфиболов от содержания в них щелочей. — Докл. АН СССР, 1956, 3, № 2, с. 445—447.
9. *Крутов Г.А.* Дашкесанит — новый хлорсодержащий амфибол группы гастингсита. — Изв. АН СССР, серия геол., 1936, № 2—3, с. 341—373.
10. *Крутов Г.А., Виноградова Р.А.* Хлоргастингситы магнетитового месторождения Одиночное в Восточном Саяне. — Докл. АН СССР, 1966, 169, № 1, с. 204—207.
11. *Новоселова Л.Н.* Амфибол гастингсит-дашкесанитового ряда Акатуевского месторождения (Восточное Забайкалье). — Зап. Всес. мин. об-ва, 1961, ч. 90, вып. 2, с. 225—230.
12. *Овчинников Л.Н., Шур А.С., Елькина Т.Н.* Термоаналитическое исследование амфиболов некоторых скарных зон Урала. Труды 1-го совещания по термографии, Казань, 1953. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955, с. 250—265.
13. *Онтоев Д.О.* Хлорсодержащие минералы — скаполит и дашкесанит — из Хавуаксинского месторождения (Тува). — Зап. Всес. мин. об-ва, 1958, ч. 87, вып. 1, с. 48—54.
14. *Matsumoto Y., Mijahisa M.* Ferrohastingsite from the Obira mine, Kjusju, Japan. — J. Mineral. Soc. Japan, 1960, 4, p. 372—382.
15. *Wittels M.* Structural disintegration of some amphiboles. — Amer. Mineralogist, 1952, 37, p. 28—36.

*В.М. Качаловская, Б.С. Осипов, В.А. Кукоев,
Е.А. Козлова, В.Е. Рудниченко*

О ВАНАДИЕВО-МЫШЬЯКОВЫХ (ЖЕЛТЫХ) ГЕРМАНИТАХ

В последние годы в литературе появились сообщения об обнаружении в рудах ряда месторождений германиевых минералов, ранее неизвестных в природе. Такие минералы (табл. 1) были встречены в рудах медно-свинцово-цинкового месторождения Тсумб [11] в образцах медного и свинцово-цинково-баритового месторождений Казахстана [6], в борнитовых рудах медноколчеданного месторождения Уруп [3], в медно-цинковых рудопровращениях Пай-Хоя [9].

Минерал из месторождения Тсумб был назван ванадийсодержащим германитом, из месторождений Казахстана и Пай-Хоя — ванадиево-мышьяковым на основании сопоставимости их дебаграмм с дебаграммами германита, хотя по составу и особенно по оптическим свойствам эти минералы отличаются от германита.

Изучение состава и свойств германиевых минералов из месторождений Уруп, сходных с минералами из месторождений Тсумб, Казахстана и Пай-Хоя, позволило нам высказать предположение, что все эти минералы следует рассматривать не как ванадиево-мышьяковую разновидность германита, так называемые желтые германиты, а как германийсодержащие минералы изоморфного ряда колусит — арсеносульванит [4]. Основанием для такой точки зрения служат следующие данные.

Германийсодержащие минералы¹ из месторождений Уруп, Тсумб, Казахстана, Пай-Хоя (см. табл. 1) по химическому составу могут быть отнесены к одному типу соединений с формулой Cu_3XS_4 , где X, по данным К. Леви [12], может быть Fe, Sn, Ge, V, As.

Из соединений этого типа [5] рассматриваемые германийсодержащие минералы по составу в какой-то степени сопоставимы с германитом, а также с минералами ряда колусит — арсеносульванит. Причем от минералов ряда колусит — арсеносульванит они отличаются в основном присутствием германия, а от германита — повышенным содержанием меди и мышьяка, отсутствием или незначительным количеством железа (один из основных элементов германита), наличием ванадия, не отмеченного ни в одном из приведенных в литературе анализов германита.

¹ Германийсодержащие минералы изоморфного ряда колусит—арсеносульванит из Урупа и ванадиево-мышьяковые германиты из Тсумба, Казахстана, Пай-Хоя в статье объединены под общим названием "германийсодержащие минералы".

Таблица 1

Химический состав минералов (вес. %)

Элемент	Германиевые минералы						Германит из Тсумеба [12]	Минералы ряда колусит-арсеносульванит из Бора [4]
	Уруп [3]			Казахстан [6]	Пай-Хой [9]	Тсумеб [11]		
	1	2	3					
Cu	47,8	50,4	52,5	48,5	49,7	50,9	42,1-46,5	48,8-50,4
Ge	10,6	2,8	0,9	6,2	2,7	7,2	9,4-10,2	-
Zn	5,5	-	-	-	0,8	-	0-3,9	-
V	3,1	3,4	3,1	2,7	3,2	2,9	-	2,7-3,7
As	2,9	9,0	10,1	10,0	9,6	4,9	1,4-4,2	7,8-14,6
Sb	-	-	-	-	1,5	-	-	-
Sn	-	1,6	2,7	-	1,8	-	-	0-6,5
Fe	1,0	0,4	0,7	-	-	3,2	6,7-8,5	-
S	32,0	30,8	30,5	32,3	30,7	31,6	31,3-34,6	28,2-31,9

Кристаллохимические формулы:

- $Cu_{2,86}(Ge_{0,56}Zn_{0,32}V_{0,23}As_{0,15}Fe_{0,07})_{1,33}S_{3,81}$.
- $Cu_{3,17}(As_{0,48}V_{0,27}Ge_{0,16}Sn_{0,05}Fe_{0,03})_{0,99}S_{3,84}$.
- $Cu_{3,26}(As_{0,53}V_{0,24}Sn_{0,09}Ge_{0,05}Fe_{0,05})_{0,96}S_{3,78}$.
- $Cu_{2,99}(As_{0,52}Ge_{0,33}V_{0,21})_{1,06}S_{3,95}$.
- $Cu_{3,00}(As_{0,49}V_{0,24}Ge_{0,14}Sn_{0,06}Zn_{0,05}Sb_{0,05})_{1,03}S_{3,67}$.
- $Cu_{3,10}(Ge_{0,38}As_{0,26}V_{0,22}Fe_{0,22})_{1,08}S_{3,82}$.

Общие формулы:

- $Cu_3(Ge, Fe)S_4$.
- $Cu_3(As, V)S_4 - Cu_3(Sn, As, V)S_4$.

Сопоставление рентгенометрических данных (табл. 2), приводимых различными исследователями для германита, арсеносульванита, колусита и германийсодержащих минералов, показывает, что дебаеграммы всех перечисленных минералов близки (отмечается хорошее совпадение и по величине и по интенсивности межплоскостных расстояний характерных отражений). Это позволяет считать германийсодержащие минералы изоструктурными и с германитом и с колуситом-арсеносульванитом.

По физическим свойствам все сопоставляемые минералы сходны (табл. 3). Они хорошо полируются, немагнитны, изотропны (арсеносульванит из Бора аномально анизотропен), внутренние рефлексы и спайность в них не наблюдаются. По относительному рельефу принадлежат к 3-4-й группе: рельеф этих минералов выше рельефа борнита, бетехтинита, халькопирита, реньерита и чуть ниже рельефа блеклой руды и сфалерита.

Таблица 2
Результаты рентгенометрического

Германийсодержащие минералы						Германит					
Уруп (данные авторов, анализ 2)	Казахстан		Пай-Хой		Тсумиб						
	[6]		[9]		[10]		[12]		[13]		
	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	
2	3,34	2	3,469	6	3,32	—	—	5	3,30	1	3,34
10	3,06	10	3,086	10	3,060	10	3,08	10	3,04	10	3,054
3	2,68	3	2,597	4	2,630	2	2,67	6	2,63	4	2,62
2	2,06	1	2,011	5	2,070	—	—	5	2,06	1	2,08
4	1,877	6	1,884	9	1,869	7	1,884	10	1,866	8	1,870
2	1,596	4	1,601	8	1,594	5	1,600	8	1,593	7	1,596
3	1,320	3	1,326	3	1,323	1	1,331	6	1,323	2	1,323
3	1,209	—	—	5	1,214	3	1,220	6	1,213	3	1,214
2	1,081	2	1,080	7	1,080	3	1,085	—	—	4	1,080
5	1,005	1	1,015	5	1,019	1	1,023	—	—	2	1,019

Примечание. Приводятся основные линии дебаграмм.

Таблица 3
Сравнительная характеристика

Свойство минерала	Германийсодержащие				
	Уруп [3]			Казахстан [6]	
	1	2	3		
Цвет в отраженном свете	Зеленовато-желтый	Кремово-желтый со слабым розовым оттенком	Бежевый	Кремово-розовый (коричневатый)	
Отношение к поляризованному свету			Все минералы изотропны,		
Отражательная способность (R, %) минералов при $\lambda = 580$ нм	27,3	32,1	32,2	32,5	
Характер кривых дисперсии	Кривые дисперсии аномального типа с				
Микротвердость, кг/мм ²	282–370 329	282–312 300	267–332 312	476–522 508	
Спайность	Нет	Нет	Нет	Нет данных	
Магнитность	Немагнитен	Немагнитен	Немагнитен	Немагнитен	

Примечание. По данным Б.Х. Гейера и Дж. Оттемана [11], германиевый минерал из Тсумеба имеет R выше R реньерита и ниже R халькозина, т.е. его отражатель-

исследования минералов

Колусит						Арсеносульфаниит						
Бьютт					Бор		Бор		Монголия			
[10]		[12]		[13]		[4]		[4]		[7]		
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	
—	—	—	—	2	3,36	—	—	5	(3,37)	4	(3,339)	
10	3,07	10	3,06	10	3,075	10	3,05	10	3,05	9	3,034	
2	2,65	6	2,65	4	2,66	3	2,64	4	2,65	3	2,627	
1/2	2,08	—	—	1	2,08	2	2,07	4	(2,06)	5	(2,048)	
6	1,881	9	1,880	8	1,880	9	1,870	9	1,867	10	1,859	
4	1,600	8	1,601	6	1,600	5	1,597	8	1,591	9	1,584	
2	1,324	4	1,329	2	1,323	3	1,321	4	1,320	5	1,314	
3	1,222	5	1,220	2	1,220	4	1,214	5	1,210	7	1,207	
3	1,085	1	1,084	3	1,084	4	1,077	6	1,077	9	1,074	
1	1,024	1	1,021	2	1,023	1	1,021	3	1,015	7	1,014	

свойств минералов

минералы		Минералы ряда колусит-арсеносульфаниит [4]	Германит [1]
Пай-Хой [9]	Тсумиб [11]		
Желтовато-кремовый со слабым розовым оттенком	Кремово-желтый	От кремово-розового до кремово-зеленовато-желтого	Розовый с сиреневым оттенком (пурпурный)
внутренние рефлексы отсутствуют			
20,8	~ 31	28,2–32,3	23
максимумом в желто-оранжевой области спектра			Кривая дисперсии с прогибом в центральной части
396–557 478	Нет данных	265–312 295	348–458
Нет	Нет данных	Нет	Нет
Немагнитен	Нет данных	Немагнитен	Немагнитен

ная способность выше 30, но ниже 32%. По измерениям И.С. Вольнского и Л.А. Логиновой [2], отражательная способность желтого германита из Тсумеба 30,7%.

Таблица 4

Результаты измерения дисперсии

Длина волны, нм	Германийсодержащие минералы			Колусит		
	Уруп [4]			Тсумеб [2]	Бьютт [12]	Бор [4]
	1	2	3			
420	—	—	—	—	23,5	21,8
440	21,8	24,4	23,7	24,7	25,0	22,8
460	22,2	25,4	25,1	25,8	26,2	23,6
480	22,8	26,4	26,6	26,9	26,4	24,2
500	24,4	27,3	28,0	27,8	27,4	25,0
520	25,5	28,4	29,1	28,6	28,6	25,9
540	26,4	29,9	30,1	29,3	29,7	26,7
560	26,8	31,1	31,4	30,1	30,7	27,5
580	27,3	32,1	32,2	30,7	31,3	28,2
600	27,4	33,0	32,7	31,7	31,6	29,0
620	27,5	33,2	32,8	31,4	31,3	29,5
640	27,2	33,0	32,5	31,5	30,7	30,0
660	26,5	32,2	32,2	31,3	—	30,0
680	—	—	—	30,9	—	30,0
700	—	—	—	30,4	—	29,9

Примечание. Низкие значения R ванадиево-мышьякового германита из Пай-Хоя (16,3; 16,6; 17,0; 17,6; 19,6; 20,8; 21,0; 21,3; 21,5; 21,6; 22,2% для длин волн 437, 459, 483, 499, 540, 595, 624, 642, 670, 696, 730 нм) Н.П. Юшкин и др. [9] объясняют особенностью состава минерала, что нам кажется сомнительным, так как германийсодержащие минералы из Урупа и Тсумеба, существенно отличающиеся по

По твердости минералы могут быть отнесены к 5–5,5 группе по шкале Хрущева.

По оптическим свойствам германийсодержащие минералы отличаются от германита (табл. 3 и 4, рис. 1) и близки к минералам ряда колусит–арсеносульванит. В цвете германийсодержащих минералов, как и в цвете минералов ряда колусит–арсеносульванит (см. табл. 4), преобладает кремовая составляющая, что позволяет рассматривать их как желтые в отличие от описанного в справочной литературе розового с сиреневым оттенком (пурпурного) германита.

Все рассматриваемые германийсодержащие минералы имеют профили отражения аномального типа с умеренным подъемом к красной области спектра и небольшим максимумом в его желто-оранжевой части. Кривые дисперсии (см. рис. 1) этих минералов почти идентичны кривым дисперсии колусита, арсеносульванита и противоположны профилям отражения германита, для которого характерны прогиб в средней области спектра и повышение интенсивности отражения более крутое к красному его концу и небольшое – к фиолетовому. Значение отражательной способности германийсодержащих минералов, как и минералов ряда колусит–арсено-

отражательной способности (R в %) минералов

Арсеносульванит		Германит			
Бор		Банкайрун [12]	Тсумеб		
[12]	[4]		[12]	[2]	[1]
22,3	24,0	20,0	19,6	—	21,6
23,7	25,0	20,1	19,8	23,0	—
25,4	26,0	19,6	19,3	21,3	21,5
26,9	27,1	19,5	19,0	20,4	—
28,0	28,0	19,2	18,9	19,9	20,7
29,4	29,5	19,1	18,8	19,6	—
30,7	30,9	19,9	19,7	19,4	21,0
31,6	31,8	20,8	20,3	19,3	—
31,9	32,3	21,8	21,4	19,5	23,0
32,0	32,3	23,1	22,6	20,0	—
32,0	32,1	24,0	23,5	20,6	24,8
30,8	31,9	24,4	24,2	21,4	—
—	31,6	—	—	22,1	26,3
—	31,5	—	—	22,9	—
—	31,5	—	—	23,8	27,7

составу, имеют близкие значения отражательной способности. С этими значениями сопоставимы результаты измерения R , приводимые Н.М. Митряевой и др. [6] для образца из Казахстана: 27,0; 27,2; 29,3; 31,4; 32,5; 32,9; 32,5% для длин волн 467, 485, 516, 553, 584, 615, 696 нм.

сульванит, в желтой области спектра 28–32%, а германита – 20–23% (по данным различных авторов).

Таким образом, согласно приведенным данным по химическому составу, физическим свойствам и результатам рентгенометрических исследований, германийсодержащие минералы сопоставимы как с германитом, так и с минералами ряда колусит–арсеносульванит. Однако по оптическим свойствам они четко отличаются от германита и очень близки к минералам ряда колусит–арсеносульванит, что и позволяет нам рассматривать их как германийсодержащую разновидность последних.

Наши выводы находят подтверждение в работе Г.Н. Пшеничного и др. [8], в которой минерал $\text{Cu}_{3,23}(\text{As}_{0,40}\text{V}_{0,27}\text{Ge}_{0,16}\text{Sn}_{0,12}\text{Fe}_{0,07}\text{Zn}_{0,03})_{1,05}\text{S}_{3,72}$, сходный по составу и свойствам с рассматриваемыми германийсодержащими минералами, особенно с урупскими (анализы 2 и 3) и пайхойскими (анализ 5), однозначно отнесен к германийсодержащему колуситу.

Следует отметить, что близость ионных радиусов $\text{Ge}^{+2} - 0,72$, $\text{Sn}^{+4} - 0,74$, $\text{As}^{+3} - 0,69$, $\text{V}^{+3} - 0,65$, $\text{Fe}^{+2} - 0,83$, $\text{Zn}^{+2} - 0,83$ Å допускает ши-

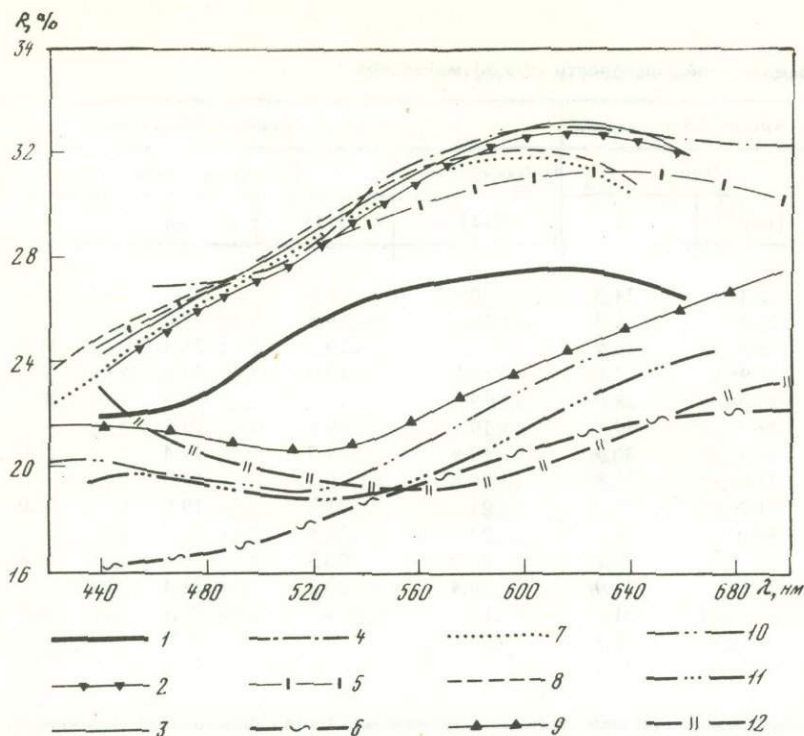


Рис. 1. Кривые дисперсии отражения минералов

1-6 - германийсодержащие минералы: 1-3 - из Урупа (соответственно анализам 1, 2, 3); 4 - из Казахстана; 5 - из Тсумеба; 6 - из Пай-Хоя; 7 - арсеносульванит из Бора (Levy, 1966); 8 - колсуит из Бьютт (Levy, 1966); 9-12 - германиты из Тсумеба: 9 - Безсмертная и др., 1973; 10-11 - Levy, 1966; 12 - Вольнский, Логинава, 1961

рокий изо- и гетеровалентный изоморфизм между этими элементами и взаимозамещение их в природных условиях, примером чего могут служить такие пары минералов, как аргиродит Ag_8GeS_6 - канфильдит Ag_8SnS_6 , реньерит $Cu_2 + xGe_{1-x}FeS_4$ - моусонит $Cu_2 + xSn_{1-x}FeS_4$, колсуит $Cu_3(Sn, V, As)S_4$ - арсеносульванит $Cu_3(As, V)S_4$, станнын Cu_2FeSnS_4 - бриартрит $Cu_2(Fe, Zn)GeS_4$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Безсмертная М.С., Чвелова Т.Н., Агроскин Л.С. Определение рудных минералов в полированных шлифах по спектрам отражения и твердости. М., "Недра", 1973.
2. Вольнский И.С., Логинава Л.А. Вопросы изучения руд и минералов редких элементов. - Труды ИМГРЭ АН СССР, 1961, вып. 6.
3. Качаловская В.М., Осипов Б.С., Кукоев В.А., Козлова Е.А. Германийсодержащие минералы из борнитовых руд месторождения Уруп. - Зап. Всес. мин. об-ва, 1975, ч. 104, вып. 1.

4. Качаловская В.М., Осипов Б.С., Кукоев В.А., Козлова Е.А., Басова Г.В. Колусит, арсеносульванит и сульванит из медных руд месторождения Бор (Югославия). – В кн.: Минералы и парагенезисы минералов рудных месторождений. Л., "Наука", 1975.
5. Минералы, т. 1, II. Изд-во АН СССР, 1960.
6. Митряева Н.М., Яренская М.А., Косяк Е.А., Муратова Д.Н. Ванадисво-мышьяковый германит. – Зап. Всес. мин. об-ва, 1968, ч. 97, вып. 3.
7. Михеев В.И. Структура арсеносульванита. – Зап. Всес. мин. об-ва, 1941, ч. 70, вып. 2.
8. Пшеничный Г.Н., Шадлун Т.Н., Вьяльсов Л.Н., Цепин А.И. Первая находка германийсодержащего колусита. – Докл. АН СССР, 1975, 221, № 1.
9. Юшкин Н.П., Еремин Н.И., Янулов К.П., Хорошилова Л.А. Ванадиево-мышьяковый германит из Пайхойских месторождений: первое подтверждение открытия минерала и таксономическое положение в группе германита. – Зап. Всес. мин. об-ва, 1975, ч. 104, вып. 1.
10. Berry L.G., Thompson R.M. X-ray powder data for ore minerals (the Peacock atlas). N.Y., 1962, 85.
11. Geier В.Н., Otteman J. New primary vanadium, – germanium, – gallium, – and tin minerals from the Pb-Zn-Cu deposit Tsumeb, South West Africa. – Min. deposita, 1970, 5, N 1.
12. Levý C. Contribution à la minéralogie des sulfures de cuivre du type Cu_3XS_4 . – Мém. Buc. Rech. Geol. Min., 1966, 54.
13. Murdoch J. X-ray investigation of colusite, germanite and renierite. – Amer. Mineralogist, 1953, 38, N 9–10.

Э.Ф. Минцер, Г.Н. Нечелюстов, Е.Б. Халезова,
А.С. Авдонин, Н.Г. Шумкова

МИНЕРАЛОГИЯ ВИСМУТА В РУДАХ МИРОНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Мироновское месторождение (Заилийский Алатау, Северная Киргизия) — одно из редких месторождений мира, где висмутовая минерализация определяет основную ценность руд. Изучение минералого-геохимических особенностей этого месторождения показало, что руды сложены в основном тремя минеральными ассоциациями (в последовательности образования): пирит-магнетитовой, турмалин-халькопирит-висмутиновой и сидерит-сульфовисмутит-полиметаллической. Висмутовая минерализация связана с проявлением двух последних ассоциаций [2].

Чрезвычайное разнообразие сульфидов висмута, различающихся лишь по количественным соотношениям одних и тех же минералообразующих элементов, подобие их кристаллических структур и как следствие — близость многих физических свойств часто приводят к неопределенности диагностики. Дополнительные трудности порождает нередко сомнительная гомогенность исследуемых образцов, поскольку часто наблюдаются взаимные прорастания, распад и замещение одного минерала другим. Сложность диагностики висмутовых минералов обусловила необходимость применения широкого комплекса минералогических методов в сочетании с химическими, рентгеноспектральными и рентгеновскими исследованиями.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ВИСМУТОВЫХ МИНЕРАЛОВ

Наибольшие диагностические возможности из экспрессных имеет качественный рентгенографический анализ. Так как висмутовые минералы в рудах Мироновского месторождения образуют тесные взаимные прорастания, материал для анализа отбирался непосредственно под микроскопом по методу Химстре (5). Рентгенографическое изучение минералов проводилось в камерах РКД ($2R = 57,3$; λFeK_α ; λCuK_α) и на дифрактометре ДРОН-1 (λCuK_α) при скорости записи 1 град/мин. Интенсивность порошковых диаграмм оценивалась визуально, дифрактограмм — графически. В связи с тем, что руды Мироновского месторождения претерпели интенсивный динамометаморфизм, висмутовые минералы оказались непригодными для монокристалльных исследований и авторы вынуждены были ограничиться порошковым методом.

Химический состав висмутовых минералов изучался микрорентгеноспектральным и микрохимическим методами. Микрорентгеноспектральным методом состав определялся на микроанализаторе JXA-3A фирмы JEOL. Для выяснения однородности и характера распределения основных минералообразующих элементов изучавшиеся объекты предварительно сканировались с регистрацией интенсивностей рентгеновского спектра на диаграмме самопишущего потенциометра.

Количественный анализ проводился при ускоряющем напряжении 30 кВ по линиям $BiL_{a_{1,2}}$; $PbL_{a_{1,2}}$; $AgL_{a_{1,2}}$; $CuK_{a_{1,2}}$, при ускоряющем напряжении 20 кВ по линии $SK_{a_{1,2}}$. Диаметр зонда 2 мкм. В качестве эталонов использовались металлический висмут и природный линдстремит. Состав минерала определялся не менее 5 — 8 раз. Для расчета концентрации брались средние значения $K = I \text{ обр./I эт.}$, определенные по двум спектрометрам. Расчет концентрации элементов проводился по методу гипотетического состава с введением поправок на поглощение, атомный номер и флуоресценцию.

Достоверность данных микрорентгеноспектрального анализа в ряде случаев контролировалась микрохимическими анализами; сходимость результатов, полученных разными методами, была удовлетворительной. Микрохимический анализ выполнялся из навесок, не превышающих 100 мг. Степень чистоты анализируемого материала контролировалась просмотром под микроскопом запрессовок с зернами, взятыми из материала подготовленного для анализа. Помимо этого, однородность изучаемого материала проверялась также диагностическим травлением. Твердость по микровдавливанию определялась на приборе ПМТ-3 при нагрузках 15—20 г.

В и с м у т и н — один из основных висмутовых минералов в рудах месторождения; встречается в основном в виде агрегата крупных призматических кристаллов до 0,5×2 см. Реже в ассоциации с другими висмутовыми минералами он образует неправильные гнездообразные скопления до 2—5 см в поперечнике, в которых висмутин наблюдается в виде сравнительно крупнозернистых агрегатов (от 0,1—0,3 до 2—3 мм в диаметре) в центральных частях гнезд. Линдстремит и галенобисмутит в этой ассоциации в виде мелкозернистого гранобластического агрегата образуют оболочки вокруг зерен висмутина и микропрожилки в них (см. табл. X, б).

Химический состав висмутина изучался в двух образцах различных горизонтов месторождения (табл. 1). Из приведенных данных видно, что состав висмутина близок к теоретическому. Результаты расчета рентгенограммы висмутина приведены в табл. 2.

С а м о р о д н ы й в и с м у т в рудах месторождения имеет незначительное распространение и отмечается лишь в виде микровыделений от 0,001 до 0,3 мм в висмутовых минералах.

В самом раннем висмутовом минерале — висмутине самородный висмут наблюдается только в тех случаях, когда есть признаки, указывающие на процессы гипогенного преобразования висмутина; разложение висмутина с образованием самородного висмута идет преимущественно по плоскостям спайности.

Таблица 1
Результаты микрохимического

Элементы	Обр. Ми-154					
	вес. %	атомные кол-ва	исключен. атомные* кол-ва	оставш. атомные кол-ва	отношение атомных кол-в	кол-во атомов каждого сорта в ячейке**
Bi	75,02	0,3590		0,3590		1,96
Sb	0,43	0,0035		0,0035	1,00	0,02
Pb	3,02	0,0146		0,0146		0,08
Ag	0,1	—				
Cu	0,72	0,0113	0,0113	—		
Fe	0,68	0,0122	0,0122	—		
S	18,05	0,5629	0,0244	0,5385	1,43	2,94
Сумма	97,92					

По отношению атомных кол-в (Bi, Sb, Pb)_{2,00}S_{2,86}

По отношению атомов каждого сорта в ячейке**

(Bi_{1,96}Sb_{0,02}Pb_{0,08})_{2,06}S_{2,94}

* Исследованный материал был засорен халькопиритом.

** В расчете на одну формульную единицу.

анализа висмутита

Элементы	Обр. Ми-156					
	вес. %	атомные кол-ва	исключен. атомные* кол-ва	оставш. атомные кол-ва	отношение атомных кол-в	кол-во атомов каждого сорта в ячейке**
Bi	77,88	0,3727		0,3727		1,94
Sb	0,24	0,0020		0,0020	1,00	0,01
Pb	2,14	0,0103		0,0103		0,05
Ag	0,1	—				
Cu	0,21	0,0033	0,0033	—		
Fe	0,18	0,0032	0,0032	—		
S	18,71	0,5835	0,0066	0,5769	1,50	3,00
Сумма	99,36					

(Bi, Sb, Pb)_{2,00}S_{3,00}

(Bi_{1,94}Sb_{0,01}Pb_{0,05})_{2,00}S_{3,00}

мутина, либо вместе с козалитом образует небольшие гнездообразные выделения размером 1–2 мм.

Совершенно отчетливо устанавливается более позднее образование галеновисмутита по отношению к висмутину, с которым галеновисмутит имеет коррозионные границы. Возрастные взаимоотношения галеновисмутита с козалитом не столь определены. В большинстве случаев агрегаты этих минералов характеризуются структурой взаимных границ, но иногда встречаются очень тонкие прожилки, сложенные козалитом, пересекающие агрегаты зерен галеновисмутита.

К о з а л и т обычно наблюдается в кварце в виде изолированных гнезд и прожилкообразных обособлений до 3–5 мм, сложенных гранобластическим агрегатом бухтообразно изрезанных зерен (от 0,1–0,3 до 0,5–0,7 мм); реже — это мелкие гнезда или рассеянные игольчатые и тонкопризматические кристаллы в сфалерите и очень редко в галените.

Под микроскопом козалит отличается от минералов ряда айкинит-висмутин более крупнозернистым сложением и отсутствием шагреней; в сростаниях с ними козалит кажется голубоватым, минералы ряда айкинит-висмутин — отчетливо желтыми. Пределы изменения твердости козалита по 15 замерам (в кг/мм²): || оси с 123–174, среднее — 147; ⊥ оси с 81–102, среднее — 91.

Включения самородного висмута в минералах ряда висмутин-айкинит обычно встречаются вместе с теллуридами висмута, с которыми образуют мелкие неправильной формы обособления (0,01–0,03 мм), локализованные в трещинках и межзерновых пространствах галенита и линдстремита. Постоянное сонахождение самородного висмута и теллуридов висмута свидетельствует о близком времени их образования.

Сложные сульфиды свинца и висмута

Галеновисмутит, козалит, минерал типа густавита, минерал X сравнительно широко распространены в рудах месторождения, но, как правило, не образуют крупных скоплений, и доля связанного с ними висмута невелика.

Г а л е н о в и с м у т и т. Близость оптических свойств галеновисмутита к висмутину и козалиту, с одной стороны, затрудняет оценку степени его распространенности в рудах, с другой — изучение его возрастных отношений с этими минералами. При изучении гнезд, сложенных висмутином и козалитом, при помощи диагностического травления (HCl 1:1) была выявлена легко затравливаемая фаза. Последующее рентгеновское изучение показало принадлежность ее к галеновисмутиту (табл. 3). Галеновисмутит развивается либо по периферии зерен вис-

Таблица 2

Межплоскостные расстояния минералов

Айкинит				Линдстремит			
Мироновское *		Березовское [4]		Мироновское		Северный Коунрад [3]	
I	d _a	I	d _a	I	d _a	I	d _a
1	5,15	—	—	1	5,10	2	5,12
5	4,04	3	4,08	3	4,01	7	4,02
1	3,80	0,5	3,79	1	3,76	2	3,77
10	3,68	10	3,68	9	3,63	9	3,63
10	3,60	6	3,59	8	3,55	5	3,54
1	3,31	—	—	1	3,28	3	3,29
8	3,16	8	3,19	10	3,14	10	3,14
1	2,90	—	—	1	2,88	1	2,88
8	2,86	7	2,88	8	2,84	8	2,84
1	2,75	1	2,75	1	2,72	2	2,73
4	2,68	2	2,69	3	2,65	5	2,65
7	2,58	5	2,59	5	2,56	6	2,56
2	2,54	0,5	2,56	3	2,53	2	2,51
2	2,50	0,5	2,52	3	2,48	3	2,48
2	2,35	—	—	3	2,34	4	2,34
2	2,31	—	—	2	2,29	3	2,29
4	2,27	2	2,28	4	2,25	3	2,25
1	2,17	1	2,18	1	2,16	2	2,16
4	2,15	2	2,16	6	2,13	5	2,13
1	2,10	—	—	1	2,08	1	2,09
4	2,02	2	2,03	4	2,00	4	2,00
5	1,983	4	1,989	7	1,966	7	1,965
6	1,952	3	1,953	4	1,930	4	1,928
2	1,889	2	1,888	1	1,884	1	1,882
—	—	—	—	1	1,862	1	1,865
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
1	1,803	0,5	1,811	1	1,792	2	1,789
4	1,759	3	1,771	6	1,749	4	1,763
—	—	—	—	—	—	4	1,739
1	1,726	—	—	1	1,712	2	1,713
—	—	—	—	1	1,671	1	1,672
1	1,638	0,5	1,653	2	1,626	1	1,625
2	1,587	3	1,598	3	1,574	4	1,578
—	—	—	—	—	—	2	1,567
—	—	—	—	1	1,537	1	1,539
2	1,520	3	1,528	3	1,508	4	1,529

* Рентгенографическое изучение минералов Мироновского месторождения проведено авторами на дифрактометре ДРОН-1 (λ , Cu, K α)

ряда айкинит-висмутин

Гладит				Висмутин				
Мироновское		Северный Коунрад [1]		Мироновское		Ла Корн [4]		
I	d _a	I	d _a	I	d _a	I	d _a	hkl
1	5,11	—	—	2	5,03	2	5,10	120
5	4,01	5	3,94	3	3,97	3	4,00	220
1	3,74	—	—	1	3,75	0,5	3,77	101
10	3,63	10	3,56	10	3,56	10	3,58	130
8	3,54	—	—	—	—	—	—	310; 111
2	3,29	—	—	1	3,25	0,5	3,25	201; 021
9	3,14	7	3,10	5	3,12	5	3,14	211; 230
1	2,88	1	2,95	—	—	—	—	121
7	2,86	7	2,81	2	2,81	2	2,82	040
2	2,72	1	2,72	1	2,72	1	2,73	221
3	2,65	1	2,64	1	2,64	0,5	2,66	301; 410
6	2,56	4	2,55	3	2,52	6	2,51	330; 131
2	2,51	4	2,50	—	—	—	—	311
2	2,48	—	—	1	2,46	0,5	2,46	240
3	2,34	—	—	—	—	—	—	420
3	2,29	2	2,31	1	2,27	1	2,32	231; 321
3	2,25	5	2,25	2	2,25	3	2,26	041
1	2,16	—	—	—	—	0,5	2,19	141; 340
3	2,13	5	2,11	1	2,12	0,5	2,13	150; 411
1	2,08	1	2,02	1	2,09	1	2,09	430
3	2,00	4	1,998	1	1,989	1	1,989	241
6	1,966	7	1,948	2	1,947	2	1,953	421; 250
4	1,929	7	1,916	1	1,921	2	1,933	520
1	1,882	3	1,886	1	1,885	1	1,892	440
1	1,863	3	1,859	1	1,857	0,5	1,866	151; 431
—	—	3	1,838	1	1,834	0,5	1,834	531; 530
—	—	—	—	—	—	—	—	251; 060
—	—	—	—	—	—	—	—	600
1	1,793	—	—	—	—	—	—	610
3	1,755	—	—	—	—	—	—	260
3	1,744	6	1,741	2	1,736	2	1,743	222
1	1,711	3	1,701	1	1,704	0,5	1,710	540
1	1,670	1	1,655	1	1,682	1	1,687	061
1	1,620	—	—	—	—	—	—	161
2	1,573	3	1,572	—	—	—	—	630
—	—	3	1,560	1	1,557	1	1,561	402; 142
1	1,537	3	1,530	1	1,533	1	1,537	242; 460
2	1,508	4	1,498	1	1,482	2	1,486	640
—	—	—	—	—	—	—	—	720
—	—	—	—	—	—	—	—	071

Таблица 3

Межплоскостные расстояния галенобисмутита
из месторождений Мироновское и Карибу

Мироновское $\lambda\text{FeK}_a\text{PKD-57,3}$		Карибу [4] $2R-57,3, \lambda\text{CuK}_a$		Мироновское $\lambda\text{FeK}_a\text{PKD-57,3}$		Карибу [4] $2R-57,3, \lambda\text{CuK}_a$	
<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å
5	3,65	3	3,65	2	1,776	1/2	1,784
—	—	—	—	8	1,755	3	1,762
10	3,46	10	3,45	3	1,724	1	1,734
4	3,34	1/2	3,36	2	1,698	1/2	1,704
2	3,27	1/2	3,27	1	1,633	1/2	1,642
8	3,03	4	3,03	1	1,560	1/2	1,566
4	2,77	3	2,76	2	1,509	—	—
5	2,65	2	2,65	1	1,464	2	1,455
6	2,47	4	2,46	2	1,410	1	1,415
3	2,38	2	2,39	4	1,373	—	—
3	2,24	1	2,24	4	1,358	1	1,357
3	2,20	1	2,20	3	1,327	1/2	1,334
5	2,05	4	2,05	2	1,317	1/2	1,321
3	2,02	2	2,01	1	1,302	1/2	1,305
7	1,959	5	1,961	1	1,257	—	—
4	1,873	2	1,881	3	1,242	2	1,247
1	1,841	1/2	1,848	2	1,232	—	—
1	1,811	—	—	2	1,206	1	1,208
1	1,793	—	—				

Таблица 4

Межплоскостные расстояния козалита из месторождений
Мироновское и Карибу

Мироновское λFeK_a		Карибу [4] λCuK_a		Мироновское λFeK_a		Карибу [4] λCuK_a	
<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å
2	3,97	5	3,95	3	2,27	2	2,29
1	3,74	2	3,72	4	2,23	3	2,25
2	3,62	1	3,62	3	2,15	6	2,15
10	3,47	10	3,44	6	2,03	5	2,04
5	3,39	5	3,36	2	1,987	1	1,985
2	3,19	2	3,22	—	—	1	1,953
3	3,09	2	3,07	5	1,911	4	1,910
10	2,97	6	2,95	—	—	1/2	1,834
4	2,81	5	2,82	2	1,806	3	1,804
3	2,75	1/2	2,66	4	1,739	3	1,728
2	2,47	1	2,49				

Дебаграмма козалита достаточно индивидуальна, поэтому авторы не проводили количественного микрорентгеноспектрального анализа минерала, а ограничились исследованием его на лазерной микроспектральной установке типа УЛСАМ-66. Кроме основных компонентов (Pb, Bi), в козалите установлены примеси серебра (0,1–1%) и меди (около 1%).

Визуальное сравнение дебаграмм козалита из различных участков месторождения показало однофазность материала и хорошее совпадение как между собой, так и с эталонными дебаграммами, что подтверждается также и расчетом межплоскостных расстояний (табл. 4).

Сложные сульфиды меди, свинца и висмута

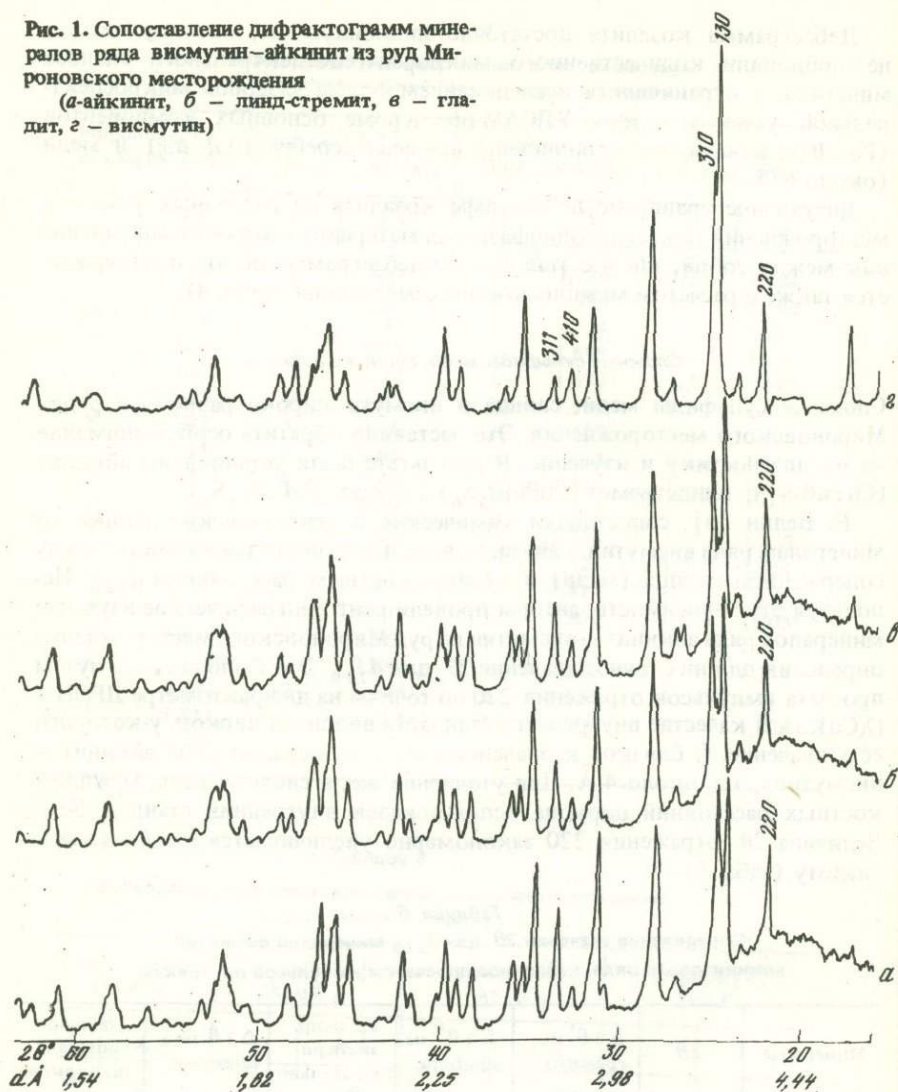
Сложные сульфиды меди, свинца и висмута широко развиты в рудах Мироновского месторождения. Это заставило обратить особое внимание на их диагностику и изучение. В результате были установлены айкинит (CuPbBiS_3), линдстремит ($\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$) и гладит ($\text{CuPbBi}_5\text{S}_9$).

Е. Велин [6], сопоставляя химические и рентгеновские данные по минералам ряда висмутинов — айкинит, вывел линейную зависимость между содержанием свинца (меди) и межплоскостным расстоянием d_{220} . Используя эту зависимость, авторы провели рентгенографическое изучение минералов ряда айкинит — висмутинов из руд Мироновского месторождения, определив для них точное значение 2θ для d_{220} . Это было сделано путем просчета импульсов отражения 220 по точкам на дифрактометре ДРОН-1 ($\lambda\text{CuK}\alpha$). В качестве внутреннего стандарта вводился циркон, у которого есть значение d , близкое к значениям d_{220} минералов ряда айкинит — висмутина, т.е. около 4 Å. Для уточнения же, в свою очередь, межплоскостных расстояний циркона использовался внутренний стандарт NaCl. Величина 2θ отражения 220 закономерно увеличивается от айкинита к гладиту (табл. 5).

Таблица 5
Определение значения 2θ для d_{220} минералов висмутинов-айкинитового ряда, найденное просчетом импульсов по точкам

Минералы	2θ	$\Delta 2\theta'$ по графику	$\Delta 2\theta''$ на приборе	2θ испр. экспериментально	$\Delta 2\theta$ по циркону	2θ испр. минерала по циркону
Циркон + айкинит (обр. Ми-104)	19,97 21,85	-0,003 -0,005	+0,001 +0,002	19,972 21,847	+0,058	21,905
Циркон + линдстремит (обр. Ми-49)	19,96 22,05	+0,010 -0,0005	+0,002 +0,009	19,972 22,052	+0,058	22,110
Циркон + гладит (обр. Ми-48)	19,98 22,06	-0,008 -0,002	+0,002 +0,002	19,974 22,058	+0,056	22,114

Рис. 1. Сопоставление дифрактограмм минералов ряда висмутин-айкинит из руд Мироновского месторождения (а-айкинит, б - линд-стремит, в - гладит, г - висмутин)



Дифракционные картины айкинита, линдстремита и гладита очень близки; у висмутина наблюдаются значительные отличия (рис. 1, табл. 2). Так, отражения 130 и 310 у первых трех минералов представляют собой дуплет, причем относительная интенсивность отражения 130 увеличивается по сравнению с интенсивностью отражения 310 от айкинита к висмутину. У висмутина эти два отражения почти сливаются. Наблюдается также закономерное изменение отношения интенсивностей отражений 311 к 410 (I_{311}/I_{410}), которые в ряду айкинит-линдстремит-гладит-висмутин убывают и соответственно равны 4; 3; 1,5; 1.

Таблица 6

Результаты микрохимического анализа айкинита

Элемент	Вес. %	Атомные кол-ва	Исключ. атомные кол-ва*	Оставш. атомные кол-ва	Отнош. атомных кол-в	Кол-во атомов каждого сорта в ячейке**
Bi	34,54	0,1653	—	0,1653	1,01	1,01
Pb	33,98	0,1640	—	0,1640	1,00	1,00
Cu	9,65	0,1518	—	0,1518	0,93	0,94
Fe	1,65	0,0295	0,0295	—	—	—
S	17,85	0,5567	0,0590	0,4977	3,03	3,05
Нераствор. остаток	2,12	—	—	—	—	—
Сумма	99,79					

Формулы: по отнош. атомных кол-в $\text{Cu}_{0,93}\text{Pb}_{1,00}\text{Bi}_{1,01}\text{S}_{3,03}$;

по кол-ву атомов каждого сорта в ячейке ** $\text{Cu}_{0,94}\text{Pb}_{1,00}\text{Bi}_{1,01}\text{S}_{3,05}$.

* Исследовавшийся материал был засорен пиритом.

** В расчете на одну формульную единицу.

Таким образом, в дифракционных картинах промежуточных членов ряда айкинит—висмутин существуют определенные отличия, которые могут помочь при идентификации минералов данной группы. Тем не менее рентгенографический метод в настоящее время еще не может быть достаточен для диагностики этих минералов, и только сочетание химических и детальных рентгенографических исследований могут дать однозначный ответ.

Айкинит в рудах месторождения сравнительно широко распространен и приурочен в основном к призальбандовым частям сидеритовой составляющей рудной жилы, к участкам обогащения сульфидами. Он образует мелкие гнезда, вкрапленность, сеть тонких прожилков в кварце, пирите, сфалерита, блеклой руде; нередко наблюдается в виде самостоятельных удлинённых эллипсоидальных выделений в сидерите (до 2—3 см по длинной оси). Под микроскопом видно, что эти выделения состоят из очень тонкозернистого гранобластического агрегата (размеры отдельных зерен не превышают 0,3—0,5 мм). Морфология выделений и их внутренняя структура дают основание предполагать, что они возникли в результате гипогенного замещения более ранних висмутовых минералов (висмутина?). Процесс замещения прошел полностью, о чем свидетельствуют данные приводимого ниже микрохимического анализа, в котором не наблюдается избытка висмута по отношению к меди и свинцу (табл. 6). Айкинит в отличие от промежуточных членов ряда айкинит—висмутин линдстремита, гладита образует тесные сростания с тетраэдритом (см. табл. XI, а). Айкинит отлагался, видимо, раньше галенита, на что косвенно указывает частная встречаемость айкинита при отсутст-

вии галенита среди более ранних минералов; пересечения айкинитом выделений галенита в многочисленных участках их сонахождения не наблюдалось. Иногда мелкие призматические или неправильные изометричные зерна айкинита включены в галените. Характер взаимоотношений этих минералов позволяет считать, что на некотором отрезке времени они образовались одновременно. Величины твердости айкинита по 8 замерам (в кг/мм²): || оси с 189–235, среднее – 221; ⊥ оси с 181–187, среднее – 184. Спектральным полуколичественным анализом в айкините установлено более 1% – Bi, Pb и Cu; 0,1–Sb, Te; 0,05 – Ag; 0,01 – As и Sn.

Результаты определения химического состава айкинита Мироновского месторождения приведены в табл. 6. Расчет данных анализа показывает хорошую сходимость с теоретической формулой $CuPbBiS_3$.

Л и н д с т р е м и т (по новой номенклатуре соответствует крупкоиту) – наиболее распространенный минерал среди сложных сульфидов висмута Мироновского месторождения. В рудах встречаются следующие формы:

а) короткопризматические включения в сидерите от 0,1–0,3 до 4–5 мм в поперечнике и от 2–3 до 7–10 мм в длину;

б) неправильные гнездообразные скопления с массивной текстурой среди кварц-турмалинового агрегата и в сидерите, размер их от 2–3 до 20 мм;

в) каемки по периферии выделений висмута (см. табл. X, 2); в ряде случаев в результате полного замещения висмутитом линдстремитом образуются псевдоморфозы с сохранением реликтовых форм висмутитов.

Макроскопически линдстремит свинцово-серого цвета с матовым блеском (в связи с тонкозернистым сложением) и раковистым изломом.

Под микроскопом, во всех без исключения случаях, линдстремит представлен тонкозернистым гранобластическим агрегатом с размером отдельных зерен от 0,01 до 0,05–0,06 мм. Такая структура выделений линдстремита обусловлена процессами перекристаллизации под воздействием динамических нагрузок. Об этом же свидетельствует наличие в линдстремите механических полисинтетических двойников (см. табл. XI, б). На неоднократность механического воздействия указывает смещение полисинтетических двойников по системе сколов, вдоль которых наблюдается рекристаллизация (см. табл. XII, а).

В отраженном свете линдстремит бесцветный с чуть заметным желтоватым оттенком. Двуотражение в воздухе, которое для линдстремита обычно квалифицируется как слабое, в связи с агрегатностью его выделений проявлено отчетливо. В иммерсии двуотражение усиливается и появляется цветной эффект: бледно-желтый параллельно удлинению и фиолетово-серый перпендикулярно удлинению. Максимальное отражение наблюдается при совпадении удлинения минерала с плоскостью колебаний поляризованного света.

Результаты измерения твердости линдстремита приведены в табл. 7.

Химический анализ линдстремита из навески 100 мг выполнен Н.Г. Шумковой. Для большей надежности диагностики было проведено изучение минерала с помощью электронного микросонда. Результаты

Таблица 7
Твердость линдстремита (H , $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$)

Плоскость измерения	\perp удлинению	\parallel удлинению	Кол-во замеров	K_{H_1}	K_{H_2}
100	$\frac{107-172}{150}$	$\frac{124-160}{144}$	10	1,61	
010	$\frac{165-235}{192}$	$\frac{179-224}{201}$	6	1,42	1,4
001	$\frac{124-179}{162}$	$\frac{129-186}{166}$	6	1,50	

анализов и их пересчет подтвердили принадлежность исследованного минерала к линдстремиту (табл. 8).

Спектральным полуколичественным анализом в линдстремите, кроме основных компонентов, было обнаружено незначительное количество сурьмы и теллура $\sim 0,1-0,5\%$, олова $\sim 0,01-0,1\%$ и серебра $\sim 0,005-0,05\%$.

В табл. 2 дан расчет рентгенограммы линдстремита из Мироновского месторождения в сопоставлении с результатами расчета межплоскостных расстояний линдстремита из Северного Коунрада, для которого проведены монокристалльные исследования.

Г л а д и т встречается на месторождении, видимо, редко и достоверно установлен лишь в одном участке. Характерной особенностью гладита является хорошо выраженный тонкопризматический облик кристаллов (размером в поперечнике от 0,1 до 3—4 мм, а по длинной оси до 5 см) в сидерите. В большинстве случаев гладит образует скопления различно ориентированных кристаллов в призальбандовой части сидеритовой составляющей рудной жилы, реже отдельные крупные кристаллы наблюдаются в центральной части. Как правило, по периферии крупных кристаллов гладита развивается оторочка, сложенная мелкозернистым гранобластическим агрегатом этого же минерала. Вокруг крупных кристаллов часто наблюдаются мелкие гнезда, соединяющиеся между собой тонкими прожилками, приуроченными к межзерновым пространствам сидерита и кварца. По отношению к халькопириту гладит является более поздним минералом, так как он по тонким прожилкам пересекает выделения халькопирита. Со сфалеритом гладит образует совместные границы без признаков замещения. Выяснить возрастные взаимоотношения гладита с висмутовыми минералами не представлялось возможным.

Под микроскопом в сидерите гладит белый, без цветного оттенка. Двухотражение в воздухе отчетливое (более сильное, чем у линдстремита), белый — параллельно удлинению (\parallel колебаниям поляризатора) и серый — перпендикулярно удлинению. Эффекты анизотропии сильные с цветными эффектами от блеклых коричневато-бурых до голубовато-серых тонов.

Результаты измерений твердости гладита приведены в табл. 9.

Диагностическое травление различно ориентированных зерен гладита показало, что HNO_3 (1 : 1) вызывает быстрое образование с трудом уда-

Таблица 8
Результаты химических

Элементы	Состав линдстремита по данным химического анализа*				Состав		
	Обр. Ми-49				Обр. Ми-49		
	вес. %	атомные кол-ва	отношение атомных кол-в	кол-во атомов каждого сорта в ячейке**	вес. %	атомные кол-ва	
Bi	54,72	0,2628	3,06	3,10	54,8	0,262	
Pb	17,74	0,0856	1,00	1,01	19,5	0,094	
Ag	Не анал.				Не обн.		
Cu	5,66	0,0891	0,86	0,88	6,0	0,094	
Fe	0,85	0,0152			Не анал.		
S	17,25	0,5380	5,93	6,01	17,6	0,549	
Нераствор. остаток	3,41						
Сумма	99,63				97,9		
Формулы:	по отношению атомных количеств				99,3		
	$Cu_{0,86}Pb_{1,00}Bi_{3,06}S_{5,93}$				$(Cu, Ag)_{1,1}Pb_{1,0}Bi_{2,8}S_{5,7}$		
	по содерж. атомов каждого сорта в ячейке				$(Cu, Ag)_{1,1}Pb_{1,0}Bi_{2,9}S_{5,9}$		
	$Cu_{0,88}Pb_{1,01}Bi_{3,10}S_{6,01}$				$Cu_{1,0}Pb_{1,0}Bi_{2,9}S_{6,0}$		

* Исследованный материал был засорен халькопиритом, поэтому при расчете анализа железо и соответствующее количество серы и меди были исключены.
** В расчете на одну формульную единицу.

Таблица 9
Твердость гладита ($H, \text{кГ/мм}^2$)

Плоскость измерения	\perp удлинению	\parallel удлинению	под 45° к удлинению	Кол-во замеров	Кoeff. анизотропии твердости	
					K_{H_1}	K_{H_2}
\parallel оси c	$\frac{150-214}{179}$	$\frac{160-196}{175}$	$\frac{160-196}{175}$	10	1,42	
\perp оси c		$\frac{134-165}{145}$		4	1,23	1,23

анализов линдстремита

линдремита по данным микрозонда					
Обр. Ми-49			Обр. Ми-84		
отношение атомных кол-в	кол-во атомов каждого сорта в ячейке	вес. %	атомные кол-ва	отношение атомных кол-в	кол-во атомов каждого сорта в ячейке
2,8	2,9	55,8	0,267	2,8	2,9
1,0	1,0	19,6	0,095	1,0	1,0
		0,3	0,003	1,1	1,1
1,0	1,0	6,3	0,099		
		Не анал.			
5,8	6,0	17,3	0,540	5,7	5,9

99,3
 $(Cu, Ag)_{1,1}Pb_{1,0}Bi_{2,8}S_{5,7}$
 $(Cu, Ag)_{1,1}Pb_{1,0}Bi_{2,9}S_{5,9}$

Таблица 10

Результаты рентгеноспектрального анализа гладита

Элемент	Вес. %	Атомные кол-ва	Отношение атомных кол-в	Кол-во атомов каждого сорта в ячейке*
Bi	62,1	0,297	4,5	4,8
Pb	13,7	0,066	1,0	1,0
Cu	4,2	0,066	1,0	1,0
Ag	Не обн.	—	—	—
S	18,3	0,571	8,6	9,1
Сумма	98,3			

* В расчете на одну формульную единицу.

ляемой коричневатой-черной пленки. HCl (конц.) действует слабо, затравливается только часть зерен, на которых появляется коричневый налет. Остальные стандартные реактивы (KOH, FeCl₃) не действуют.

Спектральным полуколичественным анализом в гладите обнаружено более 1% — Bi, Pb, Cu; 0,01–0,1 — Sb, Te; 0,005–0,05 — Zn, Ag; Sn, Au — 0,001. Для проверки гомогенности образцы гладита были подвергнуты на микроанализаторе линейному сканированию и установлено, что все они гомогенны и характеризуются равномерным распределением минералообразующих элементов. Количественное определение химического состава на рентгеновском микроанализаторе подтвердило принадлежность минерала к гладиту (табл. 10). Пересчет результатов анализа по отношению атомных количеств привел к формуле $Cu_{1,0}Pb_{1,0}Bi_{4,5}S_{8,6}$, а при расчете содержания атомов каждого сорта в ячейке к формуле — $Cu_{1,0}Pb_{1,0}Bi_{4,8}S_{9,1}$, эти результаты хорошо согласуются с теоретической формулой гладита $CuPbBi_5S_9$. Рентгенографически гладит изучался на дифрактометре ДРОН-1 (λCuK_{α}). Результаты расчета приведены в табл. 2.

Кроме рассмотренных выше, в рудах Мироновского месторождения установлен минерал типа густавита. Качественный химический состав, оптические и физические свойства этого минерала соответствуют густавиту, но рентгенограмма, хотя и близка к эталонной рентгенограмме густавита, имеет некоторые отличия. Изучение минерала продолжается.

Заканчивая характеристику висмутовых минералов, следует отметить, что линдстремит, галенобисмутит, козалит, как правило, встречаются в участках рудных тел, где интенсивно проявилось метасоматическое замещение продуктов более ранней турмалин-халькопирит-висмутиновой ассоциации. Во многих случаях удается установить замещение висмутина линдстремитом или галенобисмутитом и козалитом. Ни в одном случае не наблюдалось совместного замещения висмутина медно-свинцово-висмутовыми и свинцово-висмутовыми сложными сульфидами. На участках, где проявлено гипогенное преобразование висмутина, нет заметных отклонений в содержаниях висмута от участков, не затронутых этим процессом. Висмут в данном процессе инертен. Широкое развитие рудного метасоматоза является характерной чертой висмутовой минерализации и обуславливает чрезвычайное разнообразие минералов висмута в рудах многих месторождений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бородаев Ю.С., Мозгова Н.Н., Вяльсов Л.Н. Изоморфный ряд висмутинов — айкинит. — Вестник МГУ, серия геол., 1970, вып. 1.
2. Минцер Э.Ф., Нечелюстов Г.Н., Манучарянц Б.О., Овчинников В.В., Турсунгазиев Б.Т. Висмутовое оруднение Мироновского месторождения. — Геол. рудн. месторожд., 1976, № 4.
3. Нечелюстов Г.Н., Халезова Е.Б., Авдонин А.С., Шумкова Н.Г. Новые данные о линдстремите. — Труды Минер. музея АН СССР, 1975, вып. 24.
4. Berry L.G., Thompson R.M. X-ray powder data for ore minerals (the Peacock atlas). N.Y., 1962, 85.
5. Hiemstra S.A. An easy method to obtain X-ray diffraction patterns of small amounts of material. — Amer. Mineralogist., 1956, 41, N 5–6.
6. Welin E. Notes on the mineralogy of Sweden. 5. Bismuth bearing sulphosalts from Gladhammar, a revision. — Arkiv mineralogi och geol., 1966, N 4.

МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ УЧАСТКОВ СОВМЕЩЕНИЯ ЗОЛОТОРУДНОЙ И СУРЬМЯНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

Месторождение принадлежит позднеордовикской малосульфидной золото-кварцевой формации. Рудные жилы характеризуются качественно устойчивым минеральным составом. В строении жил принимают участие несколько минеральных ассоциаций (от ранних к поздним): 1) молочнок-белого кварца с шеелитом; 2) кварц-анкеритовая с арсенопиритом; 3) кальцит-полиметаллическая (халькопирит, сфалерит, галенит, тетраэдрит, джемсонит, бурнонит, буланжерит) с самородным золотом; 4) хлорит-анкерит-кварцевая с антимонитом, который в одних случаях ассоциирует с самородной сурьмой и гудмундитом, в других — с бертьеритом; 5) кальцитовая с кварцем, марказитом и клейофаном. Тетраэдрит рудных жил содержит серебро от следов до 2,9%, самородное Au имеет устойчивый состав — 10–12% Ag.

В большинстве рудных тел золоторудные и сурьмяные минеральные ассоциации пространственно разобщены. Сурьмяная минерализация развита висячем боку золоторудных жил или слагает самостоятельные жилы. В единичных случаях золотая и сурьмяная минерализация совмещены. Сурьмяная минерализация слагает в золоторудных жилах сеть прожилков, гнезд, местами буквально пропитывает кварцево-золоторудные агрегаты. Когда сурьмяная минерализация представлена антимонитом с обильной самородной сурьмой и некоторым количеством гудмундита, в участках совмещения характерны ауристибит, халькостибит, фрейбергит, пирротин. Именно эти участки представляют наибольший интерес. Нами детально изучен один из таких участков жилы.

ЗОЛОТОРУДНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ

В пределах описываемого участка жила сложена агрегатами кварца с небольшим количеством включений березитизированных пород с обильными арсенопиритом и пиритом. В жильном кварце арсенопирит вместе с анкеритом слагают скопления, прожилки и редкую вкрапленность. Минералы продуктивной ассоциации — кальцит, халькопирит, сфалерит, тетраэдрит, джемсонит и самородное золото чаще образуют тесный парагенез. Эти минералы нередко развивались по контактам включений березитов, отчасти замещая последние.

Арсенопирит является ведущим рудным минералом, повсеместно слагает идиоморфные ромбовидные кристаллы. Состав мелких кристал-

Таблица
Химический состав минералов участка совмещения

Минерал	Число анализов	Au	Ag	Cu	Zn	Fe	Pb
Арсенопирит	2	—	—	—	—	33,72	—
	1	—	—	—	—	33,83	—
	1	—	—	—	—	34,91	—
Сфалерит	6	—	—	—	—	2,01	—
	6	—	—	—	—	2,28	—
Zn-Fe-тетраэдрит	1	—	Сл.	40,01	3,80	3,88	—
Fe-тетраэдрит	1	—	0,72	36,18	Сл.	7,85	—
Джемсонит	1	—	—	Сл.	—	3,26	37,63
	1	—	—	0,13	—	3,92	36,94
Самородное золото	1	—	11,02	—	—	—	—
	5	87,78	10,67	0,00	—	0,00	—
	2	89,39	10,55	—	—	—	—
Антимонит	2	—	—	—	—	—	—
	1	—	—	—	—	—	—
Гудмундит	1	—	—	—	—	26,95	—
Паранкерит	1	—	—	—	—	8,93	—
Ауростибит	2	44,02	0,14	—	—	—	—
	1	45,24	0,12	0,08	—	0,00	0,00
	1	44,81	0,08	—	—	—	—
Фрейбергит	1	—	11,29	30,10	Сл.	7,84	—
Fe-Ag-тетраэдрит	1	—	13,71	28,60	”	7,76	0,00
	1	—	13,83	29,98	”	6,08	—
Халькостибит	1	0,00	—	24,67	—	0,00	0,00
	1	—	—	25,77	—	—	—
	1	—	0,01	25,02	—	0,00	—
Пирротин	2	—	—	0,16	—	59,55	—

П р и м е ч а н и е. Состав определен с помощью электронного микрозонда JXA-5; 25 кВ; аналитические линии AuL_{α} , AgL_{α} , CuK_{α} , ZnK_{α} , FeK_{α} , PbM_{α} , SbL_{α} , AsL_{α} , SK_{α} ;

лов и центральных частей крупных зерен устойчив и близок к теоретическому составу минерала: (среднее из трех) 33,76% Fe; 45,49% As; 0,14% Sb; 20,10% S; сумма 99,49% вес., что в расчете на один атом железа отвечает $FeAs_{1,01}S_{1,04}$. Внешние части более крупных кристаллов заметно богаче серой и беднее мышьяком (таблица), состав отвечает $FeAs_{0,94}S_{1,11}$.

золотой и сурьмяной минерализации, вес. %

Sb	As	S	Сумма	Характер выделения и ассоциирующие минералы
0,13	45,22	19,97	99,04	Мелкие кристаллы в джемсоните
0,03	46,05	20,36	100,27	Кристалл в кварце — внутренняя зона
0,16	44,04	22,23	101,34	Кристалл в кварце — внешняя зона
—	—	—	—	Кальцит, тетраэдрит
—	—	—	—	Золото, халькопирит
22,83	3,84	26,00	100,36	Вростки в березите, с обильными включениями арсенопирита
27,05	1,85	24,76	98,41	Центральная часть зонального кристалла в кварце
32,68	1,48	23,00	98,05	Обильный мелкий арсенопирит
36,83	Сл.	22,32	100,14	Кальцит, золото
—	—	—	—	Сфалерит, халькопирит
—	—	—	98,45	Джемсонит
—	—	—	99,94	Ауростибит
71,61	0,00	—	—	В сростании с самородной сурьмой
70,66	2,29	28,34	101,29	В сростании с джемсонитом и арсенопиритом
56,43	0,55	15,78	98,61	Мелкие кристаллы с антимонитом и самородной сурьмой
—	—	—	—	Антимонит
—	—	—	—	Золото
52,01	2,10	—	99,55	Джемсонит, арсенопирит
53,44	1,36	—	99,69	Золото, фрейбергит, халькостибит
26,99	0,84	24,11	101,17	Внешняя часть зонального кристалла в кварце
27,18	Сл.	24,49	101,74	Обособленные зерна в сростании с ауростибитом, золотом, халькопиритом, сфалеритом
25,00	2,04	24,20	101,13	
51,59	—	24,77	101,03	Пирротин, фрейбергит
48,48	1,57	24,88	100,70	Ауростибит, фрейбергит
47,49	1,52	25,25	99,29	Антимонит, кварц
0,01	Сл.	39,98	99,70	Халькостибит, кварц

эталон — чистые металлы и химически анализированный арсенопирит. Методика расчета стандартная. Аналитик Э.М. Спиридонов.

Халькопирит наиболее распространенный рудный минерал продуктивной ассоциации. Рентгенограмма минерала отвечает обычно тетрагональному халькопириту.

Сфалерит жилы, как и всего месторождения, характеризуется устойчивым низким содержанием железа от 1,82 до 2,72% вес., в среднем 2,15% Fe.

Тетраэдрит. Золоторудная минеральная ассоциация включает две генерации минерала. Более ранний цинково-железистый тетраэдрит, относительно богатый мышьяком, образует метасоматические вроски в березитах. Этот тетраэдрит содержит обильные мелкие включения арсенопирита, частично корродированные. Состав его в расчете на 29 атомов отвечает $(\text{Cu}_{10,10} \text{Fe}_{1,12} \text{Zn}_{0,93})_{12,15} (\text{Sb}_{3,02} \text{As}_{0,83})_{3,85} \text{S}_{13,00}$; т.е. примерно $\text{Cu}_{10} \text{FeZnSb}_3 \text{AsS}_{13}$. Более поздний железистый тетраэдрит образует кристаллы в кварце и кальците и ксеноморфные выделения в сростках с халькопиритом и сфалеритом. Состав его отвечает $(\text{Cu}_{9,50} \text{Fe}_{2,35} \cdot \text{Ag}_{0,11})_{11,96} (\text{Sb}_{3,73} \text{As}_{0,41})_{4,14} \text{S}_{12,90}$, т.е. $\sim \text{Cu}_{10} \text{Fe}_2 \text{Sb}_4 \text{S}_{13}$.

Джемсонит обычно наблюдается в виде агрегатов длиннопризматических зерен, нередко с многочисленными кристалликами арсенопирита, частично корродированными. Джемсонит содержит заметное количество мышьяка, состав его в расчете на 25 атомов отвечает $(\text{Pb}_{3,65} \text{Fe}_{1,17})_{4,82} \cdot (\text{Sb}_{5,40} \text{As}_{0,40})_{5,80} \text{S}_{14,38}$. В золоторудной ассоциации джемсонит обильно обрастает золотом и не имеет включений арсенопирита. Этот джемсонит практически не содержит мышьяка, состав его отвечает $(\text{Pb}_{3,57} \text{Fe}_{1,40} \cdot \text{Cu}_{0,04})_{5,01} \text{Sb}_{6,06} \text{S}_{13,93}$.

Самородное золото. Форма золотинок ксеноморфная, лапчатая или пластинчатая, реже близкая к изометрической. Размер их достигает 7 мм. Состав золота устойчив (см. таблицу). Средний состав его для данного участка из восьми: 88,84% Au, 10,68% Ag, сумма 99,52%, что примерно отвечает $\text{Au}_9 \text{Ag}_2$.

СУРЬМЯНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ

Агрегаты минералов сурьмяной ассоциации широко развиты в описываемом участке рудной жилы; они являются цементом крупнообломочных брекчий золоторудного кварцево-жильного материала, образуют в нем прожилки мощностью от первых мм до 15 см, гнезда и метасоматические вроски. Крупные гнезда и прожилки сложены антимонитом, кварцем, карбонатами, самородной сурьмой, хлоритом с небольшим количеством гудмундита и арсенопирита. Маломощные гнезда и прожилки в кварце имеют тот же состав; но в тех участках, где они пересекают агрегаты сульфидов продуктивной ассоциации и самородное золото или последние находятся близко, в маломощных прожилках и метасоматических образованиях нет самородной сурьмы. Здесь развиты антимонит, карбонаты и минералы новообразования — халькостибит, аурустибит, пирротин, фрейбергит. Все эти минералы образовались почти одновременно, в их сростках нет признаков замещения одних минералов другими. В участках, где развиты аурустибит, халькостибит, пирротин и фрейбергит, преобладают минералы золоторудной ассоциации. Характерны следующие парагенезы: золото, аурустибит; золото, аурустибит, фрейбергит, халькопирит, сфалерит или джемсонит; джемсонит, антимонит; джемсонит, халькопирит, халькостибит; джемсонит, пирротин, халькостибит; халькопирит, халькостибит, пирротин; халькостибит,

пирротин; халькостибит, антимонит; арсенопирит, антимонит; сростки сложные — джемсонит, золото, халькопирит, арсенопирит, аурустибит, халькостибит, пирротин; тетраэдрит, золото, халькопирит, сфалерит, аурустибит, фрейбергит, халькостибит (см. табл. XIII).

Антимонит в парагенезе с самородной сурьмой отвечает составу Sb_2S_3 (см. таблицу). В сростаниях с джемсонитом и арсенопиритом, которые им несколько корродированы, антимонит содержит до 2,3% As, состав в расчете на 5 атомов отвечает $(Sb_{1,94}As_{0,10})_{2,04}S_{2,96}$.

Самородная сурьма распространена весьма широко, слагает до 20% массы антимонита. Наблюдается в промежутках между зернами антимонита и кварца. По составу отвечает чистой сурьме, рентгенограмма аналогична эталонной.

Гудмундит образует мелкие ромбовидные кристаллы. Состав в расчете на три атома отвечает $Fe_{1,00}(Sb_{0,96}As_{0,02})_{0,98}S_{1,02}$.

Аурустибит слагает каймы замещения вокруг зерен золота шириной до 0,5 мм (см. рис. 1) и обособленные выделения размером до 0,2 мм — псевдоморфозы по золоту. Детальная характеристика аурустибита приведена в работе [1]. Описанный аурустибит содержит заметное количество мышьяка, в отличие от аурустибита Канады и Чехословакии [3, 4]. Средний состав его из четырех 44,52% Au; 0,12% Ag; 0,08% Cu; 52,73% Sb; 1,73% As; сумма 99,18%, что в расчете на три атома отвечает $(Au_{0,99} \cdot Ag_{0,01}Cu_{0,01})_{1,01}(Sb_{1,89}As_{0,10})_{1,99}$. Отметим, что аурустибит содержит только 0,1% серебра, в то время как в замещаемом им самородном золоте около 11% серебра.

Фрейбергит в заметных количествах развит только там, где обилён аурустибит. Фрейбергит слагает обособленные гомогенные по составу зерна в сростании с аурустибитом; аурустибитом и золотом; аурустибитом, золотом, халькопиритом и сфалеритом, а также внешние части зональных кристаллов переменного состава тетраэдрита. В таких кристаллах граница Fe-тетраэдрита (ядро) и фрейбергита (кайма) резкая. Зона фрейбергита часто не сплошь облекает ядро, а развита только с той стороны, которая контактирует с каймой аурустибита, замещающего золото. Самые внешние части таких кристаллов тетраэдрита наиболее богаты серебром — до 15% Ag. Средний состав фрейбергита в обособленных выделениях: 29,29% Cu; 6,92% Fe; 13,77% Ag; 26,09% Sb; 1,02% As; 24,34% S; сумма 101,43%, что в расчете на 29 атомов отвечает $(Cu_{7,83}Fe_{2,11} \cdot Ag_{2,18})_{12,12}(Sb_{3,67}As_{0,23})_{3,90}S_{12,98}$, т.е. примерно $Cu_8Fe_2Ag_2Sb_4S_{13}$. Состав фрейбергита из внешних частей зональных кристаллов отвечает $(Cu_{8,06}Fe_{2,39}Ag_{1,79})_{12,24}(Sb_{3,75}As_{0,19})_{3,94}S_{12,82}$.

Халькостибит — наиболее распространенный новообразованный минерал участков совмещения ("скрещения") золотой и сурьмяной минерализации, слагает удлиненные призматические кристаллы и сростки, тесно ассоциирующие с халькопиритом и пирротинном или с антимонитом; нередко обрастает и корродировывает халькопирит, иногда наблюдаются псевдоморфозы халькостибита по халькопириту. Кривая отражения и рентгенограмма близки эталонным. Особенностью халькостибита является замет-

ное содержание мышьяка. Средний состав минерала: 25,16% Cu; 0,01% Ag; 49,18% Sb; 1,54% As; 24,97% S; сумма 100,86%, что в расчете на 4 атома отвечает $Cu_{0,99} (Sb_{1,01} As_{0,05})_{1,06} S_{1,95}$.

Пирротин распространен относительно широко, тесно ассоциирует с халькостибитом. Слагает изометричные и пластинчатые зерна. Судя по данным магнитной порошкографии, представлен моноклинной модификацией. Пересчет химического анализа на один атом серы дает формулу $Fe_{0,855} Cu_{0,002} S$, т.е. $Fe_6 S_7$, что соответствует моноклинному пирротину.

Таким образом, новообразованные минералы участков совмещения золотой и сурьмяной минерализаций — аурустибит, халькостибит, пирротин — являются минералами реакционными, продуктами взаимодействия сурьмосодержащих растворов с ранее образованными сульфидами и самородным золотом. Реакции взаимодействия происходили в восстановительных условиях, о чем свидетельствует обилие самородной сурьмы, присутствие интерметаллида — аурустибита и пирротина.

Исходя из описанных выше парагенезов, реакции образования аурустибита и халькостибита можно представить в следующем виде (составы минералов реальные): $Au_8 Ag_2 + 16 \uparrow Sb \downarrow \rightarrow 8AuSb_2 + 2 \uparrow Ag \downarrow$; $6CuFeS_2 + 2,5 \uparrow Sb_2 S_3 \downarrow + \uparrow Sb \downarrow \rightarrow 6CuSbS_2 + Fe_6 S_7 + 0,5 \uparrow S \downarrow$. Отсюда понятно отсутствие самородной сурьмы в участках, где обильно самородное золото и халькопирит, — она вся израсходована в реакциях взаимодействия. Серебро, высвобождаемое при замещении самородного золота аурустибитом, очевидно, фиксировалось во фрейбергите. Таким образом, ассоциация аурустибита, халькостибита, пирротина, фрейбергита образовалась в восстановительных условиях при воздействии гидротермальных сурьмосодержащих сернистых растворов на самородное золото и халькопирит: $Au_8 Ag_2 + 14CuFeS_2 + 4 \uparrow Sb_2 S_3 \downarrow + 18 \uparrow Sb \downarrow \rightarrow 8AuSb_2 + Cu_8 Fe_2 Ag_2 Sb_4 S_{13} + 6CuSb_2 + 2Fe_6 S_7 + \uparrow S \downarrow$.

Золото-сурьмяных месторождений известно очень много. Однако аурустибит установлен в них лишь в единичных случаях [2]. Это, по-видимому, обусловлено тем, что обычно золото-сурьмяные месторождения формируются при высоком химическом потенциале серы, а аурустибит может образоваться при низком химическом потенциале серы в растворах в восстановительных условиях. Показателем такого рода условий является наличие самородной сурьмы. Следовательно, в золото-сурьмяных месторождениях, содержащих самородную сурьму, вероятно, должен присутствовать и аурустибит.

ЛИТЕРАТУРА

1. Назьмова Г.Н., Спиридонов Э.М., Шалаев Ю.С. Аурустибит месторождения Бестюбе в Северном Казахстане (первая находка в СССР). — Докл. АН СССР, 1975, 222, № 3.
2. Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М., ИЛ, 1962.
3. Graham A.R., Kaiman L. Auorstibite $AuSb_2$, a new mineral in the pyrite group. — Amer. Mineralogist, 1952, 37, N 5.
4. Sobotka J. Auorstibite $AuSb_2$ on the ore veins of Krasna Hora and Milešov. — Mineral. Dept. Univ. Praha, 1953, 21, N 9.

О ЗОЛОТЕ В УЛЬТРАБАЗИТАХ

Среди ультраосновных пород наиболее распространен пироксенит, значительно меньше горнблендиты, верлиты, оливиниты и серпентиниты.

В составе ультрабазитов преобладают диоксид и оливин (80–84% Fe). Часто встречаются роговая обманка, платиоклаз, серпентин. Из рудных минералов наиболее распространен титаномагнетит, характеризующийся невысоким содержанием титана (1–2%). Акцессорные минералы: ильменит, шпинель, пирит, халькопирит, борнит, самородное золото, поликсен и некоторые другие минералы Pt, Os, Ir (1, 7).

До настоящего времени в литературе приводились немногочисленные количественные определения золота в ультраосновных породах, полученные методом пробирного анализа и методом нейтронной активации. Последний метод для определения золота при высокой чувствительности наиболее надежен. Все определения золота, приведенные в табл. 1 и 2, выполнены этим методом (аналитик А.И. Чувилева). Для определения золота использовалась навеска образца 100 мг (предварительно отквартованного), чувствительность $3,10^{-8}\%$ Au. При определении золота была применена известная методика [8], состоящая из следующих основных операций: 1) облучение пробы потоком тепловых нейтронов в ядерном реакторе; 2) экстракционное выделение золота с использованием диоктилсульфида; 3) измерение природного золота¹⁹⁸ и определение полноты химического выхода по золоту¹⁹⁵. Хорошую надежность результатов гарантировала оценка по радиоизотопу золота¹⁹⁵ полноты выделения из пород содержащегося в них золота.

Большая часть ультраосновных пород (особенно верлитов, оливинитов, серпентинитов) характеризуется довольно однотипными низкими содержаниями золота (табл. 1). Это же было отмечено С.Ф. Соболевым, Г.И. Аношиным и Г.А. Пережогиним; ими же было установлено, что в ультрабазитах распределение золота подчиняется нормальному закону. Поэтому наиболее надежной оценкой среднего содержания является среднее арифметическое.

В некоторых пробах диаллаговых и роговообманковых пироксенитов наблюдаются повышенные содержания золота. Однако встречаются они редко. Поэтому при подсчете средних содержаний золота в отдельных типах пород нами не принимались в расчет аномальные содержания, превышающие более чем в два раза его кларк, равный 9,4 мг/т [10]. Так, для диаллаговых пироксенитов при вычислении среднего содержания золота не принималось в расчет содержание 108,6 мг/т, т.е. одно определение из 22 проанализированных проб.

Таблица 1
Содержание золота в ультрабазитах

Тип породы	Число проб	Содержание Au, мг/т		
		пределы	среднее	аномальные
Оливиновый пироксенит	14	0,9–11,4	3,13	–
Диаллаговый пироксенит	21	0,7–15,8	3,21	108,6
Роговообманковый пироксенит	6	0,6–4,7	2,05	44,2
Верлит	13	0,8–5,6	1,17	–
Серпентинит	12	0,9–2,5	1,42	–
Горнблендит	5	11,0–55,5	26,9	–
Оливиновый пироксенит	4	0,7–6,3	2,53	–
Диаллаговый пироксенит	6	0,8–5,6	2,58	97,7
Верлит	5	0,9–11,0	3,11	–
Оливинит	9	0,8–3,0	1,40	–
Серпентинит	2	0,8–0,9	0,85	–

Таблица 2
Содержание золота в минералах (в мг/т)

Минерал	Число проб	Пределы колебания от – до	Среднее содержание
Оливин	2	0,4–16,5	8,5
Диопсид	7	1,0–8,8	4,7
Роговая обманка	6	8,5–35,0	17,8
Титаномagnetит	21	0,4–41,0	5,8
Ильменит	4	11,0–28,0	18,4
Пирит	4	56,0–310,0	176,5
Халькопирит	1	–	70,0

Таблица 3
Состав самородного золота

Класс	Номер образца	Часть зерна	Содержание, вес. %			Сумма
			Au	Ag	Cu	
+560	Пб	Центральная	82,0	16,8	0,1	98,9
		Кайма	98,0	0,9	0,1	99,3
	Пв	Центральная	90,1	9,2	–	99,3
		Кайма	99,5	0,7	–	100,2
+400	Пг	Центральная	86,2	10,5	–	96,7
		Кайма	99,0	0,6	–	99,6
	Па	Зерно однородное	83,0	14,9	–	97,9
		Пг	Зерно однородное	81,7	14,6	0,3
+280	13	Зерно однородное	83,0	12,8	1,2	97,0

Сравнение средних содержаний золота в породах различных типов показывает, что наиболее устойчивые повышенные содержания золота характерны для горнблендитов (в среднем 26,9 мг/т). Как отмечалось [2], горнблендиты характеризуются довольно заметными содержаниями сульфидов (иногда до 5,4% пирита и до 5,2% халькопирита и борнита). Сульфиды же (табл. 2) содержат повышенное количество золота (до 310 мг/т в пирите). Положительная связь содержаний золота с сульфидами отмечалась С.Ф. Соболевым и др. По нашим данным, борнит, выделенный из этих габброидов, содержит до 1600 мг/т золота. Тесная ассоциация золота с сульфидами в ультрабазитах установлена также Ю.А. Волченко и др. [3].

Концентрация золота в главных породообразующих минералах изученных ультрабазитов (олиивине и диопсиде), а также в титаномagnetите в среднем того же порядка, что и в породах (табл. 2). Кроме сульфидов, золото, хотя и незначительно, накапливается в роговой обманке (17,8 мг/т) и ильмените (18,4 мг/т).

Рассматривая формы нахождения золота в ультраосновных породах следует отметить, что оно содержится в них: 1) в тонкодисперсном состоянии в породообразующих и рудных минералах, когда собственные минералы золота не диагностируются; 2) в виде собственных минералов, которые могут быть выделены в тяжелый шлик и диагностированы. Согласно подсчетам из общего количества минералов золота, выделенных в искусственный шлик, 53,8% приходится на высокопробное самородное золото и 46,2% на электрум. В виде единичных зерен встречается медистое золото.

Самородное золото встречается в виде мелких комковидных зерен (обычно $< 0,5$ мм), иногда несколько уплощенных. Поверхность зерен слегка ноздреватая. Цвет ярко-желтый; большей частью тусклый из-за шероховатой поверхности. В отраженном свете цвет самородного золота от ярко-желтого до желтого в зависимости от количества содержащегося в нем серебра. Блеск металлический. Отражение в среднем $R_{\text{ор}} = 34\%$, $R_{\text{зел}} = 77,0\%$, $R_{\text{кр}} = 90\%$. В отраженном свете под микроскопом наблюдаются как однородные, так и зональные золотины. Внутренние зоны зерен обычно имеют более низкую пробу (желтые) по сравнению с внешними (ярко-желтые с красноватым оттенком). Ширина каймы высокопробного золота — до 0,07 мм (см. табл. XII, 2). Кроме того, высокопробное золото встречается иногда в виде небольших участков во внутренних частях зерен. Колебания содержаний золота в одном зерне иногда до 16,3% (табл. 3). Границы перехода между высокопробным и низкопробным золотом расплывчатые, нечеткие, что является характерным для эндогенных образований самородного золота. Наоборот, каймы высокопробного золота экзогенных образований с внутренней частью золотин имеют обычно резкие зубчатые границы [6].

Микротвердость самородного золота, измеренная на микротвердомере ПМТ-3, составляет 90,7—98,0 кг/мм²; она возрастает с увеличением содержания серебра. Микрорентгеноспектральным анализом, выполненным на микроанализаторе MAP-2, кроме золота и серебра, определено

Таблица 4
Состав электрума

Класс	Номер образца	Часть зерна	Содержание, вес, %			Сумма
			Au	Ag	Cu	
+800	Ia	Центральная	64,6	33,8	0,1	98,5
		Кайма	94,1	5,8	0,2	100,1
+400	IIб	Зерно однородное	71,0	24,5	—	95,5
+400	IIв	Зерно однородное	73,8	21,7	—	95,5

до 1,2% меди (не исключено, что за счет флуоресцентного излучения). По данным пробирного анализа в самородном золоте содержится незначительная примесь Pt, Ir, Rh, Ru, Fe, In и Ni — до 2% (анализ выполнен на материале, полученном Е.Д. Усковым).

При изучении шлиха обнаружены сростки самородного золота с пироксеном и титаномагнетитом. Взаимоотношения с этими минералами указывают, что самородное золото выделялось позже их. Правильных кристаллов самородного золота не наблюдалось.

Электрум встречается в виде мелких зерен, обычно $\leq 0,1$ мм. Цвет зерен электрума соломенно-желтый; в отраженном свете зеленовато-желтый с розоватым оттенком. Отражение минерала, измеренное на приборе ФМЭ-1, соответствует: $R_{ор} = 46,5\%$, $R_{зел} = 68,0\%$; $R_{кр} = 73,0\%$. Микротвердость электрума колеблется от 101,0 до 106,9 кГ/мм² и возрастает с увеличением содержания серебра. По данным анализа, полученного на микроанализаторе MAP-2, в минерале содержится до 33,8% золота. Некоторые зерна электрума окружены каймой высокопробного золота (табл. 4). Электрум часто находится в сростании с самородным золотом, иногда с роговой обманкой и, по-видимому, с сульфидами.

Таким образом, при наличии редких вкрапленников самородного золота, его содержание в главных породообразующих и рудных минералах того же порядка, что и в самих ультрабазитах (табл. 1 и 2). В значительной степени это объясняется тем, что золото по отношению к этим минералам, согласно классификации Д.М. Шоу [11], относится к элементам, которые могут быть широко рассеянными, но, как правило, не занимают места в узлах решетки. Изоморфному вхождению золота в состав главных минералов, в которых существенна ионная связь, препятствует его высокая электроотрицательность (2,3 по С.С. Бацанову) и большой потенциал ионизации ($Au + 9,22B$). Высокая электроотрицательность золота препятствует замещению таких широко распространенных в ультрабазитах катионов, как Mg^{+2} , Fe^{+2} и Fe^{+3} , Ca^{+2} , Si^{+4} . Это обстоятельство резко отличает золото (также содержащиеся в ультрабазитах Pt и Pd) от большинства элементов-примесей: V, Sc, Ga и других, для которых характерна изоморфная форма вхождения в породообразующие и рудные минералы. Небольшое количество золота ($\leq 0,00$ и, г/т), которое обычно от-

мечается в оливине, пироксенах, титаномагнетите, вероятнее всего, содержится в виде субмикроскопических включений самородного золота или в виде атомов, адсорбированных указанными минералами. Поэтому для золота, в противоположность Sc, V, Ga, не характерны корреляционные связи с породообразующими элементами. Неизоморфный характер вхождения золота в породообразующие минералы интрузивных пород экспериментально доказан И.К. Давлетовым и др. [4].

Наличие в исследованных ультрабазитах самородного золота в значительной степени связано с проявлением сидерофильных свойств, что было отмечено еще В.М. Голдшмидтом. Большие колебания содержаний золота в минералах, особенно в титаномагнетите (табл. 2), подтверждают вероятность обособления золота в виде мелких включений.

С другой стороны, накопление золота в более поздних сульфидах может быть объяснено проявлением его халькофильных свойств. Вероятно, на первых этапах кристаллизации золото могло находиться в расплаве в виде сульфидов. При разделении расплава на силикатную и рудную части золото вместе с другими халькофильными и сидерофильными элементами накапливается в последней. Эта же особенность золота подтверждена экспериментально, на что указывает П.П. Желобов, Л.П. Куликова и Б.А. Абрамов [5]. Самородное золото, введенное в расплав ультрабазитов совместно с пирротинном, целиком поглощается этим и другими рудными минералами. Таким образом, тяготение находящегося в расплаве золота к рудной составляющей не вызывает сомнений.

В дальнейшем, в процессе остывания и кристаллизации расплава стабильность сульфидов золота падала и оно выделялось в виде собственных минералов или в виде мельчайшей механической примеси в пирите или халькопирите. В свою очередь в некоторых золотилах нами были установлены микровключения пентландита. Как было экспериментально доказано Н.Г. Тюриным [9], электрически нейтральные атомы золота не могут входить в кристаллическую решетку пирита. Поэтому в природном пирите присутствует в основном тонкодисперсное золото. Его же опыты показали, что в растворах могут одновременно содержаться золото, двухвалентное железо и сульфидная сера в составе тиосульфатных комплексов. Разрушение последних может сопровождаться образованием золотоносного пирита. Устойчивые повышенные содержания золота в горнблендитах, наличие в них видимых включений сульфидов подтверждают тесную генетическую связь этого металла с более поздними по образованию ультраосновными породами исследованных массивов [2]. Значение δS^{34} , полученное для пирита и равное +2,3% (аналитик В.И. Виноградов) свидетельствует в пользу глубинного, эндогенного источника серы. Пространственно горнблендиты обычно тяготеют к зоне контакта пироксенитов с вмещающими их габброидами. В западной части этого массива они образуют своего рода оторочку. По представлениям Ю.А. Волченко и др. [3] горнблендиты являются наиболее поздними ультраосновными породами, образовавшимися под действием метасоматических процессов.

Таким образом, в результате магматического, а на последних стадиях становления массива, возможно, метасоматического процессов могло идти образование самостоятельных минералов золота. Оно целиком не

рассеивалось в пороодообразующих и рудных минералах, образующихся на разных стадиях становления массива, а задерживалось в остаточных порциях расплава. Именно поэтому наблюдается преимущественная ассоциация золота с сульфидами. Аномально высокие концентрации золота в отдельных пробах диаллаговых пироксенитов, вероятнее всего, связаны с локальными обособлениями в этих породах сульфидов. Помимо золота, по данным Ю.А. Волченко и др. [3], с сульфидами связана палладиевая минерализация.

Рассмотренный фактический материал позволяет выделить следующие особенности распределения и форм нахождения золота.

1. Среди различных типов ультраосновных пород наиболее устойчивые повышенные содержания золота установлены только в горнблендитах. В остальных породах на фоне кларковых содержаний золота отмечены единичные аномальные содержания, достигающие 108,6 мг/т.

2. Все аномальные содержания золота, установленные в ультрабазиитах, вероятнее всего, объясняются присутствием мелких включений самородного золота, находящегося в тесной ассоциации с сульфидами.

3. Самородное золото по своему составу неоднородно, наряду с высокопробным золотом встречается электрум. Отдельные зерна золота часто имеют кайму высокопробного золота.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бегизов В.Д., Борисенко Л.Ф., Усков Е.Д.* Сульфиды и природные твердые растворы платиноидов из ультрабазитов Гусевогорского массива (Урал). — Докл. АН СССР, 1975, 225, № 6.
2. *Борисенко Л.Ф., Усков Е.Д., Лучин Н.С.* Акцессорные минералы и малые элементы в горнблендитах Гусевогорского массива. М., Изд-во АН СССР, серия геол., 1969, вып. 1.
3. *Волченко Ю.А., Вилесов Н.Г., Нечеухин В.М.* О парагенетических породных ассоциациях и типах платиноидной минерализации в дунит-пироксенит-габбровых комплексах платиноносного пояса Урала. Ежегодник, 1973. Уральский науч. центр. АН СССР.
4. *Давлетов Н.К., Щелков Е.Е., Соловьев В.В.* Результаты экспериментального изучения формы нахождения золота в интрузивных породах. — Докл. АН СССР, 1973, 212, № 1.
5. *Желобов П.П., Куликова Л.П., Абрамов Б.А.* К вопросу о генезисе тонкодисперсного золота. Минералогия золота. Тезисы докладов, ч. 1, Владивосток, ДВНЦ АН СССР, 1974.
6. *Петровская Н.В.* Самородное золото. М., "Недра", 1973.
7. *Разин Л.В., Юркина К.В.* Минералы платиновых металлов в рудах Гусевогорского титано магнетитового месторождения (Средний Урал). — Геол. рудн. месторожд., 1971, № 2.
8. *Серебрянникова О.В., Глухов Г.Г.* Экстракционно радиоактивационный метод определения золота в горных породах. — Труды Томского ун-та, 1973, т. 340.
9. *Тюрин Н.Г.* О тонкодисперсном золоте в пирите. — Геол. рудн. месторожд., 1965, № 5, 7.
10. *Шербакова Ю.Г., Пережогин Г.А.* Геохимия золота. — Геохимия, 1964, № 7.
11. *Шоу Д.М.* Геохимия микроэлементов кристаллохимических пород. М., "Недра", 1969.

Л.Ф. Борисенко, В.С. Тарасенко, Д.Д. Бойко, С.В. Ляпунов

ОБ ИЛЬМЕНИТЕ ГАББРОИДОВ И РАЗВИВАВШИХСЯ НА НИХ КОРАХ ВЫВЕТРИВАНИЯ (Коростенский плутон)

Коростенский плутон, расположенный в северо-западной части Украинского кристаллического щита, в основном сложен рапакивиоподобными гранитами. Около 25% площади плутона приходится на долю габброидов: Володарск-Волынский, Чеповичский и другие массивы. Наиболее распространенными породами этих массивов являются анортозиты. В краевых частях анортозитовых массивов встречаются более меланократовые разновидности пород: габбро, габбро-анортозиты, габбро-нориты, габбро-перидотиты. Менее распространены габбро-мангониты. Становление Коростенского плутона происходило в протерозое в условиях платформы [5].

Титановая минерализация преобладает в основных породах, обогащенных темноцветными железо-магнезиальными минералами. Максимальное содержание ильменита (до 20%) установлено в габбро и габбро-перидотитах Володарск-Волынского массива [9]. В изученных нами габбро и габбро-анортозитах этого же массива оно достигает 10%. Главный породообразующий минерал этих пород плагиоклаз (андезин) содержится в количестве 52–80%. Остальные породообразующие минералы: клинопироксен (3,6–38%), оливин (0,5–24,6%). Из вторичных минералов наиболее распространен биотит (0,1–6,7%).

Помимо коренных пород ильменит широко распространен в корях выветривания, развившихся на габброидах. На интрузивных породах Коростенского плутона [1] в основном развита кора площадного типа (верхняя юра – нижний мел). В разрезах коры выветривания габброидов Володарск-Волынского массива довольно четко выделяются три зоны (снизу – вверх).

I. Зона выщелоченных пород (0,5–3 м). Если в нижних горизонтах зоны габброиды выщелочены по редким трещинкам, то в верхних частях они превращены в рыхлую дресвяно-глинистую массу. Структура и облик породы сохранены.

II. Гидрослюдисто-гидрохлорит-монтмориллонит-каолининовая зона (5–10 м) сложена существенно глинистой породой зеленоватого или зеленовато-серого цвета с пятнистыми охристыми разводами гидроокислов железа. Главные породообразующие минералы – монтмориллонит и гидрослюда; второстепенные – гидрохлорит, гидробиотит, нонтронит, гетит и карбонаты. Геликтовая структура габброидов сохранена.

Таблица 1

Результаты химического анализа ильменита Володарск-Волынского массива

Окислы	6	16	5	166	161
SiO ₂	—	—	0,17	1,50	0,75
TiO ₂	47,97	48,62	49,22	50,40	52,16
Al ₂ O ₃	—	—	0,73	0,13	0,28
Fe ₂ O ₃	6,50	6,35	7,40	10,00	16,34
Cr ₂ O ₃	0,02	0,02	0,07	0,03	0,07
FeO	40,39	39,62	39,87	37,73	29,79
MnO	—	—	0,42	0,25	0,28
MgO	—	—	1,43	0,02	0,03
Na ₂ O	—	—	—	0,09	0,04
K ₂ O	—	—	—	0,06	0,04
P ₂ O ₅	0,032	0,012	—	0,06	0,12
SO ₃	—	—	—	0,03	0,02
П.п.п.	—	—	—	0,09	0,24
H ₂ O ⁻	—	—	—	0,10	0,10
С у м м а	—	—	99,81	100,49	100,26
CO ₂	—	—	—	0,10	0,24
Аналитик	—	—	В.А.Маркевич	—	—
FeO:Fe ₂ O ₃	6,2:1	6,2:1	5,9:1	3,8:1	1,9:1

Примечание. № 6, 16 ильменит из габбро-анортозитов, № 166, 161 — из коры выветривания (II и III зоны соответственно) этого массива, по данным авторов; № 5 ильменит из габбро-анортозитов по Л.А. Кудиновой [9].

III. Каолинитовая или гетит-каолинитовая зона (10–15 м) сложена глинистыми породами белого, светло-серого или голубовато-серого цвета иногда с желтым или красно-бурым оттенком. Главный породообразующий минерал — каолинит. В верхних горизонтах зоны реликтовая структура габброидов отсутствует.

Этот профиль выветривания — типовой. Он может изменяться в зависимости от минерального состава коренных пород. В частности, более меланократовые габброиды имеют охристый профиль коры с широким развитием нонтронита, гидрохлоритов и гетита. Анортозиты и габбромонзониты имеют хорошо выраженную гидрослюдисто-каолиновую кору.

Ильменит — наиболее распространенный рудный минерал, который установлен во всех пробах коренных габброидов Володарск-Волынского массива, а также в пробах измененных пород, отобранных из всех трех зон коры выветривания. Явно подчиненное положение занимает титаномагнетит (обычно до 2%). Еще в меньшем количестве встречаются сульфиды.

В габбро-анортозитах и габбро ильменит в виде отдельных зерен или скоплений наблюдается в интерстициях между крупными зернами плагиоклаза. Размер таких скоплений достигает 1,5 см. Величина отдельных

зерен ильменита 0,1–1 мм. Цвет отдельных зерен ильменита, а также его порошка черный. Плотность 4,6–4,7 см³. Обычно ильменит тесно ассоциирует с железом-магнезиальными минералами.

Дифрактограмма и термограмма ильменита показывает, что минерал почти не подвергся изменениям. Это же подтверждают результаты химического анализа (табл. 1), которые близки к данным, полученным Л.А. Кудиновой [9].

Ильменит из всех трех зон коры выветривания лейкоксенизирован (изменения постепенно увеличиваются по направлению от первой к третьей зоне профиля коры выветривания).

Среди отобранных минералов коры наименее изменен ильменит из зоны выщелачивания и дезинтеграции. Его внешний облик близок к ильмениту коренных пород. Плотность также имеет близкое значение (4,5–4,6 г/см³). Это же подтверждается термограммой и дифрактограммой. Однако среднее содержание TiO₂ (49,75%) в ильмените зоны дезинтеграции несколько выше, чем в ильмените материнских пород (табл. 1 и 2), что происходит за счет частичного выноса железа.

Ильменит из второй зоны коры выветривания (гидрослюдисто-монтмориллонит-каолиновой) изменен сильнее. Часто поверхность его зерен покрыта пленкой гидроокислов железа. Цвет минерала большей частью темно-коричневый. По трещинкам в периферических частях зерен минерала развивается лейкоксен. Размер отдельных зерен ильменита 0,1–0,5 мм. Плотность минерала снижается до 4,4–4,5 г/см³ за счет выноса железа, что подтверждается данными химического анализа (табл. 1 и 2), а также образованием вокруг зерен ильменита ржавых пятен (новообразование гетита). Количество TiO₂ в измененном ильмените возрастает до 51,28%. В результате выветривания зерна ильменита становятся менее прочными и легко разрушаются. Все сказанное об ильмените из второй зоны еще в большей степени касается ильменита третьей зоны коры выветривания. Так, количество TiO₂ в одном из образцов ильменита из третьей зоны 59,88% (табл. 2).

Указанные закономерности, касающиеся изменения ильменита в коре выветривания Володарск-Волынского массива, отмечались и другими исследователями для массивов основных пород Украинского кристаллического щита [7]. Таким образом, можно говорить о лейкоксенизации ильменита как о повсеместном явлении, наблюдающемся в корях выветривания габброидов района. Естественно, что и россыпи, образование которых связано с размывом кор выветривания, также содержат лейкоксенизированный ильменит, который изменен сильнее, чем ильменит в корях выветривания [8, 10].

Как показали детальные исследования состава ильменита, лейкоксенизация оказывает заметное влияние на элементы-примеси, содержащиеся в этом минерале. Особое внимание было обращено на скандий и ванадий, которые являются постоянными, но наименее изученными, второстепенными компонентами ильменита. Для изверженных пород наиболее высокие содержания скандия и ванадия [2, 3] характерны для ильменита габброидов (до 90 г/т Sc и 1300 г/т V) и пироксенитов (до 100 г/т Sc и 580 г/т V). Содержание скандия в ильмените габбро-анортозитов Воло-

Таблица 2
Содержание TiO_2 , Sc и V в ильмените

Порода, содержащая ильменит	Зоны коры выветривания	TiO_2		
		Число проб	содержание, %	
			от – до	среднее
Кора выветривания по габбро-анортозиту	III	16	50,40–59,88	52,80
	II	2	50,79–51,28	51,04
	I	2	48,89–50,41	49,75
Кора выветривания по габбро-монцитам	III	8	50,79–53,33	52,12
	II	2	48,13–50,22	49,18
	I	1	–	47,94

дарск-Волынского массива несколько ниже. Возможно, в данном случае оказала влияние пониженная основность габбро-анортозитов по отношению к типичному габбро. Еще меньше скандия, а также ванадия в ильмените из габбро-монцитов.

При лейкоксенизации ильменита скандий, как правило, накапливается в наиболее измененных минералах. Самые высокие содержания скандия (до 67 г/т) были установлены нами в ильмените из третьей зоны профиля коры выветривания. Эта закономерность отмечена в коре выветривания, развитой на габбро-анортозитах и габбро-монцитах (табл. 3). Таким образом, на большом новом материале подтвердилась ранее установленная закономерность изменения содержаний скандия в лейкоксенизированном ильмените россыпей [4]. Это изменение скандиенности ильменита коры выветривания и россыпей связано главным образом с выносом части содержащегося в нем железа. В обоих случаях уровень содержания титана и скандия возрастает с увеличением степени лейкоксенизации ильменита.

Для ванадия такой четкой картины изменения распределения в ильмените в связи с его лейкоксенизацией не наблюдается. Если средние данные (табл. 2) указывают на некоторое общее снижение содержания ванадия в наиболее измененном ильмените (третья зоны коры выветривания), то в ильмените, отобранном из отдельных скважин (табл. 3), встречаются отклонения.

Мезозойская кора выветривания Украинского кристаллического щита сформировалась в условиях теплого и влажного климата [6]. Обилие тепла и влаги, гуминовых и фульвокислот способствовали гидролитическому разложению пород субстрата с образованием мощной коры. В нижних горизонтах коры преобладала щелочная слабо окислительная обстановка, о чем свидетельствует сформировавшийся комплекс минералов со структурным мотивом 2 : 1 и 2 : 1 : 1. В верхних горизонтах эвювия (зона II) постепенно увеличивалась степень окисления и выщелачивания с интенсивным образованием минералов группы каолинита (тип 1 : 1) и

из разных зон коры выветривания

Число проб	Sc		Число проб	V	
	содержание, г/т			содержание, г/т	
	от – до	среднее		от – до	среднее
27	48–67	54,3	15	180–760	522
6	47–51	49,0	4	560–800	665
6	45–61	51,5	4	560–900	750
15	40–63	47,7	8	92–200	129
2	45–48	46,5	2	120–170	145
3	40–45	42,7	2	120–190	155

выделением гидроокислов железа. Минералы зоны III сформировались в кислой окислительной обстановке. Вероятнее всего, на отсутствии полного совпадения в поведении ванадия и скандия при выветривании габброидов сказалась возможность для ванадия в окислительных условиях (зоны II и III) изменять свою валентность с V^{3+} на V^{4+} и V^{5+} . При такой смене валентности изменялась растворимость ванадия, что способствовало некоторому его выносу наряду с железом. Как известно, окисляясь, трехвалентный ванадий образует подвижный анион $[VO_4]^{3-}$.

Скандий же свою валентность – Sc^{3+} с изменением окислительно-восстановительных условий не меняет, что способствует его удержанию в

Таблица 3
Содержание TiO_2 , Sc и V в ильмените из керн отдельных скважин

Порода, содержащая ильменит	Зоны коры выветривания	№ скважины	Интервал, м	TiO_2 , %	Sc, г/т	V, г/т
Кора выветривания по габбро-анортозиту	III	236	20,8–22,3	52,30	67	780
	II	236	25,9–26,9	50,52	66	820
	I	236	26,9–27,6	50,41	63	900
	III	472	30,5–32,0	–	59	520
	II	472	33,0–34,5	–	51	800
	I	472	39,4–40,9	–	51	560
Кора выветривания по габбро-монцитам	III	224	11,2–12,7	53,06	46	96
	II	224	17,2–18,8	50,22	45	120
	I	224	20,3–20,8	47,94	43	120
	III	239	19,0–20,5	55,71	63	–
	I	239	22,0–23,5	43,70	43	–

решетке ильменита. Таким образом, в процессе выветривания габброидов ильменит подвергся довольно заметной лейкоксенизации, которая сильнее всего проявлена в минералах из самой верхней части коры (III зона). Скандий и ванадий в процессе лейкоксенизации вели себя по-разному. Если скандий явно накапливался в наиболее измененном ильмените, то у концентрации ванадия такой четкой зависимости от степени изменения ильменита не наблюдалось.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Басс Ю.Б., Борисенко Л.Ф., Кондрачук В.Ю., Эльянов М.Д.* Древние коры выветривания Украины. — В кн.: Коры выветривания и связанные с ней полезные ископаемые. Киев, "Наукова думка", 1975, с. 3–35.
2. *Борисенко Л.Ф.* Месторождения титана. — В кн.: Рудные месторождения СССР, т. I, М., "Недра", 1974.
3. *Борисенко Л.В., Полканов Ю.А.* Ванадий в ильмените различного генезиса. — Докл. АН СССР, 1975, 221, № 5.
4. *Борисенко Л.Ф., Сотсков Ю.П., Полканов Ю.А.* Скандиеносность россыпных месторождений ильменита и циркона. — В кн.: Экзогенные редкометалльные месторождения и методы их исследования. М., 1972.
5. *Бухарев В.П., Колосовская В.А., Хворов М.И.* Особенности становления анортозитовых массивов северо-запада Украинского щита. — Сов. геол., 1973, № 6, с. 126–132.
6. *Додатко А.Д., Хорошева Д.П., Погребниов В.Т., Бучинская Н.И., Шалыт Е.С.* Типовые профили кор выветривания кристаллических пород Украинского щита. — В кн.: Кора выветривания и связанные с ней полезные ископаемые. Киев, "Наукова думка", 1975, с. 35–80.
7. *Дядченко М.Г., Хатунцева А.Я.* Стадийность процесса изменения ильменита в гипергенных условиях. — В кн.: Вопросы минерализации осадочных образований. Львов, 1961, с. 181–208.
8. *Жердева А.Н.* Сравнительная характеристика ильменитов из россыпей. Минеральное сырье, вып. 2, М., Госгеолтехиздат, 1961.
9. *Кудинова Л.А.* Особенности распределения окисных Fe-Ti-минералов в основных породах Володарск-Волынского массива. Геологический журнал. Киев, 1974, вып. 5, т. 34, с. 145–151.
10. *Цымбал С.Н., Полканов Ю.А.* Минералогия титано-циркониевых россыпей Украины. Киев, "Наукова думка", 1975.

Л.И. Сердобова, Н.А. Большакова

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ БЛЕКЛЫХ РУД

Первые обнадеживающие результаты спектрального анализа из микро-навесок были получены К. Варингом и Х. Уортингом в 1961 г. [9]. Одновременно полуколичественно определялось 68 элементов при испарении 1 мг вещества из канала угольного электрода.

В работах [5, 10, 11] показана возможность определения относительного содержания элементов основного состава в минералах и суммы редких земель из предельно малого количества вещества (0,01–3 мг) без взвешивания.

Установленные по эталонам абсолютные содержания элементов суммируют и принимают за 100%, после чего рассчитывают относительные содержания элементов внутри суммы.

По литературным данным [1, 3, 6], существующие методики количественного спектрального анализа из малых навесок в основном созданы для анализа минералов алюмосиликатного ряда с преимущественным определением основных компонентов.

К настоящему времени совершенно не исследована возможность анализа из малых навесок сульфидных минералов и, в первую очередь, блеклых руд как одного из наиболее сложных по составу и трудно отбираемых минералов.

В данной работе приводится методика спектрального определения мышьяка, сурьмы, меди, железа, серебра, висмута, цинка, свинца в блеклых рудах состава тетраэдрит–теннантит, а также показана возможность одновременного с основными компонентами определения малых элементов, таких, как кобальт, никель, кадмий.

О ВЛИЯНИИ СОСТАВА БЛЕКЛОЙ РУДЫ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ

Блеклые руды $Cu_{12}(As,Sb)_4S_{13}$ [2] относятся к гидротермальным минералам и чаще всего встречаются совместно с халькопиритом, галенитом, пиритом, цинковой обманкой, борнитом, аргентитом, а также различными сульфоарсенидами свинца и серебра. Из растворов блеклые руды выпадают одними из последних [4]. Минералы этого типа плавятся при низких температурах нередко с разложением. По данным Ландольта-Беренштейна [8], тетраэдрит полностью разлагается при $T = 750^{\circ}C$, теннантит – при $T = 500^{\circ}C$; (циркон начинает плавиться при $T = 2000^{\circ}C$, а кварц – при $T = 1600–1670^{\circ}C$).

Сульфидные соединения при испарении в дуге имеют высокую упругость пара и некоторые из них, например сфалерит $[ZnS]$, возгоняются, минуя жидкую фазу.

О последовательности поступления в плазму дуги элементов из блеклой руды можно судить по рядам летучести А.К. Русанова [7] для сульфидных соединений при испарении их из кратера угольного электрода. Из основных компонентов и элементов, которые могут содержаться в блеклых рудах до 20%, испаряются в дуге в первую очередь мышьяк, сера, затем сурьма, висмут, серебро, медь и железо.

Таким образом, все элементы, входящие в состав блеклой руды, относятся к классу легко и среднелетучих. Состав блеклой руды весьма непостоянен и изменяется в широком диапазоне концентраций. По данным Бетехтина [2], содержание элементов в блеклых рудах колеблется в следующих пределах:

Cu 22–53%; Hg 0–17; As 0–20; Ag 0–18; Ni 0–3,5; Sb 0–29%; Zn 0–9; Co 0,4–2; Bi 0–14; Fe 0–13; Mn 0,1–5; S 20–29%.

Различие в скорости поступления элементов основного состава блеклой руды, а также резкие колебания в содержании этих элементов от минерала к минералу заставляют отнести блеклую руду к наиболее трудному объекту для спектрального анализа.

Как видно из рис. 1, а, при последовательном уменьшении содержания сурьмы и увеличении содержания мышьяка в смесях сульфидных соединений этих элементов на фоне постоянного содержания меди интенсивность спектральных линий растет для элементов с низкими потенциалами ионизации (индий) и падает для элементов с высокими потенциалами ионизации (цинк). Такое изменение интенсивности спектральных линий элементов обусловлено некоторым падением температуры дуги с уменьшением содержания сурьмы. В присутствии большого количества мышьяка, потенциал ионизации которого выше чем у сурьмы ($V_{iAs} = 9,81$ эВ, $V_{iSb} = 8,64$ эВ), температура плазмы дуги задается в основном медью ($V_{iCu} = 7,72$ эВ), что, по-видимому, можно объяснить высокой летучестью мышьяка, мало влияющего на эффективный ионизационный потенциал пара.

Таким образом, резкое изменение в содержании меди и сурьмы в блеклых рудах влечет за собой изменение интенсивности спектральных линий элементов, а следовательно, может приводить к систематическим ошибкам анализа.

Для подавления влияния различного состава блеклых руд на интенсивность спектральных линий нами используются буферная смесь, состоящая из 10% углекислого натрия и 90% угольного порошка. Необходимое количество углекислого натрия в буфере было установлено при исследовании влияния различных добавок углекислого натрия на интенсивность спектральных линий элементов мышьяка, сурьмы и меди. На рис. 2 показано изменение интенсивности спектральных линий этих элементов: Sb I – 277,0 нм, Cu I 296,1 нм и As I 286,0 нм, в зависимости

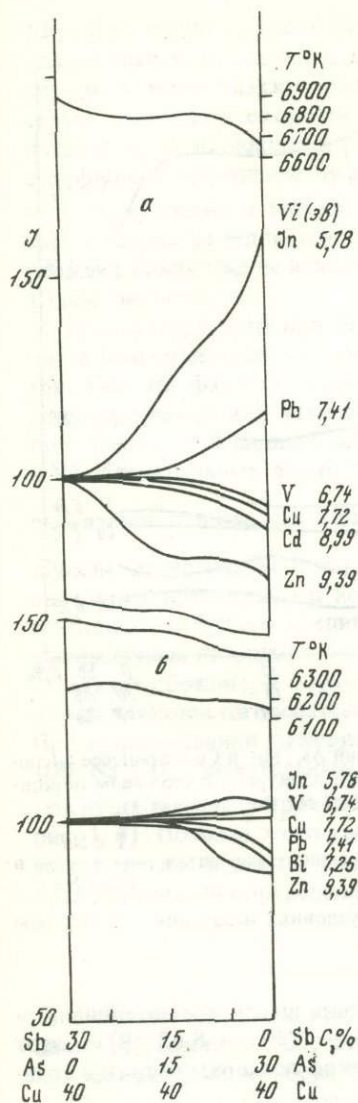


Рис. 1. Зависимость интенсивности спектральных линий элементов In, Pb, V, Cu, Cd, Zn от состава блеклой руды при замещении в основе исследуемых порошков сурьмы мышьяком в смеси сульфидных соединений Cu, Sb, и As, имитирующих состав блеклой руды α — без буферирования, β — при буферировании 10% Na_2CO_3 с угольным порошком

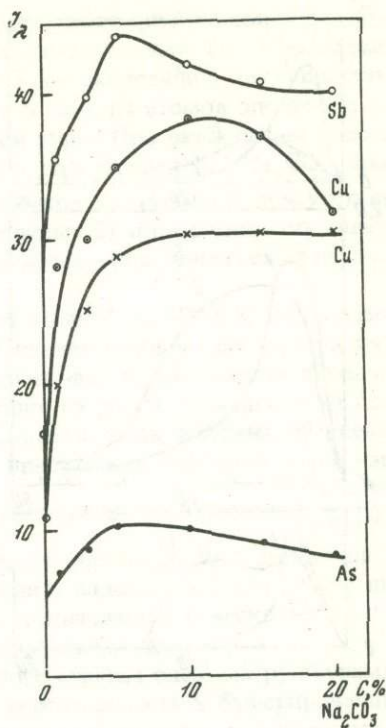


Рис. 2. Зависимость интенсивности спектральных линий Sb, Cu и As от содержания углекислого натрия в буферной смеси

от содержания углекислого натрия в буферной смеси. Максимумы интенсивности спектральных линий мышьяка, сурьмы и меди, как и следовало ожидать, смещены в зависимости от потенциала ионизации элемента. Так, для мышьяка и сурьмы максимальная интенсивность наблюдается при содержании 5% углекислого натрия, для меди — при содержании 10% углекислого натрия в буферной смеси. Последующий спад интенсивности спектральной линии с увеличением содержания углекислого натрия в буферной смеси обусловлен перераспределением возбужденных атомов по энергетическим состояниям в связи с уменьшением темпера-

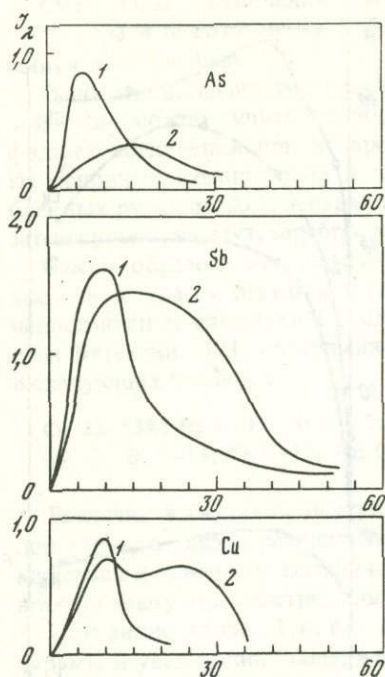


Рис. 3. Изменение интенсивности спектральных линий As, Sb и Cu в процессе экспозиции при поступлении пробы из кратера угольного электрода с угольным порошком (кривая 1) и с буферной смесью, содержащей 10% Na_2CO_3 (кривая 2)

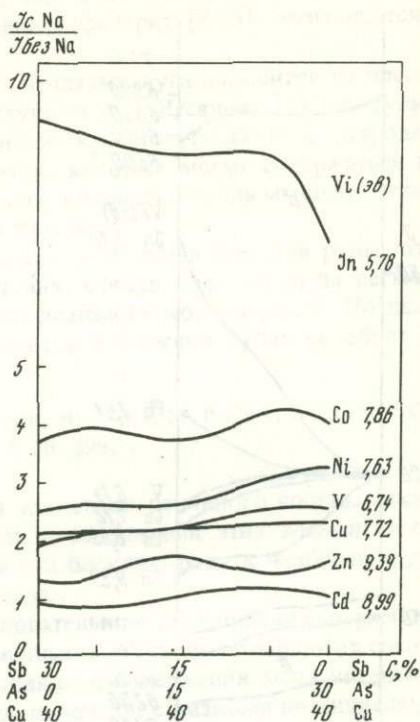


Рис. 4. Изменение отношения интенсивности спектральных элементов $\frac{I \text{ с Na}}{I \text{ без Na}}$ в зависимости от состава блеклой руды, при двух условиях испарения – с буфером и без буфера

туры плазмы дуги, причем для элементов с более высокими потенциалами ионизации – мышьяка ($V_i = 9,81$ эВ), сурьмы ($V_i = 8,63$ эВ) – этот эффект начинает проявляться при более высокой температуре дуги в сравнении с медью ($V_i = 7,72$ эВ).

Проследим как влияет выбранная нами буферная смесь на температурные условия возбуждения атомов элементов, а также одновременно на условия выхода атомов из плазмы разряда при испарении из кратера угольного электрода смеси сульфидных соединений, имитирующих блеклую руду.

Для сравнения одни и те же порошки смесей сульфидных соединений разбавлялись в отношении 1 : 100 в одном случае чистым угольным порошком и в другом случае – угольным порошком, содержащим 10% Na_2CO_3 . Порошки смесей испарялись в дуге постоянного тока при силе тока (в первые 5 сек) 5 А, с последующим увеличением силы тока до

12 А. Как видно из рис. 3 (кривые 1), при разбавлении блеклых руд чистым угольным порошком, интенсивность спектральных линий мышьяка, сурьмы и меди максимальна в первые 10 сек экспозиции, что свидетельствует о высокой скорости поступления и выхода атомов элементов из плазмы дуги, входящих в состав блеклой руды. При разбавлении смесей сульфидных соединений буферной смесью, содержащей 10% Na_2CO_3 , процесс поступления и выхода атомов элементов из плазмы в присутствии паров натрия замедляется (см. рис. 3, кривые 2) и интенсивность спектральных линий уже не имеет резкого максимума, приходящегося на первые 10 сек экспозиции.

Температура дуги при этом падает от 6800°K до 6200°K , что создает более благоприятные условия для возбуждения дугового спектра элементов. Оба эти фактора способствуют повышению интенсивности дуговых спектральных линий элементов; как видно из рис. 4, независимо от состава смесей сульфидных соединений мышьяка, меди и сурьмы интенсивность спектральных линий элементов в присутствии буферной смеси увеличивается, причем, как и следовало ожидать, величина отношения $\frac{I \text{ с Na}}{I \text{ без Na}}$

зависит от величины потенциала ионизации элемента. Для элементов с высокими потенциалами ионизации (цинка, кадмия) это отношение интенсивностей близко к единице, и оно увеличивается в несколько раз с уменьшением потенциала ионизации исследуемого элемента.

Таким образом, в случае спектрального анализа блеклых руд сурьмяно-мышьяковистого состава выяснена необходимость в буферировании. При использовании буферной смеси, состоящей из угольного порошка и 10% Na_2CO_3 , значительным образом уменьшается влияние сурьмы на интенсивность спектральных линий других определяемых элементов (см. рис. 1, б). Помимо этого увеличивается время нахождения свободных атомов в плазме разряда, что в свою очередь способствует улучшению воспроизводимости определения элементов.

АППАРАТУРА. УСЛОВИЯ АНАЛИЗА

Для анализа блеклых руд используется спектрограф ДФС-13 с дифракционной решеткой 600 шт/мм и трехлинзовой осветительной системой при ширине щели прибора 30 мкм и диафрагме — 3,2.

Смесь пробы с буфером испаряют в дуге постоянного тока в течение 1 мин. В первые 5 сек экспозиции проба с буфером испаряется при силе тока 5А, в последующее время экспозиции сила тока увеличивается до 12А.

В электрод, толщина стенок которого составляет 12 мм, глубина отверстия равна 8 мм и диаметр отверстия 1,5 мм, помещают 20 мг порошка. Верхний электрод-катод затачивается на конус.

Используются спектральные пластинки (тип II) чувствительностью 11 ед. по ГОСТу. Блеклые руды анализируются из 6 параллельных определений. На двух спектральных пластинках размещают по три спектра одной и той же пробы и по три спектра от каждого эталона. Результаты анализа усредняют по двум спектральным пластинкам.

Таблица 1

Состав трех серий эталонов, используемых для определения основных компонентов блеклой руды и элементов-примесей

Определяемый элемент	Форма соединения элемента в эталоне	Содержание элемента в эталоне, %									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Первая серия эталонов											
Мышьяк	As_4S_4	—	6,0	5,0	—	10,0	30,0	15,0	16	0,7	2,0
Сурьма	Sb_2S_5	5,7	50,0	40,0	30,0	18,0	6,0	3,0	10	0,5	1,0
Медь	CuS	3,0	—	15,0	22,0	30,0	7,0	30,0	40	—	—
Железо	FeS	0,6	4,00	—	12,0	2,0	—	—	5,0	—	—
Вторая серия эталонов											
Никель	Ni_2O_3	10,0	3,0	1,0	0,30	0,1					
Кобальт	Co_2O_3	10,0	3,0	1,0	0,30	0,1					
Кадмий	CdS	10,0	3,0	1,0	0,30	0,1					
Висмут	Bi_2S_3	10,0	3,0	1,0	0,30	0,1					
Свинец	PbS	10,0	3,0	1,0	0,30	0,1					
Третья серия эталонов											
Висмут	Bi_2S_3	5,0	1,0	0,3	0,1						
Серебро	Ag_2S	5,0	1,0	0,3	0,1						
Цинк	ZnO	5,0	1,0	0,3	0,1						

Для определения элементов строят графики по эталонам в координатах $\lg I_{ан}/I_{сп}$, $\lg C$.

Определение высоких содержаний серебра, висмута и цинка (1–10%) осуществляется на квантometре ДФС-10. Смесь порошка пробы и буфера в отношении 1 : 10 (навеска 60 мг) вводят в дугу переменного тока ($I = 20 \text{ A}$, $V = 220 \text{ V}$) при помощи аппарата УСА-5 ленточным транспортом. Экспозиция 20 сек.

Эталоны

Эталонные порошки представляют собой смесь сульфидных и окисных соединений определяемых элементов и угольного порошка. В табл. 1 приводятся содержание элементов в эталонах и молекулярная форма вводимых в эталоны соединений.

В процессе разбавления эталонов 1 : 10 угольным порошком первые две серии эталонов объединяют и затем еще раз разбавляют 1 : 10 буферной смесью.

Третья серия эталонов используется для квантометрического определения серебра, цинка и висмута.

Спектральные аналитические линии

При определении основных компонентов в блеклых рудах используются линии, обеспечивающие хороший концентрационный рост при содержании элементов в сотых и десятых долях процентов.

Чтобы получить такие концентрации элементов при анализе блеклых руд, приходится разбавлять исходный минерал в 100 раз угольным по-

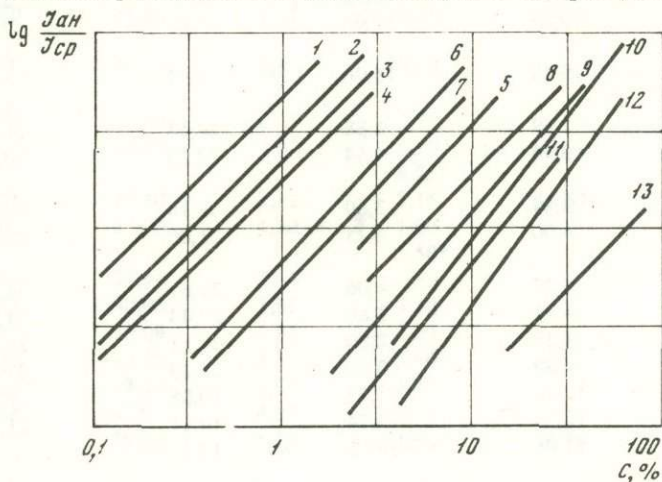


Рис. 5. Аналитические графики для определения элементов

1 – Pb I 283,3 нм; 2 – Ni I 305,0 нм; 3 – Co I 304,4 нм; 4 – Cd I 326,1 нм; 5 – Fe I 273,9 нм; 6 – Pb I 266,3 нм; 7 – Bi I 289,8; 8 – Sb I 276,9 нм; 9 – As I 278,0 нм; 10 – Cu I 296,1 нм; 11 – As I 286,0 нм; 12 – Cu I 261,8; 13 – Sb I 268,2 нм

Таблица 2

Спектральные аналитические линии определяемых элементов.
Диапазон определяемых концентраций элементов в блеклых рудах

Определяемый элемент	Длина волны (нм) спектральной линии	Интервал определяемых концентраций, %	Определяемый элемент	Длина волны (нм) спектральной линии	Интервал определяемых концентраций, %
Медь	I 261,8	4-55,0	Свинец	I 266,3	0,4-10,0
	I 296,1	4-55,0		II 283,3	0,1-1,30
Мышьяк	I 286,0	2-30,0	Никель	I 305,0	0,1-3,0
	I 278,0	2-30,0		I 304,4	0,1-3,1
Сурьма	I 276,9	1,5-30,0	Кадмий	I 326,1	0,1-3,0
	I 268,2	1,8-60,0		Висмут	I 289,8
Железо	I 273,9	2-13,0			

Таблица 3

Результаты определения содержания (вес. %) мышьяка, сурьмы, и спектральным (II)

№ п/п	Мышьяк		Сурьма	
	I	II	I	II
1	22,95		1,01	
	18,86	19,00	1,74	1,25
	19,50		1,50	
2	18,50		1,52	5,00
	22,12	18,60		5,24*
3	19,89	19,00	0,62	0,93
				1,11*
4	19,40	15,00	5,62	6,00
				5,04*
5	7,99	5,88	20,47	21,80
6	3,44	4,54	22,23	20,80
7	3,84	3,60	18,16	17,80
				20,50
8	4,00	4,25	21,00	
9	4,27	4,06	22,61	24,00
10	4,35	3,80	22,43	24,50
11	4,25	2,80	22,11	25,28
12	4,59	3,60	22,53	23,50
13	12,20	13,25	10,88	9,00
14	13,55	13,54	10,11	11,82
15	11,08	13,65	13,23	4,20
				3,70*
16	5,30	5,80	5,83	5,80

* Результаты, полученные спектральным методом. Авторы методики Е.Ю. Пантелева, А.К. Русанов, В.А. Гостева [6].

рошком и буферной смесью. В табл. 2 приводятся используемые для анализа блеклых руд спектральные линии элементов, а также указан интервал определяемых концентраций по этим линиям при стократном разбавлении минералов буферной смесью.

Как известно, определение больших концентраций серебра весьма затруднительно для спектрального анализа из-за высокой чувствительности спектральных линий серебра в ультрафиолетовой области спектра.

Поэтому анализ блеклых руд на серебро, а одновременно на висмут и цинк нами осуществлен на квантометре по линии серебра Ag I 546,5 нм; цинк и висмут определяются по линиям Zn I 481,0 нм и Bi I 289,8 нм.

На рис. 5 приводятся аналитические графики для определения сурьмы, меди, мышьяка, железа, свинца, висмута, кобальта, никеля и кадмия. Для более точного определения основных компонентов блеклой руды, меди, сурьмы, мышьяка используются две спектральные линии, резуль-

меди, железа и свинца в блеклых рудах, полученные химическим (I) методами

	Медь		Железо		Свинец	
	I	II	I	II	I	II
	37,18	41,20	5,77	5,35		
	41,71					
	38,80	39,90	2,72	2,05	00	0,08
	41,80	41,80	1,11	3,80	0,09	0,08
	39,70	39,24	3,87	3,90		0,08
	37,24	37,06	2,55	2,70		0,50
	33,58	23,81	3,97	4,10	3,76	13,40
				4,25*		11,30*
	30,71	29,30	3,12	3,15	15,57	11,20
	39,00	37,90	4,50	1,00		1,48
				1,50*		1,62*
	39,44	38,97	3,57	5,50		0,40
	40,37	40,80	3,86	3,40		
	35,85	38,09	5,83	4,03		
	40,24	40,40	3,67	3,40		
	39,133	39,57	2,62	2,80		
	40,28	42,0	4,57	3,86		
	40,12	39,02	1,62	1,50	0,20	0,24
	41,50	41,64	3,21	3,01		

Таблица 4

Сравнение результатов определения цинка, серебра и висмута в блеклых рудах химическим методом (I), пробирным (серебро) и спектральным (II) на квантометре ДФ С-10

№ п/п	Содержание элемента (%)					
	цинк		серебро		висмут	
	I	II	I	II	I	II
1	1,65	1,25	0,16	0,50	0,38	0,40
2	1,58	1,10	0,15	0,50	0,33	0,42
3	—	—	0,74	0,70	—	—
			0,43	—	—	—
4	3,89	3,60	0,10	0,20	0,10	Не обн.
5	—	—	0,12*	0,14	0,10	0,35
			—	—	0,30	—
6	—	—	0,014	0,058	0,018	Не обн.
			0,066*	—	—	—
7	—	—	0,40	0,41	—	—

* Результат пробирного анализа.

Таблица 5

Коэффициенты вариаций, характеризующие воспроизводимость анализа блеклых руд различного состава

Элемент	Интервал концентраций в %	Коэффициент вариации в %
Сурьма	1,5–28,0	6,00
Мышьяк	2,7–22,0	7,05
Медь	35–45	5,4
Железо	2,0–15,0	8,5
Свинец	1,0–9,0	10,0
Висмут	0,1–0,40	8,0
Цинк	0,7–5,0	7,0
Серебро	0,1–0,5	9,2

таты определения по этим линиям усредняются. В качестве элемента сравнения выбран германий. Содержание окиси германия в буферной смеси составляет 0,01%. Линия сравнения германия имеет длину волны Ge I 269,1 нм.

Точность и правильность анализа

В заключение наших исследований были проанализованы 16 образцов блеклых руд из коллекции Т.Н. Чвилевой (ИМГРЭ), Р.Д. Куличихиной и С.И. Лебедевой (ИМГРЭ), Т.С. Сахаровой (МГУ). Полученные резуль-

таты спектрального анализа сопоставлены с данными химического анализа этих минералов.

Результаты спектрального и химического анализа блеклых руд приведены в табл. 3. Для проб 2 и 15 наблюдаются существенные расхождения в определении сурьмы химическим и спектральным методами. В связи с этим ряд проб подвергался арбитражному анализу спектральным методом в лаборатории спектрального анализа ВИМС Е.Ю. Пантелеевой. В условиях анализа, существенно отличных от выбранных нами, получены данные по определению сурьмы, подтверждающие наши результаты.

В табл. 4 приводятся сравнительные данные по определению цинка, серебра и висмута, выполненные химическим методом, пробирным (серебро) и спектральным методами.

Результаты определения серебра спектральным методом хорошо совпадает с результатами пробирного анализа (ЦНИГРИ). При определении висмута и цинка химическим и спектральным методами были получены также близкие результаты (табл. 4).

Однако мы не располагаем еще достаточным количеством достоверных данных для определенного вывода о величине систематических ошибок по этим элементам.

Воспроизводимость отдельных определений рассчитана для 20 минералов разного состава, которые были дважды проанализированы в течение нескольких месяцев.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бабина Н.М., Берман Е.Л.* Спектральный анализ в геологии и геохимии. — Материалы 2-го Сибирского совещания по спектроскопии. М., "Наука", 1967.
2. *Бетехтин А.Г.* Курс минералогии. М., Госгеолтехиздат, 1956.
3. *Кудрявцев В.А.* Спектральный анализ в геологии и геохимии. — Материалы 2-го Сибирского совещания по спектроскопии. М., "Наука", 1967.
4. *Лазаренко Е.К.* О блеклых рудах. — В кн.: Минералогический сборник. Изд-во Львов. ун-та, 1956.
5. *Логинова Л.Г., Малашкина М.М.* Спектральный анализ в геологии. — Материалы 4-го семинара по спектральному анализу для работников организаций Министерства геологии СССР. М., 1971.
6. *Пантелеева Е.Ю., Русанов А.К., Гостева В.А.* Спектральный анализ в геологии. — Материалы 4-го семинара по спектральному анализу для работников организаций Министерства геологии СССР. М., "Недра", 1971.
7. *Русанов А.К., Хитров В.Г., Алексеева Т.В.* Количественные спектральные определения редких и рассеянных элементов в рудах и минералах. М., "Наука", 1960.
8. *Спутник геохимика в минералогии.* Изд-во АН СССР, 1937.
9. *Waring C.L., Worthing H.W.* — Amer. Mineralogist. 1961, 46, N 9—10, s. 1177.
10. *Niebuhr, Pothmann.* VIII Colloquium Spectr. Intern. Lucerne (Schweiz), 1959, 93.
11. *Reckziegel M., Staats G., Bruch G.H.* Fresenius Zeitschrift Analyt. Chemie, 1964, 206, N 2, p. 113.

Н. Г. Шумкова

МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СУЛЬФИДОВ Hg, Cu, Sb и As ИЗ МАЛЫХ НАВЕСОК

Микрометод не является новым методом аналитической химии, но до сих пор он не нашел должного применения в практике химиков-аналитиков, работающих с минеральным сырьем.

При работе с малыми навесками в большинстве случаев сохраняются принципы макроанализа и используются общеизвестные химические и физико-химические методы анализа. Однако техника анализа малых количеств вещества имеет свои особенности. При правильном выборе методики и техники работы микрометод по точности часто не уступает макроанализу и в то же время имеет ряд преимуществ: во-первых, позволяет выполнять количественный химический анализ из малых навесок ($n \cdot 10^{-3}$ г) любого состава, что значительно расширяет возможности работы минералогов; во-вторых, для микрометода характерна быстрота выполнения, малый расход реагентов, портативность посуды и т.п. Эти преимущества делают целесообразным применение микрометода в анализе минералов.

Для полного анализа сульфидных минералов из малых навесок (10 мг) в литературе рекомендуются схемы, основанные на групповом разделении элементов с помощью сульфид-иона [1, 2], что вряд ли можно считать рациональным. При работе с малыми навесками необходимо использовать по возможности наиболее специфические методы определения, чтобы избежать или свести до минимума сложные операции по отделению элементов друг от друга.

В статье обсуждается одна из возможных схем анализа минералов, содержащих Hg, Cu, Zn, Fe, Sb, As и S. Определение Fe, Hg, Cu и Zn проводится из одной навески и основано на различной склонности этих элементов к комплексообразованию с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) и тиомочевинной (tu). Все эти элементы дают довольно устойчивые комплексы с ЭДТА, но железо образует FeY^- в кислом растворе (pH 1,8–2,0), а остальные металлы — MY^{2-} в слабокислом растворе (pH 5,5–6,0) [3]. В то же время HgY^{2-} легко разрушается тиомочевинной и одновременно в раствор вытесняется эквивалентное количество ЭДТА [4]; CuY^{2-} , ZnY^{2-} и FeY^- разрушению не подвергаются.

Если использовать более сложный маскирующий агент, содержащий помимо тиомочевины аскорбиновую кислоту и *a*, *a*-дипиридил, то происходит разрушение CuY^{2-} с одновременным восстановлением Cu^{2+} до Cu^+ и образуется новый, более устойчивый комплекс $Cu(tu)_4^+$, в раствор выделяется эквивалентное количество ЭДТА.

Таким образом, создается возможность последовательного определения сначала Fe, затем суммарного содержания металлов, после чего методом последовательного вытеснения определяют Hg и Cu. Содержание Zn вычисляется по разности при условии, что в пробе отсутствуют Cd^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} или их содержание не превышает 0,1%. В таком случае необходимо предварительно провести количественное определение мешающих элементов и внести соответствующую поправку при расчетах содержания цинка. При необходимости можно сделать контрольное определение цинка по любой из известных методик. Определению Hg и Cu перечисленные элементы не мешают.

Определения серы, сурьмы и мышьяка производятся по общеизвестным методикам. Определение Sb и S выполняется из одной навески, для чего 10 мг минерала спекаются со смесью ZnO и Na_2CO_3 , спёк выщелачивается водой. Сера определяется в водной вытяжке гравиметрически в виде сульфата бария; сурьма остается в осадке и определяется титриметрически с $KBrO_3$ после предварительного восстановления до Sb^{3+} . Определение мышьяка проводят из отдельной навески после отгонки его в форме $AsCl_3$ по Ледебуру [1].

Применение указанных приемов позволяет аналитику значительно сократить количество материала необходимое для анализа и довести его до 50 мг.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ Hg, Cu, Zn и Fe ИЗ ОДНОЙ НАВЕСКИ

Р е а к т и в ы: 1) ЭДТА — 0,002М; 2) $Zn(NO_3)_2$ — 0,002М; 3) ксиленоловый оранжевый, водный раствор, 0,1%; 4) тиомочевина, водный раствор, 10%; 5) аскорбиновая кислота, водный раствор, 5%; 6) а, а'-дипиридил, 0,1% (готовится растворением навески в небольшом количестве этилового спирта с последующим разбавлением водой; 7) уротропин кристаллический.

В с к р ы т и е о б р а з ц а. Навеску 10 мг обрабатывают 5–7 мл концентрированной H_2SO_4 в присутствии KNO_3 и нагревают до полного растворения минерала. По охлаждении осторожно приливают 10 мл H_2O , кипятят до растворения солей и удаления окислов азота. Холодный раствор переводят в мерную колбу на 100 мл или 50 мл.

О п р е д е л е н и е. Отбирают аликвотные части раствора, доводят раствор до pH 1,8 с помощью уротропина и титруют железо 0,002 М ЭДТА в присутствии сульфосалициловой кислоты (индикатор) до исчезновения окраски. Отмечают количество мл ЭДТА, которое ушло на титрование железа. 1 мл 0,002 М ЭДТА соответствует 0,111 мг Fe.

К этому же раствору добавляют уротропин до pH 5,5, ксиленоловый оранжевый и титруют 0,002 М ЭДТА по появления светло-желтой окраски раствора. Замечают количество ЭДТА, ушедшее на титрование суммы Cu, Hg и $Zn-V_1$.

К оттитрованному раствору добавляют 5 мл тиомочевины, хорошо перемешивают и титруют 0,002 М $Zn(NO_3)_2$ до появления красно-фиолетового окрашивания. Замечают количество $Zn(NO_3)_2$ на титрование — V_2 , и рассчитывают содержание Hg в образце. 1 мл 0,002 М ЭДТА соответствует 1 мл 0,002 М $Zn(NO_3)_2$; 1 мл 0,002 М ЭДТА = 0,400 мг Hg.

К раствору добавляют 5 мл аскорбиновой кислоты и 1–2 капли α , α' -дипиридила, перемешивают до восстановления светло-желтой окраски и титруют 0,002 М ЭДТА до появления красно-фиолетовой окраски. Заменяют количество $Zn(NO_3)_2$, использованное на титрование ЭДТА, связанного с $Cu-V_3$; рассчитывают содержание Cu : 1 мл 0,002 М ЭДТА = 0,127 мг Cu .

Вычисляют содержание Zn по разности: $V_4 = V_1 - V_2 - V_3$. 1 мл 0,002 М ЭДТА = 0,131 мг Zn .

ЛИТЕРАТУРА

1. Алимарин И.П., Фрид Б.И. Количественный микрохимический анализ минералов и руд. М., ГНТИ, 1961.
2. Максимова Н.В., Гехт И.Н., Шустер Т.Л. Количественный микрохимический анализ блеклых руд. – Бюллетень ВИМС, 1956, 4 (156).
3. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М., "Химия", 1970, № 1.
4. Анализ минерального сырья. Под редакцией Ю.В. Морачевского и Ю.Н. Книпович. Л., ГНТИ, 1956.

Л.Г. Логинова, М.М. Малашкина

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ВОЛЬФРАМИТАХ ГРУППЫ ТРУДНОЛЕТАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ (ниобия, тантала, циркония, гафния и бериллия)

В природе вольфрамит представлен железисто-марганцевыми разновидностями, составляющими изоморфный ряд: гюбнерит — $Mn[WO_4]$, вольфрамит — $[Mn, Fe]WO_4$, ферберит — $Fe[WO_4]$. Минералы группы вольфрамита имеют очень сложный спектр, который меняется в зависимости от содержания в вольфрамите железа и марганца.

По имеющимся в литературе сведениям, в вольфрамитах обнаружены примеси многих элементов: Ca, Mg, Nb, Ta, Sc, Y, Yb, TR, Zr, Be, Sn, Bi.

Из редких элементов в вольфрамитах концентрируются ниобий, тантал и в значительно меньших количествах скандий, иттербий и иттрий. Содержание Nb_2O_5 может достигать 15 000 г/т; Ta_2O_5 — 6000 г/т; ZrO_2 — 4000 г/т [4]. Средние содержания ниобия и тантала в вольфрамитах из различных месторождений [5] могут колебаться для Nb_2O_5 от 2100 до 13750 г/т; для Ta_2O_5 от 1100 до 5670 г/т. Сведения о присутствии и содержании других редких элементов приведены на основании данных количественного спектрального анализа и работы [11].

Разработанный в 1974 г. в ИМГРЭ метод количественного спектрального анализа позволяет анализировать непосредственно монофракции минерала. В вольфрамитах определяют ниобий, тантал и сопутствующие им цирконий, гафний и бериллий.

В основу метода положено применение достаточно избирательной (по отношению к вольфраму) реакции фторирования, протекающей в расплаве пробы при температуре анода дуги постоянного тока 18 А. Взаимодействуют соединения определяемых элементов-примесей и фторопласт-4 (ФП-4), который использован как фторирующий агент. ФП-4 вводился в угольный порошок в отношении 1 : 5 (1 в.ч. ФП-4 и 5 в.ч. С-порошка). Эта смесь применялась при анализе вольфрамитов в качестве буферной и добавлялась к пробам в отношении 1 : 12. В присутствии смеси резко изменялась кинетика поступления в плазму дуги как определяемых элементов-примесей, так и элементов основы.

Высокая степень разбавления пробы С-порошком позволяет понизить интенсивность линий вольфрама до предела, при котором линии Nb, Ta, Zr, Hf, используемые в качестве аналитических, свободны от перекрытия линиями: W, Fe и Mn.

В присутствии ФП-4 наблюдается достаточно четкое фракционированное испарение определяемых элементов по отношению к основе пробы и

прежде всего по отношению к основной массе вольфрама. Это приводит к повышению чувствительности определения всех элементов-примесей. Линии определяемых элементов, включая тантал, появляются в спектре вольфрамита уже в первые 30–40 сек. испарения пробы. Без ФП-4 тантал в спектре обнаружить не удастся ни в спектрах природных минералов, ни в искусственных смесях, имитирующих химический состав вольфрамита (рис. 1).

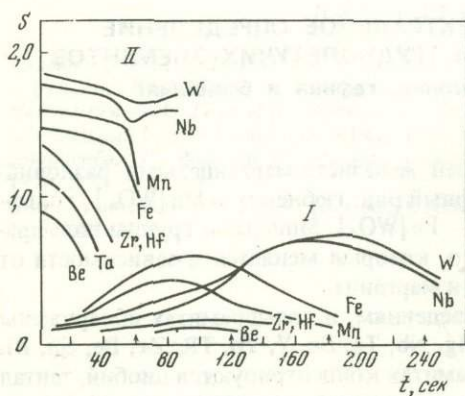


Рис. 1. Кинетика поступления элементов-примесей и элементов основы из природного вольфрамита

I — вольфрамит + С-порошок (1 : 3)

II — вольфрамит + буферная смесь, содержащая ФП-4 (1 : 12), соотношение С-порошка и ФП-4 (5 : 1)

Изменение соотношения С-порошка и ФП-4 приводит (при дальнейшем увеличении концентрации С-порошка) к снижению интенсивности линий всех определяемых элементов; при увеличении концентрации ФП-4 — к усилению спектра вольфрама, железа, марганца и исчезнованию линий тантала. Марганец фторируется практически полностью при любых соотношениях С-порошка и ФП-4. Его влияние было устранено подбором оптимальной навески минерала, обеспечивающей отсутствие в спектре мешающих линий марганца, при концентрации марганца в пробе < 20%.

Анализ проводился из навески пробы 65 мг. В 65 мг пробы содержится всего 5 мг вольфрамита. Было установлено, что увеличение навески минерала по отношению к буферной смеси не приводит к увеличению интенсивности линий определяемых элементов, а при навеске минерала 25–30 мг интенсивность линий Ta, Be, Hf, Zr, Nb понижается в несколько раз. По-видимому, этот эффект связан с предельной энергетической емкостью плазмы дуги, мощность которой в единицу времени недостаточна для испарения и возбуждения трудноиспаряющихся элементов, суммарная концентрация которых в вольфрамитах очень высока.

В рекомендуемых условиях анализа 5 мг вольфрамита полностью испаряются в течение 1 мин. Наблюдается вскрытие минерала, и окислы Be, Ta, Hf, Zr и Nb легко переводятся в летучие фториды, если их суммарная концентрация в пробе не превышает 1,5–2,0%. Соединения Be, Ta, Zr и Hf, концентрация которых в вольфрамитах обычно невелика, поступают в плазму дуги независимо от поступления основных компонентов минерала. Корреляции между интенсивностью их линий и линиями Fe, Mn и W не наблюдается. Определение этих элементов вследствие этого ведут по абсолютной интенсивности линий.

Кинетика поступления ниобия, концентрация которого в вольфрамитовых в 10–50 раз выше тантала и значительно превышает содержание всех других примесей, отличается от их поступления в плазму дуги. Несмотря на то, что ниобий появляется в спектре уже в первые 30–40 сек горения дуги, поступление его затягивается до полного испарения пробы и на всем протяжении экспозиции сопровождается поступлением вольфрама. Вследствие этого ниобий определяют по относительной интенсивности линий и вольфрам используют в качестве элемента сравнения. Несмотря на корреляцию между Nb и W, определение высоких концентраций Nb (свыше 1%) следует производить при разбавлении вольфрамитов в 2–10 раз искусственной смесью имитирующей состав минерала. Коэффициент разбавления подбирают исходя из предварительной оценки концентрации Nb в вольфрамите. При больших концентрациях ниобия в пробе (это распространяется и на большие концентрации циркония и гафния) в угольной дуге по мере испарения пробы происходит изменение формы поступления соединений ниобия в ряду: $\text{MeF}-\text{MeO}-\text{Me}-\text{MeC}$ [7]. Это нарушает прямолинейную зависимость между абсолютной и относительной интенсивностью линий ниобия и вольфрама и концентрацией ниобия в пробе. Вследствие этого при определении больших концентраций трудноиспаряющихся элементов, способных восстанавливаться в дуге и образовывать трудноиспаряемые карбиды, возникают ошибки.

Эффект фракционированного поступления бериллия, тантала, циркония, гафния и ниобия был усилен испарением вольфрамитов в смеси с буферным порошком из электродов, имеющих глубокий кратер (15 мм). На помещенную в электрод пробу наносили 5 мг угольного порошка, содержащего 0,1% KCl ("стабилизирующую смесь"). Проба, с нанесенной на ее поверхность стабилизирующей смесью, должна быть утоплена в глубь электрода на 1 мм. Это улучшает воспроизводимость результатов анализа. Далее пробы закапывали двумя каплями 3%-раствора полистирола в бензоле и тромбовкой с иглой прокалывали в пробе глубокий канал (15 мм) диаметром 1 мм ("сопло"). Стабилизирующая смесь улучшает условия поступления летучих фторидов Be, Ta, Zr, Hf и Nb в первые 15–30 сек ее испарения. Воспроизводимость условий возбуждения атомов определяемых элементов в плазме дугового разряда также повышается.

Как известно, подобрать природные монофракции вольфрамитов, не содержащие Nb_2O_5 , очень трудно, поэтому в качестве основы калибровочных порошков используется искусственная смесь окислов (WO_3 , Fe_2O_3 и MnO_2) в соотношении 7,5; 1,25; 1,25. Установлено, что применение искусственной основы возможно лишь при тщательном истирании природных монофракций минералов в эксцентриковой шаровой мельнице до размера основной массы частиц 20–30 мкм. При обычном истирании монофракций вольфрамитов до 200 меш (с максимальным размером основной массы частиц 60–70 мкм) наблюдался сдвиг между графиками на природной и искусственной основе. При этом в результате определения может быть внесена неконтролируемая систематическая ошибка в 10–25%. Тонкое истирание монофракций вольфрамитов устраняет систематические ошибки анализа при определении Ta, Zr, Hf, Be и Nb.

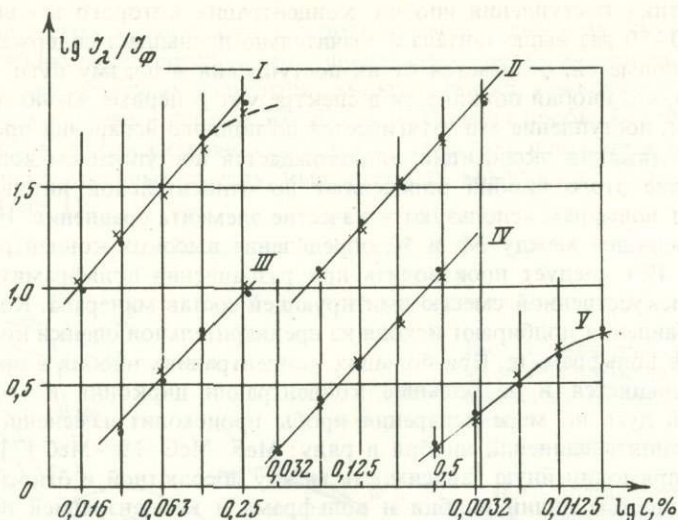


Рис. 2. Зависимость абсолютной интенсивности линий Zr, Hf, Nb, Ta и Be от содержания в пробе

I – природный вольфрамит, тонко истертый в эксцентриковой шаровой мельнице; 2 – искусственная смесь окислов, имитирующая состав вольфрамита: Fe^{2+} , Zr^{4+} I 302,95 нм; II – Nb^{85} II 291,17 нм; III – Be^{12} I 234,86 нм; IV – Hf^{178} II 313,47 нм; V – Ta^{181} I 271,47 нм

Рис. 2 иллюстрирует возможность применения искусственной смеси окислов Fe, Mn и W в качестве основы калибровочных порошков при высокой дисперсности природных монофракций минералов.

Определяемые элементы вводили в калибровочные порошки в виде окислов. Исходные концентрации окислов для головного порошка были взяты с учетом геохимического соотношения определяемых элементов в природных вольфрамитах различных генераций и составляли соответственно для Nb_2O_5 ; Ta_2O_5 ; ZrO_2 ; HfO_2 ; BeO – 2,5; 1; 1; 1; и 0,25%.

Серию из 9 калибровочных порошков готовили обычным в практике спектрального анализа путем – разбавлением каждого предыдущего порошка, начиная с головного, в два раза искусственной смесью окислов, имитирующей состав природного вольфрамита. В работе использовался 10-й образец – “холостая проба” – основа, на которой готовилась серия калибровочных порошков. Применение холостой пробы позволило подобрать аналитические линии Nb, Ta, Zr и Hf, свободные от перекрытий линиями элементов, составляющих основу минерала, и учитывать интенсивность слабых линий вольфрама, которые перекрывают все аналитические линии бериллия в области спектра: 230,0–330,0 нм и ограничивают чувствительность его определения – 0,001%.

Ниже приведен состав головного калибровочного порошка, из которого готовилась серия рабочих порошков, использованных при определении группы труднолетучих элементов в вольфрамитах. Кон-

центрация определяемых элементов приведена в расчете на окислы и металлы.

Номер калибровочного порошка

	Nb ₂ O ₅	Nb	Ta ₂ O ₅	Ta	ZrO ₂	Zr	HfO ₂	Hf	BeO	Be
1	2,5	1,747	1,0	0,82	1,0	0,74	1,0	0,85	0,25	0,09
10	Холостая проба (основа)									

В табл. 1 приведены условия количественного спектрального определения ниобия, тантала, циркония, гафния и бериллия в вольфрамитах.

Вольфрамиты, предварительно тонко истертые (до 20–30 мкм) в шаровой эксцентриковой мельнице, смешивали с буферной смесью в отно-

Таблица 1

Условия анализа вольфрамитов

Перечень аппаратуры и условия получения спектров	Характеристика условий проведения анализов	
Спектрограф	ДФС-13, с решеткой 600 шг/мм	
Дисперсия прибора	0,4 нм/мм (1-й порядок)	
Рабочая область спектра	230,0–330,0 нм	
Ширина щели спектрографа	0,001 мм	
Промежуточная диафрагма	h = 2	
Освещение щели	Стандартная трехлинзовая система	
Источник возбуждения	Угольная дуга постоянного тока (анод)	
Форма и размеры электродов (расстояние между электродами 3 мм)	Нижний электрод	Верхний электрод
	Диаметр электрода – Усеченный конус	
	6 мм	
	Диаметр канала – 4,5 мм	Длина – 8 мм
	Глубина канала – 15 мм	Площадка на конце конуса – 1 мм ²
Состав основы калибровочных порошков	Искусственная смесь окислов WO ₂ , Fe ₂ O ₃ , MnO ₂ (7,5 : 1,25 : 1,25)	
Состав буферной смеси	С-порошок; фторопласт-4 (5 : 1)	
Соотношение пробы и буфера	1 : 12	
Навеска пробы	65 мг	
Состав стабилизирующей добавки	С-порошок 0,1% KCl	
Навеска стабилизирующей добавки	5 мг помещают на пробу в электроде	
Подготовка электрода к анализу	В пробе делают канал φ 1 мм и закапывают 3% раствором полистирола в бензоле	
Число параллельных навесок	Две навески экспонируются на одно место фотопластинки (всего 4)	
Условия экспонирования спектров	Анод дуги постоянного тока 18 А; 1 мин.	
Фотопластинки	СП-2 чувствительность 15 ед. ГОСТа, размеры 9 x 24 см	
Условия проявления спектрограмм	Проявитель Д-19 при T 20 °С; Время – 4 мин. Фиксаж – кислый	
Метод определения концентраций	Метод 3 эталонов	
Рабочие координаты	lg I _n / I _φ ; lgC для Ta, Zr, Hf, Be; lg INb / IW; lgC для Nb с учетом фона и мешающего излучения перекрывающих линий	

Таблица 2

Аналитические линии ниобия, тантала, циркония, гафния, бериллия, концентрационные пределы их использования и спектральная характеристика этих линий

№ п/п	Аналитическая линия в нм	V_e^* , эВ	Интервал определяемых концентраций в %	V_i^* , эВ
1	Nb ⁸ II – 292,781	5,25	0,03–0,3	
2	Nb ⁸ II – 291,174	5,08	0,03–0,3	
3	Nb ⁸ II – 271,662	5,21	0,06–1,0	Nb 6,97
4	Nb ⁶ II – 259,094	6,55	0,06–1,2	
5	Ta ⁸ I – 271,467	5,31	0,016–0,25	
6	Ta ⁸ I – 293,355	4,97	0,032–0,25	Ta 7,76
7	Zr ¹⁰ II – 313,868	4,44	0,016–0,25	
8	Zr ⁹ I – 302,952	4,84	0,016–0,25	Zr 6,72
9	Hf ⁸ II – 313,472	4,33	0,016–0,5	
10	Hf ⁹ II – 282,022	4,77	0,008–0,5	Hf 7,04
11	Be ¹² I – 234,861	5,28	0,0008–0,01	
12	Be ⁹ I – 265,078	7,40	0,001–0,008	Be 7,90
	WII – 291,257			
	WII – 313,898			
	WII – 314,200			

Линии сравнения

* Потенциалы возбуждения V_e и потенциалы ионизации V_i приведены с учетом сумм по состояниям [7, 10], интенсивности линий [2, 9].

шении 1 : 12. Для этого к 30 мг вольфрамита добавляли 360 мг буферной смеси. Навески минерала и буфера тщательно перемешивались в агатовых ступках в присутствии спирта. Далее брали по четыре параллельные навески одной пробы (по 65 мг) и помещали в каналы угольных электродов (глубиной 15 мм, диаметром 4,5 мм).

Параллельные спектрограммы получали на двух разных фотопластинках; при этом на каждой пластинке фотографировали по два спектра пробы на одно место, усиливая этим интенсивность очень слабых линий определяемых элементов.

Фотометрирование спектрограмм производили на микрофотометре МФ-2 или МФ-4.

Градуировочные графики строили по калибровочным порошкам в логарифмических координатах: $\lg I_{\text{л}}/I_{\text{ф}}$; $\lg C$, где $I_{\text{л}}$ и $I_{\text{ф}}$ – соответственно интенсивность линии и фона, C – концентрация определяемого элемента в калибровочном порошке – вес. %.

Учет фотометрических свойств эмульсии фотопластинок, переход от почернений линий к интенсивности, учет фона и наложений производился с помощью характеристической кривой фотопластинки.

Характеристическую кривую строили в координатах $[S : \lg I_{\text{л}}]$ по усредненным значениям марок почернения (линиям железного спектра),

Таблица 3

Статистические данные, характеризующие точность методики количественного спектрального определения Nb_2O_5 и Ta_2O_5 в вольфрамитах

№ п/п	Параметры	Nb_2O_5	Ta_2O_5	Примечание
1	$\bar{C}, \%$	1,55	0,193	Средняя концентрация по интервалу
2	№ интервала	IV	V	Методические указания, 1975, № 9 [8]
3	n	32	50	Число повторно проанализированных проб
4	$\sum x = C_1/C_2$	34,746	48,56	
5	$\bar{x} = \sum x/n$	1,085	0,971	
6	$S = \sqrt{\frac{\sum (C_1/C_2 - 1)^2}{2n}}$	0,1194	0,106	Квадратичное отклонение (абсолютная ошибка)
7	$V_1 = S/\bar{x} \cdot 100\%$	10,3	10,9	Коэффициент вариации
8	$\epsilon = \pm \frac{2S}{\sqrt{n}}$	0,042	0,03	Погрешность результата анализа
9	$d_{\text{отн.}} \% = \frac{\pm \sum (C_1/C_2 - 1)}{n} \cdot 100$	2,33	1,12	Среднее расхождение в относительных %
10	D для соотв. интервала	24	28	Методические указания, 1975, № 9 [8]
11	$d_{\text{отн.}} \cdot \sqrt{n}/D \ll 0,7$	0,55	0,28	
12	$V_2 = D/2,8$	8,55	11,4	Коэффициент вариации, соответствующий D
13	V_2/V_1	0,82	1,04	Запас точности

полученным с помощью 9 ступенчатого ослабителя, где: S – почернения линий железа в отдельных ступеньках ослабителя, $\lg I_{\text{Д}}$ – логарифмы пропускания (паспортные данные ослабителя).

Гетерохромность эмульсии учитывали усредняя семейство характеристических кривых, построенных для разных участков спектрограммы. В этих целях на спектрограмме фотометрировали группы линий спектра железа разной интенсивности, в участках 230,0; 260,0; 280,0; 320,0 нм (там, где расположены аналитические линии определяемых элементов). Полученные почернения линий железа в диапазоне от 0,02 до 2,2 усредняли. Для этого суммировались близкие по величине марки почернения, а затем полученные суммы (для близких почернений) делились на число обработанных линий. Эта процедура расчета соответствует обычно графическому совмещению нескольких характеристических кривых. Технически такой способ калибровки фотопластинки более прост, так как сводится к арифметическому сложению близких по величине почернений и получению их средних значений.

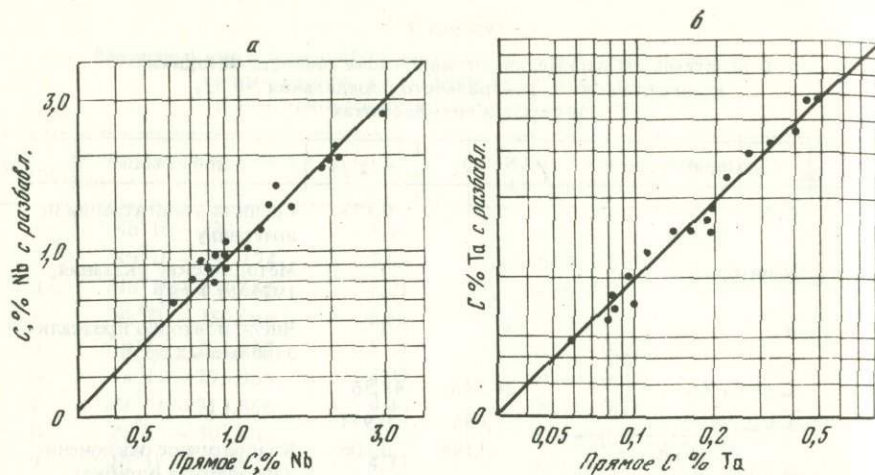


Рис. 3. Графики, иллюстрирующие правильность метода
 а — сопоставление результатов прямого спектрального определения ниобия в вольфрамитах, выполненное с разбавлением и без разбавления минерала; б — то же, для тантала

Таблица 4

Результаты сравнительного определения ниобия

№ п/п	Образец	Nb ₂ O ₅				
		Спектральный (ИМГРЭ)			Фотометрический	
		I*	II	III	СЗТГУ	ИМГРЭ
1	ЮГ-2	0,40	0,45	0,46	0,65	—
2	ЮГ-4	2,0	1,97	1,86	1,80	—
3	ЮГ-5	0,76	0,72	—	0,72	—
4	ЮГ-22	1,63	1,41	1,59	1,65	—
5	ЮГ-94	1,66	—	—	—	1,55
6	ЮГ-95	1,18	1,10	1,07	1,02	1,15
7	ЮГ-98	0,66	0,73	0,72	0,72	—
8	ЮГ-11ОН	1,38	—	—	—	1,26
9	Бр-46	0,92	0,85	0,75	0,84	0,71
10	Бр-47	0,24	0,24	0,23	0,19	—
11	60	0,12	0,15	0,13	0,18	—
12	61	0,78	0,82	0,70	0,75	—
13	62	0,56	0,52	0,58	0,55	—
14	63	1,16	1,10	1,00	0,96	—
15	63	0,12	0,195	0,145	0,067	—
Аналитики		М.М. Ма- лашкина	М.В. Левашова		И.П. Вычу- жанина	

Примечание: 1—10 материал И.Е. Максимюк (ИМГРЭ) и Г.Ф. Ивановой (ГЕОХИ); 11—15 материал М.Б. Рафальсон (ЛГУ).

* Повторные определения (I, II, III).

При указанном способе получения средних значений марок почернения вместо логарифмов пропускаемости (паспортных данных) для отдельных ступенек ослабителя на оси абсцисс наносится равномерная шкала, соответствующая усредненному значению разности логарифмов пропускаемости между соседними ступеньками ослабителя. Это позволяет при построении характеристической кривой использовать 13—16 точек вместо 8, соответствующих паспортным данным ослабителя.

Особенно тщательно строилась область недодержек характеристической кривой. Для этого подбирали марки почернения, значения которых близки к почернениям фона около аналитических линий и к слабым почернениям линий определяемых элементов.

Для двух параллельных пластинок строили одну характеристическую кривую, которая использовалась при работе с аналитическими линиями всех определяемых элементов независимо от того, в какой области спектра они расположены. Переход от почернения линий к интенсивности, учет фона и наложений производили с помощью расчетной доски, имеющей кроме логарифмической шкалы ($\lg I_{\lambda}$), шкалу, в которую внесены поправки на фон спектра пробы [6].

В табл. 2 приведены аналитические линии определяемых элементов и их спектральная характеристика. Для каждой линии оценены concentra-

и тантала в вольфрамитах различными методами анализа

	Ta ₂ O ₅					
	Спектральный (ИМГРЭ)			Нейтр. — актив. (ИМГРЭ)	Фотометрический	
	I	II	III		СЗТГУ	ИМГРЭ
	0,036	0,037	0,045	0,049	0,061	—
	0,35	0,34	0,28	0,26	0,22	—
	0,059	0,076	—	0,064	0,07	—
	0,19	0,13	0,14	0,255	0,14	—
	0,27	—	—	—	—	0,34
	0,19	0,16	0,15	0,157	0,14	0,17
	0,14	0,16	0,16	0,11	0,13	—
	0,185	—	—	—	—	0,17
	0,088	0,074	0,056	—	0,069	0,06
	0,012	0,011	0,0093	—	0,011	—
	0,0083	0,007	0,01	—	0,14	—
	0,26	0,34	0,37	—	0,40	—
	0,10	0,11	0,105	—	0,016	—
	0,47	0,54	0,45	—	0,47	—
	0,088	0,01	0,009	—	0,007	—
М.М. Ма- лашкина		М.В. Левашова		Б.А. Бахмат- тов		И.П. Вычу- жанина

ционные пределы, в которых рекомендуется использовать аналитические линии. Чувствительность оценена по градуировочным графикам, построенным в координатах $\lg I_{\lambda}/I_{\phi}$; $\lg C$ при фотографировании спектров двух калибровочных порошков на одно место фотопластики. Для оценки чувствительности использовалась формула $\frac{(I_{\lambda} + \phi - I_{\phi})}{\sigma} \geq 3$.

Статистические данные, характеризующие точность метода количественного определения Nb и Ta, как основных элементов, присутствующих в вольфрамитах, приведены в табл. 3.

Оценка воспроизводимости метода производилась при повторном определении Nb и Ta в вольфрамитах, соответственно в 32 и 50 пробах.

Правильность метода оценивалась по методу "введено — найдено" и при разбавлении богатых ниобием и танталом проб в 2, 3, 5 и 10 раз искусственной смесью имитирующей состав вольфрамитов. Эти данные представлены на рис. 3 (а — для Nb₂O₅, б — для Ta₂O₅).

Кроме этого, при определении ниобия и тантала данные спектрального метода сопоставлялись с данными фотоколориметрического, а при определении тантала еще и с результатами нейтронно-активационного метода анализа. Таким образом, систематическая ошибка вошла в ошибку воспроизводимости метода.

В качестве примера в табл. 4 приведены результаты контрольного определения Nb₂O₅ и Ta₂O₅ в вольфрамитах.

В условиях метода было проанализировано около 200 вольфрамитов из различных месторождений СССР и Монголии (образцы И.Е. Максимюк, Г.Ф. Ивановой, В.В. Ляховича, М.Б. Рафальсон и др.).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Иванова Г.Ф., Максимюк И.Е.* Тантал и ниобий в вольфрамитах Монголии. — Геология рудных месторождений, т. XIV, ч. 2. М., "Недра", 1972.
2. *Калинин С.К.* Атлас спектральных линий для дифракционного спектрографа. Алма-Ата, "Наука", 1968.
3. *Лазаренко Е.К.* Курс минералогии. М., "Высшая школа", 1963.
4. *Ляхович В.В.* Редкие элементы в акцессорных минералах гранитоидов. М., "Недра", 1973.
5. *Максимюк И.Е.* Касситериты и вольфрамиты. М., "Недра", 1971.
6. *Прокофьев В.К.* Количественный спектральный анализ металлов и сплавов. Ч. I и II. М., "Наука", 1951.
7. *Русанов А.К.* Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М., "Недра", 1971.
8. Методические указания, № 9. "Методы лабораторного качества аналитических работ". М., ВИМС, 1975.
9. *Harrison G.K.* Wavelength tables of 100,000 Spectrum Lines N.Y., 1939.
10. *Boumans P.W.I.M.* Theory of Spectrochemical Excitation Hilger, Wits London, 1966.
11. *Nová-Špačková A., Čejková B.* Spektrální analýza wolframitů a scheelitů. Geologický Průzkum, XVI, 2, 1974.

ПОЯСНЕНИЯ К ТАБЛИЦАМ

Таблица I

Участки спектра: I – флюорита (1–1,1–2), II–1 – ловчоррита и III–1 – эвдиалита. Лазерно-электроэрозийный способ ($U = 13$ кВ; $C = 1$ мкФ). На спектрограмме флюорита спектр 1–1 снят при разряджении 150 мм рт. ст.; все остальные при разряджении 300 мм рт. ст. На всех спектрограммах, кроме флюоритовой, спектры 2 и 3 соответственно спектры алюминиевых электродов и железа

Таблица II

a – затвердевшее включение расплава во вкрапленнике кварца из вулканогенных пород (в 0,02 мм от поверхности пластины). Увел. 370 I – кварц вмещающий включение; 2 – затвердевший магматический расплав – стекловатая фаза включения; 3 – кристаллическая фаза; 4 – пузырьки газа

б – включение, вскрытое лазером. 1 – лазерный катер; 2 – поверхность включения, отпрепарированная лазером; 3 – часть включения, просвечивающая через кварц
в – участки спектра затвердевшего включения расплава. Лазерно-электроэрозийный способ ($U = 13$ кВ. $C = 1$ мкФ) спектры сняты при разряджении 240 мм рт. ст. 1 – спектр включения, 2 и 3 соответственно спектры медных электродов и железа

Таблица III

Микровключения Ti-силиката в Sr-перовските из Бурпалы, обнаруженные в оптическом микроскопе в отраженном свете (*a*), увел. 400 и с помощью электронного микроскопа (*б*), угольная реплика, увел. 7500

Таблица IV

Дизаналит, Кольский п-ов

a – микрозондовое сканирование (Fe, Ti, Nb) по профилю в зерне; *б* – электронномикроскопические снимки с изломов образцов: разрозненные и соединенные в цепочки глобулярные микрообособления, угольные реплики увел. 7500

Таблица V

“Металлопарит” из Ловозера

a – кривые распределения элементов Ti, Ce, Nb, Ca в микрокристалле “металлопарита”, запись на микроанализаторе; фото – изображение многофазного кристалла “металлопарита” в поглощенных электронах (*б*) и характеристическом рентгеновском излучении: *в* – кальция, *г* – фосфора, *д* – церия

Таблица VI

Изображение зерна ниобоанатаза (?) в поглощенных электронах (*a*) и в характеристическом рентгеновском излучении: *б* – титана, *в* – церия; увел 300

Таблица VII

Однозначно ориентированные обособления на изломе стрюверита. Электронномикроскопический снимок, увел. 15000 (*a*); субмикровключения рутила (?) в ильменорутиле, видны коленчатые сростки микрокристаллов, увел 7500 (*б*)

Таблица VIII

a – включение "медистого золота" (светло-серое), верлита? (белое) и ковеллина (тесно-серое) в магнетите (основное поле). Шлиф полированный. Увел. 500

б – феррогастингсит (темное) замещает по спайности зерна салита (основное поле). Прох. свет, без анализатора. Увел. 17

Таблица IX

a – феррогастингсит (темное) в виде крупных удлиненных зерен, развивающихся по салитовым метасоматитам. Белое – датолит, серое – агрегаты ортоклаза, кварца, флюорита с вкрапленностью сульфидов. Штуф, 3/4 натур. вел.

б – замещение феррогастингситом (тесно-серое) кристаллов андрадита (светло-серое рельефное) по зонам роста и трещинам. Черное – рудные минералы, одиночные белые зерна – апатит. Прох. свет, без анализатора. Увел. 17

Таблица X

a – осветление феррогастингсита (темное со спайностью) в контактах с халькопиритом и галенитом (черное). Прох. свет, без анализатора. Увел. 34

б – полисинтетически сдвойникованное зерно висмутина по периферии замещается гранобластическим агрегатом линдстремита. Полир. шлиф, увел. 30, николи полускрещены

Таблица XI

a – скелетная структура сфалерита (темно-серое) – результат замещения айкнином (белое) и тетраэдритом (серое). Черное – катаклизированный агрегат кварца и турмалина. Полир. шлиф. Увел. 200 без анализатора.

б – механические полисинтетические двойники линдстремита; периферия выделений сложена гранобластическим агрегатом линдстремита. Полир. шлиф, николи неполностью скрещены. Увел. 150

Таблица XII

a – полисинтетические двойники линдстремита смещаются по системе сколов; местами по сколам наблюдается рекристаллизация линдстремита (образование гранобластовых прожилков). Полир. шлиф, николи неполностью скрещены. Увел. 150

б – самородное золото с каймой высокопробного золота (серое). Увел. 440

Таблица XIII

Сросток самородного золота с джемсонитом в кварце. Вокруг самородного золота кайма замещения аурустибита. Так, где золото "бронировано" джемсонитом, кайма аурустибита отсутствует. Микрофото, увел. 150, обр. Б-1-72. Снимки в характеристическом рентгеновском излучении:

a – распределение серебра (густые точки – самородное золото),

б – распределение золота (густые точки – самородное золото, более редкие точки – аурустибит,

в – распределение сурьмы (густые точки – аурустибит, более редкие точки – джемсонит),

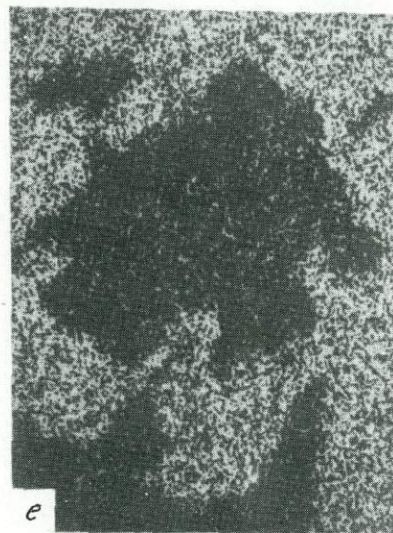
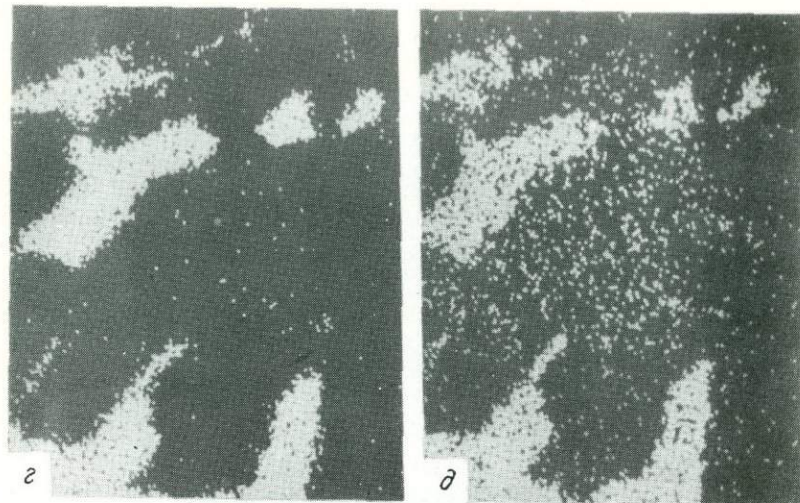
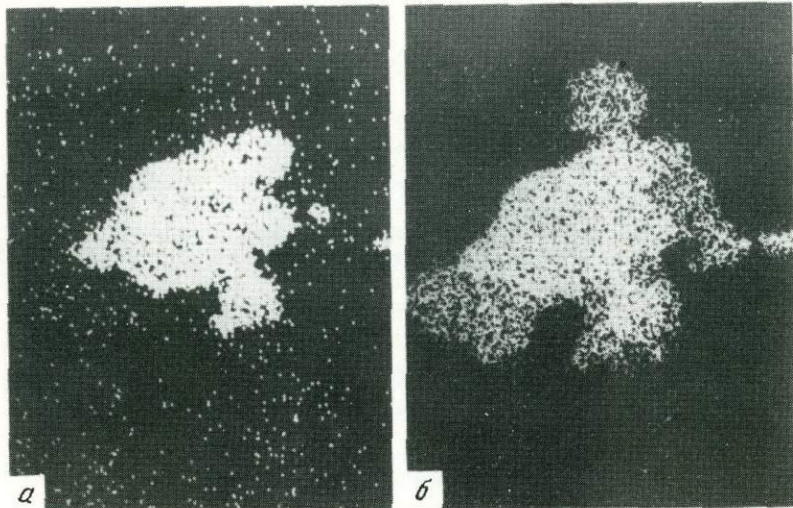
г – распределение серы (густые точки – джемсонит),

д – распределение свинца (густые точки – джемсонит),

е – распределение кремния

ФОТОТАБЛИЦЫ

Таблица I

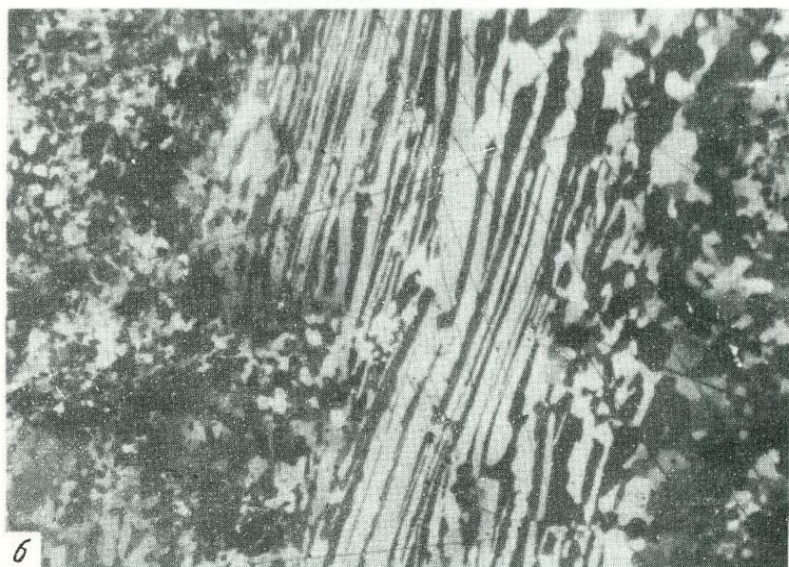
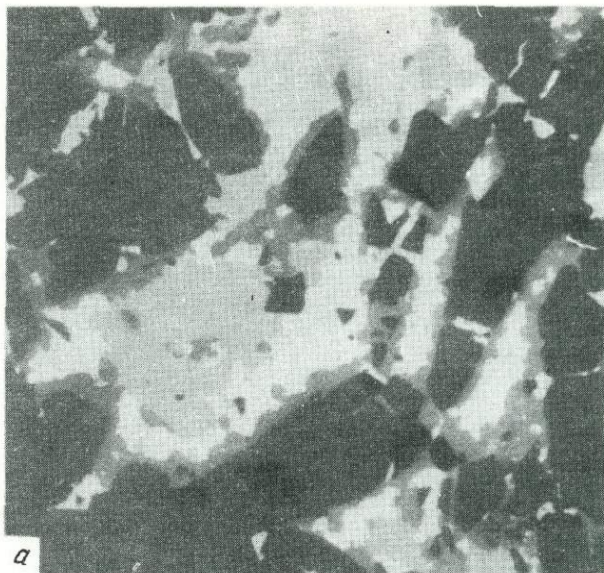




a

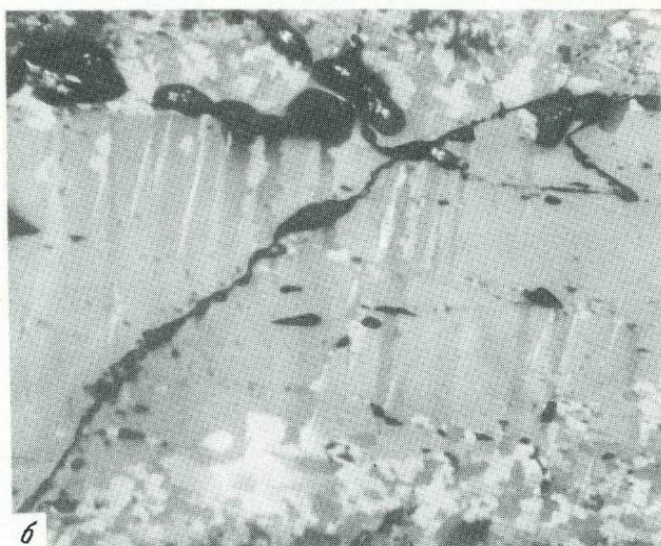


b

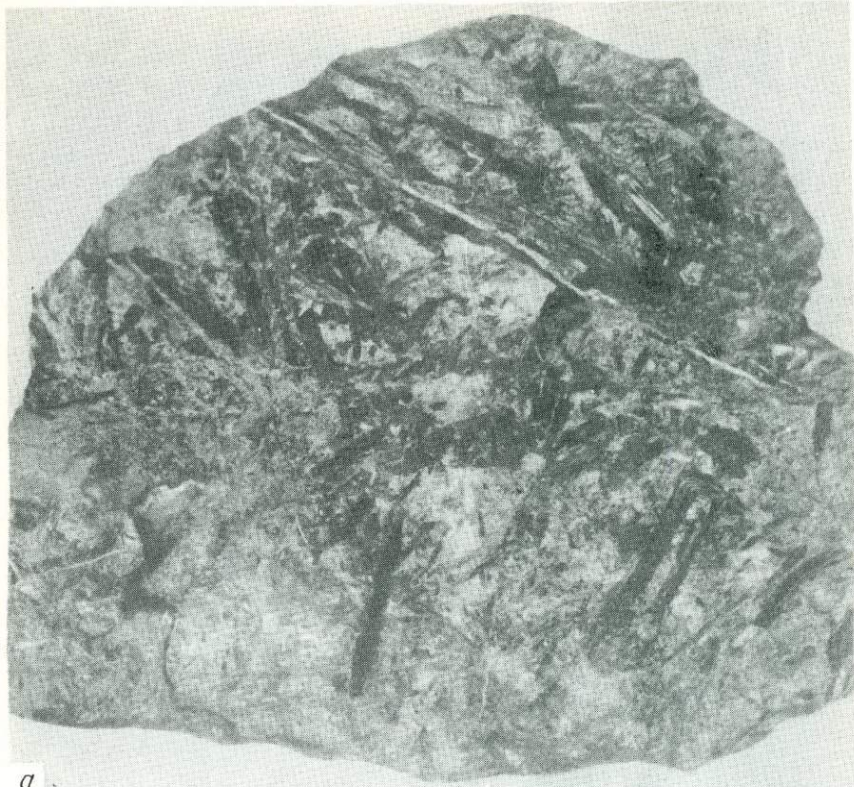




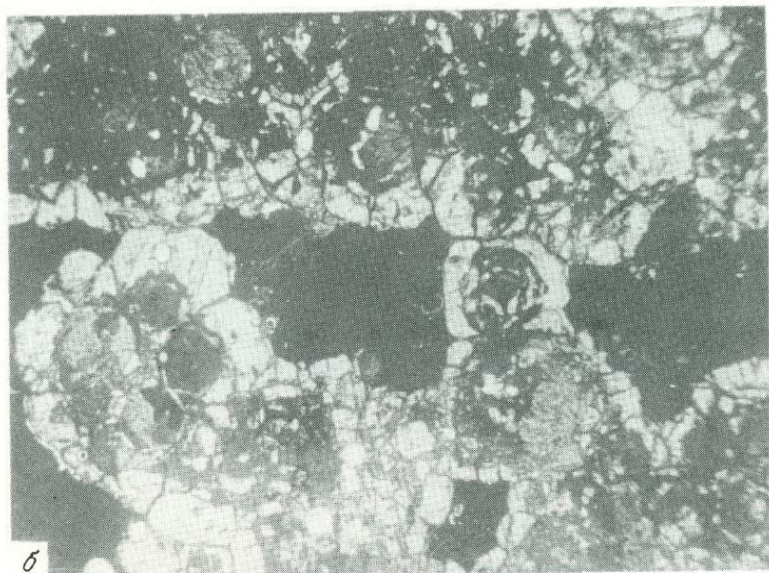
a



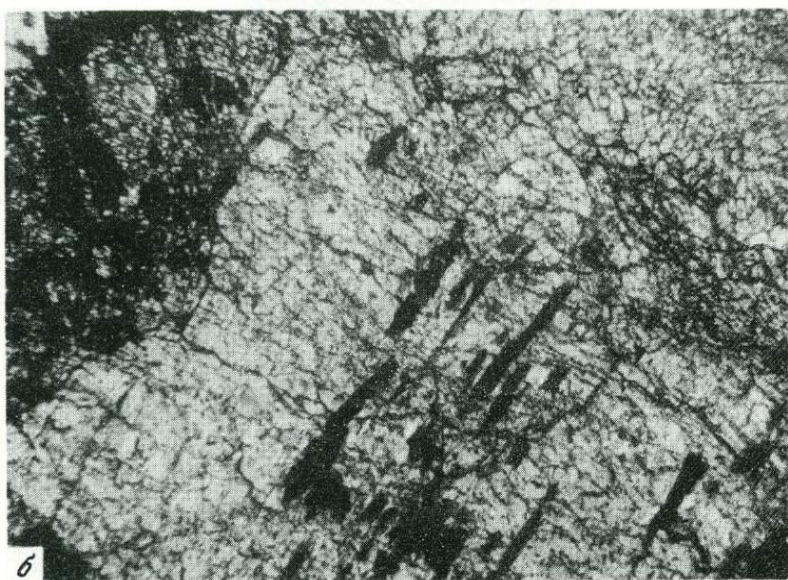
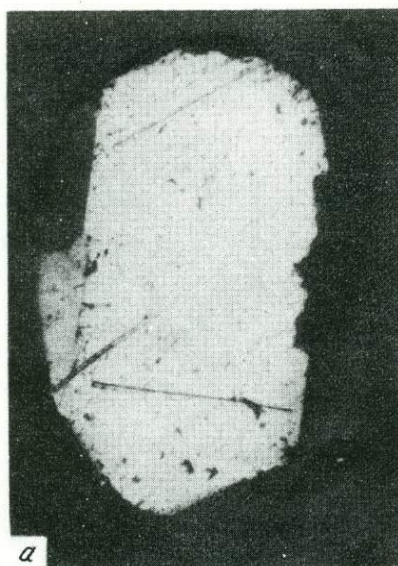
b

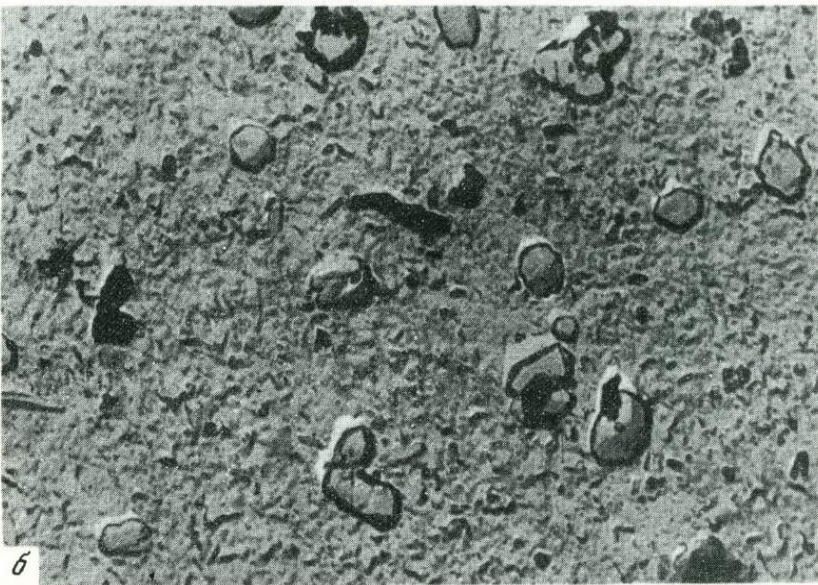


a



б





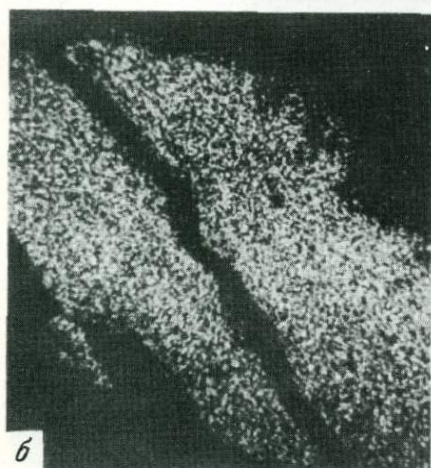
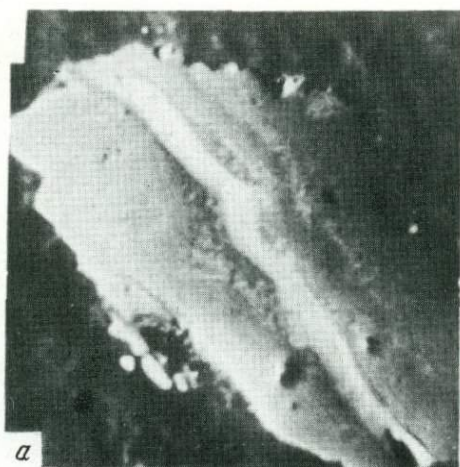


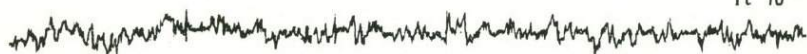
Таблица IX

Ce³⁺ · 10⁴

Ca³⁺ · 10⁴



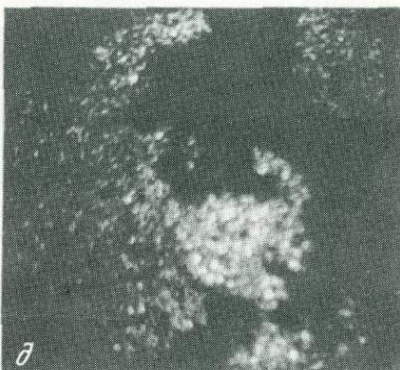
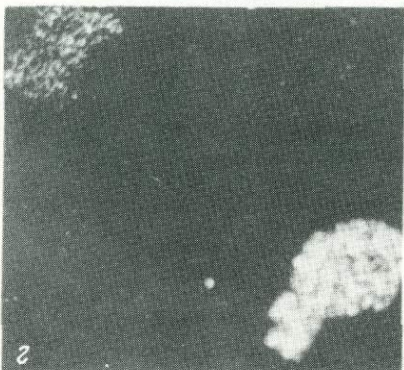
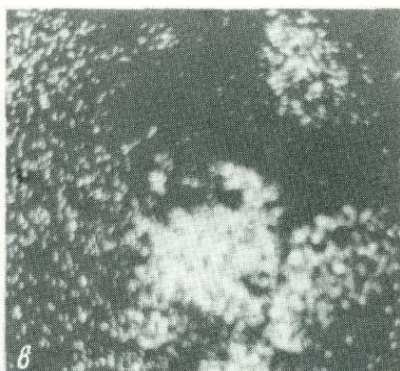
Ti 10⁵

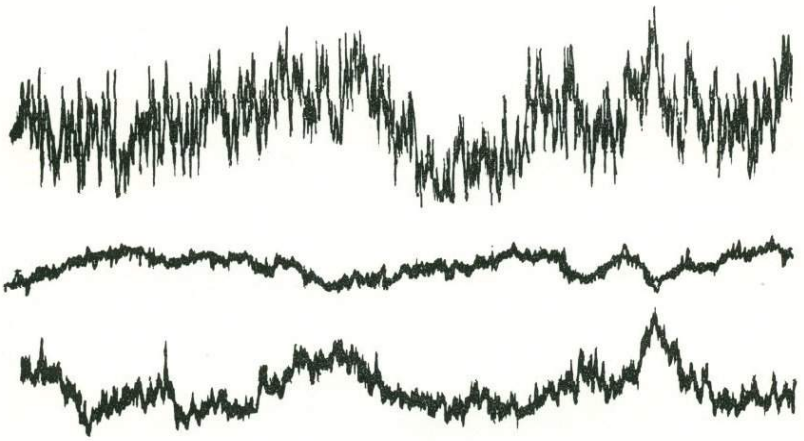


Nb 10⁴

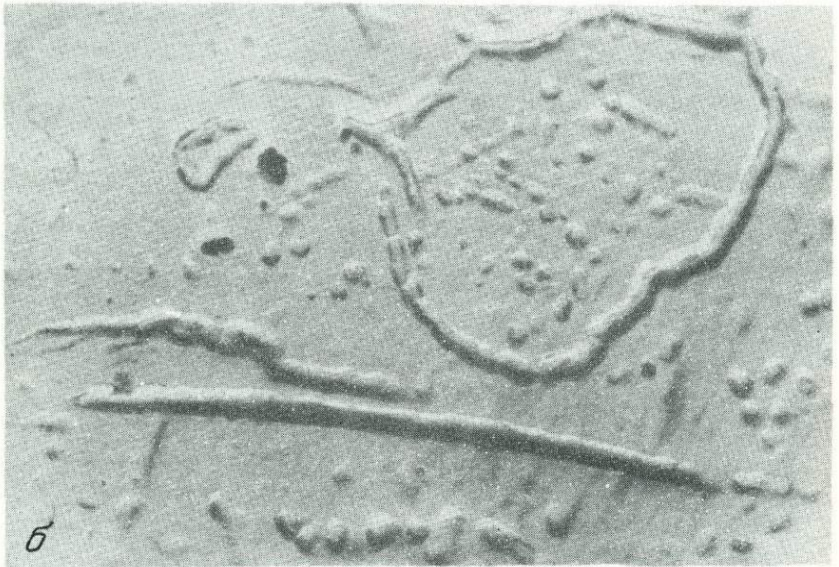


а





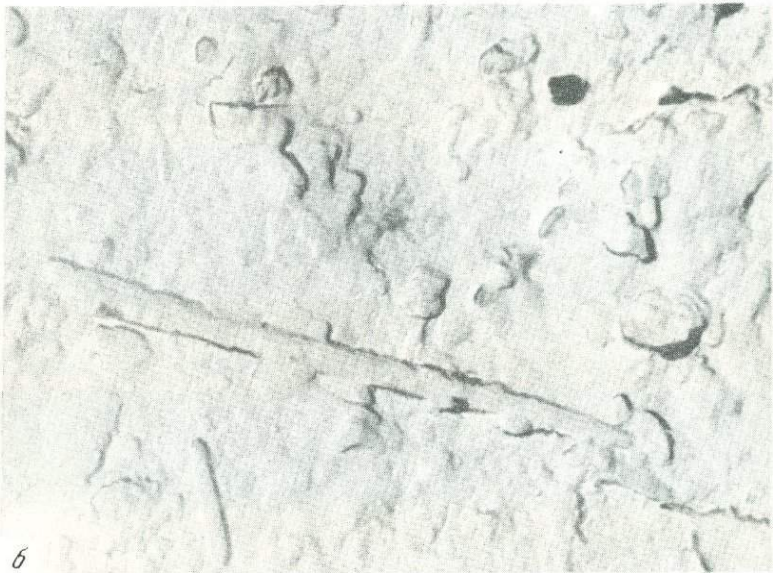
а



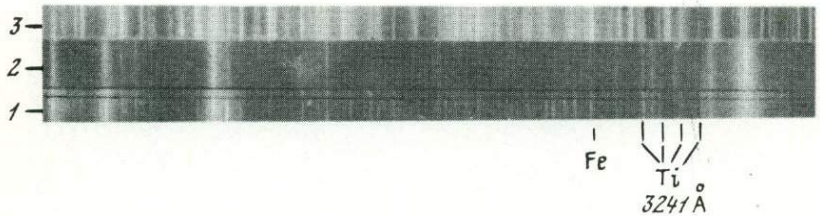
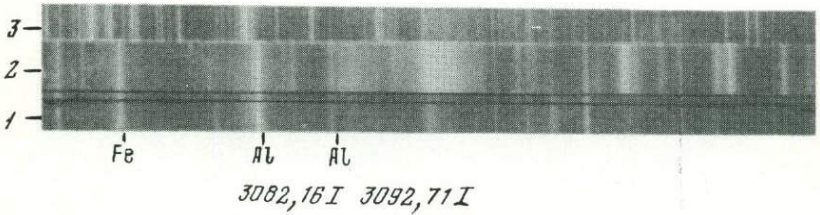
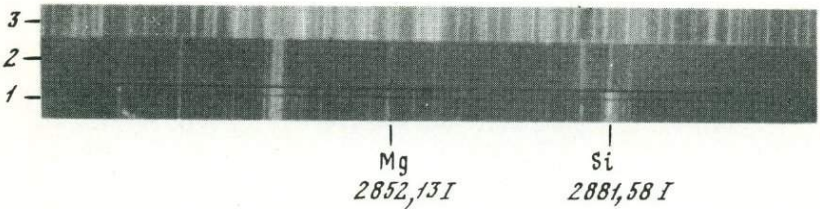
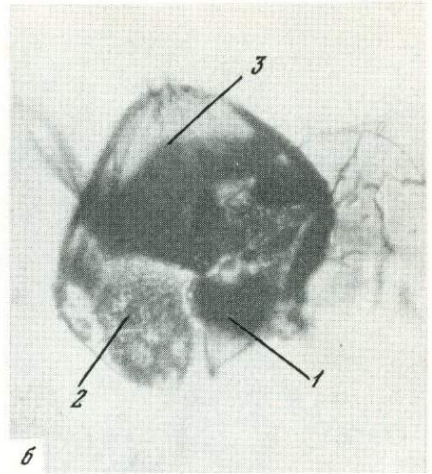
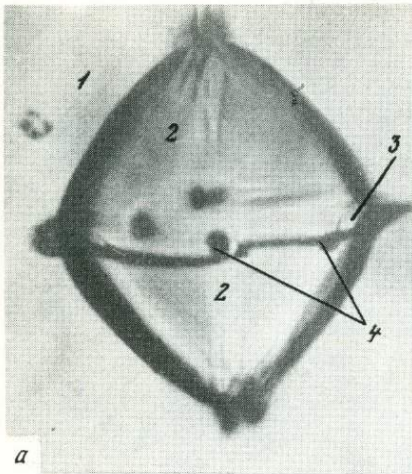
б

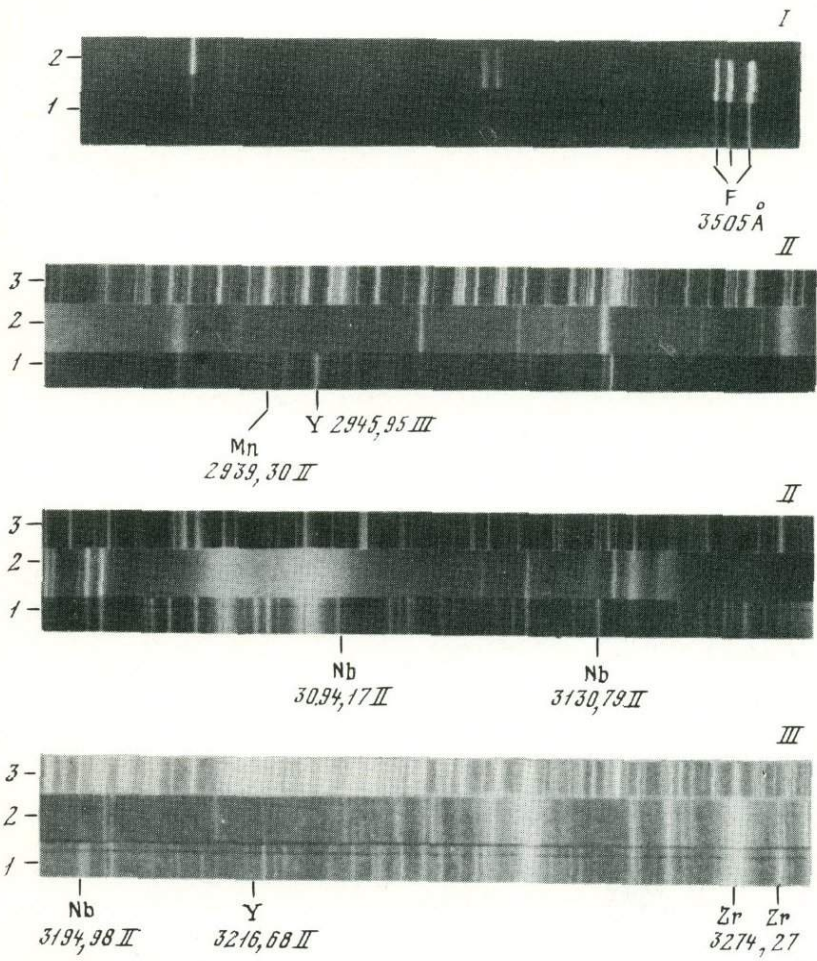


а



б





СОДЕРЖАНИЕ

<i>М.С. Безсмертная, Т.Н. Чвилева</i> О новых прогрессивных методах и аппаратуре для исследования оптических свойств рудных минералов	3
<i>И.В. Банщикова, Д.К. Щербачев, Е.В. Васильев</i> Исследование химического состава прозрачных минеральных микровыделений при помощи оптического квантового генератора	16
<i>В.Г. Фекличев</i> Дополнения к методике и практике универсального теодолитно-иммерсионного метода	20
<i>С.И. Лебедева, Е.И. Семенов, И.Д. Беляева, Л.С. Дубакина</i> Комплексное исследование минералов группы перовскита – лопарита	29
<i>С.И. Лебедева, И.Е. Максимюк, В.Ф. Недобой</i> Физические свойства минералов ряда рутил – ильменорутит – стрюверит	39
<i>А.В. Быкова, А.П. Хомяков</i> О природе борнеманита – нового минерала из группы ломоносовита	51
<i>О.В. Вершковская, К.Г. Исаева, Н.М. Черницова</i> Чермгит из зоны окисления ртутного месторождения Пламенное	54
<i>Р.Д. Куличихина, А.М. Губанов</i> К исследованию природного соединения меди и золота из скарноворудного редкометалльного месторождения	62
<i>А.М. Губанов, Б.Ф. Зленко, Р.Д. Куличихина</i> Феррогастингсит Южно-Янгиканского месторождения (Чорух-Дайронское рудное поле)	65
<i>В.М. Качаловская, Б.С. Осипов, В.А. Кукоев, О.А. Козлова, В.Е. Рудниченко</i> О ванадиево-мышьяковых (желтых) германитах	74
<i>Э.Ф. Минцер, Г.Н. Нечелюстов, Е.Б. Халезова, А.С. Авдонин, Н.Г. Шумкова</i> Минералогия висмута в рудах Мироновского месторождения	82
<i>Г.Н. Назьмова, Э.М. Спиридонов</i> Минеральные ассоциации участков совмещения золоторудной и сурьмяной минерализации	97

<i>Л.Ф. Борисенко, В.Д. Бегизов, Е.Д. Усков</i>	
О золоте в ультрабазитах	103
<i>Л.Ф. Борисенко, В.С. Тарасенко, Д.Д. Бойко, С.В. Ляпунов</i>	
Об ильмените габброидов и развившихся на них корях выветривания (Коростенский плутон)	109
<i>Л.И. Сердобова, Н.А. Большакова</i>	
Спектральный анализ блеклых руд	115
<i>Н.Г. Шумкова</i>	
Методы химического анализа сульфидов Hg, Cu, Sb и As из малых на- весок	126
<i>Л.Г. Логинова, М.М. Малашкина</i>	
Количественное спектральное определение в вольфрамитах группы труд- нолетучих элементов (ниобия, тантала, циркония, гафния и бериллия) . .	129
Фототаблицы	141

О новых прогрессивных методах и аппаратуре для исследования оптических свойств рудных минералов. М.С. Безсмертная, Т.Н. Чвилёва. — Сб. "Методические минералогические исследования". М., "Наука", 1977.

Кратко охарактеризованы методы и аппаратура эмиссионного спектрального анализа и более подробно оптические методы исследования в отраженном свете; сообщаются заводские марки и основные особенности приборов для микрофотометрирования отечественных и зарубежных фирм. Обсуждаются перспективы исследования отражения, в том числе возможность по изменению в структуре спектров судить об изменениях в химическом составе промежуточных членов изоморфных рядов минералов (золота, серебра, блеклых руд, халькогенидов Pb, Hg, Fe и др.).

Илл. 10, библи. 33 назв.

УДК 543,423.

Исследование химического состава прозрачных минеральных микровключений при помощи оптического квантового генератора. И.В. Банщикова, Д.К. Щербачев, Е.В. Васильев. — Сб. "Методические минералогические исследования". М., "Наука", 1977.

Установка для эмиссионного спектрального микроанализа позволяет производить определение химического состава минеральных микровыделений и включений расплавов и растворов непосредственно со шлифа или образца. Чисто лазерный способ применяется для определения основных компонентов и элементов-примесей с содержанием до 1%. Лазерно-электро-разрядный способ обеспечивает более полный анализ на главные элементы-примеси с относительной чувствительностью 0,001–0,1%.

Илл. 2, табл. 3, библи. 10 назв.

УДК 549.12

Дополнения к методике и практике универсального теодолитно-иммерсионного метода. В.Г. Фекличев. — Сб. "Методические минералогические исследования". М., "Наука", 1977.

В произвольно наклеенном на иглу зерне значения ng' и nr' колеблется от ng до ng' и от nr до nr' , причем в произвольном случае или ng' или nr' равно nt . При измерениях, если ng' и nr' не равны, надо переклеивать зерно и повторяющееся значение n считать nt . Пригодность эталонов, прилагаемых к прибору ППМ, проверяется измерением в проверенных жидкостях или одного кристалла с другим. Для правильных измерений жидкость в кювете надо смешивать изогнутой провололочкой.

Табл. 6, библи. 7 назв.

УДК 549.091.3: (549,221)

Комплексное исследование минералов группы перовскита–лопарита. С.И. Лебедева, Е.И. Семенов, И.Д. Беляева, Л.С. Дубакина. — Сб. "Методические минералогические исследования". М., "Наука", 1977.

Рассмотрен химический состав и физические свойства; установлена обратная зависимость плотности от содержания титана. На основе показателей кальциевости и титанистости, в порядке обсуждения, предложена системати-

зация минералов в группе. Изучена микронеоднородность; показано, что "металлопарит" из Ловозера является гетерогенной смесью эпинита (?), ниобанатаза (?), монашита (?) и апатита (?).

Илл. 9, табл. 4, библиография 12 назв.

УДК 549.091.3: (549,221)

Физические свойства минералов ряда рутил-ильменорутит-стриверит. С.И. Лебедева, И.Е. Максимиук, В.Ф. Недобой. — Сб. "Методические минералогические исследования". М., "Наука", 1977.

Рассмотрен химический состав и физические свойства. На основе $Ti/\Sigma Nd$, Та, Fe-отношения, в порядке обсуждения, предложена систематизация минералов ряда. Установлены или уточнены различные зависимости физических свойств (параметров элементарной ячейки, отражения, микротвердости и плотности) от содержания титана.

Илл. 8, табл. 5, библиография 9 назв.

УДК 549.6

О природе борнеманита — нового минерала из группы ломоносита. А.В. Быкова, А.П. Хомяков. — Сб. "Методические минералогические исследования". М., "Наука", 1977.

На основании данных о составе и свойствах борнеманита, экспериментов по выщелачиванию минерала водой сделано заключение о его принадлежности к группе ломоносита.

Табл. 1, библиография 6 назв.

УДК 549.767.32:553.493.499 (571.651)

Чермгит из зоны окисления ртутного месторождения Пламенное. О.В. Вершкова, К.Г. Исаева, Н.М. Черницова. — Сб. "Методические минералогические исследования". М., "Наука", 1977.

Описаны чермгит и калий-аммониевые квасцы из зоны окисления ртутного месторождения. Химический состав чермгита: $(NH_4)_2O - 5,28$; $K_2O - 0,65$; $Rb_2O - 0,055$; $Al_2O_3 - 0,10,75$; $SO_3 - 35,59$; $H_2O - 47,70$; сумма — 100,025; $a_0 = 12,23 \pm 0,01A$, уд.вес. — 1,67, $N - 1,457$; приведена термограмма. Рассмотрены ассоциирующие с квасцами минералы (роценит, алуноген, галотрихт) и условия их образования.

Илл. 1, табл. 3, библиография 21 назв.

УДК 549.56'59:553.064.32 (571.511)

К исследованию природного соединения меди и золота из скарновородного редкометалльного месторождения. Р.Д. Куличихина, А.М. Губанов. — Сб. "Методические минералогические исследования". М., "Наука", 1977.

Исследованное в Южно-Янгиканском месторождении медистое золото представлено гомогенной минеральной фазой состава, близкого $CuAu$. Эта находка подтверждает существование природного соединения $CuAu$, установленного в золоторудном месторождении Карабаш на Урале.

Илл. 3, табл. 1, библиография 5 назв.

Феррогастингсит Южно-Янгиканского месторождения (Чорух-Дайронское рудное поле). А.М. Губанов, Б.Ф. Зленко, Р.Д. Куличихина. — Сб. "Методические минералогические исследования". М., "Наука", 1972.

Феррогастингсит Южно-Янгиканского месторождения развит в скарновых зонах, залегающих в андезитовых порфиритах. Минерал образует метасоматические тела, которые являлись благоприятной средой для осаждения молибденита. Состав феррогастингсита отличается пониженным содержанием кальция, отсутствием алюминия в шестерной координации и невысоким количеством хлора.

Илл. 5, табл. 2, библи. 15 назв.

О ванадиево-мышьяковых (желтых) германитах, В.М. Качаловская, Б.С. Осипов, В.А. Куноев, Е.А. Козлова, В.Е. Рудниченко. — Сб. "Методические минералогические исследования". М., "Наука", 1977.

На основании изучения свойств германиевых минералов месторождения Уруп авторы высказывают мнение, что описанные в литературе ванадиево-мышьяковые разновидности германита следует рассматривать как германийсодержащие члены изоморфного ряда колусит-арсеносульванит.

Илл. 1, табл. 4, библи. 13 назв.

Минералогия висмута в рудах Мироновского месторождения. Э.Ф. Минцер, Г.Н. Нечелюстов, Е.Б. Халезова, А.С. Авдониин, Н.Г. Шумкова. — Сб. "Методические минералогические исследования". М., "Наука", 1977.

Приводятся результаты минераграфического, химического, рентгено-спектрального и рентгенографического изучения висмутита, самородного висмута, галенобисмутита, козалинта, айкинита, линдстремита и гладита. Широкое развитие процесса гипогенного замещения висмутита сложными сульфидами висмута — характерная черта месторождения.

Илл. 5, библи. 6 назв.

Минеральные ассоциации участков совмещения золоторудной и сурьмяной минеральной ассоциации месторождения. Г.Н. Назьмова, Э.М. Спиридонов. — Сб. "Методические минералогические исследования". М., "Наука", 1977.

В малосульфидных кварцевых жилах на участках совмещения золоторудной минерализации и более поздней сурьмяной минерализации установлены реакционные минералы — халькостибит, аурустибит (0,08–0,14% Ag), пирротин, фрейбергит (11–15% Ag). Халькостибит и пирротин возникли при замещении халькопирита, аурустибит — при замещении самородного золота под воздействием сурьмосодержащих гидротермальных растворов; реакции замещения происходили в восстановительных условиях.

Илл. 1, табл. 1, библи. 4 назв.

О золотоносности ультрабазитов. Л.Ф. Борисенко, В.Д. Бегизов, Е.Д. Усков. — Сб. "Методические минералогические исследования". М., "Наука", 1977.

Изученные верлиты, оливиниты, серпентиниты характеризуются однотипными низкими содержаниями золота (в среднем 1–3 мг/т). В пироксенитах и горнблендитах наблюдаются заметные колебания его содержания (0,06–108,6 мг/т). Часть золота содержится в ультрабазитах в виде аксессуарных собственных минералов. Установлено высокопробное самородное золото, электрум, и медистое золото.

Илл. 1, табл. 4, библи. 13 назв.

Об ильмените габброидов и развившихся на них корах выветривания (Коростенский pluton). Л.Ф. Борисенко, В.С. Тарасенко, Д.Д. Бойко, С.М. Ляпунов. — Сб. "Методические минералогические исследования". М., "Наука", 1977.

Установлено, что ильменит преобладает в основных породах, обогащенных темноцветными железомagneзиальными минералами. Ильменит из коры выветривания, развитой на габброидах, лейкоксенизирован. Наиболее изменен ильменит из самой верхней каолиновой зоны. Степень лейкоксенизации ильменита существенно влияет на уровень содержания элементов-примесей, особенно скандия. Его больше в наиболее измененном ильмените.

Табл. 3, библи. 10 назв.

Спектральный анализ блеклых руд. Л.И. Сердобова, Н.А. Большакова. — Сб. "Методические минералогические исследования". М., "Наука", 1977.

Методика определения основных компонентов и элементов-примесей в блеклых рудах теннантит-тетраэдритного состава основана на испарении анализируемого минерала в смеси с буферным порошком (1 : 99) из канала угольного электрода в дуге постоянного тока (I–12А). Исходную навеску минерала (10–20 мг) разбавляют буферной смесью состава: угольный порошок, 10% углекислого натрия, 0,01% германия. Для анализа используется спектрограф ДФС-13. Коэффициент вариации при определении сурьмы, мышьяка и меди не превышает 7%.

Илл. 5, табл. 5, библи. 11 назв.

Методы химического анализа сульфидов Hg, Cu, Sb и As из малых навесок. Н.Г. Шумкова. — Сб. "Методические минералогические исследования". М., "Наука", 1977.

При работе с малыми навесками рекомендуется использовать наиболее специфические методы определения элементов. Определение Fe, Hg, Cu, Zn проводится из одной навески. Определение S, Sb и As — по общеизвестным методикам. Sb и S анализируются из одной навески, As — из отдельной. В статье приведена схема анализа и перечень реактивов.

Библи. 6 назв.

Количественное спектральное определение в вольфраматах группы труднолетучих элементов: ниобия, тантала, циркония, гафния и бериллия. Л.Г. Логина, М.М. Малашкينا. – Сб. "Методические минералогические исследования". М., "Наука", 1977.

Разработан метод количественного спектрального анализа монофракций вольфрамитов на ниобий и тантал и сопутствующие им цирконий, гафний и бериллий. Применена селективная (по отношению к вольфраму) термохимическая реакция фторирования пробы фторопластом-4 в присутствии восстановителя угольного порошка (1 в.ч. ФП-4 и 5 в.ч. угольного порошка).

Илл. 2, табл. 5, библи. 17 назв.

**МЕТОДИЧЕСКИЕ
МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ**

*Утверждено к печати
Институтом минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов*

Редактор издательства
Н.В. Знаменская

Художественный редактор
И.К. Капралова

Технические редакторы
Г.П. Каренина, Н.Н. Копнина

Подписано к печати 20/X – 77 г. Т – 18603

Усл. печ. л. 10,3 + 0,1 вкл. Уч.-изд. л. 10,6

Формат 60 x 90 1/16. Бумага офсетная № 1

Тираж 1000 экз. Тип. зак. 593

Цена 1 р. 10 к.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука",

117485, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 94^а

1-я типография издательства "Наука".

199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

1 р. 10 к.

2267

