

Н.Н.Мозгова, А.И.Цепин

БЛЕКЛЫЕ РУДЫ

Издательство «Наука»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ,
ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

Н.Н.Мозгова , А.И.Цепин

БЛЕКЛЫЕ РУДЫ

(ОСОБЕННОСТИ
ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА
И СВОЙСТВ)



ИЗДАТЕЛЬСТВО "НАУКА"

МОСКВА 1983



3936

Мозгова Н.Н., Цепин А.И. Блеклые руды (особенности химического состава и свойств). М.: Наука, 1983.

В монографии дано первое обобщение современных данных о составе и свойствах блеклых руд — минералов, широко распространенных в рудных месторождениях. В основу положены результаты многолетних авторских исследований, а также литературный материал. Выводы базируются на более 1000 микрозондовых анализов (свыше 700 оригинальных). Показана принадлежность блеклых руд к нестехиометрическим соединениям с переменным соотношением металлов к полуметаллам и сере. Определены максимальные пределы вхождения изоморфных двухвалентных металлов в структуру блеклых руд. Выведены зависимости параметра элементарной ячейки и величины отражения от состава блеклых руд, что позволило обсудить особенности изоморфизма в этих минералах. Предложена рациональная систематика и номенклатура блеклых руд. Выявлены типоморфные особенности данных минералов.

Ил. 34, табл. 50, библиогр. 168 назв.

Ответственный редактор
М.И. НОВГОРОВОДА

ПРЕДИСЛОВИЕ

Блеклые руды уже более двух столетий привлекают внимание многих минералогов и геохимиков благодаря разнообразию их состава и широкому распространению в разных типах эндогенных месторождений, они нередко используются как сырье для получения ценных металлов. Удивительная изоморфная емкость делает эти минералы чувствительными к физико-химическим условиям минералообразования, в связи с чем они могут служить индикаторами в этом процессе. Являясь наиболее представительной группой сульфосолей, блеклые руды обладают целым рядом особенностей состава и строения, познание которых может внести существенный вклад в фундаментальные представления о конституции сложных сульфидов, свойства которых, как известно, нередко представляют практический интерес и используются в различных областях науки и техники.

К исследованию блеклых руд обращались ученые разного профиля из многих стран: минералоги, кристаллографы, геохимики, физико-химики. Однако, несмотря на интенсивное изучение этих минералов в течение последних 50 лет, многие особенности их состава, строения и свойств остаются все еще необъяснимыми. Достаточно сказать, что до сих пор в минералогических справочниках, изданных за последние 10–15 лет, нет единой формулы блеклых руд и их систематики, а представления об изоморфизме в этих минералах противоречивы. В значительной мере это может быть связано с тем, что выводы исследователей базировались на данных химических анализов, не учитывавших загрязнения проб механическими примесями.

В связи с внедрением в практику минералогических исследований рентгеноспектрального микроанализа появилась возможность более достоверно характеризовать химический состав блеклых руд. В литературе опубликовано значительное количество результатов микрозондовых анализов этих минералов. Накоплен также материал по физико-химическим свойствам сульфидных систем с участием блеклых руд, и получены надежные результаты по изучению свойств синтетических блеклых руд, которые до сих пор еще не привлекли должного внимания минералогов.

Авторам казалось целесообразным провести достаточно обоснованное и всестороннее исследование химических свойств блеклых руд микрозондовым методом и, используя опубликованный достоверный аналогичный материал о природных и экспериментальные данные по синтетическим блеклым рудам, дать обобщающую характеристику их состава, строения и свойств. На этой основе рассмотрены спорные особенности этих минералов, а также разработана рациональная систематика блеклых руд и по-

казана их перспективность для поисков материалов с практически важными свойствами. Кроме того, с учетом новых данных прослежена зависимость состава блеклых руд от типа месторождений и выявлены их типоморфные признаки, а в пределах отдельных месторождений — изменение состава блеклых руд во времени (разные генерации, разложение блеклых руд) и в пространстве (зональность рудных тел по блеклым рудам). Это может быть полезным для использования данных минералов в качестве индикаторов физико-химических условий и геохимического поведения важных рудообразующих элементов в процессе минералообразования.

Изучение блеклых руд было начато авторами в 1970 г. Объектом исследования послужили блеклые руды из 62 месторождений, представляющих основные генетические типы месторождений данных минералов. Используются материалы собственных сборов, а также любезно предоставленные для исследования И.Я. Некрасовым, М.И. Новгородовой, Н.А. Озеровой, Н.С. Бортниковым, Г.Н. Пшеничным, Т.Н. Никифоровой, М.Г. Андреевой, Е.В. Розовой, О.Л. Свешниковой, Л.М. Лурье, Л.Н. Индолевым и, кроме того, зарубежными коллегами: В. Бресковской (НРБ) и А. Мукерджи и К. Басу (Индия). При выполнении работы образцы блеклых руд предварительно изучали в полированных шлифах под микроскопом и затем исследовали с помощью рентгеноспектрального анализатора. Для однородных и наиболее интересных в химическом отношении проанализированных образцов определялись параметры элементарной ячейки и спектры отражения.

Выводы базируются на результатах 738 оригинальных и 556 литературных микрозондовых анализов, 26 измерений параметра элементарной ячейки и 23 определений оптических свойств. Микрозондовые анализы выполнены А.И. Цепиным. Рентгенографическое изучение проводилось М.Т. Дмитриевой, Г.В. Басовой, С.Г. Волковой, Т.Н. Докиной. Спектры отражения измерены Л.Н. Вальсовым и Л.И. Бочек.

Успешному проведению работы во многом содействовал коллектив рентгеноспектральной лаборатории ИГЕМ и особенно ее заведующий Г.Д. Гладышев. При обсуждении результатов авторы пользовались ценными советами члена-корр. АН СССР Г.Б. Бокия, проф. Н.В. Петровской, проф. И.Я. Некрасова, Н.С. Бортникова, Н.В. Троневой, И.И. Органовой, М.И. Новгородовой, Ю.С. Бородаева, Н.А. Озеровой, В. Бресковской и А. Мукерджи.

Всеми лицам, способствовавшим работе, авторы выражают свою искреннюю признательность.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О БЛЕКЛЫХ РУДАХ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БЛЕКЛЫХ РУД

Блеклые руды известны более двухсот лет. Свое название они получили по характерному блеклому оттенку в изломе. Согласно Е.К. Лазаренко [51], это наименование уже встречалось в 1747 г. у Валерия и в 1758 г. у Кронштедта, однако, кто первый предложил его, неизвестно. В 1819 г. Филлипс [56] ввел новое название блеклых руд — теннантит в честь английского химика С. Теннанта (1761—1815 гг.), а в 1845 г. Гайдингер [56] применил наименование "тетраздрит" по тетраэдрическому облику кристаллов блеклых руд. В это же время и позже появились многочисленные названия отдельных разновидностей блеклых руд (они будут рассмотрены в гл. V).

Блеклые руды интенсивно изучаются уже в течение многих лет. В разное время к их изучению обращались такие известные исследователи, как Г. Чермак, Ф. Махачки, Л. Полинг, Н.В. Белов, Е.К. Лазаренко, Я. Бернгард, А.С. Поваренных, Б.Дж. Вюнш, М.С. Сахарова, А.А. Годовиков, Б.Дж. Скиннер, Э. Маковицкий и др.

По химическому составу блеклые руды представляют изоморфную группу минералов с формулой в самом общем виде $Me_{12}X_4S_{13}$, где Me—Cu и замещающие ее металлы (главным образом Zn, Fe; несколько реже Ag и Hg, а изредка и в меньших количествах Cd, Pb, Au, Sn, Co, Ni, V); X—As и Sb и замещающие их Bi, Te, Ge; сера может частично замещаться селеном. В химическом отношении указанные элементы делятся на металлы (Cu и др.), полуметаллы (As, Sb, Bi, Te) и металлоиды (S), соотношения которых и определяют формулу минерала. Эта формула, или ее более конкретная модификация в виде $Cu_{12}(Sb, As)_4S_{13}$, указана в основных минералогических справочниках, хотя до сих пор является предметом дискуссии (см. ниже). Крайний сурьмяный член обычно именуют тетраздритом, мышьяковый — теннантитом. Как можно видеть из приведенной схемы замещений, блеклые руды обладают совершенно удивительной изоморфной емкостью. Из всех сульфосолей в них проявляются наиболее обширные и разнообразные изоморфные замещения как среди металлов, так и полуметаллов.

Нередко встречаются хорошо образованные кристаллы этих минералов. Принадлежат они к гекса-тетраэдрическому классу кубической сингонии ($3L^2 4L_3 6P$). Морфология кристаллов изучалась очень плодотворно, особенно в прошлом веке. Среди исследователей кристаллов блеклых руд гониометрическим методом — П.В. Еремеев, Л.Дж. Спенсер, Г. Чермак, Н. Хайдингер и др. 154 чертежа кристаллов этих минералов из 30 месторождений сведено в Атласе В.М. Гольдшмидта [122]. Наиболее обычные

формы $\{111\}$, $\{100\}$, $\{1\bar{1}1\}$, $\{110\}$, $\{2\bar{1}1\}$. На основе статистической обработки этого материала Е.К. Лазаренко [51] попытался вывести минералогенетические типы блеклых руд. По его данным, для сурьмяных блеклых руд наиболее характерен тетраэдрический габитус, для мышьяковых — куборомбододекаэдрический, причем последний чаще присутствует в карбонатных породах, а первый — в обычных сульфидных жилах. В кристаллах неоднократно указывались двойники по $\{111\}$, реже по $\{100\}$. Характерны эпитаксические сростания со структурно родственными минералами: халькопиритом, сфалеритом, станнином, а также с минералами, кристаллизующимися в других структурных типах, например с галенитом и пиритом. Уже первое использование электронного зонда при исследовании блеклых руд показало, что этим минералам часто присуща микронеоднородность. Иногда она проявляется в виде закономерных зональных структур, обусловленных взаимозависимыми изменениями содержаний элементов.

Пространственная группа блеклых руд, по данным Б.Дж. Вюнша [164, 165], $T_d^3-I 43m$; дебаеграмма теннантита почти полностью аналогична дебаеграмме тетраэдрита, а параметр элементарной ячейки a_0 закономерно меняется с составом, в частности, возрастает от крайнего мышьякового члена (10,19 Å) к крайнему сурьмяному (10,33 Å). Более подробно этот вопрос освещен в гл. IV, при изложении данных авторов.

Общие черты структуры блеклых руд определены на примере тетраэдрита Ф. Махачки в 1928 г. [137], затем подтверждены при расшифровке структуры теннантита Л. Полингом и Е.Н. Нейманом в 1934 г. [148], а позже неоднократно уточнялись разными исследователями. Обычно структура блеклых руд рассматривается как производная от структуры сфалерита с удвоенным параметром элементарной ячейки. В основном структура решена, но остаются неясными некоторые ее детали. Поскольку именно структура определяет необычную для сульфосолей изоморфную емкость блеклых руд, а неясности в структуре во многом обуславливают другие неопределенности в конституции этих минералов, целесообразно рассмотреть имеющиеся представления о кристаллохимическом строении блеклых руд более подробно. Это сделано более подробно в следующем разделе.

Обычные физические свойства блеклых руд, как они приводятся в справочниках, следующие. Цвет минерала в куске, а также цвет черты от стально-серого до железо-черного. Иногда черта с буроватым и вишнево-красным оттенком; последний обычно наблюдается у теннантита. Блеск металлический. Спайность практически отсутствует; излом неровный; минерал хрупкий. Твердость 3–4,5; плотность 4,4–5,1. От теннантита к тетраэдриту твердость уменьшается, а плотность возрастает. Слабо проводят электричество.

Полупроводниковые свойства блеклых руд изучены еще недостаточно. На основании предварительных данных о температурной зависимости удельного сопротивления искусственных поликристаллов эти минералы отнесены к классу полупроводников с шириной запрещенной зоны не выше 1 эВ. В то же время их полная непрозрачность в видимой области спектра свидетельствует об энергетическом зазоре менее 1,8 эВ. Серебросодержащие блеклые руды имеют удельное сопротивление 10^{-2} Ом · м и относятся к

полупроводникам *p*-типа; железо в блеклых рудах является донором и обуславливает высокое сопротивление или проводимость *n*-типа [96].

Блеклые руды непрозрачны в тонких шлифах, изредка просвечивают красновато-коричневым цветом. В полированных шлифах в отраженном свете иногда проявляются красные внутренние рефлексy, характерные больше для теннантита. Минералы изотропные, лишь для теллуристой блеклой руды — голдфилдита — П. Рамдор [74] отмечал анизотропию. Под микроскопом в отраженном свете блеклые руды обладают серовато-зеленоватым цветом, часто с оливковым или буроватым оттенком в зависимости от состава. Величина отражения средняя (около 30%). Неоднократно проводились исследования этих минералов с целью выявления зависимостей "состав—свойство". Кроме параметра элементарной ячейки, особенно интенсивно в этом плане изучался коэффициент отражения и в меньшей степени микротвердость.

Блеклые руды широко распространены в природе и относятся к типичным гидротермальным минералам, лишь изредка они встречаются в пневматолитовых и экзогенных месторождениях. Обычно эти минералы наблюдаются в виде сплошных масс или вкрапленников в жильной и вмещающей породе вместе с другими сульфидами, а также в виде кристаллов преимущественно тетраэдрического и ромбододекаэдрического габитуса. Наиболее часто ассоциируют с халькопиритом, галенитом, пиритом, сфалеритом, борнитом, аргентитом, а также различными сульфоантимонитами и сульфоарсенитами свинца и серебра.

Сурьмяные блеклые руды пользуются значительно бóльшим распространением, чем мышьяковые, несмотря на то, что кларк мышьяка в земной коре (0,0002%) выше кларка сурьмы. Б.Дж. Скиннер с соавторами [158] полагают, что это связано с разной устойчивостью мышьяковых и сурьмяных минералов в земных условиях: мышьяк образует такие обычные и очень стабильные рудные минералы, как арсенопирит, энаргит и лёллингит. Соответствующие соединения сурьмы редки и гораздо менее устойчивы.

Продукты гипергенного изменения блеклых руд чрезвычайно разнообразны, что обусловлено сложностью их состава. Среди них встречаются ковеллин, малахит, азурит, иногда — лимонит, а также валентинит, сервантит, стибиоконит, скородит, миметезит и др.

Блеклые руды встречаются в связи с месторождениями самых разных металлов: полиметаллов, мышьяка, сурьмы, ртути, серебра, золота, олова, молибдена и вольфрама. Самостоятельные месторождения они образуют редко. Иногда имеют промышленное значение и попутно с другими минералами используются в качестве сырья для добычи меди (например, в месторождениях Урала), ртути (месторождения Рудника в ЧССР и др.) и серебра (Маунт Айза в Австралии и др.). Е.А. Радкевич [77], а затем Е.К. Лазаренко [51] отмечают, что существует некоторая специфическая связь разных блеклых руд с определенными типами месторождений и даже металлогеническими провинциями и циклами. Основное внимание при этом уделялось изменению соотношения полуметаллов (As : Sb) [79]. Относительно катионного состава были установлены самые общие зависимости. Так, ртутьсодержащие блеклые руды в основном отмечены для ртутных месторождений, серебросодержащие — для серебряных месторож-

дений и т.д. Существенно новые данные по изменчивости состава блеклых руд, включая соотношения изоморфных металлов в разных типах месторождений, получены с помощью электронного зонда. Они изложены в гл. IX при характеристике типоморфных особенностей этих минералов.

СОСТОЯНИЕ ИЗУЧЕННОСТИ ХИМИИ И СТРОЕНИЯ БЛЕКЛЫХ РУД

Сложность состава блеклых руд уже давно привлекала исследователей, однако до сих пор многое в этом вопросе остается спорным и неясным. В первую очередь это относится к такой фундаментальной характеристике минерала, как его формула, которая в некоторых справочных руководствах [95] указывается все еще как дискуссионная.

Классической формулой блеклых руд считалась формула $\text{Cu}_3(\text{Sb, As})\text{S}_3$ или $\text{Cu}_{12}(\text{Sb, As})_4\text{S}_{12}$, построенная по типу формул серебряных руд — прустита-пираргирита $\text{Ag}_3(\text{Sb, As})\text{S}_3$. Эта формула приведена К. Хинце в его капитальном справочнике [126]. В 1934 г. при расшифровке структуры блеклых руд Л. Полинг и Е. Нейман [148], рассмотрев лучшие из опубликованных химических анализов с учетом структурных данных, нашли, что в составе блеклых руд всегда отмечается избыток серы против принятой формулы $\text{Cu}_3(\text{Sb, As})\text{S}_3$ и что гораздо лучше он соответствует формуле $\text{Cu}_{12}(\text{Sb, As})_4\text{S}_{15}$ или $(\text{Cu, Ag})_{10}(\text{Fe, Zn})_2(\text{Sb, As})_4\text{S}_{13}$, близкой к предлагавшейся Г. Чермаком. Эта формула получила наиболее широкое признание и была подтверждена при уточнении структуры тетраэдрита и биннита Б.Дж.Вюншем с соавторами [165—167], а также при исследовании состава тетраэдритов с помощью микрозонда Г. Шпрингером [156, 157]. В частности, на основании обобщения большого количества микрозондовых анализов он показал, что формула Полинга и Неймана, за некоторым исключением, приложима к подавляющему числу тетраэдритов. В то же время некоторые исследователи, например Н.В. Белов и его последователи, принявшие в 50-е годы эту формулу, позже вернулись к классической формуле блеклых руд с двенадцатью атомами серы. Таким образом, в последние десятилетия после расшифровки структуры блеклых руд спор по поводу их формулы сводится к признанию или отрицанию в ней тринадцатого атома серы. В большой мере это обусловлено, как показано ниже, недостаточностью данных для определения положения тринадцатого атома серы в структуре.

Впервые к изучению структуры блеклых руд на примере тетраэдрита приступил Ф. Махачки в 1928 г. [138—139]. Шесть лет спустя установленные им общие черты кристаллохимического строения данных минералов были подтверждены при расшифровке структуры теннантита Л. Полингом и Е. Нейманом [148], которые сформулировали свои выводы на основании всего восемнадцати рефлексов с замеренными интенсивностями, причем семь из них были нулевыми. Н.В. Белов характеризует эту работу как шедевр, поскольку теперь для уверенной расшифровки структуры кубической симметрии необходимо 300—500 рефлексов. Через 30 лет В.И. Вюнш, тщательно изучив тетраэдрит, используя 136 интенсивностей (коэффициент расходимости — 3%), внес поправки в числовые параметры и подтвердил данные предыдущих исследований, причем тетраэдрит давал

возможность лучше различать полуметаллы и атомы Cu вследствие большей разницы атомных весов [164]. Еще раз структура уточнялась Б.Ж. Вюншем, И. Такеучи и В. Новацким в 1966 г. [166]. В дальнейшем строение блеклых руд неоднократно обсуждалось Н.В. Беловым [8–10, 12, 13].

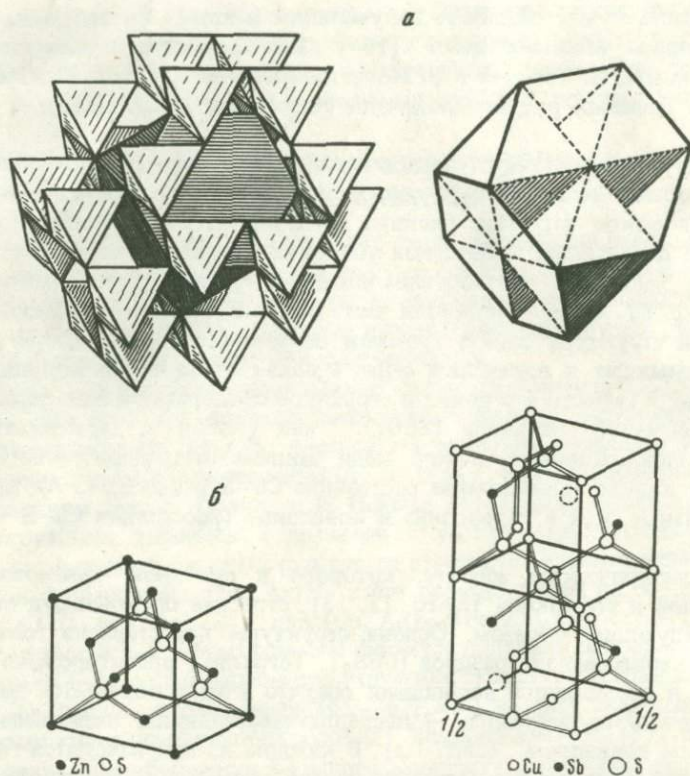
Структуру блеклых руд представляют либо в аспекте плотнейшей упаковки атомов серы, либо в полиэдрическом аспекте. В первом случае кристаллическое строение блеклых руд рисуется следующим образом [149]. В плотнейшей кубической упаковке серы почти каждая четвертая позиция вакантна, что обуславливает появление больших полостей (фиг. 1, а, б). Одна четвертая часть позиций металла в этой сфалеритоподобной структуре занята атомами полуметаллов (обычно Sb и As). Они примыкают к вакансиям серы, в связи с чем имеют координационное число 3 (вместо 4 у цинка в структуре сфалерита) и находятся в вершине зонтичного радикала $(SbS_3)^{3-}$ или $(AsS_3)^{3-}$, характерного для сульфосолей. Половина атомов меди занимает тетраэдрические позиции и строит каркас (межатомное расстояние Cu–S равно 2,342 Å), другая – тригональные, как в халькозине и ковеллине (расстояния Cu–S – 2,234 и 2,272 Å).

В полиэдрическом аспекте, которого в основном придерживаются Н.В. Белов и его школа [8–10, 12, 13], строение блеклых руд описывается следующим образом. Основа структуры представлена трехмерной вязью – каркасом из тетраэдров $[CuS_4]$. Тетраэдры ориентированы в одну сторону и соединяются вершинами так, что внутри образуется полость в виде усеченного тетраэдра – двенадцативершинника, называемого "лавесовским полиэдром" (фиг. 1,а). В каждом из них находятся гнезда по шести тетраэдров вокруг тетраэдра другой ориентации. Последний, согласно представлениям Л. Полинга и Е. Неймана и их последователей, вмещает тринадцатый атом серы¹.

Вершины тетраэдра иной ориентации выходят в центрах шестиугольных граней лавесовского полиэдра и заняты четырьмя атомами полуметаллов (Sb^{+++} или As^{+++}). Этот тетраэдр делит свои шесть ребер с шестью окружающими его тетраэдрами меди сфалеритовой ориентации. Каждый из полуметаллов участвует еще в четырех тетраэдрах: три из них имеют в двух вершинах атомы Sb^{+++} или As^{+++} , а в двух других – атомы меди; в четвертом тетраэдре полуметалл занимает лишь одну вершину, тогда как три заняты серой. В этом четвертом тетраэдре атомы Sb^{++} или As^{++} сближаются с атомами серы его основания для образования ковалентных связей. Тетраэдр уплощается и создается низкая тригональная пирамида $(SbS_3)^{3-}$ или $(AsS_3)^{3-}$. В связи с этим длина ребра Sb–Sb в тетраэдрите увеличивается, согласно Н.В. Белову [9], до 4,2 Å, и атомы меди в соответствующих тетраэдрах смещаются к основанию так, что вступают во взаимодействие с тринадцатым атомом серы в центре тетраэдра иной ориентации.

Это позволяет рассматривать координацию атомов меди в лавесовском полиэдре как тройную (по Л. Полингу и Е. Нейману), а с учетом атомов

¹ Этого мнения в своих ранних статьях [9, 10] придерживался и Н.В. Белов; позже он совместно с Е.А. Победимской пришел к заключению, что центральный тетраэдр пуст [12, 15].



Ф и г. 1. Кристаллическая структура блеклых руд
a — по Н.В. Белову (рядом изображен лавесовский полиэдр); *b* — по Б.Дж. Вюн-
 шу [167]. Для сравнения показана кристаллическая структура сфалерита

сурьмы как пятерную (по Белову [9, 10]). В последнем случае полиэдром является тригональная бипирамида с атомами серы по экватору с более отдаленными вершинами — атомами сурьмы. Таким образом, в двенадцати вершинах лавесовского полиэдра располагаются атомы серы, а атомы мышьяка (As^{+++}) или сурьмы (Sb^{+++}) приурочены к центрам его гексагональных граней, где сходятся вершины трех тетраэдров. Наличие дополнительного атома в центре полиэдра приводит к тому, что два из шести ионов меди, находящихся в тетраэдрах лавесовского полиэдра, приобретают валентность, равную 2, тогда как остальные 4 иона меди, так же как медь каркаса, одновалентные.

Согласно Брэггу и Кларингбуллу [26], описанная сложная структура блеклой руды может быть достаточно просто выведена из сфалеритовой. В увосьмеренном элементарном кубе сфалерита, содержащем 32 тетраэдра, 8 атомов цинка замещаются мышьяком и сурьмой (фиг. 1, *b*), а остальные 24 атома — медью. Из 32 атомов серы восемь удалены так, что каждый атом мышьяка или сурьмы остается в окружении лишь трех атомов серы. Полученная таким образом структура содержит 24 атома серы в элементарной ячейке. Л. Полинг и Е. Нейман, обнаружив, что состав этих минера-

лов требует 26 атомов серы в ячейке, поместили два атома S по вершинам и в центре элементарного куба, подобно тому как размещен атом Cl в лавесовском полиэдре расшифрованной Полингом структуры содалита. Этот дополнительный атом серы участвует в тройной координации окружающих его шести атомов Cu; по словам Н.В. Белова и Е.А. Победимской [12], создается подобие трехмерного пропеллера из треугольных лопастей. У. Брэгг и Г. Кларингбулл подчеркивают некоторую неопределенность в фиксации положений дополнительного атома серы после основных работ по расшифровке структуры блеклых руд, что и породило дискуссию о тринадцатом атоме серы в их формуле.

Попытки разрешить неопределенность с тринадцатым атомом серы в структуре и формуле блеклых руд предпринимались неоднократно и с помощью теоретических рассмотрений и экспериментальным путем. Так, на основании квантово-химических исследований Н.В. Белов и Е.А. Победимская [12, 13] полагают, что медь, как и некоторое число ее партнеров в халькогенидах, обладает специфической особенностью — тенденцией к координационному числу 2, и в блеклых рудах для нее возможна лишь двойная и четверная координации. Следовательно, центр лавесовского полиэдра должен быть пуст, а медь в нем образует октаэдрический металлический кластер $[Cu_6]$, чем объясняется электропроводность этого минерала. В связи с этим тринадцатого атома серы в формуле блеклых руд не должно быть, и медь в их структуре находится только в одновалентной форме. Появление тринадцатого атома серы, по мнению тех же исследователей, оправдано лишь в том случае, когда медь замещается двухвалентными металлами. Поскольку это замещение гетеровалентно, то для компенсации зарядов в катионной части структуры должны возникать вакансии, что и обуславливает избыток серы. Другой возможной причиной увеличения процентного содержания серы в анализах блеклых руд, согласно Н.В. Белову и Е.А. Победимской [12, 13], может быть ее присутствие в окисленной четырехвалентной форме. При этом вхождение S^{4+} на место Sb^{3+} или As^{3+} в пирамидально-зонтичную конфигурацию требует одновременного исключения атома Cu, что также увеличивает отношение $S/(Me + ПМЕ)$. Восстановление S^{4+} до S^{2-} может сопровождаться заменой Cu^+ на Cu^{++} и на двухвалентные изоморфные металлы.

С точкой зрения Н.В. Белова и Е.А. Победимской согласуются некоторые результаты экспериментальных исследований. В частности, изучение в числе других сульфидов и сульфосолей тетраэдрита, проведенное в 1976 г. Накаи с соавторами [143] методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, показало присутствие в нем лишь Cu^+ и не обнаружило никаких следов Cu^{++} . Другой пример — исследование структуры тетраэдрита электронографическим методом, проведенное А.С. Авилковым с соавторами [1]. Эти авторы изучили синтезированные образцы, приготовленные сплавлением компонентов стехиометрического состава в вакуумированных кварцевых ампулах. Пленки готовили возгонкой в вакууме на подогретые и холодные подложки из NaCl. Затем пленки обжигались при температуре $150^\circ C$ в течение 1 часа. Авторы предполагают, что во время возгонки и отжига часть серы улетучивалась, и состав пленок приближался к Cu_3SbS_3 . Полученные электронограммы от поликристалла были проанализированы на основе кубической ячейки и параметра $a_0 = 10,24 \text{ \AA}$, что,

по мнению авторов, в пределах точности совпадает с эталонными данными. На основе проведенного изучения авторы сделали вывод, что два атома серы в начале и в центре элементарной ячейки тетраэдрита отсутствуют и формула Cu_3SbS_3 правильно отражает его состав.

Этот вывод нельзя считать достоверным. Во-первых, точность данных исследований недостаточно высока, на что уже указывалось в литературе Э. Маковицким и Б.Дж. Скиннером [139]. Результат уточнения структуры по электронограмме, снятой при напряжении 70 кВ (свыше 80 отражений), характеризовался фактором расходимости $R = 27\%$, а по аналогичным отражениям, снятым при напряжении ~ 350 кВ, $R = 20,7\%$. Во-вторых, принимая во внимание сложные превращения высокотемпературного тетраэдрита при охлаждении, установленные при экспериментах в блеклорудных системах, и существование целой серии низкотемпературных тетраэдритовых продуктов распада, близких по дифракционным характеристикам (см. гл. II), становится очевидным, что материал, исследованный авторами, остается неопределенным. Тем более, что указанный ими параметр $a_0 = 10,24$ Å для тетраэдритов не характерен. Наименьшее значение, имеющееся в литературе для этого минерала — $10,32$ Å.

В пользу концепции Л. Полинга и Е. Неймана также имеются доказательства, приводимые целым рядом авторов. Так, при уточнении структуры блеклых руд Б.Дж. Вюнш с соавторами в 1966 г. на соответствующих синтетах электронной плотности выявили два дополнительных атома S по вершинам и в центре элементарного куба. Величина электронной плотности, полученная для них, не меньше, чем для остальных атомов S, хотя в положениях (000) и $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ атомы были заданы с полным весом. Однако, по мнению Н.В. Белова и Е.А. Победимской, учитывая особенность синтезов Фурье, это может говорить и об отсутствии атома S, тем более, что расчет по данным, полученным Вюншем с соавторами, приводит к расстояниям Cu_1 до центрального атома S несколько меньшим, чем до других атомов S, несмотря на увеличение координационного числа.

В 1971 г. А. Эденхартер с соавторами провели уточнение структуры блеклой руды методом наименьших квадратов [117]. Для формулы с тринадцатью атомами серы они получили R-фактор в два раза меньший, чем при двенадцати атомах серы (0,072 и 0,148 соответственно). В нулевой позиции трехмерного синтеза Фурье и дифференциального синтеза Фурье отмечен максимум, высота которого приблизительно соответствует одному атому серы. На этом основании авторы делают вывод, что в нулевой позиции присутствует атом серы и предлагают писать формулу блеклых руд в виде $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}$ ($x \geq 0$). При структурном изучении двух синтетических тетраэдритов — маломедистого $\text{Cu}_{12,3}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и медистого $\text{Cu}_{13,8}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ Э. Маковицкий и Б.Дж. Скиннер [138, 139] установили, что позиции S (2) в маломедистой фазе заняты на девять десятых, а в медистой полностью; R-факторы 4,1% и 7,4% соответственно. При учете серы в позиции S (2) R-фактор уменьшился в обеих фазах на 3%. Таким образом, они заключают, присутствие тринадцатого атома серы в структуре блеклых руд несомненно.

Некоторые исследователи — приверженцы концепции тринадцатого атома серы в структуре блеклых руд пытались отразить основные особенности структуры блеклых руд в написании их кристаллохимичес-

ких формул. В 1965 г. А.С. Поваренных [71] предложил формулу $\text{Cu}_4^{I[3]}\text{Cu}_2^{II[3]}(\text{Sb, As})_4^{[3]}[\text{Cu}^{I(4)}\text{S}_2]_6\text{S}$. В 1972 г. иной вид структурной формулы приводит Кальбскопф [128] — $\text{Cu}_4^{\text{I}[\text{S}]\text{I}}\text{Cu}_6^{\text{I}[\text{S}]\text{I}}(\text{SbS}_3)_4\text{S}$ или в общем виде $\text{A}_{12}(\text{BS}_3)_4\text{S}$, где А—Cu и замещающие ее металлы В—Sb, As, Bi и частично Те. Оба автора подчеркивают особое положение тринадцатого атома серы в структуре блеклых руд и разную координацию меди в двух ее позициях — четверную в каркасе и тройную в лавесовском полиэдре. В формуле А.С. Поваренных показана также разная валентность меди.

В связи с дискуссией о тринадцатом атоме серы находится еще один фундаментальный вопрос конституции блеклых руд — вопрос о стехиометрии и постоянстве соотношений формулообразующих групп элементов — металлов, полуметаллов и серы. Как показано, обе формулы блеклых руд имеют целочисленные коэффициенты, т.е. характеризуются постоянными и стехиометрическими соотношениями указанных выше групп элементов. Больше того, при детализации формул, когда в них указывается соотношение одно- и двухвалентных металлов, оно обычно также принимается постоянным и равным пяти ($10 : 2 = 5$). В то же время неоднократно отмечалось плохое соответствие реальных химических анализов блеклых руд обсуждаемым формулам. Некоторые исследователи на основании обобщения химических анализов указывали, что отношение одно- и двухвалентных металлов в блеклых рудах меняется в широких пределах и вызывает изменение содержания серы, а следовательно, и ее соотношений с металлами и полуметаллами.

Одним из первых пришел к подобному заключению А. Кречмер, который предложил писать формулу блеклых руд в виде $(\text{Me}_x^{\text{I}}\text{Me}_y^{\text{II}})_3\text{XS}_{3+y/2}$ (при $x + y = 3$). Позже к сходному выводу пришли М.С. Сахарова [78, 79], а также А.А. Годовиков и Н.А. Ильяшева [34]. Это соображение близко к мнению Н.В. Белова и других о появлении в структуре блеклых руд тринадцатого атома серы в связи с внедрением двухвалентных металлов. Таким образом, несмотря на целочисленные постоянные коэффициенты в обсуждаемых формулах блеклых руд, уже высказывались соображения о возможной изменчивости некоторых формулообразующих соотношений $\text{Me} : \text{S}$ и $\text{PMe} : \text{S}$, но они связывались с изменением соотношения одно- и двухвалентных металлов, т.е., другими словами, с вхождением в структуру изоморфных металлов. Однако в последние десятилетия при экспериментальных исследованиях синтетических "чистых" блеклых руд без изоморфных элементов установлены как теннантитовые, так и тетраэдритовые твердые растворы — области гомогенности с взаимозависимым изменением соотношений главных элементов этих минералов: Cu, Sb и S — в тетраэдритах и Cu, As, S — в теннантитах. Выявленные области гомогенности описываются формулами с переменными нестехиометрическими коэффициентами. С помощью рентгеноструктурного анализа удалось определить кристаллохимическую сущность данной нестехиометрии. К сожалению, эти данные все еще остаются практически вне поля зрения минералогов. Основные результаты экспериментального изучения будут подробно рассмотрены в следующей главе.

Еще одна неопределенность конституции блеклых руд связана с изоморфными элементами. До сих пор ни теоретически, ни экспериментально

не уточнены механизм и пределы их вхождения. Имеющиеся теоретические соображения не выходят за рамки предположений, а аналитические данные противоречивы и не всегда согласуются с теоретическими высказываниями. Положение осложняется не только недостаточной изученностью деталей структуры, но и наличием в составе блеклых руд элементов, для которых возможны разные валентные состояния. Рассмотрим кратко имеющиеся по этому вопросу данные.

Из одновалентных изоморфных металлов в блеклых рудах изучалось положение серебра. С помощью рентгеновских методов Р. Кальбскопф [128] исследовал серебросодержащую блеклую руду из Боливии (13,1 вес. % Ag, определено рентгенофлуоресцентным анализом, что отвечает формуле $(Ag_{2,2}Cu_{9,8}) [SbS_3]_4S_{13}$). По данным Кальбскопфа, параметр элементарной ячейки этой блеклой руды — 20,503 Å. Было найдено, что расстояние между атомами меди в тройной координации и серой на 3 отн. % выше аналогичного межатомного расстояния в тетраэдрите, лишенном серебра (2,33 Å против 2,26 Å). Изменение расстояния между серой и медью в четверной координации лежит в пределах стандартных отклонений. На этом основании Р. Кальбскопф заключает, что Ag входит в структуру блеклых руд на место Cu^{31} , т.е. имеет, как в большинстве серебряных сульфосолей, тройную (плоскостную или слабопирамидальную) координацию. К сожалению, блеклые руды с большим содержанием серебра Кальбскопф не изучал. Н.В. Белов и Е.А. Победимская [12] предположили, что в наиболее богатых серебром блеклых рудах серебро в лавесовском полиэдре (где, по их представлениям, оно обладает координационным числом 2) может полностью заместить медь и тогда металлическое ядро должно представлять собой кластер (Ag_6) . Помимо обсуждения позиции и координации серебра в блеклых рудах, высказывалось мнение о прерывистом характере изоморфизма Cu—Ag в этих минералах [42, 43]. Наши соображения о возможных положениях серебра в структуре блеклых руд при значительных его содержаниях будут рассмотрены ниже.

Вопрос о месте двухвалентных изоморфных металлов в структуре блеклых руд обсуждался более детально. Согласно теоретическим предположениям А.С. Поваренных [71], двухвалентные металлы (Fe, Zn, Hg, Co, Ni), несмотря на наличие в блеклых рудах Cu^{+} , могут замещать только Cu^{+} в CuS_4 -тетраэдрах каркаса структуры. Это объясняется тем, что для замещающих двухвалентных металлов (Zn, Fe, Hg) наиболее характерно координационное число 4. Тройная координация, в которой находятся атомы Cu^{++} , указанным металлам несвойственна. Таким образом, изоморфное замещение меди на ртуть, железо и цинк в блеклых рудах, по существу является гетеровалентным и для сохранения электронной нейтральности структуры должно сопровождаться восстановлением Cu^{++} в лавесовском полиэдре до Cu^{+} . Поскольку из шести атомов меди в тетраэдрах лавесовского полиэдра лишь два Cu^{++} , а четыре Cu^{+} , то это, по мнению А.С. Поваренных, и ограничивает вхождение двухвалентных металлов в каркас двумя атомами. Сходные соображения об особенностях изоморфизма двухвалентных металлов в блеклых рудах были высказаны М.С. Сахаровой [78].

Координационное число 4 у некоторых двухвалентных изоморфных металлов в блеклых рудах уже подтверждено экспериментально. Четвер-

ная координация ртути в структуре блеклых руд и ее вхождение в каркас в тетраэдры $[\text{CuS}_4]$ впервые установлена Кальбскопфом при рентгеноструктурном исследовании швацита [127]. К такому же выводу пришла Л.Н. Каплунник [45], уточняя фактор занятости Q двух позиций меди в структуре ртутной блеклой руды $\text{Cu}_{10,4}\text{Hg}_{1,6}\text{Sb}_4\text{S}_{12}$ с помощью кривой атомного рассеяния меди. Вхождение ртути в позиции меди ($1/4, 1/2, 0$), находящейся в четверной координации, подтверждается увеличением фактора Q для этого положения.

Позиции Fe^{2+} в блеклых рудах, для которого в сульфидах и сульфосолях характерны четверная и шестерная координации, исследовались Кавай с соавторами [132]. Сдвиг и квадрупольное расщепление мессбауэровского спектра, измеренные ими на синтетическом тетраэдрите с составом $\text{Cu}_{10,0}\text{Fe}_{2,0}\text{Sb}_4\text{S}_{12,7}$, свидетельствуют о четверной координации железа и его двухвалентном состоянии. Эта позиция железа подтверждена и рентгеноструктурным исследованием природных образцов железосодержащих блеклых руд, проведенным Л.Н. Каплунник [45].

Таким образом, экспериментальные исследования блеклых руд подтвердили место нахождения двухвалентных изоморфных металлов в каркасе структур. В то же время опубликованные данные о максимальных пределах их вхождения в блеклые руды неоднозначны. Этот вопрос будет специально рассмотрен в гл. III и IV на основе обобщения микронзондовых анализов блеклых руд.

Изоморфизм в группе полуметаллов в блеклых рудах обычно считается полным и совершенным, что находит отражение и в написании формул этих минералов. Иногда блеклые руды рассматриваются как пример полной смесимости полуметаллов. Особенно это относится к сурьме и мышьяку. Однако и здесь высказывались соображения о существовании прерывистости в изоморфных замещениях As-Sb . Изоморфное вхождение в эту группу висмута и теллура до последнего времени было изучено недостаточно. Результаты наших исследований изоморфизма полуметаллов изложены ниже (гл. III и VI).

Несмотря на многочисленные исследования химических свойств и структуры блеклых руд, некоторые основные вопросы их конституции остаются спорными. Так, до сих пор неясны соотношения формулообразующих элементов этих минералов (металлов, полуметаллов и серы), а также неоднозначны данные об изоморфных элементах, их качественном составе, пределах вхождения, механизме и характере изоморфизма.

НЕСТЕХИОМЕТРИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ БЛЕКЛЫХ РУД

В последние годы неоднократно указывалось на принадлежность сульфоселей, в том числе и блеклых руд, к нестехиометрическим соединениям или, по другой терминологии, соединениям переменного состава [58–62]. С точки зрения нестехиометрии становятся понятны многие особенности этих минералов, до сих пор казавшиеся загадочными. К ним в первую очередь относится спорность формул, а также неоднозначность других характеристик. В то же время накоплены очень интересные данные физико-химических исследований систем, включающих блеклые руды, еще не получившие интерпретации применительно к природным объектам. Эти данные могут иметь большое значение для понимания конституции блеклых руд, а также для выяснения геохимического поведения элементов в рудогенезе, поэтому рассмотрим их более подробно. Но прежде остановимся на краткой характеристике нестехиометрических соединений, поскольку нередко в термин "нестехиометрия" разные исследователи вкладывают разный смысл.

ОСНОВНЫЕ ПРИЗНАКИ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Нестехиометрические соединения обладают весьма характерными признаками. Как известно, в отличие от простых веществ химические соединения состоят из двух или нескольких элементов. С физико-химической точки зрения, нестехиометрические соединения — это соединения, в которых элементы образуют друг с другом неустойчивый твердый раствор. Область гомогенности может быть представлена твердыми растворами вычитания и внедрения. В кристаллоструктурном плане это обеспечивается наличием смешанных позиций в структуре, внедрением элементов в пустоты структуры или появлением дырок—дефектов в позициях компонентов. Основным свойством нестехиометрических соединений является их способность изменять область гомогенности при изменении физико-химических условий и распадаться на ряд упорядоченных фаз, каждая из которых характеризуется более узким интервалом составов. Соединения одного ряда имеют однотипный состав и строение, т.е. подобны друг другу и являются гомологами. Их состав и строение взаимозависимо изменяются. Расположенные в порядке увеличения молекулярного веса, они образуют гомологический ряд соединений. Обычно состав всего ряда может быть выражен единой обобщенной формулой.

Наличие гомологических рядов среди неорганических твердых тел роднит их с органическими соединениями. Концепция полимергомологов в органической химии плодотворно развивается на протяжении многих лет. Теоретические и практические результаты этого широко известны. Выявление гомологических рядов неорганических соединений представляет также значительный интерес, так как позволяет вскрывать закономерные связи состава, строения и свойств соединений, заложенные самой

природой. Уместно вспомнить, какое большое значение придавал Д.И. Менделеев выявлению гомологических рядов, которое он приравнивал к научному подвигу.

Таким образом, нестехиометрия (или взаимная неустойчивая растворимость компонентов химического соединения в пределах его кристаллической структуры) порождает гомологические ряды соединений. В свою очередь, гомологические ряды являются надежным признаком нестехиометрических соединений. Следовательно, важно знать характерные особенности таких рядов.

В качестве характерных признаков гомологических рядов можно указать следующие.

1. При одинаковом качественном составе прерывисто-непрерывное изменение составов членов ряда, выражающееся в вариациях соотношений компонентов. Это изменение может быть почти непрерывным, но, однако, математически прерывистым. У высших гомологов, т.е. гомологов с большим молекулярным весом, различия могут быть почти неощутимыми и их можно принимать за соединения одинакового состава.

2. При общем структурном подобии строение членов ряда закономерно изменяется в связи с изменением состава: обычно с увеличением молекулярного веса происходит дорастивание элементарной ячейки в одном направлении, т.е. сохраняются одинаковыми два параметра ячейки, а третий систематически возрастает. Иногда подобное изменение проявляется в виде различных сверхструктур. Аналогично этому в органических полимергомологах происходит дорастивание полимерных цепей.

Структурное сходство порождает близость дифракционных характеристик, в частности дебаеграмм, которые различаются у членов ряда очень незначительно, но закономерно в малоугловой области.

3. Закономерное изменение с составом физических свойств членов ряда. Например, увеличение плотности и усиление анизотропии физических характеристик с возрастанием молекулярного веса.

4. Тесные, часто закономерные срастания различных членов ряда друг с другом в результате упорядочения и распада твердых растворов.

Обобщение результатов исследований сульфосолей, проведенное в свете изложенных выше данных, позволило прийти к заключению, что этим минералам, в том числе и блеклым рудам, присущи характерные черты нестехиометрических соединений [62, 65, 83, 143]. Для синтетических блеклых руд принадлежность к нестехиометрическим соединениям доказана уже экспериментально.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ БЛЕКЛЫХ РУД И РОДСТВЕННЫХ ИМ СОЕДИНЕНИЙ

Исследования сульфидных систем, включающих блеклые руды, интенсивно проводятся в течение двух последних десятилетий в ряде крупнейших лабораторий мира — Италии, СССР, Англии, Дании и наиболее продуктивно в США и Японии.

Впервые синтез тетраэдрита, согласно Б.Дж. Скиннеру с соавторами [157], был осуществлен более столетия назад, а впервые данные о фазо-



вых соотношениях в псевдобинарной системе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ опубликованы Паррайо и де Цезарисом в 1912 г. В дальнейшем система изучалась разными исследователями.

В 1965 г. Л.К. Камби и М. Элли [109] впервые в этой системе установили поле твердых растворов тетраэдрита, а в синтезированных образцах две кубических фазы, различающиеся параметрами элементарной ячейки. По их данным, область гомогенности тетраэдрита ограничена составами $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ и $4\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ (т.е. от $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12}$ до $\text{Cu}_{16}\text{Sb}_4\text{S}_{14}$ или при 13 атомах серы от $\text{Cu}_{13}\text{Sb}_{4,3}\text{S}_{13}$ до $\text{Cu}_{14,9}\text{Sb}_{3,7}\text{S}_{13}$). Срастающиеся фазы они приняли за полиморфные модификации тетраэдрита: низкотемпературную (фаза α) с $a_0 = 10,31 \pm 0,02 \text{ \AA}$ и высокотемпературную (фаза β) с $a_0 = 10,44 \pm 0,03 \text{ \AA}$, с точкой перехода между ними — $500-530^\circ\text{C}$. Совместное нахождение этих фаз в полученных образцах авторы объясняли неполностью завершенным фазовым превращением при закалке. Наличие твердого раствора в синтетическом тетраэдрите неоднократно подтверждалось последующими исследованиями. Однако пределы области гомогенности, так же как объяснение сосуществования двух тетраэдрических фаз в продуктах эксперимента, давались иные. При обсуждении результатов работы Л.К. Камби и М. Элли были высказаны в их адрес критические замечания. В частности, Н.А. Ильяшева [41] отмечала, что изотермический отжиг при 400°C в течение 7 дней, который проводили Камби и Элли, недостаточен для достижения равновесия в системе.

В 1967–1969 г. Х. Шима и А. Сугаки, как указывают К. Татсука и Н. Моримото [158], неоднократно сообщали, что при изучении фазовых отношений в системе $\text{Cu}-\text{Sb}-\text{S}$ синтетический образец с составом $\text{Cu}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ всегда получается неоднородным и содержит небольшую примесь фаматинита. По их данным, оптически гомогенный образец имел состав $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12,7}$, но на рентгенограмме все линии оказались расщепленными. Объяснения этого расщепления авторы не приводят.

А.А. Годовиков и Н.А. Ильяшева [34] при экспериментальном изучении системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{S}$ в интервале температур от 320 до 600°C определили область гомогенности тетраэдрита (фаза T_2) от состава, очень близкого к $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, до состава $\text{Cu}_3\text{Sb}_4\text{S}_3$ (или до $\text{Cu}_{13}\text{Sb}_{4,3}\text{S}_{13}$, если формулу для сравнения привести к 13 атомам серы). Эти авторы считают раствор тетраэдрита метастабильным, так как он кристаллизуется лишь при быстром охлаждении ($100^\circ/\text{час}$), а при медленном остывании в той же области образуется ромбическая фаза Cu_3SbS_3 , названная ими фазой T_2 или стибивиттихенитом. Фаза имеет параметры ячейки: $a_0 = 6,55$, $b_0 = 7,79$, $c_0 = 10,19 \text{ \AA}$ (ранее фаза такого состава была описана Л.К. Камби и М. Элли [109], а затем Шима и Сугаки [160]). С понижением температуры метастабильный твердый раствор тетраэдрита распадается на две фазы: T_1 , содержащую (в мол. %) $\text{Cu}_2\text{S} \approx 73-75$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 \approx 21-23$, $\text{S} \approx 1-4$, и T_3 , состав которой, по данным микронзондовых исследований, может быть выражен: $7\text{Cu}_2\text{S} \cdot 3\text{Sb}_2\text{S}_3$ или $5\text{CuS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$ либо соответственно $\text{Cu}_{11,4}\text{Sb}_{4,9}\text{S}_{13}$ или $\text{Cu}_{11,8}\text{Sb}_{4,7}\text{S}_{13}$. Дебаграмма фазы T_2 отвечает природному тетраэдриту, а дебаграммы фаз T_1 и T_3 очень близки к ней и отличаются лишь некоторыми деталями.

В 1972 г. А.Дж. Холл синтезировал "чистые" и "замещенные" тетраэдриты с целью уточнения формулы блеклых руд и определения зависимости

свойств от состава этих минералов [124]. Он, как и предыдущие исследователи, получил кубический нестехиометрический тетраэдрит зонального строения с составом, варьирующим от $\text{Cu}_{13}\text{Sb}_{3,9}\text{S}_{13}$ до $\text{Cu}_{12,1}\text{Sb}_{4,3}\text{S}_{13}$, и ромбическую фазу Cu_3SbS_3 (состав определялся на микрозонде; автор подчеркивает, что результаты анализа показывали дефицит серы сравнительно со стехиометрическим тетраэдритом, однако пересчитывал их на 13 атомов серы для удобства сопоставления). Кроме того, Холл указывает еще одну фазу с составом $\text{Cu}_{12,1}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, которую в пределах ошибки анализа рассматривает как "нормальный", т.е. стехиометрический тетраэдрит, и приводит для него параметр элементарной ячейки ($a_0 = 10,3191 \text{ \AA}$) и микротвердость (260 кг/мм^2). Подобно Л.К. Камби и М. Элли, А.Дж. Холл принимает сосуществующие фазы в зональных синтезированных тетраэдритах (несмотря на разный состав этих фаз) за полиморфные модификации и различает среди них: медистый тетраэдрит — низкотемпературный полиморф ($a_0 \approx 10,32 \text{ \AA}$), сурьмянистый — высокотемпературный полиморф ($a_0 \approx 10,43 \text{ \AA}$) и промежуточный, или сурьмянистый низкотемпературный тетраэдрит ($a_0 \approx 10,33 \text{ \AA}$). Под микроскопом в отраженном свете медистый тетраэдрит имеет голубоватый оттенок, а сурьмянистый — розовый; промежуточные разности превращаются из розового в голубой полиморф при царапании и вдавливании алмазной пирамиды.

При синтезе тетраэдритов, содержащих примеси Fe и Zn, распада твердых растворов не происходило, на основании чего А.Дж. Холл делает вывод, что растворимость этих металлов в тетраэдрите не зависит от температуры, тогда как устойчивость серебросодержащего тетраэдрита является функцией температуры. В этой работе экспериментально установлено, что максимальное насыщение тетраэдрита цинком и железом определяется 6,90 ат. %, что соответствует двум атомам в формуле $\text{Me}_{12}\text{PMe}_4\text{S}_{13}$. Пределы вхождения серебра в тетраэдрит в данных экспериментах установить не удалось. Поскольку при существенных содержаниях серебра количество цинка остается высоким, А.Дж. Холл заключает, что эти элементы занимают разные позиции в структуре. На основе определения параметров элементарной ячейки и величины микротвердости для анализированных на зонде синтезированных образцов тетраэдрита Холл выводит зависимости этих свойств от состава, которые будут кратко рассмотрены нами в гл. IV.

Наиболее полные и планомерные экспериментальные работы с целью изучения фазовых равновесий, кристаллохимии и минералогии блеклых руд ведутся Б.Дж. Скиннером с сотрудниками. Сначала они исследовали тройные системы $\text{Cu}-\text{As}-\text{S}$ и $\text{Cu}-\text{Sb}-\text{S}$, а затем более сложную четверную $\text{Cu}-\text{As}-\text{Sb}-\text{S}$. В дальнейшем предполагается еще более усложнять системы, добавляя в них в качестве компонентов обычные для природных блеклых руд изоморфные металлы — Fe, Zn, Ag, что должно позволить максимально приблизиться к природным объектам.

В первой работе этого цикла, выполненной в 1971 г. и посвященной экспериментальному исследованию системы $\text{Cu}-\text{As}-\text{S}$, при температурах выше 300°C , С. Маске и Б.Дж. Скиннер [140] установили твердый раствор теннантита. При всех условиях изученный теннантит содержит несколько больше меди, чем это должно быть по идеальной формуле $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$.

Наиболее близко область гомогенности подходит к этому составу при 300°C , и предполагается, что при более низких температурах он попадает в поле твердого раствора. Область теннантитового твердого раствора авторы характеризуют формулой $\text{Cu}_{12+x}\text{As}_{4+y}\text{S}_{13}$, где $0 \leq x \leq 1,72$ и $0 \leq y \leq 0,08$. В пределах всей области составов сохраняется кубическая симметрия, и сверхструктур не наблюдается. В связи с этим делается обоснованный вывод, что какой бы ни был механизм смесимости — твердый раствор внедрения или вычитания, он неупорядочен. Размеры элементарной ячейки в пределах гомогенной области варьируют от 10,168 до 10,222 Å и возрастают с увеличением содержания меди. На этом основании авторы заключают, что изменение соотношений формулообразующих элементов в блеклых рудах происходит за счет внедрения атомов Cu и As в структуру, предположительно в свободные тетраэдрические позиции. Тогда, очевидно, в теннантите, помимо As^{3+} , должен присутствовать и As^{5+} . Однако пока это предположение не будет подтверждено, написание формулы блеклых руд, по мнению С. Маске, Б.Дж. Скиннера, должно оставаться прежним.

Помимо теннантитового твердого раствора в этой системе установлено неизвестное ранее соединение, названное фазой А, не открытое еще в природе в виде минерала. С. Маске и Б.Дж. Скиннер предполагают, что это соединение среди природных образований могли ошибочно принимать за теннантит. Соединение характеризуется подъячейкой сфалеритового типа с $a_0 = 5,2$ Å. Состав его (в вес. %): Cu = 44,62, As = 26,30, S = 29,08, что соответствует формуле $\text{Cu}_{24}\text{As}_{12}\text{S}_{31}$. По предположению С. Маске и Б.Дж. Скиннера, как и в тетраэдрите, для меди характерны две валентности — Cu^+ и Cu^{++} .

Много сходного выявлено Б.Дж. Скиннером с соавторами и при изучении системы Cu—Sb—S [157]. Так же как для теннантита, ими установлено поле твердого раствора синтетического тетраэдрита при температурах выше 300°C , причем все составы тоже оказались более богатыми медью, чем следует из формулы $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Предполагается, что и в этом случае идеальный состав тетраэдрита попадает в поле гомогенности значительно ниже 300°C . Тетраэдрит с составом Cu_3SbS_3 (или $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12}$) синтезировать не удалось. Симметрия тетраэдрита, как и у теннантита, сохраняется кубической на протяжении всей области гомогенности, и никаких признаков сверхструктур или полиморфизма не обнаружено. Авторы характеризуют область тетраэдритового твердого раствора с учетом идеального теоретического состава в виде общей формулы $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_{4+y}\text{S}_{13}$, где $0 \leq x \leq 1,92$, $0,02 \leq y \leq 0,27$. Параметр элементарной ячейки тетраэдрита растет с увеличением количества серы.

В то же время обнаружено отличие синтетических тетраэдритов от теннантитов: высокотемпературные тетраэдриты не закаляются и при понижении температуры распадаются на две несмешивающиеся, но структурно одинаковые фазы, сильно различающиеся параметрами элементарной ячейки. Из-за распада не удалось установить точную зависимость параметра элементарной ячейки от состава. Специальное исследование с помощью высокотемпературной камеры Вейсенберга показало, что распад происходит при $125 \pm 5^{\circ}\text{C}$. Ниже этой точки состав двух несмешива-

вающихся тетраэдритов продолжает изменяться с температурой (вплоть до комнатных температур). По характеру сольвуса в тетраэдритах при низких температурах, а также потому, что малые количества мышьяка стабилизируют твердый раствор, Скиннер с соавторами полагают, что в природных тетраэдритах распада не происходит. При температурах выше 500°C область составов тетраэдрита резко сокращается, и при $543 \pm 2^{\circ}\text{C}$ он распадается на ассоциацию, устойчивую в этих условиях.

Помимо тетраэдрита, американские исследователи в этой части системы подтвердили существование фазы Cu_3SbS_3 , описанной в более ранних работах, назвав ее фазой В. Эта фаза имеет узкое поле гомогенности при 500 и стабильна лишь при 359°C , а ниже распадается на ассоциацию того же валового состава: халькостибит + тетраэдрит + сурьма. (В 1979 г. Э. Маковицкий и Б.Дж. Скиннер [139] указали иную ассоциацию: тетраэдрит, дигенит, сурьма). Ниже 359°C фаза В может существовать метастабильно, а при $122 \pm 3^{\circ}\text{C}$ переходит в низкотемпературную форму — фазу В'. Фаза В обладает ромбической симметрией и параметрами $a_0 = 7,81 \text{ \AA}$, $b = 10,25 \text{ \AA}$ и $c_0 = 6,60 \text{ \AA}$; фаза В' — моноклинная, $a_0 = 7,81 \text{ \AA}$, $b_0 = 10,24 \text{ \AA}$, $c_0 = 13,27 \text{ \AA}$ и $\beta = 90^{\circ}24'$. По порошкограмме, а также оптическим и минерографическим свойствам фаза В близка фазе T_2 , описанной А.А. Годовиковым и Н.А. Ильяшевой: под микроскопом по величине отражения она очень сходна с тетраэдритом, но в отличие от него проявляет анизотропию и яркие кроваво-красные внутренние рефлексы (как у серебряных минералов). В связи с малой термической стабильностью фаз В и В' авторы высказывали соображение, что эти фазы вряд ли существуют в природе в виде минералов, хотя не исключали такой вероятности, поскольку вхождение в структуру других элементов, свойственных природным тетраэдритам, может их стабилизировать. Последнее подтвердилось в 1974 г., когда С. Каруп-Мёллер и Э. Маковицкий [130] описали новый минерал с составом Cu_3SbS_3 , назвав его скиннеритом. Они объяснили нахождение минерала в природе ниже предела его устойчивости (359°C) благоприятными условиями охлаждения или стабилизацией небольшой примесью серебра.

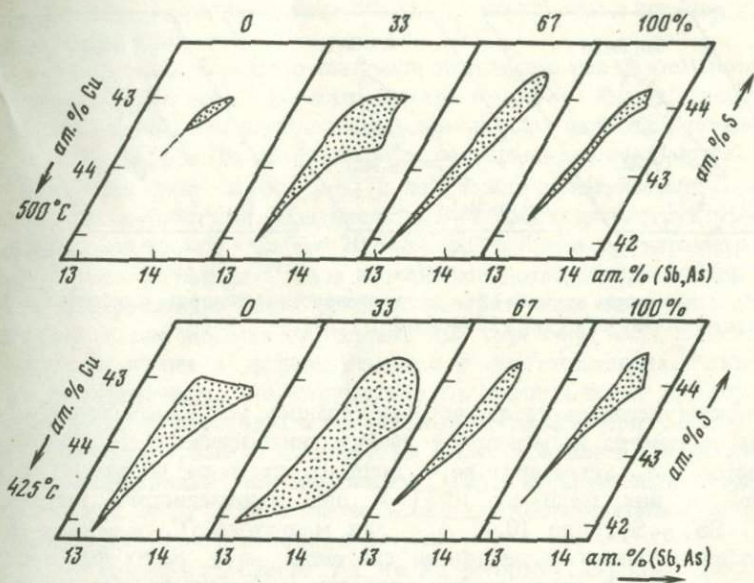
Сравнивая полученные результаты с данными Л.К. Камби и М. Элли, Б.Дж. Скиннер с соавторами объясняют более широкий интервал составов твердых растворов тетраэдрита у итальянских исследователей (особенно в сторону больших содержаний меди) тем, что в продуктах их экспериментов наряду с тетраэдритом, видимо, присутствовали незначительные количества дигенита и халькозина, которые они не учитывали. Интерпретация Л.К. Камби и М. Элли наличия двух фаз в продуктах эксперимента проверялась Б.Дж. Скиннером с соавторами с помощью чувствительной ДТА-аппаратуры. Существование α - и β -тетраэдрита и фазового превращения между ними в точке $500\text{--}530^{\circ}\text{C}$ не подтвердилось. По мнению Б.Дж. Скиннера с соавторами, термический эффект, наблюдавшийся Л.К. Камби и М. Элли при этих температурах, обязан реакции перехода тетраэдрита в ассоциацию фаматинит + фаза В + гранецентрированная кубическая фаза ($\text{Cu}_2\text{S}\text{--}\text{Cu}_{1,8}\text{S}$), устойчивую в данной системе при температурах выше 543°C , а не полиморфизму тетраэдрита.

Еще одна работа этого цикла посвящена исследованию четверной системы $\text{Cu}\text{--}\text{Sb}\text{--}\text{As}\text{--}\text{S}$, проведенному Ф.Д. Люсом, К.Л. Татл и Б.Дж. Скин-

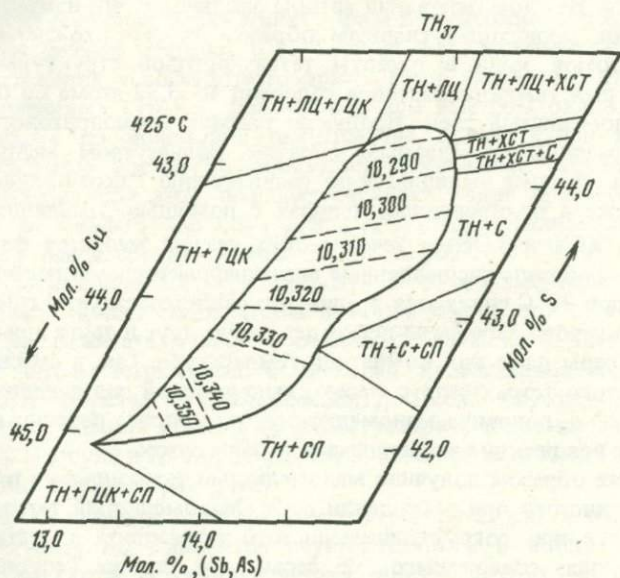
нером в 1977 г. [135] в интервале 350–500°С. Несмотря на большее приближение к природным минералам, авторы подчеркивают, что это лишь следующий шаг для познания таких сложных и широкораспространенных минералов, какими являются теннантит и тетраэдрит.

Усложнение системы до четверной путем введения двух полуметаллов заметно изменяет поле стабильности твердых растворов, хотя некоторые его существенные характеристики остаются прежними. Так, в условиях эксперимента, как и в изученных ранее тройных системах, все стабильные фазы, относящиеся к области теннантит-тетраэдритового твердого раствора, всегда содержат несколько больше меди, чем в идеальной формуле — $\text{Cu}_{12}(\text{As}, \text{Sb})_4\text{S}_{13}$. Состав, отвечающий последней, в этих условиях нестабилен. Общая формула, включающая идеальную формулу и стабильные составы — $\text{Cu}_{12+x}(\text{As}, \text{Sb})_{4+y}\text{S}_{13}$, где $0 \leq x \leq 1,99$ и $0 \leq y \leq 0,37$. Размер области гомогенности варьирует в зависимости от состава (фиг. 2) и особенно сильно увеличивается при составах tn_0 до tn_{33} (авторы выражают состав твердого раствора условно в процентах содержания теннантита, т.е. крайнего мышьякового компонента; например, tn_{25} означает тетраэдрит-теннантитовый твердый раствор, содержащий 25 теннантитового и 75% тетраэдритового компонента). Распад высокотемпературного твердого раствора при низких температурах здесь проявляется лишь для сурьмянистых членов данной системы — между tn_0 и tn_8 . Несмотря на простые соотношения между параметрами элементарной ячейки и составом теннантитового твердого раствора, установленные Маске и Скиннером в тройной системе $\text{Cu}-\text{As}-\text{S}$, в данной системе с двумя полуметаллами для сечения tn_{33} (для которого имелось сходное количество замеров — 28) эта зависимость носит сложный характер с изменением контура наклона между медистыми и маломедистыми составами (фиг. 3).

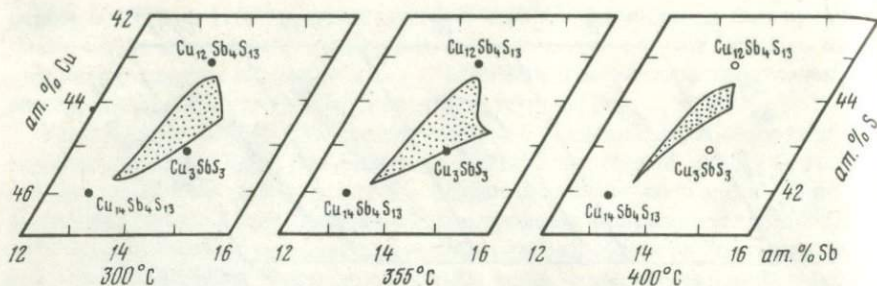
Большой вклад в экспериментальное исследование блеклых руд внесли К. Татсука и Н. Моримото, изучающие систему $\text{Cu}-\text{Sb}-\text{S}$ с 1969 г. [158, 159]. Они существенно дополнили данные о синтетических тетраэдритах, особенно в области более низкотемпературной, чем в экспериментах Б.Дж. Скиннера с соавторами. Сначала японские исследователи детально изучили поле тетраэдритового твердого раствора ниже 400°С. По их данным, область гомогенности тетраэдрита описывается формулой $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_{4+y}\text{S}_{13}$, где $0,11 \leq x \leq 1,77$ и $0,03 \leq y \leq 0,30$, т.е. достаточно близка к интервалам, установленным Б.Дж. Скиннером с соавторами, и также по сравнению с идеальным составом $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ характеризуется большим содержанием меди (фиг. 4). Эксперименты К. Татсуки и Н. Моримото подтвердили распад высокотемпературных твердых растворов тетраэдрита с понижением температуры. В их опытах он происходил быстро и обратимо ниже 95°С на две фазы с одинаковой тетраэдритовой структурой. Так, тетраэдрит с составом $\text{Cu}_{12,88}\text{Sb}_{4,09}\text{S}_{13}$, полученный при 300°С, распадается при комнатной температуре на тетраэдритовые фазы: $\text{Cu}_{12,11}\text{Sb}_{4,09}\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{13,72}\text{Sb}_{4,09}\text{S}_{13}$. Поскольку, по данным Б.Дж. Скиннера и др., кристалл, состоящий из двух тетраэдритовых фаз с валовым составом $\text{Cu}_{12,59}\text{Sb}_{4,03}\text{S}_{13}$, гомогенизируется при 125°С, Татсука и Моримото делают вывод, что температуры гомогенизации и распада зависят от состава.



Ф и г. 2. Область гомогенности блеклых руд в зависимости от содержания в них мышьяка. По Ф.Д. Люсу и др. [135]



Ф и г. 3. Зависимость параметра элементарной ячейки блеклых руд от состава в системе Cu-Sb-As-S. По Ф.Д. Люсу и др. [135] *тн* – теннантит, *лц* – люцит, *хст* – халькостибит, *гцк* – фаза с гранцентрированной кубической упаковкой, *с* – фаза С, *сп* – сплав



Ф и г. 4. Зависимость ширины области гомогенности тетраэдрита в системе Cu-Sb-S от температуры. По К. Татсуке и Н. Моримото [159]

Японским исследователям впервые удалось установить точную зависимость параметра элементарной ячейки синтетического тетраэдрита от его состава: a_0 тетраэдритового твердого раствора возрастает с увеличением в них меди от 10,33 Å для маломедистого тетраэдрита ($\text{Cu}_{12,11}\text{Sb}_{4,09}\text{S}_{13}$) до 10,45 Å — для медистого ($\text{Cu}_{13,77}\text{Sb}_{4,09}\text{S}_{13}$). При дифракционном исследовании сростаний двух таких фаз в одном образце различие в ребре ячейки приводит к закономерному сдвигу дифракционных линий одной фазы относительно линий другой фазы, что выражается в расщеплении всех пиков дифрактограммы.

С содержанием меди в тетраэдритовом твердом растворе растет также и плотность. На этом основании авторы заключают, что изменение состава тетраэдритов происходит главным образом за счет вхождения дополнительных атомов меди в пустоты тетраэдритовой структуры. Наиболее медистый член твердого раствора содержит на 3,32 атома Cu больше, чем самый маломедистый член. Продукты распада тетраэдритового твердого раствора различаются главным образом количеством меди. Распад в закаленных образцах выявляется по расщеплению пиков на дифрактограммах, а также в полированных шлифах с помощью травления 20%-ным раствором KCN и KOH: в течение двух секунд медистая фаза темнеет. При нагреве образца расщепленные пики дифрактограмм постепенно сближаются и при 95°C сливаются в один, что свидетельствует о гомогенизации твердого раствора. Обе фазы легко переходят друг в друга при добавлении меди или серы даже при комнатной температуре. Так, в смеси порошков маломедистого тетраэдрита с медью, выдержанной под давлением 5 т/см² в течение 30 с, половина маломедистого тетраэдрита перешла в медистый за 30 мин и вся реакция закончилась в течение суток.

Таким же образом получили маломедистый тетраэдрит из тонкоизмельченного медистого при добавлении серы. Маломедистый тетраэдрит образуется также при погружении медистого тетраэдрита в раствор дисульфида углерода, содержащего 5% серы, — в течение нескольких часов образец оказался покрытым тонкой пленкой сульфида меди, диффундировавшей из медистого тетраэдрита, в результате чего он превратился в маломедистую фазу. Таким образом, на этом основании японские исследователи пришли к выводу, что медь в тетраэдритовых фазах мобильна даже при комнатной температуре. Эта мобильность тесно связана с рас-

падом твердого раствора, однако объяснить это явление с позиций кристаллохимии им не удалось.

К. Татсука и Н. Моримото получили некоторые новые результаты при исследовании системы в области состава Cu_3SbS_3 . По их данным, при медленном охлаждении расплава этого состава до комнатной температуры фаза В, описанная Б.Дж. Скиннером с соавторами, не появляется. Вместо нее образуется фаза $\text{Cu}_3\text{Sb}_{0,99}\text{S}_3$ с небольшой примесью металлической сурьмы. Эта кубическая фаза представляет собой сверхструктуру тетраэдрита с параметром $a = 2a' = 20,848 \pm 0,006 \text{ \AA}$, где a — параметр элементарной ячейки тетраэдрита. Фаза названа псевдотетраэдритом. Под микроскопом в отраженном свете псевдотетраэдрит очень похож на медистый тетраэдрит — так же, как он, чернеет при травлении KCN (20%). Сверхструктурные линии в дифрактограмме псевдотетраэдрита очень слабы, и авторы заключают, что структурно он очень близок к тетраэдриту. Псевдотетраэдрит переходит в нормальный тетраэдрит при $350 \pm 5^\circ \text{C}$ (исчезают сверхструктурные отражения). На этом основании К. Татсука и Н. Моримото рассматривают его как полиморфную модификацию тетраэдрита. Только выше $361 \pm 2^\circ \text{C}$, согласно японским исследователям, ассоциация тетраэдрита и сурьмы переходит в фазу В.

В более поздней работе 1977 г. те же авторы [159] сообщают результаты исследования системы Cu—Sb—S при температурах 250, 300, 355, 400, 500, 540°C . Данные, полученные при 500 и 540°C сходны с результатами Б.Дж. Скиннера и др. В частности, поле твердых растворов тетраэдрита также уменьшается при температурах выше 300° и при $543 \pm 2^\circ \text{C}$ распадается на ассоциацию фаматинит + фаза В + высокий дигенит.

Для более низких температур К. Татсука и Н. Моримото существенно уточняют сведения о псевдотетраэдрите. Если псевдотетраэдрит с мелкими включениями сурьмы, полученный при быстром охлаждении расплава $\text{Cu}_3\text{Sb}_4\text{S}_3$ до комнатной температуры, отжигать при температуре 300°C длительное время, то образуется гомогенный псевдотетраэдрит. Псевдотетраэдрит при этой температуре имеет узкое поле гомогенности в пределах от Cu_3SbS_3 до $\text{Cu}_{12,39}\text{Sb}_{4,54}\text{S}_{13}$ вдоль линии $\text{Cu}_2\text{S}—\text{Sb}_2\text{S}_3$. Параметр a_0 равен соответственно 20,848 и 20,828 \AA . Если смесь маломедистого тетраэдрита $\text{Cu}_{12,11}\text{Sb}_{4,09}\text{S}_{13}$ и тонкоизмельченной сурьмы, взятой в таких количествах, чтобы валовый состав ложился на прямую $\text{Cu}_2\text{S}—\text{Sb}_2\text{S}_3$, отжигать в вакуированной кварцевой трубке при 360°C , образуется смесь тетраэдрита с большей элементарной ячейкой, чем у исходного образца и халькоетибита. После отжига при 300°C эта смесь превращается в смесь псевдотетраэдрита и халькостибита. Этим примером К. Татсука и Н. Моримото показывают роль избытка сурьмы для формирования псевдотетраэдрита.

Ниже 250°C твердый раствор псевдотетраэдрита, как и область гомогенности тетраэдрита, становится неустойчивым и в конце концов оба раствора распадаются на ассоциацию фаматинит + дигенит + сурьма (образцы при 250°C отжигались в течение 2–3 месяцев). В то же время твердый раствор тетраэдрита при быстрой закалке от 300 до 95°C ниже этой температуры распадается на две фазы, которые можно опять гомогенизировать при нагреве до 95°C . Авторы делают вывод, что тетраэдритовый твердый раствор, тетраэдритовое двухфазовое поле и псевдотетраэдрит, получае-

мые при быстром охлаждении от 300°С, при комнатной температуре метастабильны. При этом тетраэдритовый твердый раствор, богатый сурьмой, так же как псевдотетраэдрит, легко закаливается, а бедный сурьмой тетраэдритовый твердый раствор распадается. Таким образом, фазовые превращения тетраэдритового твердого раствора и фазы Cu_3SbS_3 зависят от способа охлаждения. Схема этих превращений приведена, по К. Татсуке и Н. Моримото, на фиг. 5.

Уже в первой работе К. Татсука и Н. Моримото, опираясь на литературные данные о химическом составе природного тетраэдрита, в частности на усредненную формулу блеклых руд $(\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Fe})_{12}(\text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_{13}$, выведенную Шпрингером на основе микрозондовых анализов, высказали предположение об устойчивости в природе маломедистого тетраэдрита. Последний, очевидно, стабилизируется присущими природным блеклым рудам изоморфными примесями. Пробные эксперименты с добавлением в систему нескольких процентов Fe или Zn вместо меди показали, что распада твердого раствора тетраэдрита не происходит и он сохраняется гомогенным при комнатных температурах. Как говорилось выше, подобное стабилизирующее действие атомов цинка и железа в синтетических тетраэдритах было показано раньше экспериментами Холла [124].

В специальной работе, посвященной изучению системы $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{Sb}-\text{S}$ главным образом при 500°С, К. Татсука и Н. Моримото [160] исследовали влияние железа на стабильность твердого раствора тетраэдрита. Для этого синтезировались образцы с содержаниями Fe (в ат.%): 1,7241; 3,4482; 5,1724; 6,8965 и 7,5172, что соответственно отвечает значениям коэффициента $x - 0,5; 1,0; 1,5; 2,0$ и 2,18 в формуле $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (синтезировано 234 образца). Установлено, что область твердого раствора в этой системе изменяется с увеличением количества железа (фиг. 6). При содержании 1,7241 ат. % железа тетраэдритовый раствор при 500°С протягивается от $\text{Cu}_{11,58}\text{Fe}_{0,50}\text{Sb}_{4,02}\text{S}_{13}$ до $\text{Cu}_{12,10}\text{Fe}_{0,51}\text{Sb}_{4,05}\text{S}_{13}$, но не достигает идеального состава $\text{Cu}_{11,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. При 3,4482 ат. % железа имеется лишь небольшая область гомогенности вокруг точки идеального состава $\text{Cu}_{11}\text{FeSb}_4\text{S}_{13}$. В сечениях системы еще более богатых железом (5,1724 и 6,8965 ат. % Fe) область твердого раствора сокращается почти до точки и локализуется очень близко к идеальным составам — $\text{Cu}_{10,5}\text{Fe}_{1,5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ соответственно. Различия между синтезированными тетраэдритами и этими составами очень малы, но тетраэдриты, состав которых точно соответствовал указанным формулам, в экспериментах не получены. В сечении с 7,5172 ат. % железа синтезированные образцы с составом, близким к $\text{Cu}_{9,82}\text{Fe}_{2,18}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, представлены тетраэдритом, всегда сопровождающимся халькопиритом и самородной сурьмой.

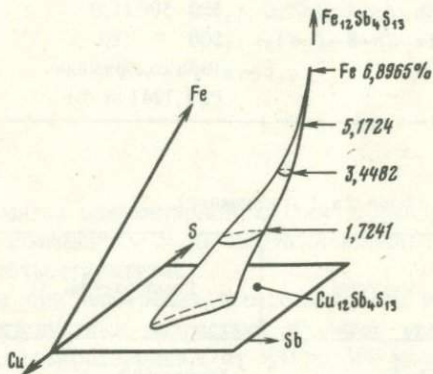
Таким образом, по данным К. Татсуки и Н. Моримото, в системе $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{Sb}-\text{S}$ при температуре 500°С и содержаниях железа более 1 ат. в формуле тетраэдрит характеризуется стехиометрическими отношениями суммы металлов к полуметаллам и сере. Состав его описывается формулой $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, где $1 \leq x \leq 2$. Это подтверждает данные Накамуры и др. [145], которые отмечали, что тетраэдрит в системе $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{Sb}-\text{S}$ имеет линейный твердый раствор $(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ при 475°С при содержаниях железа от 4 до 7,4 вес. %. В области системы с меньшим содержанием железа, как было показано выше, тетраэдрит имеет нестехиометри-



Ф и г. 5. Фазовые изменения тетраэдритового твердого раствора и фазы $\text{Cu}_3\text{Sb}_5\text{S}_3$ в зависимости от процедуры охлаждения

дг — дигенит, птд — псевдотетраэдрит, тд — тетраэдрит, В — фаза В; В' — фаза В', т.р. — твердый раствор, ромб. — ромбический, мон. — моноклинный. По К. Татсуке и Н. Моримото [159]

Ф и г. 6. Зависимость ширины области гомогенности тетраэдрита в системе Cu—Fe—Pb—S от содержания железа. По К. Татсуке и Н. Моримото [160]



ческие соотношения суммы металлов к полуметаллам и сере, так же как в чистой системе Cu—Sb—S.

Для определения влияния железа на устойчивость тетраэдрита при более низких температурах безжелезистый тетраэдрит и тетраэдрит с содержанием железа 1,7241 ат. % отжигался при 250°C в течение двух месяцев. Безжелезистый тетраэдрит распался на фаматинит, дигенит и антимонит, тогда как железосодержащий ($\text{Cu}_{11,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) — остался стабильным при этих условиях и даже при температурах ниже 95°C . Изучение фазовых равновесий показало, что тетраэдритовый твердый раствор — единственная стабильная четверная фаза в системе Cu—Fe—Sb—S, которая существует при 500°C со всеми бинарными и тройными фазами этой системы, за исключением ковеллина. Параметр элементарной ячейки синтетических тетраэдритов возрастает с увеличением количества железа от 10,3260 Å для безжелезистого тетраэдрита $\text{Cu}_{12,13}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ до 10,3835 Å для $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, а плотность в том же направлении уменьшается от 5,00 до 4,81 г/см³ соответственно. Различие в плотности незначительно, что и должно быть, поскольку атомные веса железа и меди близки. На этом основании авторы заключают, что вхождение железа в структуру происходит простым замещением меди атом на атом, т.е. при постоянном числе атомов в ячейке.

Т а б л и ц а 1

Нестехиометрия блеклых руд

Система	Температура, °С	Область гомогенности $Cu_{12+x}(Sb, As)_4+yS_{13}$	
		x	y
Cu-Sb-S	Около 500	1-2,9	-0,29-0,33
$Cu_2S-Sb_2S_3-S$	320-600 (отжиг при 450)	0-1,0	0-0,33
Cu-Sb-S	Около 600	0,1-1,0	-0,12-0,30
Cu-As-S	Свыше 300	0-1,72	0-0,08
Cu-Sb-S	Свыше 300	0-1,92	0,02-0,25
Cu-Sb-S	Ниже 400	0,11-1,77	0,03-0,30
Cu-Sb-As-S	350-500	0-1,99	0,02-0,37
Cu-Fe-Sb-S	500 (при содержании Fe 1,7241 ат. %)	0,08-0,61	0,02-0,05

Т а б л и ц а 1 (окончание)

Система	Температура, °С	ПМе/S	$\Delta Me/S$	$\Delta ПМе/S$	Ссылка
Cu-Sb-S	Около 500	0,33	0,14	0,05	[109]
$Cu_2S-Sb_2S_3-S$	320-600 (отжиг при 450)	0,31	0,08	0,02	[34]
Cu-Sb-S	Около 600	0,33	0,07	0,03	[124]
Cu-As-S	Свыше 300	0,32	0,14	0,01	[140]
Cu-Sb-S	Свыше 300	0,33	0,15	0,02	[155]
Cu-Sb-S	Ниже 400	0,33	0,13	0,02	[158]
Cu-Sb-As-S	350-500	0,34	0,16	0,03	[135]
Cu-Fe-Sb-S	500 (при содержании Fe 1,7241 ат. %)	0,31	0,11	-	[160]

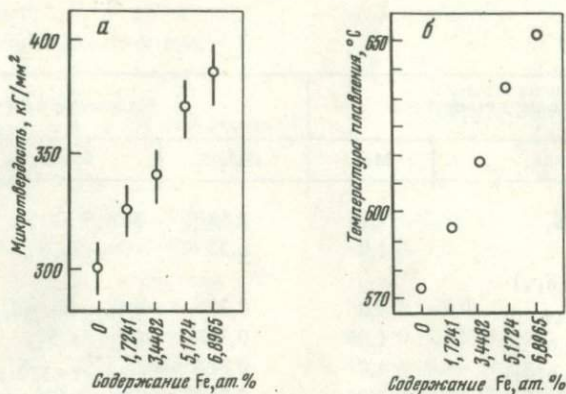
В сечении с 1,7241 ат. % железа в направлении от маломедистого тетраэдрита ($Cu_{11,58}Fe_{0,5}Sb_{4,02}S_{13}$) к медистому ($Cu_{12,10}Fe_{0,51}Sb_{4,05}S_{13}$) возрастает и параметр элементарной ячейки от 10,3424 до 10,3789 Å и плотность от 4,91 до 5,01 г/см³. Следовательно, масса элементарной ячейки в том же направлении увеличивается на 3,1%. Отсюда японские исследователи делают вывод, что состав тетраэдрита с постоянным количеством железа изменяется за счет добавления меди в интерстиции структуры. В рассматриваемом сечении в медистом тетраэдрите по сравнению с маломедистым в ячейке содержится приблизительно на один атом Cu больше.

Высокомедистый член		Маломедистый член		
Формула	Me/S	ПMe/S	Формула	Me/S
$4\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$	1,14	0,28	$3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$	1,0
Cu_3SbS_3	1,0	0,33	$\sim\text{Cu}_{1,2}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	0,92
$(\text{Cu}_{1,3}\text{Sb}_{4,33}\text{S}_{13})$				
$\text{Cu}_{1,3}\text{Sb}_{3,9}\text{S}_{13}$	1,0	0,30	$\text{Cu}_{12,1}\text{Sb}_{4,3}\text{S}_{13}$	0,93
$\text{Cu}_{13,72}\text{As}_{4,08}\text{S}_{13}$	1,06	0,31	$\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	0,92
$\text{Cu}_{13,92}\text{Sb}_{4,02}\text{S}_{13}$	1,07	0,31	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4,25}\text{S}_{13}$	0,92
$\text{Cu}_{13,77}\text{Sb}_{4,03}\text{S}_{13}$	1,06	0,31	$\text{Cu}_{12,11}\text{Sb}_{4,30}\text{S}_{13}$	0,93
$\text{Cu}_{13,99}(\text{As}, \text{Sb})_{4,02}\text{S}_{13}$	1,08	0,31	$\text{Cu}_{12}(\text{As}, \text{Sb})_{4,37}\text{S}_{13}$	0,92
$\text{Cu}_{12,10}\text{Fe}_{0,51}-$	1,04	0,31	$\text{Cu}_{11,58}\text{Fe}_{0,50}-$	0,93
$\text{Sb}_{4,05}\text{S}_{13}$			$\text{Sb}_{4,02}\text{S}_{13}$	

Таким образом, вариации параметра элементарной ячейки тетраэдритов вызываются, с одной стороны, замещением меди другими металлами, с другой — внедрением меди в пустоты структуры.

Интересные данные получены при измерении микротвердости и температуры плавления. Эти характеристики возрастают по мере увеличения количества железа (фиг. 7): микротвердость от 300 до 380 кгс/мм², температура плавления — от 573 до 661°С. Данные по микротвердости согласуются с результатами исследований Холла [125]. Полученные зависимости свидетельствуют о том, что с увеличением содержания железа в структуре тетраэдрита возрастают ее прочность и термическая стабильность.

Сопоставление рассмотренных данных по синтетическим блеклым рудам (табл. 1) показывает, что для сравнительно высоких температур (300—500°С) все авторы устанавливают заметные области гомогенности, причем в наиболее поздних работах интервалы составов этих твердых растворов вполне сопоставимы. В большинстве экспериментов области гомогенности оконтуриваются составами более медистыми и в меньшей степени более сурьмянистыми (или мышьяковистыми), чем состав, отвечающий идеальной формуле $\text{Cu}_{12}(\text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_{13}$. Наиболее близки к стехиометрическому составу области гомогенности в разных системах при минимальных температурах опытов или при существенном замещении меди железом в четверной системе $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{Sb}-\text{S}$. Кроме того, введение в систему железа уменьшает область гомогенности: при содержании железа больше одного атома в формуле состав тетраэдрита практически соответствует идеальной формуле $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Так как параметр элементарной ячейки и плотность по мере возрастания содержания меди в твердом растворе увеличиваются, почти все исследователи приходят к одинаковому заключению, что блеклая руда представляет собой твердый раст-



Ф и г. 7. Влияние железа на величины микротвердости (а) и на температуру плавления (б) тетраэдрита. По К. Татсуке и Н. Моримото [160]

вор внедрения — медь (в меньшей степени и полуметаллы) входит в тетраэдрические пустоты каркаса. Исключением из выявленных закономерностей, как указывалось выше, являются данные Маске и Скиннера, согласно которым параметр a_0 теннангита растет с увеличением содержания в нем серы.

В системе Cu—Sb—S при снижении температуры, начиная приблизительно с 125°С, происходит обратимый распад твердого раствора тетраэдрита на две несмешивающиеся фазы, кристаллографически идентичные блеклой руде, — медистую и маломедистую. Их состав меняется в зависимости от состава исходного твердого раствора. Авторы некоторых более ранних работ эти фазы ошибочно принимали за полиморфные модификации. В синтетических теннангитах такого распада не наблюдается. В четверной

Таблица 2

Данные о синтетических фазах в области составов, близких к классической формуле блеклых руд Cu_3SbS_3 .

Состав	Фаза	Параметры элементарной ячейки	
	Название	a_0	b_0
Cu_3SbS_3	T_2 (стибиовиттихенит)	6,55	7,79
Cu_3SbS_3	В-скиннерит	7,81	10,25
$Cu_3Sb_{0,99}S_3$	V^p Псевдотетраэдрит	7,81 $a_0 = 2a^p$ 2,0848	10,24
$Cu_3SbS_3 -$ $Cu_{12,39}Sb_{4,54}S_{13}$	Псевдотетраэдрит	20,848—20,828	

системе Cu-Sb-As-S происходит распад твердого раствора в области, обогащенной сурьмой.

В системе Cu-Sb-S в интервале составов, близких к формуле $Cu_{12}Sb_4S_{12}$, при повышенных температурах установлены соединения, структурно отличающиеся от блеклых руд (табл. 2). Из них только псевдотетраэдрит обнаруживает кристаллохимическое родство с блеклыми родами и является их упорядоченной модификацией. Структуры остальных фаз: фазы В—скиннерита и фазы В' отличаются более существенно. Не исключена возможность нахождения этих высокотемпературных соединений в природе в качестве метастабильных форм или вследствие стабилизирующего действия элементов-примесей. Так, фаза В была установлена в природной обстановке и получила название скиннерит. Очевидно, нельзя исключить возможность существования в природе неупорядоченных блеклых руд с подобными соотношениями минералообразующих элементов, поскольку изменение физико-химических факторов, в частности вхождение дополнительных компонентов, существенно изменяет соотношения фаз.

Таким образом, имеющиеся в настоящее время данные о синтетических блеклых рудах, несмотря на их противоречивость, без сомнения свидетельствуют о том, что они характеризуются всеми признаками нестехиометрических соединений [65, 83].

В 1976–1979 гг. в очень интересных работах Э. Маковицкого и Б. Дж. Скиннера с помощью рентгеноструктурного метода впервые установлен механизм нестехиометрии блеклых руд, причем авторы попытались выяснить причины распада твердого раствора и разрыва между составом синтетических "незамещенных" тетраэдритов и идеального состава $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ [139, 140]. Структурные исследования проведены на двух искусственных фазах: маломедистом тетраэдрите $Cu_{12,3}Sb_4S_{13}$ и медистом тетраэдрите $Cu_{13,8}Sb_4S_{13}$, образующих параллельные сростания в структуре распада монокристалла, полученного при высокой темпера-

Параметры элементарной ячейки		Условия образования	Ссылка
c_0	β		
10,19		При медленном охлаждении Годовиков, Ильяшева [33] Стабильна при $> 359^\circ C$, метастабильна при $122-359^\circ C$	Skinner et al., [155]
6,60			
13,27	$90^\circ 24'$	Стабильна ниже 122° При медленном охлаждении. Выше $350^\circ C$ переходит в тетраэдрит, выше $361^\circ C$ – в фазу В Длительный отжиг при $300^\circ C$	Tatsuka, Morimoto [158] Tatsuka, Morimoto [159]

туре. Обе фазы кубические, изоструктурные с природным тетраэдритом; пространственная группа $I43m$, $z = 2$. Параметр элементарной ячейки возрастает от маломедистой фазы к медистой от 10,323 (I) до 10,448 (I) Å соответственно. Установлено также увеличение практически всех средних межатомных расстояний:

	Sb-S _I	Cu _I -S _{II}	Cu _{II} -S
Cu _{12,3} Sb ₄ S _{1,3}	2,45	2,31	2,25 (x2) и 2,25
Cu _{13,8} Sb ₄ S _{1,3}	2,46	2,35	2,27 (x2) и 2,25

Если принять удлинённый эллипсоид Cu_{II} за неупорядоченную плоскопирамидальную координацию, то расстояния Cu-S становятся равными 2,28–2,30 Å, а Cu_{II}-Cu_{II} – 2,76 Å. Последние несколько больше расстояния Cu-Cu в металлической меди (2,56 Å). По сравнению с природным цинк- и железосодержащим тетраэдритом в обеих фазах тетраэдры [Cu₁S₄] несколько вытянуты вдоль оси четвертого порядка. Э. Маковицкий и Б.Дж. Скиннер объясняют это тем, что железо и цинк, изоморфно замещающие медь в природном образце, требуют более правильной тетраэдрической координации.

Самым интересным оказалось то, что позиции меди каркаса Cu_I, обладающие четверной координацией, не полностью заполнены: на 90% в маломедистой фазе и только на 65% – в высокомедистой, тогда как позиции меди, имеющей координационное число три – Cu_{II}, в лавесовском полиэдре заняты полностью. Остальные атомы этого металла – около двух атомов в элементарной ячейке маломедистой фазы (или около 7% общего количества) и приблизительно восемь атомов в элементарной ячейке медистой фазы (или 28% общего числа меди) не локализованы, а диффундируют в структуре кристалла. В медистой фазе проявлен слабый максимум (0,1 Cu), отвечающий плоскотригональной координации. Эта позиция, определенная как Cu_{III}, примыкает к основанию пирамиды [SbS₃]. По перемещению основания пирамиды перпендикулярно третьей оси Э. Маковицкий и Б.Дж. Скиннер делают вывод, что данные позиции играют роль проводниковых ячеек – через них проходят подвижные атомы меди. Миграцией мобильной меди они объясняют наблюдавшиеся изменения размеров тетраэдров [Cu₁S₄]. Следовательно, при комнатной температуре указанные фазы со структурой блеклых руд представляют собой твердые электролиты.

По данным Э. Маковицкого и Б.Дж. Скиннера, гомогенизация продуктов распада твердого раствора тетраэдрита начинается выше 127,5 и происходит вплоть до 359°C. Выше этой температуры существует только ограниченный твердый раствор тетраэдрита. Кроме того, в этой системе образуется еще один твердый электролит Cu₃SbS₃, фаза стабильная при более высоких содержаниях сурьмы. Вопреки данным К. Татсуки и Н. Моримото [159], установивших распад обогащенного медью тетраэдрита при длительном отжиге при 250°C, Маковицкий и Скиннер получили тетраэдрит и при более низких температурах (при 200°C из простых сульфидов в водном растворе хлористого аммония), который при охлаждении распадался на медистую и маломедистую фазы.

С целью объяснения распада твердого раствора тетраэдрита эти исследователи рассмотрели данные о форме трех основных полиэдров в струк-

туре Sb , Cu_I и Cu_{II} . Поскольку при переходе от медистой к маломедистой фазе они меняются мало (оценивались величины соединительных углов и межатомных расстояний), Маковицкий и Скиннер предположили, что распад обусловлен стабильностью подвижной меди при данных условиях или ее взаимодействием со стационарными атомами, в первую очередь с Cu_I .

Разрыв между составами синтетических фаз и идеальным составом $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ при комнатной температуре эти авторы объясняют следующим образом. Уменьшение параметра a_0 маломедистой фазы связано с уменьшением средних размеров пирамиды $[SbS_3]$ вдоль тройной оси, тетраэдра $[Cu_I S_4]$ и пустот в тетраэдрическом каркасе, сопровождающихся сжатием ребра S_I-S_I треугольника $[Cu_{II}S_3]$. При этом линейная экстраполяция в направлении идеального состава $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ двух максимальных расстояний — ребра S_I-S_I тетраэдра Cu_I , перпендикулярного к четверной оси и короткого расстояния S_I-S_I в периферическом краю треугольника Cu_{II} — дает значения 3,65 и 3,33 Å соответственно. Величина 3,65 Å — крайний предел обычных расстояний S—S в координационных полиэдрах в сульфосолях, хотя иногда отмечались еще более короткие неразделенные ребра тетраэдров $[CuS_4]$, например, 3,46 Å в новацките. Такие расстояния, как 3,33 Å, не известны в медных сульфосолях. Оно очень близко к расстояниям S—S в различных модификациях элементарной серы: 3,20; 3,31; 3,44 Å — по данным разных исследователей, и сравнимо с наименьшими расстояниями в сульфосолях между атомами серы в других структурных позициях. Так, в галхаите минимальное расстояние S—S составляет 3,276 Å. Это, по мнению Маковицкого и Скиннера, очевидно, и препятствует существованию стехиометрического состава $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ при комнатной температуре.

В определенной связи с охарактеризованными свойствами блеклых руд, по нашему мнению, найдется описанное недавно их изменение в полированных шлифах на открытом воздухе. Т.Т. Чен с соавторами [114] обратили внимание на потускнение теннантита в аншлифах, причем степень этого потускнения широко варьировала в образцах из разных месторождений, разных парагенезисов и даже в разных зернах одного и того же шлифа, а теннантит из некоторых месторождений в идентичных условиях вообще не изменялся. Наиболее легко изменяющийся теннантит обнаружен в образцах из месторождения Макинтайр в Канаде. Образцы состояли в основном из кварца и силикатных минералов. Количественно подчиненный теннантит в виде неправильных выделений размером до 6 мм ассоциирует с также легко окисляющимися халькопиритом, борнитом, тетраэдритом и пиритом. В зернах теннантита обычны включения самородного серебра, халькопирита, галенита, пирита и халькозина. Состав теннантита варьирует в следующих пределах: Cu 40,0–42,8%, Ag 0,1–0,4%, Fe 3,8–4,9%, Zn 1,1–2,7%, As 12–14,4%, Sb 10,5–12,4, S 26,2–27,7%.

Для выяснения природы данного явления были использованы методы: оптический, рентгеновский, рентгеноспектральный микроанализ и сканирующий электронный микроскоп. Специально изготовленные полированные шлифы (в качестве цементирующего материала применялась эпоксидная смола) выдерживались в лаборатории разное время — от 2 до 24 месяцев — при температуре 21–25°C и относительной влажности 10–55%.

Изменение теннантита начиналось с появления на его поверхности серых, местами слегка иризирующих пятен. Затем в течение 3–4 недель образовывалась сплошная пленка светло-серого до голубовато-белого цвета, которая распространялась на контактирующие с теннантитовыми зернами цемент и силикатные минералы в виде дисперсных кайм. Морфология этих кайм различная — от матовых тонкокристаллических агрегатов до относительно крупнозернистых хорошо оформленных дендритов. Их окраска также варьирует от серой, коричневой до иризирующей синей. После девятимесячного хранения на воздухе полированная поверхность теннантита сильно темнела, а в некоторых аншлифах появлялись грубозернистые черные дендритовые кристаллы.

Рентгеноспектральный микроанализ показал, что крупные дендритовые кристаллы, образующиеся на дисперсных каймах и на поверхности эпоксидной смолы и жильных минералов, представлены халькозином (Cu_2S), в то время как сами дисперсные каймы и пленка, покрывающая теннантит, состоят из дигенита ($\text{Cu}_{1,8}\text{S}$) и (или) халькозина в зависимости от степени изменения. Дигенит образуется только на ранних стадиях потускнения теннантита и в конце концов замещается халькозином (табл. 3).

Типичные результаты рентгеноспектрального микроанализа неизменного и измененного теннантита представлены ниже в табл. 4, где: 1 — свежая полированная поверхность теннантита; 2 — теннантит с пленкой дигенита и халькозина после девятимесячной экспозиции; 3 — теннантит с пленкой халькозина после 24 месяцев экспозиции; 4 — заново полированная поверхность теннантита. Как можно видеть, пленки обогащены не только медью, но и серебром. Содержание этого элемента в дисперсионных каймах достигает 3,9%. В связи с этим Т.Т. Чен с соавторами полагают, что серебро играет важную, но не выясненную пока роль в этом процессе. Поскольку легкая полировка снимает образовавшуюся пленку и превращает теннантит в обычный (ан. 4), то очевидно, что это явление поверхностное.

По мнению Т.Т. Чена с соавторами, механизм данного процесса достаточно сложен. Поскольку развитие новообразований происходило не только на зернах теннантита, но и за его пределами на поверхности эпоксидной смолы и жильных минералов, то, очевидно, имеет место диффузия, в которой участвуют сульфиды металлов. Предполагается, что последние возникают в процессе частичного разложения теннантита по схеме: $\text{Cu}_{12}(\text{As}, \text{Sb})_4\text{S}_{13} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_{12-2x}(\text{As}, \text{Sb})_4\text{S}_{13-x}$. Так как объем полученных продуктов очень мал, измененная теннантитовая фаза отличается от оригинального материала незначительно. Образующиеся сульфиды меди постепенно покрывают поверхность теннантита и затем диффундируют в стороны, где активность Cu_xS низка. Возможно, что скорость поверхностной диффузии увеличивается в присутствии серебра. Высвобождение Cu_xS и его способность к диффузии зависят как от состава теннантита, так и атмосферных условий хранения. При повышенной влажности процесс убыстряется, что, по мнению авторов, указывает на наличие стадии окисления, возможно, мышьяка или сурьмы.

Полученные Т.Т. Ченом с соавторами данные показывают, что диффузия металлов в блеклых рудах может происходить достаточно быстро при низких температурах. Эти результаты находятся в хорошем соответствии с

Таблица 3

Фазы, образующиеся при потускнении теннантита (по Т.Т. Чену с соавторами [114])

Экспозиция	Продукты окисления	Описание вновь образованных минералов
2 месяца	Дигенит	Дендритовые кристаллы, дисперсные каймы и пленка на теннантите
10 месяцев	"	Дендритовые кристаллы, дисперсные каймы
11 месяцев	Дигенит + халькозин	Пленка на теннантите
	Халькозин + дигенит	Дисперсные каймы
	Халькозин	Крупные дендритовые кристаллы
	"	Дендритовые кристаллы и дисперсные каймы
24 месяца	"	Дендритовые кристаллы
	"	Массивные каймы
	"	Дендритовые кристаллы и дисперсные каймы

Таблица 4

Химический состав теннантита и измененного теннантита (по Т.Т. Чену и др. [114]), вес. %

Элемент	1	2	3	4
Ag	0,1	0,7	0,9	0,1
Cu	42,8	45,0	47,4	42,6
Fe	4,8	4,9	4,3	4,9
Zn	1,7	1,4	1,2	1,5
As	12,5	11,4	10,8	12,7
Sb	10,6	9,3	8,5	10,5
S	27,2	25,1	23,9	26,9
Сумма	99,7	97,9	97,0	99,2

Условия анализа. Напряжение 20 кВ. Эталоны — энаргит ($\text{Cu } K_{\alpha}$, $\text{As } K_{\alpha}$, $\text{S } K_{\alpha}$), халькостибит ($\text{Sb } L_{\alpha}$), $\text{Zn } S(\text{Zn } K_{\alpha})$, аргентопирит ($\text{Ag } L_{\alpha}$, $\text{Fe } K_{\alpha}$).

данными Э. Маковицкого и Б.Дж. Скиннера [139] о свободном положении и мобильности части атомов меди в структуре блеклых руд, т.е. они еще раз подтверждают принадлежность этих минералов к нестехиометрическим соединениям. В данном случае состав блеклой руды меняется за счет незначительного выноса меди и серебра, которые сначала диффундируют на поверхность полированного шлифа и образуют пленку серебросодержащих дигенита и халькозина, а затем вместе с серой выносятся в сторону меньшего потенциала этих компонентов в окружающую среду. Следует подчеркнуть, что подобные исследования весьма перспективны для дальнейшего выяснения особенностей состава и строения блеклых руд.

В заключение сделанного обзора хотелось бы подчеркнуть, что накопленные данные по экспериментальному исследованию систем, включающих блеклые руды, несмотря на некоторую неоднозначность, могут оказаться полезными для минералогов. Эти данные свидетельствуют о том, что соотношения и сочетания минералообразующих элементов блеклых руд существенно меняются в зависимости от физико-химических условий образования, в частности от температуры и состава растворов. Это сказывается в изменчивости и нестехиометрии формулообразующих групп элементов, в распаде и появлении гетерогенных сростаний родственных фаз на месте гомогенного блеклорудного твердого раствора и, наконец, в образовании в области состава классической формулы блеклых руд, структурно отличных от данных минералов соединений, причем некоторые являются упорядоченными блеклорудными фазами. Не все из них еще найдены в природе. Имеющиеся характеристики синтетических продуктов, очевидно, должны облегчить поиск их природных аналогов. Обнаруженная сложность фазовых отношений в указанном интервале составов говорит о необходимости во избежание ошибок осторожного подхода при интерпретации результатов изучения соединений, состав которых отвечает данной области.

Исследователи систем неоднократно подчеркивали, что синтетические блеклорудные твердые растворы могут быть не адекватны природным из-за многокомпонентности состава последних. В связи с этим С. Маске и Б.Дж. Скиннер [140] при изучении системы Cu-As-S указали на желательность рассмотрения данных о составе природных блеклых руд и сравнении их с результатами эксперимента.

ГЛАВА III

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ БЛЕКЛЫХ РУД

Как говорилось в гл. I, блеклые руды уже давно привлекали внимание исследователей сложностью своего состава. Однако, несмотря на многочисленные исследования химии этих минералов, многие вопросы, связанные с составом блеклых руд, остаются спорными. Так, до сих пор неясны соотношения главных минералообразующих элементов блеклых руд, определяющих их формулу; различны имеющиеся в литературе данные о максимальных содержаниях изоморфных металлов; нет однозначности в сведениях о наборе возможных изоморфных элементов — о некоторых элементах, отмечавшихся в блеклых рудах (например, Pb), высказывались сомнения относительно их структурной роли в этих минералах; разноречивы данные о корреляционных зависимостях между изоморфными металлами и полуметаллами блеклых руд; наконец, противоречивы мнения о характере изоморфизма в этих минералах. Очевидно, основная причина разногласий заключается в том, что выводы исследователей были обоснованы классическими химическими анализами, что не исключало возможность механических смесей. Вероятность этого достаточно велика,

особенно с учетом склонности сульфосолей к микрострастаниям с близкими минералами и неоднородности блеклых руд, характерность которой выявлена с помощью микрозонда.

Наши данные о составе блеклых руд базируются на результатах собственных микрозондовых исследований 175 образцов этих минералов из разных месторождений — 738 полных количественных анализов, а также 556 опубликованных микрозондовых анализов. Результаты анализов приведены в приложении.

УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЯ БЛЕКЛЫХ РУД И НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИХ ПОВЕДЕНИЯ ПОД ЭЛЕКТРОННЫМ МИКРОЗОНДОМ

Химический состав блеклых руд изучен рентгеноспектральным методом [19] на микроанализаторе MS-46 фирмы "Сатеса". Условия измерений: рабочее напряжение — 20 кВ, ток поглощенных электронов на образце от 10 до 30 нА, размер электронного зонда 1–2 мкм. Эталонами сравнения служили: CuFeS_2 (SK_α , FeK_α , CuK_α), NiAs (AsK_β и AsL_α), HgS (HgL_α), PbS (PbM_α), CdS (CdL_α), а также чистые металлы: Sb (SbL_α), Zn (ZnK_α), Te (TeL_α), Sn (SnL_α), Co (CoK_α), Ag (AgL_α) Au (AuL_α), Bi (BiL_α). Пороговая чувствительность оценена по формуле, приведенной в работе Н.В. Троневой и А.И. Цепина [86]. Для условий анализа ее значение (в вес.%): $\text{Bi} - 0,07$, $\text{As} - 0,04$, $\text{Zn} - 0,02$, $\text{Fe} - 0,01$, $\text{Sb} - 0,01$, $\text{Ag} - 0,03$, $\text{Te} - 0,02$, $\text{Hg} - 0,06$.

Образцы для анализа в виде полированных шифов монтировались с помощью сплава Вуда в специальной кювете, позволяющей строго фиксировать координаты анализируемых участков. Для достижения проводимости наносились серебряные дорожки. Образцы, содержащие мелкие зерна исследуемых минералов в непроводящей основе, напылялись в вакууме тонкой ($\sim 200 \text{ \AA}$) пленкой углерода.

Определению химического состава предшествовало детальное изучение характера и степени неоднородности объекта на экране осциллографа, а также на слух — по изменению интенсивности излучения отдельных элементов. Неоднородные участки фотографировались в токе поглощенных электронов. Проводился качественный анализ нескольких (2–3), отличающихся по составу участков с записью на диаграммную ленту спектрограмм для кристаллов LiF , Q , PET . Особенное внимание уделено изучению элементов: S , Fe , Co , Ni , Cu , Zn , Ga , Ce , As , Se , Pd , Ag , Cd , Sn , Sb , Te , Pt , Au , Hg , Pb , Bi . Ввиду наложения аналитических линий AsK_α и PbL_α наличие свинца в образце проверялось по PbM_α линии, более контрастной по сравнению с PbL_β линией.

Обнаруженные на спектрограмме элементы измерялись количественно. Проводилось два вида количественных измерений. Большие однородные участки блеклой руды измерялись в 10–20 произвольно выбранных точках с последующим усреднением измеренных интенсивностей. В случае сростаний блеклых руд разного состава, зональности, а также на контактах блеклой руды с другими минералами выполнялось шаговое сканирование для всех найденных элементов по одному и тому же заранее выбранному профилю с "шагом" между точками от 1 до 5 мкм. С целью уменьшения

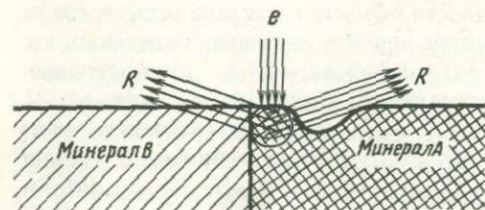
влияния приборного дрейфа, определение интенсивности излучения анализируемых элементов на эталонах проводилось периодически после измерения 3–4 участков образца или профиля сканирования. Фон на образце и эталонах определялся по обе стороны от аналитической линии. Время измерения на образце, эталоне и излучателе фона подбиралось таким образом, чтобы суммарная статистическая ошибка не превышала 2 отн.%. В некоторых случаях (нестабильность минерала в выбранных условиях измерения) количественный состав определялся методом сканирования по площади [87]. Статистическая обработка измеренных абсолютных интенсивностей, а также пересчет их в концентрации проводился на ЭКВМ "Hewlett-Packard 9830-A" по программе "HP-1" [88, 90] и "Пума" [24].

В целом выполнено 738 точечных количественных микророндовых анализа и сделано более 100 сканирующих разрезов. Статистическая обработка частот встречаемости с построением гистограмм, а также расчет коэффициентов корреляции и оценка их значимости проводились на машине "Hewlett-Packard" по программе, составленной А.И. Цепиным.

В процессе измерения и интерпретации результатов рентгеноспектрального микроанализа необходимо принимать во внимание различные факторы, искажающие результаты измерений и не учитываемые программой расчета поправочных коэффициентов. К таким факторам относятся: краевой эффект, явление флуоресцентного возбуждения вблизи границы минералов и разложение образцов под воздействием электронного пучка. Рассмотрим кратко каждый из этих факторов.

КРАЕВОЙ ЭФФЕКТ

Краевой эффект связан с качеством обработки поверхности анализируемого объекта, а также с различиями в возбуждении и поглощении первичного рентгеновского излучения на контактах минералов [86]. На фиг. 8 показано влияние краевого эффекта на интенсивность излучения



Ф и г. 8. Схема краевого эффекта на трещинах порах и на контакте минералов различного состава

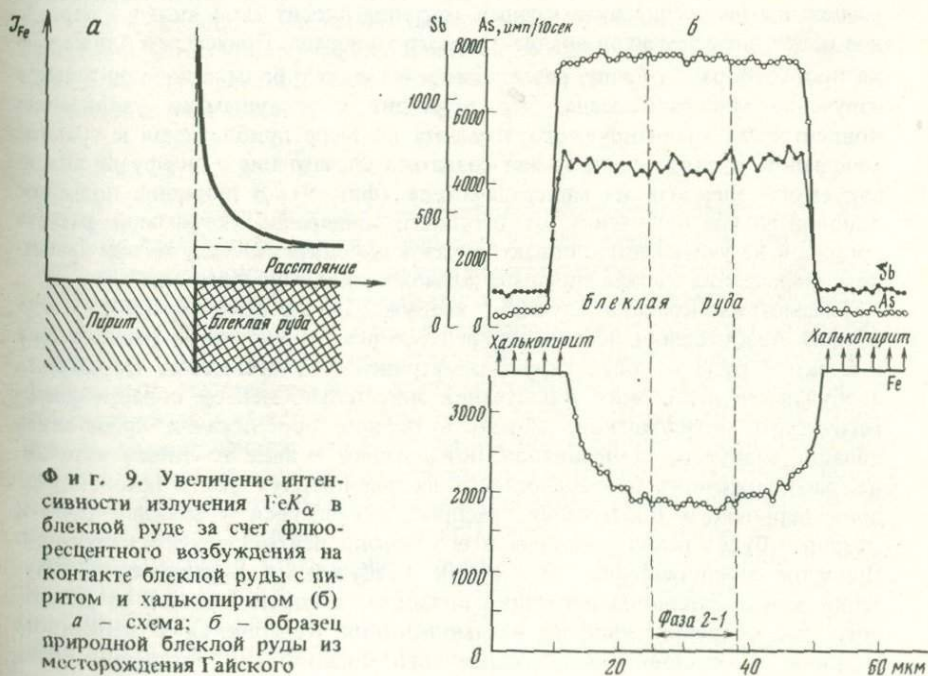
вблизи дефектов поверхности и вблизи границы блеклой руды с соседним минералом. Во втором случае изменение интенсивности первичного R-излучения связано с разницей в поглощении излучения анализируемым минералом и минералом-соседом. Локальность такого эффекта существенно зависит от геометрии прибора (угла отбора рентгеновского излучения) и условий измерения (рабочее напряжение). Для приборов с малыми углами отбора рентгеновского излучения (для микроанализатора MS-46 "Сатеса" $\psi-18^\circ$) краевой эффект может привести к серьезным ошибкам в определении концентраций элементов.

Для избежания влияния указанных эффектов количественные точечные измерения проводились на некотором расстоянии (не менее 5–10 мкм) от границ зерна блеклой руды, трещин, пор. С этой же целью при выполнении анализов методом шагового сканирования выбирались преимущественно вертикальные разрезы.

ФЛЮОРЕСЦЕНТНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ НА КОНТАКТЕ БЛЕКЛОЙ РУДЫ С ДРУГИМИ МИНЕРАЛАМИ

В отличие от первичного рентгеновского излучения, возбуждаемого электронами в ограниченном объеме вещества (несколько мкм³), вторичное рентгеновское (флюоресцентное) излучение возбуждается первичным излучением в существенно большем объеме и на больших расстояниях от точки падения электронного пучка (до 100 мкм и более). При анализе массивного, однородного и протяженного объекта как первое, так и второе излучение возбуждается в одном минерале. Такое флюоресцентное возбуждение учитывается программой расчета поправочных коэффициентов путем введения поправки на характеристическую флюоресценцию.

Однако при анализе неоднородных объектов или включений одного минерала в другом, а также измерениях вблизи контакта минералов разного состава возникает ситуация, когда первичное рентгеновское излучение возбуждается электронами в одном минерале, в частности в блеклой руде, а вторичное – возбуждается первичным рентгеновским излучением анали-



Ф и г. 9. Увеличение интенсивности излучения FeK_α в блеклой руде за счет флюоресцентного возбуждения на контакте блеклой руды с пиритом и халькопиритом (б) а – схема; б – образец природной блеклой руды из месторождения Гайского

Т а б л и ц а 5

Величины удельных вкладов флюоресценции в различных минералах ($V = 20$ кВ, μ/ρ -фрезер)

Ассоциирующий минерал	Возбуждаемый элемент матрицы или минерала-соседа	Возбуждающие элементы в блеклой руде		
		As	Sb	Cu
Пирит	Fe K_{α}	0,0083	—	0,0290
Халькопирит	Fe K_{α}	0,0108	—	0,0442
	Cu K_{α}	0,0138	—	—
Сфалерит	Zn K_{α}	0,0455	—	—
Галенит	Pb L_{α}	—	—	—
Киноварь	Hg L_{α}	—	—	—
Пирротин	Fe K_{α}	0,0110	—	0,0367
Гриноцит	Cd L_{α}	0,0003	0,0079	0,0010
Висмутин	Bi L_{α}	—	—	—
Борнит	Fe K_{α}	—	—	—
	Cu K_{α}	0,0275	—	—
Кальцит	Ca K_{α}	0,0010	—	0,0042
Au самородное	Au L_{α}	—	—	—
Халькозин	Cu K_{α}	0,0371	—	—

П р и м е ч а н и е. Здесь и далее прочерк означает, что возбуждения нет.

зируемого минерала как в нем, так и в окружающей матрице. Такое флюоресцентное излучение окружающей матрицы вносит свой вклад в первичное излучение элементов анализируемого минерала. Причем чем ближе точка пробоотбора к границе раздела минералов, тем больше дополнительное излучение минерала-соседа. Это приводит к кажущемуся увеличению концентрации анализируемого элемента по мере приближения к границе минералов, в связи с чем может создаться впечатление о диффузии анализируемого элемента из минерала-соседа (фиг. 9). В принципе подобное дополнительное излучение от соседнего минерала программой расчета поправок не учитывается, однако в каждом конкретном случае при известном химическом составе минерала возможно введение поправок.

Рассмотрим крайний случай — возбуждение на самой границе, когда область возбуждения первичного рентгеновского излучения расположена в блеклой руде и контактирует с матрицей. С учетом того, что область возбуждения первичного R-излучения значительно меньше области флюоресцентного возбуждения, можно в первом приближении представить область возбуждения первичного R-излучения в виде точечного источника, расположенного непосредственно на границе двух фаз. В таком случае доля первичного R-излучения, распространяющегося в блеклой руде и матрице, будет равна половине всего потока рентгеновского излучения. Принятое представление об области возбуждения первичного R-излучения как о точечном источнике позволяет абстрагироваться от детального рассмотрения явлений взаимодействия R-излучения с веществом матрицы и установить долю первичного R-излучения, участвующего во

Возбуждающие элементы в блеклой руде

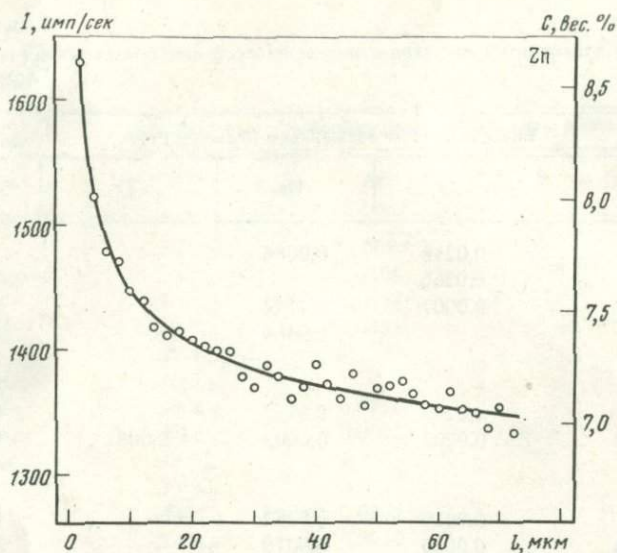
Fe	Zn	Hg	Te	Bi
—	0,0218	0,0086	—	0,0052
—	0,0366	—	—	—
—	0,0007	0,0144	—	0,0087
—	—	0,0464	—	0,0291
—	—	—	—	—
—	—	—	—	0,0041
—	0,0282	0,0133	—	0,0068
0,0024	0,0007	0,0003	0,0081	0,0002
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
—	0,0019	0,0282	—	0,0174
0,0096	0,0030	0,0010	—	0,0006
—	—	—	—	0,0035
—	0,0036	0,0375	—	0,0231

флюоресцентном возбуждении матрицы. Введем понятие удельного вклада флюоресценции. Удельный вклад флюоресценции — прирост относительной интенсивности одного элемента (элемента В) за счет возбуждения его первичным рентгеновским излучением, испускаемым 1 вес.% другого элемента (элемента А):

$$\delta C_{1\%A}^B = \gamma_{1\%A}^B \cdot C_X^B,$$

где $\gamma_{1\%A}^B$ — поправка на флюоресцентное возбуждение элемента В 1 вес.% элемента А; C_X^B — концентрация элемента В в соединении минерала X.

Покажем на конкретном примере расчет флюоресцентного возбуждения на границах двух фаз — блеклой руды и пирита. Возможно флюоресцентное возбуждение FeK_α в пирите первичным рентгеновским излучением элементов (CuK_α , ZnK_α , AsK_α , HgL_α , BiL_α) блеклой руды. Оценим удельный вклад флюоресценции в концентрацию Fe в пирите от каждого из перечисленных элементов. С этой целью рассчитаем по программе поправку на флюоресценцию для FeK_α излучения в пирите, вводя поочередно в него 1 вес.% от каждого из названных выше элементов. Очевидно, что введение 1 вес.% какого-либо элемента не внесет существенных изменений в общий состав образца, но позволит оценить его влияние на остальные элементы (данное утверждение проверено расчетами образцов с добавками 0,1 и 0,01 вес.% элемента-возбудителя). Поправку на флюоресцентное возбуждение FeK_α в пирите от 1 вес.% Cu $\gamma_{1\%Cu}^{Fe} = 0,00123$, или удельный вклад флюоресценции с учетом того, что в матрицу попадает только



Ф и г. 10. Диффузное перераспределение Zn между блеклой рудой и сфалеритом (месторождение Вранчице, ЧССР)

половина исходного потока первичного рентгеновского излучения, можно записать:

$$\delta C_{1\%Cu}^{Fe} = 0,00123 \cdot 0,5 C_{FeS_2}^{Fe} = 0,00123 \cdot 0,5 \cdot 46,5 = 0,029 \text{ вес.}\%$$

Следовательно, наличие в блеклой руде 50% Cu вызывает повышение концентрации Fe в ней на контакте с пиритом на

$$\Delta C_{Fe}^{\Phi} = \delta C_{1\%Cu}^{Fe} \cdot 50 = 1,45 \text{ вес.}\%$$

Аналогично определены величины удельных вкладов флюоресценции для элементов блеклой руды, находящейся в контакте с некоторыми другими минералами (табл. 5).

В общем виде вклад флюоресцентного излучения матрицы в первичное рентгеновское излучение элемента В блеклой руды можно представить

$$\Delta C_B^{\Phi} = \sum_{i=1}^N \delta C_{1\%A_i}^B \cdot C_{A_i}^{Бл.р.},$$

где $C_{A_i}^{Бл.р.}$ — концентрация элементов-возбудителей в блеклой руде. Тогда для блеклой руды, контактирующей с пиритом, флюоресцентный вклад в FeK_{α} -излучение блеклой руды от FeK_{α} -излучения пирита, возбуждаемого элементами блеклой руды, будет:

$$\begin{aligned} \Delta C_{Fe}^{\Phi} = & 0,029 \cdot C_{Cu}^{Бл.р.} + 0,022 \cdot C_{Zn}^{Бл.р.} + 0,0086 \cdot C_{Hg}^{Бл.р.} + \\ & + 0,0083 \cdot C_{As}^{Бл.р.} + 0,0052 \cdot C_{Bi}^{Бл.р.} \end{aligned}$$

Учет флюоресцентного возбуждения матрицы позволяет более правильно интерпретировать результаты рентгеноспектрального микроанализа.

В задачу настоящей работы не входило изучение явления флюоресцентного возбуждения вдали от контакта блеклой руды с различными минералами. Вследствие этого пока невозможно количественное определение влияния флюоресценции и диффузии в перераспределении элементов между контактирующими минералами.

Однако рассмотрение флюоресцентного вклада даже непосредственно на границе минералов позволяет судить о наличии или отсутствии диффузии исследуемого элемента.

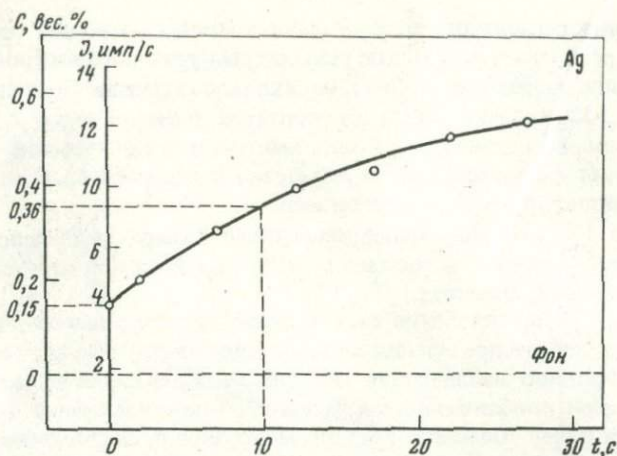
На фиг. 10 представлена выполненная методом шагового сканирования кривая перераспределения концентрации между сфалеритом и блеклой рудой. Отчетливо наблюдается повышение содержания цинка в блеклой руде по мере приближения к сфалериту. Такое изменение ощущается на расстоянии более 70 мкм от границы минералов и, следовательно, не может быть объяснено краевым эффектом. Это явление не объясняется также и флюоресцентным возбуждением ZnK_{α} в сфалерите, так как сосуществующая с ним блеклая руда является тетраэдритом и не несет в своем составе (кроме As) элементов-возбудителей излучения ZnK_{α} . Увеличение содержания цинка непосредственно на контакте минералов, рассчитанное с учетом состава блеклой руды и вычисленных значений удельных вкладов флюоресценции (см. табл. 5), составляет только 0,02 вес.%. Таким образом, отмеченное возрастание количества цинка в блеклой руде по мере приближения к сфалериту, очевидно, обусловлено диффузионным перераспределением этого элемента между блеклой рудой и сфалеритом.

ПОВЕДЕНИЕ МИНЕРАЛА ПОД ЗОНДОМ

Блеклые руды — минералы в основном стабильные под зондом. Изменения при токе поглощенных электронов 30—40 нА с диаметром зонда 1 мкм не приводит за время анализа (10 с) к сколько-нибудь заметным изменениям состава минерала.

Однако такая стабильность свойственна не всем блеклым рудам. В частности, блеклые руды, содержащие в больших количествах ртуть, серебро или одновременно цинк и серебро при указанных выше условиях разлагаются. Поведение таких минералов под зондом носит двойственный характер: под действием локального разогрева минерала в точке падения электронного пучка происходит либо испарение под зондом материала мишени с образованием ямок травления и падением интенсивности измеряемых элементов, либо фазовые превращения с обогащением исследуемого объема одним из элементов, чаще серебром.

Поведение блеклых руд под зондом зависит не только от состава, но также и от размера выделений и теплопроводности окружающей матрицы. Небольшие выделения минерала в плохопроводящей основе больше подвержены воздействию электронного зонда из-за недостаточности или отсутствия теплоотвода, чем выделения сходного состава, расположенные в матрице с хорошей теплопроводностью. Даже в пределах одного однородного выделения блеклой руды минерал может разлагаться вблизи границы с непроводящей основой и быть стабильным в центре выделения.



Ф и г. 11. Изменение интенсивности излучения AgL_{α} — линии в зависимости от времени экспозиции в точке (месторождение Гайское)

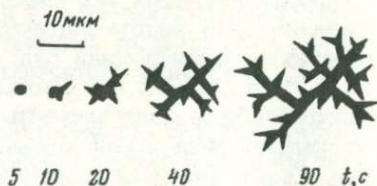
Исключение эффекта нестабильности минерала проводилось разными путями: напылением образца тонкой пленкой углерода ($\sim 200 \text{ \AA}$), уменьшением тока зонда (до 5–10 нА), увеличением диаметра зонда (до 5 мкм), непрерывным перемещением анализируемого объекта под зондом, а также комплексным применением всех указанных приемов. Небольшие ($< 50 \text{ мкм}$) нестабильные выделения блеклой руды в непроводящей основе измерялись сканированием по площади по методике, разработанной одним из авторов [87].

Кроме рассмотренных примеров нестабильности минерала под действием электронного пучка, в отдельных случаях при измерении по точкам наблюдалось возрастание со временем интенсивности отдельных элементов (в основном Ag) без заметных фазовых превращений минерала. Для таких минералов проводилось определение зависимости изменения интенсивности излучения элементов от экспозиции в точке с дальнейшим построением кривых и вводом поправок на время. На фиг. 11 представлена кривая изменения интенсивности излучения AgL_{α} от экспозиции в точке. Видно, что точечные измерения с экспозицией 10 с дают 0,36 вес.% Ag , что заметно выше цифры действительного содержания Ag в анализируемой блеклой руде (0,15 вес.%), полученной при непрерывном перемещении образца под электронным пучком.

Для образцов, существенно нестабильных под зондом, были предприняты попытки исследования фазовых превращений блеклых руд. В качестве примера приведены результаты исследования превращения блеклой руды из месторождения Лашкерек (Приложение, табл. II, ан. 404, 407, 409). Для этого образца характерно изменение состава даже при низких токах зонда ($< 10 \text{ нА}$). Визуально, со временем, в точке падения электронного пучка происходит осветление участка блеклой руды с сегрегацией новообразованной Ag -фазы в дендритовидные выделения (фиг. 12). При этом изменяется интенсивность излучения анализируемых элементов: особенно

резко возрастает интенсивность излучения для Ag, тогда как для Sb она падает. Если время воздействия электронного зонда на анализируемый участок невелико (< 30 с), то после прекращения такого воздействия вновь образованная фаза исчезает. После продолжительного воздействия и при большом токе электронного зонда (> 50 нА) в области падения электронного пучка происходит образование довольно крупных выделений второй фазы, которые сохраняются после прекращения электронного воздействия. В то же время чистые поля блеклой руды между этими выделениями не разлагаются даже при высоких токах зонда (> 50 нА).

Ф и г. 12. Рост новообразованных выделений в блеклой руде в зависимости от времени экспозиции в точке (схема)



Дальнейшее исследование состава вновь образованных выделений и остаточной блеклой руды проводилось на приборе "Camebax" в ЦНИГРИ (исследователь С.М. Сандомирская). Были получены снимки с большим увеличением исследуемых участков в токе поглощенных электронов и в характеристическом рентгеновском излучении анализируемых элементов. Новообразованные выделения по сравнению с матрицей характеризуются большими содержаниями серебра и меньшими серы, а также малыми количествами сурьмы и меди (последние иногда полностью отсутствуют). Результаты количественного определения состава исходной и остаточной блеклой руды, а также полуколичественная оценка состава новообразованных выделений (фаза X) приведены в табл. 6. Видно, что составы пер-

Таблица 6

Состав первичной блеклой руды и продуктов ее разложения (обр. 2/77, месторождение Лашкерек)

Элемент	Первичная блеклая руда (среднее из 4 ан.) (А.И. Цепин)	Остаточная блеклая руда (С. М. Сандомирская)	Новообразованные выделения (минерал X)	Минерал X			Ag ₂ S (теорет.)
				нормир. к 100%	за вычетом блеклой руды	нормир. к 100%	
As	0,48	0,43	—	—	—	—	—
Sb	29,77	28,52	7,79	8,73	—	—	—
Cu	35,92	36,77	12,47	13,98	2,73	3,95	—
S	24,77	24,57	13,51	15,14	7,62	11,02	12,94
Fe	1,17	1,49	0,33	0,37	—	—	—
Zn	6,11	5,70	1,48	1,66	—	—	—
Ag	4,46	4,42	53,64	60,12	58,77	85,03	87,06
Σ	102,68	101,90	89,22	100,00	69,12	100,00	100,00

вичной и остаточной блеклых руд близки между собой. Состав фазы X после вычета блеклорудной компоненты близок к составу аргента с небольшим содержанием Cu.

Использование описанных приемов уменьшения влияния электронного зонда на нестабильные блеклые руды позволило провести надежные количественные измерения их химического состава.

ВАРИАЦИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА БЛЕКЛЫХ РУД

Микрозондовыми анализами в составе блеклых руд установлены 17 элементов. По частоте встречаемости и содержанию в минерале они располагаются в следующий ряд: Cu, S, Sb, Zn, Fe, As, Ag, Hg, Bi, Cd, Te, Sn, Co, Pb, Au, Se, Mn. Первые три и As представляют собой основные минералообразующие элементы блеклых руд, остальные считаются изоморфными. Медь и сера являются обязательными компонентами блеклых руд. Количества меди по всей совокупности рассматриваемых микрозондовых анализов (1294) варьируют от 12,40 до 51,20 вес.%, при среднем содержании 38,08 вес.%, или 9,75 ат. в формуле. Количества серы изменяются в пределах 18,00–29,54 вес.%, при среднем содержании 25,39 вес.%, или 12,89 ат. в формуле. Из основных полуметаллов блеклых руд сурьма оказывается более распространенной, чем мышьяк. Она встречена в 1284 анализах из 1294, из них в 1186 в количестве свыше 1%, тогда как мышьяк обнаружен в 1230 анализах и в количестве больше 1% — в 1091. Содержание Sb в блеклых рудах меняется от нуля до 32,08, мышьяка — от нуля до 20,90 вес.%, среднее содержание по всей совокупности анализов 16,46 вес.% (или 2,20 ат. в формуле) для сурьмы и 8,19 вес.% (или 2,79 ат. в формуле) — для мышьяка.

Как говорилось выше, по химическим свойствам элементы блеклых руд делятся на металлы, полуметаллы и металлоиды, соотношения которых и определяют формулу данных минералов. Прежде всего рассмотрим колебания основных элементов блеклых руд и фундаментальные формулообразующие соотношения, а затем остановимся на характеристике изоморфных элементов.

ОСНОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ БЛЕКЛЫХ РУД И ФОРМУЛООПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ

Несмотря на то что в формулу блеклых руд вводят обычно только основные элементы — Cu, As, Sb и S, в природе чисто медистые блеклые руды без изоморфных компонентов встречаются редко. В то же время именно они представляют наибольший интерес для решения вопроса о формуле минерала и для сопоставления с синтетическими продуктами, поскольку пока наиболее детально и разносторонне изучены только самые простые "чистые" системы.

В предыдущей главе было показано, что в синтетических блеклых рудах при повышенных температурах существует область гомогенности — твердый раствор внедрения меди в тетраэдрите, в теннантите и в смешанных сурьмяно-мышьяковых блеклых рудах, причем при одних и тех же условиях растворимость меди в тетраэдрите немного больше, чем в тен-

нантите, о чем свидетельствует несколько больший интервал колебаний отношения $Me : S$, условно принятый за меру нестехиометрии. Область гомогенности, описываемая формулой с 13 атомами серы и переменными дробными коэффициентами для меди и полуметаллов, характеризуется более медистыми составами, чем состав, отвечающий идеальной формуле $Cu_{12}(Sb, As)_4S_{13}$. Недостижимость последнего в структуре блеклых руд объяснялась с кристаллохимических позиций Э. Маковицким. Искусственные соединения со стехиометрическим составом $Cu_{12}Sb_4S_{12}$ или близким к нему структурно отличаются от блеклых руд. При понижении температуры в синтетическом тетраэдрите и в сурьмянистой области смешанных блеклых руд происходит распад твердого раствора, в то время как в мышьяковых блеклых рудах гомогенность сохраняется; причина подобных различий не обсуждалась.

Таким образом, при исследовании синтетических руд установлены некоторые принципиально новые закономерности состава и строения этих соединений. Возникает естественный вопрос — несут ли эти закономерности общий характер и в какой мере они свойственны природным блеклым рудам? Ответить на него, очевидно, можно с помощью достоверных данных о химизме природных блеклых руд, не содержащих изоморфных элементов.

Медистые блеклые руды

Обобщение результатов 1194 собственных и литературных микронных анализов блеклых руд показывает, что блеклые руды с минимальным количеством изоморфных примесей и содержанием меди (≥ 11 ат. в формуле) составляют лишь 5,8% от общего количества (установлены 69 анализами). Из них 26 анализов относятся к теннантиту ($As \geq 3$ ат. в формуле), 30 — к смешанным блеклым рудам со значительным количеством теллура ($\sim 1-3$ ат. в формуле, обычно $Sb > As$), 9 — к сурьмянистым смешанным блеклым рудам ($Sb > As$) и только 4 — к тетраэдритам ($Sb \geq 3$ ат.). Результаты анализов приведены в Приложении, их пересчеты — в табл. 7.

Как видно из таблицы, в теннантитах (при принятом пересчете анализов на 29 ат. в формуле) содержание Cu изменяется от 11,01 до 12,05; изоморфных металлов от 0 до 1,51; As — от 3,15 до 4,00; Sb — от 0,0 до 0,16; S — от 12,23 до 13,14 формульных единиц. Формулоопределяющие отношения колеблются в следующих пределах: Me/S — 0,90–1,06 при разбросе $\Delta(Me/S)$ — 0,16; $\Pi Me/S$ — 0,30–0,32, разброс $\Delta(\Pi Me/S)$ — 0,02, т.е. основные изменения касаются соотношений металлов и серы.

Некоторые анализы почти точно соответствуют идеальной формуле с 13 атомами серы. Из литературных данных [156] к ним относятся, например, теннантит из Гуанако — совсем без изоморфных металлов — $Cu_{11,97}(As_{3,83}Sb_{0,15})_{\Sigma 3,98}S_{13,06}$ и из наших данных — теннантит из Сухарихинского месторождения — $(Cu_{11,37}Me_{0,63}^{2+})_{12}(As_{3,93}Sb_{0,05})_{3,98}S_{13,02}$. В то же время теннантит с составом, близким к альтернативной формуле $Cu_{12}Sb_4S_{12}$, среди данных анализов не зафиксирован. Прямая зависимость между содержанием серы и количеством изоморфных металлов в этой совокупности анализов отсутствует. Наоборот, максимальное

Таблица 7

Формульные коэффициенты медистых теннантитов (Cu > 11 ат., As > 3 ат. в ячейке)

Анализ	Cu	Me _{из}	Σ Me	As	Sb	Σ ПМе	S	Me/S	ПМе/S
3	11,75	0,10	11,85	3,84	0,16	4,00	13,14	0,90	0,30
2	11,90	0	11,90	3,84	0,15	3,99	13,11	0,91	0,30
1	11,97	0	11,97	3,83	0,15	3,98	13,06	0,92	0,30
961	11,37	0,63	12,00	3,93	0,05	3,98	13,02	0,92	0,30
959	11,44	0,64	12,08	3,86	0,06	3,92	13,00	0,93	0,30
962	11,30	0,77	12,07	3,95	0,05	4,00	12,93	0,93	0,31
958	11,15	0,89	12,04	3,96	0,04	4,00	12,96	0,93	0,31
993	11,14	0,87	12,01	3,99	0,04	4,03	12,96	0,93	0,31
960	11,34	0,78	12,12	3,86	0,06	3,92	12,96	0,94	0,30
992	11,10	0,98	12,08	3,93	0,06	3,98	12,92	0,94	0,31
995	11,01	1,06	12,07	3,98	0,05	4,03	12,91	0,94	0,31
988	11,04	1,16	12,20	3,84	0,04	3,88	12,92	0,94	0,30
956	11,52	0,66	12,18	3,91	0,05	3,96	12,86	0,95	0,31
994	11,07	1,01	12,08	3,15	1,00	4,15	12,78	0,95	0,32
990	11,06	1,10	12,16	3,99	—	3,99	12,85	0,95	0,31
986	11,02	1,15	12,17	4,00	0,01	4,01	12,82	0,95	0,31
1006	11,05	1,28	12,33	3,63	0,09	3,73*	12,95	0,95	0,29
991	11,40	0,83	12,23	4,00	0,06	4,06	12,70	0,96	0,31
953	11,43	0,88	12,31	4,05	—	4,05	12,63	0,96	0,32
957	11,23	1,03	12,26	3,98	0,05	4,03	12,72	0,96	0,32
987	11,18	1,09	12,27	3,93	0,03	3,96	12,77	0,96	0,31
287	11,43	0,93	12,36	3,66	0,29	3,95	12,69	0,97	0,31
955	11,84	0,69	12,53	3,85	0,03	3,88	12,60	0,99	0,31
954	11,83	0,70	12,54	3,89	0,04	3,93	13,54	1,00	0,31
139	12,05	0,67	12,72	3,92	0,05	3,97	12,31	1,03	0,32
13	11,37	1,51	12,88	3,84	0,02	3,86	12,23	1,06	0,30

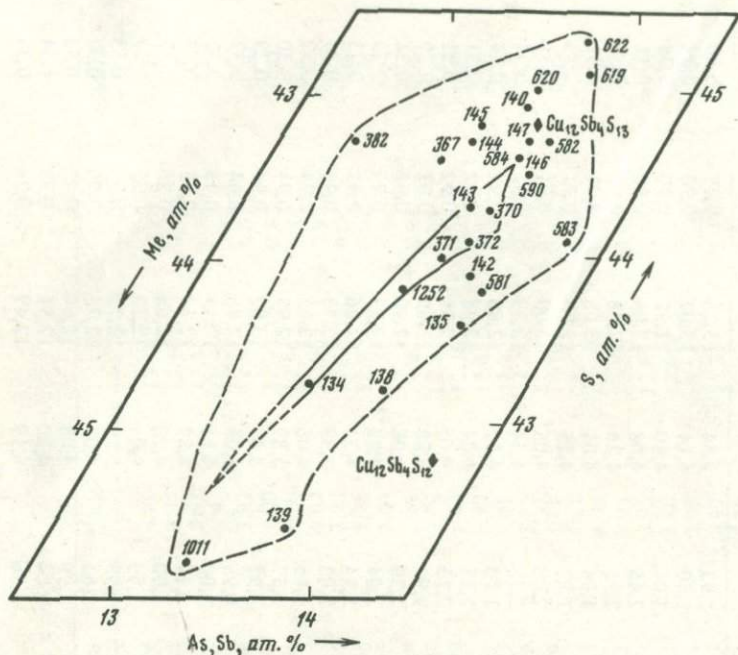
* В том числе 0,01 ат. Вi.

Таблица 8

Формульные коэффициенты медистых (Cu > 11 ат.) голдфилдитов и теллурсодержащих смешанных блеклых руд

Анализ	Cu	Me _{из.}	Σ Me	As	Sb	Te	Σ ПМе	S	Me/S	ПМе/S
1173	11,83	0,04	11,87	0,36	1,56	1,92	3,84	13,28	0,89	0,30
1199	11,59	0,20	11,79	0,61	1,73	1,80	4,14	13,07	0,90	0,32
1187	11,45	0,23	11,68	0,51	0,85	3,04	4,40	12,92	0,90	0,34
1190	11,55	0,30	11,83	0,56	1,07	2,45	4,08	13,09	0,90	0,31
1236	11,48	0,30	11,78	0,29	1,00	2,95	4,24	12,98	0,91	0,33
1285	11,61	0,31	11,92	0,54	1,57	1,94	4,05	13,05	0,91	0,31
1284	11,16	0,63	11,79	0,69	1,64	1,92	4,25	12,95	0,91	0,33
1256	11,75	0,11	11,86	0,71	1,28	2,00	4,05*	13,09	0,91	0,31
1189	11,58	0,14	11,72	0,63	0,92	2,79	4,34	12,93	0,91	0,34
1200	11,41	0,41	11,92	0,59	2,03	1,70	4,32	12,86	0,92	0,34
1287	11,48	0,49	11,97	0,36	1,80	1,88	4,04	12,98	0,92	0,31
1171	11,99	0	11,99	1,73	0,17	2,13	4,05	12,98	0,92	0,31
1172	11,98	0,08	12,06	0,65	1,31	1,92	3,88	13,05	0,92	0,30
1203	11,37	0,67	12,04	0,68	2,18	1,20	4,06	12,90	0,93	0,31
1292	11,45	0,50	11,95	0,51	1,61	2,04	4,23**	12,83	0,93	0,33
1191	11,77	0,16	11,93	1,01	1,06	2,14	4,21	12,86	0,93	0,33
1188	11,74	0,20	11,94	0,58	0,72	3,03	4,33	12,73	0,94	0,34
1202	11,58	0,53	12,11	0,57	2,03	1,46	4,06	12,83	0,94	0,32
1201	11,53	0,61	12,14	—	2,32	1,57	3,89	12,97	0,94	0,30
1195	11,41	0,76	12,17	0,64	1,21	1,97	3,82	13,02	0,94	0,29
1206	11,25	0,84	12,09	0,62	2,46	0,98	4,06	12,85	0,94	0,32
1193	12,04	0,08	12,12	0,63	1,48	2,00	4,11	12,77	0,95	0,32
1237	11,63	0,37	12,00	0,49	0,74	3,14	4,37	12,64	0,95	0,35
1205	11,30	0,85	12,15	0,79	2,41	1,00	4,20	12,66	0,96	0,33
1286	11,01	1,17	12,18	0,79	1,38	1,89	4,06	12,78	0,95	0,32
1132	11,87	0,25	12,12	1,53	0,68	1,98	4,19	12,70	0,96	0,33
1198	11,92	0,28	12,20	1,19	1,05	1,81	4,05	12,75	0,96	0,32
1196	12,02	0,29	12,31	1,18	0,91	1,99	4,08	12,64	0,97	0,32
1192	12,27	0,02	12,29	1,07	1,04	2,09	4,20	12,51	0,98	0,34
1197	12,09	0,22	12,31	0,86	1,47	1,86	4,19	12,49	0,99	0,34

* В том числе 0,06 ат. Вi. ** В том числе 0,07 ат. Вi.



Ф и г. 13. Диаграмма Me-(As, Sb)-S составов медистых теннантитов
 Контуром показана область теннантитового твердого раствора при 300°C [140]

число атомов серы — 13 и выше отмечается в теннантитах без примесей или содержащих их минимальные количества, что видно и в приведенных выше примерах.

Результаты анализов нанесены на диаграмму составов Me-(As, Sb)-S, где показана также область синтетического теннантитового твердого раствора при 300°C, по экспериментальным работам С. Маске и Б. Дж. Скиннера [140] (фиг. 13). Область составов природных медистых теннантитов протягивается в интервалах (в ат. %): Me — от 40,9 до 44,46; As — от 13,3 до 13,8; S — от 42,2 до 45,3. Она больше области составов синтетического твердого раствора теннантита и частично с ней перекрывается. Сопоставление также показывает, что обе области вытянуты в направлении изменения отношения Me : S, имеют одинаковый наклон к сторонам треугольника составов и сходные контуры — расширяются в более сернистой области, т.е. в блеклых рудах, обогащенных серой и обедненных металлами, наблюдается максимальный интервал колебаний количества полуметаллов. Следует также отметить, что вблизи точки, отвечающей идеальной формуле с 13 атомами серы, наблюдается наибольшая густота анализов.

В медистых голдфилдитах и теллурсодержащих медистых блеклых рудах (табл. 8) содержание элементов варьирует в следующих пределах (в формульных коэффициентах): Cu 11,01—12,27; Me 0,04—0,85; As 0—1,53; Sb 0,68—2,46; Te 0,98—3,04; S 12,49—13,28. Отношения Me : S и ПМе : S меняются соответственно от 0,89—0,99 и от 0,29—0,34; разброс от-

ношений: $\Delta(\text{Me}/\text{S}) = 0,10$; $\Delta(\text{PMe}/\text{S}) = 0,05$. Обе идеальные формулы попадают в указанную область колебаний. Наиболее близки к формуле с 13 атомами серы из литературных анализов блеклая руда из Бьюта $\text{Cu}_{11,99}(\text{As}_{1,73}\text{Sb}_{0,17}\text{Te}_{2,13})_{4,03}\text{S}_{12,98}$ и из наших — блеклая руда из Коч-Булака: $(\text{Cu}_{11,48}\text{Me}_{0,49})_{11,97}(\text{As}_{0,36}\text{Sb}_{1,80}\text{Te}_{1,88})_{4,04} \cdot \text{S}_{12,98}$; к формуле с 12 атомами серы наиболее близка блеклая руда из Коч-Булака: $(\text{Cu}_{12,27}\text{Me}_{0,02})_{12,29}(\text{As}_{1,07}\text{Sb}_{1,04}\text{Te}_{2,09})_{4,20}\text{S}_{12,51}$.

В этой группе анализов блеклых руд, так же как в предыдущей, нет взаимосвязи между количеством серы и содержанием изоморфных металлов — и здесь максимальное количество серы отмечается в блеклых рудах, лишенных или почти лишенных изоморфных металлов. Количество последних, за одним исключением, не достигает 1 атома в формуле и обычно насчитывает лишь сотые и первые десятые доли формульного коэффициента. По соотношению полуметаллов эти блеклые руды, преимущественно теллуру-сурьмяные. Теллуру-мышьяковые встречены в единичных случаях.

Медистые смешанные блеклые руды без теллура по соотношению полуметаллов относятся также к преимущественно сурьмяным. Все эти анализы характеризуют блеклые руды из месторождения Рудняны. Состав данных блеклых руд в формульных коэффициентах (табл. 9) изменяется в пределах: Cu 1,93–2,93; Me 0,95–1,83; As 0,58–1,21; Sb 1,93–2,93; Bi 0,0–0,18; S 12,05–13,04. Во всех анализах $\text{Sb} > \text{As}$. Отношения Me : S и $\text{PMe} : \text{S}$ колеблются соответственно, в пределах 0,99–1,10 и 0,23–0,32; $\Delta(\text{Me} : \text{S}) = 0,11$, $\Delta(\text{PMe} : \text{S}) = 0,09$. Как можно видеть, эти блеклые руды по отношению Me : S более близки к формуле с 12 атомами серы, т.е. характеризуются большей металличностью, чем прежние примеры. Обращает на себя внимание также заниженное суммарное количество полуметаллов в некоторых анализах — почти до 3 атомов в формуле.

Наконец, последняя группа, состоящая всего из 4 анализов — тетраэдри-ты (табл. 10). Колебания состава этих блеклых руд: Cu 11,04–11,76; Me 0,36–1,91; As 0–0,74; Sb 3,09–3,19; S 12,06–13,49 (изредка незначительная примесь теллура или висмута); отношения Me : S 0,9–1,07; $\Delta(\text{Me}/\text{S}) = 0,17$; $\text{PMe} : \text{S} 0,24–0,34$; $\Delta(\text{PMe}/\text{S}) = 0,1$. Один из анализов из месторождения Курумду-Айры близок к формуле с 12 атомами серы: $(\text{Cu}_{11,04}\text{Me}_{1,70})_{12,74}(\text{As}_{0,31}\text{Sb}_{3,81})_{4,12}\text{S}_{12,14}$.

Все рассмотренные группы существенно сурьмянистых блеклых руд нанесены на диаграмму Me—(Sb, Te, As)—S, где, кроме того, показаны области синтетических тетраэдритовых твердых растворов при температуре 355°С, по К. Татсуке и Н. Моримото [159], и теннантит-тетраэдритового твердого раствора с содержанием теннантитовой компоненты 33% при 425°С, по Ф. Люсу [135] (фиг. 14, см. вкл.) как и в случае теннантита, точки, отвечающие природным существенно сурьмяным смешанным блеклым рудам, образуют в системе более широкое поле, захватывая и область синтетического тетраэдритового твердого раствора. Увеличение площади идет в основном в сторону составов, более богатых серой. Эта область тоже вытянута в направлении соотношения Me : S и наклон ее в общем совпадает с наклоном области твердых растворов, полученных экспериментально. Ограничение площади составов природных блеклых руд сходно с контуром синтетических твердых растворов — внизу в малосернистых блеклых рудах она уже, чем в верхней части среди более сер-

Таблица 9

Формульные коэффициенты медистых тетраэдритов (Cu > 11 ат., Sb > 3 ат. в формуле)

Анализ	Cu	Me _{из.}	Σ Me	As	Sb	Te	Bi	Σ ПМе	S	Me/S
1275	11,76	0,36	12,12	0,15	3,19	0,05	—	3,39	13,49	0,90
112	11,14	1,09	12,23	—	3,30	—	—	3,30	13,47	0,90
602	11,04	1,70	12,74	0,31	3,81	—	—	4,12	12,14	1,05
1103	11,08	1,91	12,99	0,74	3,09	—	0,12	3,95	12,06	1,07

Таблица 10

Формульные коэффициенты медистых смешанных блеклых руд (Cu > 11 ат.; 3 ат. > Sb > 1 ат. в формуле)

Анализ	Cu	Me _{из.}	Σ Me	As	Sb	Bi	Σ ПМе	S	Me/S	ПМе/S
628	11,58	0,95	12,53	1,21	2,55	—	3,76	12,71	0,99	0,30
1104	11,23	1,66	12,89	1,12	1,93	0,03	3,08	13,04	0,99	0,24
733	11,46	1,53	12,99	0,58	2,45	—	3,03	12,99	1,00	0,23
1121	11,09	1,66	12,75	1,17	2,46	0,18	3,99	12,45	1,02	0,32
1123	11,01	1,83	12,84	1,09	2,50	0,14	3,73	12,43	1,03	0,30
1101	11,04	1,81	12,85	0,99	2,93	0,01	3,93	12,23	1,05	0,32
1100	11,41	1,42	12,83	1,10	2,65	—	3,75	12,22	1,05	0,31
127	11,75	1,49	13,24	1,08	2,52	—	3,60	12,16	1,09	0,30
1153	11,39	1,81	13,20	1,13	2,56	0,05	3,74	12,05	1,10	0,31

нистых составов, т.е., как и у теннантита, здесь в блеклых рудах, обедненных металлами и обогащенных серой, наблюдаются более широкие вариации количеств полуметаллов, при этом наибольшая густота точек приурочена к области теоретического состава с 13 атомами серы.

В общем площадь составов природных существенно сурьмяных блеклых руд ограничивается значениями (ат.%): Me 40,9 и 45,7; ПМе 12,4–15,2, S 41,9–45,8. Сопоставление с диаграммой теннантита показывает, что для природных блеклых руд наблюдается та же закономерность, что и для синтетических – поле тетраэдритового твердого раствора шире теннантитового. При этом по величине разброса значений отношения Me : S теннантит и собственно тетраэдрит (Sb > 3 ат.) практически совпадают, тогда как пределы колебаний отношения ПМе : S в последнем намного больше. Следует отметить, что в пределах оконтуренной области поля составов голдфилдитов и других теллуристых блеклых руд, с одной стороны, и смешанных блеклых руд со сравнительно высоким содержанием изоморфных металлов – с другой, благодаря меньшему размаху колебаний отношения Me/S и большему ПМе/S имеют более изометричные контуры.

Таким образом, обобщение имеющихся микросондовых анализов показывает, что медистые блеклые руды ($Cu \geq 11$ ат. в ячейке) при отсутствии или минимальном количестве изоморфных металлов представлены в основном теннантитами или смешанными теллуру-сурьмяными блеклыми рудами. Собственно тетраэдриты с высоким содержанием меди и смешанные мышьяково-сурьмяные блеклые руды количественно подчинены и характеризуются большим содержанием изоморфных примесей. И теннантиты и существенно сурьмяные смешанные блеклые руды обладают областями составов в системах Me–ПМе–S, которые или частично перекрывают (в теннантитах), или захватывают полностью (в смешанных блеклых рудах) поля гомогенности синтетических блеклых руд, полученные в сравнительно высокотемпературных экспериментальных условиях, в общем повторяя их конфигурации. Оконтуренные поля составов природных блеклых руд увеличены преимущественно в сторону составов, обогащенных серой. Эти области вмещают точки, отвечающие теоретическим формулам блеклых руд с 12 и 13 атомами серы, причем большее количество анализов группируется вокруг последней. Именно в этой более сернистой области отмечаются и более широкие вариации содержания полуметаллов и отношения ПМе : S.

Пределы колебаний основных формулообразующих отношений в рассмотренных природных медистых блеклых рудах несколько изменяются:

	Теннантит	Тетраэдрит	Смешанные (мышьяково-сурьмяные)	Блеклые руды (теллуру-сурьмяные)
$\Delta Me/S$	0,16	0,17	0,11	0,10
$\Delta ПМе/S$	0,03	0,10	0,09	0,05

В связи с этим изменяется и конфигурация полей составов на соответствующих диаграммах: от узкой области, вытянутой в направлении

металл-сера, у теннантита, до почти изометричного поля у разных типов смешанных блеклых руд.

Полученные данные не подтверждают существования прямой связи между изоморфными металлами и серой: наибольшие и идеальные значения серы — 13 атомов отмечаются в блеклых рудах, практически лишенных примеси.

Формулоопределяющие группы элементов.

Те же соотношения, которые рассмотрены выше на примере медистых блеклых руд, прослежены нами и на всей совокупности микророндовых анализов, включающих и более обычные блеклые руды с изоморфными элементами.

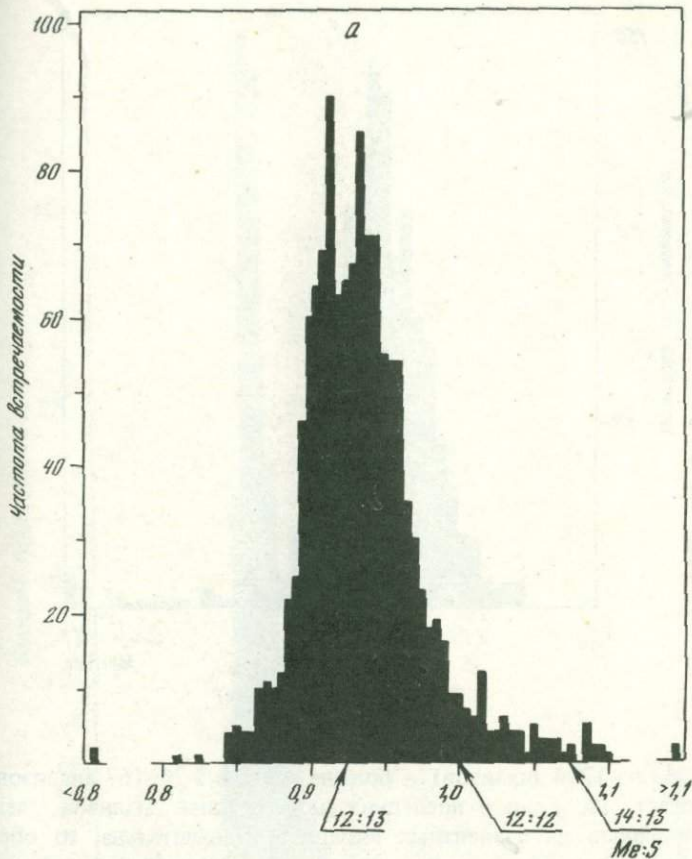
По результатам 1294 микророндовых анализов, приведенных в таблицах Приложения, были вычислены соотношения в блеклых рудах $\Sigma \text{Me} : \text{S}$; $\Sigma \text{Me} : \Sigma (\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Te})$; $\Sigma \text{Me}^+ : \Sigma \text{Me}^{++}$ и построены гистограммы. Как видно из гистограмм (фиг. 15), указанные соотношения колеблются в довольно широких пределах.

Отношение $\Sigma \text{Me} : \text{S}$, к которому и сводится главным образом дискуссия о формуле блеклых руд, по результатам всех анализов варьирует от 0,77 до 1,20; чаще (1227 анализов из 1294 — 94,8%) в пределах 0,85—1,02 при среднем значении $0,936 \pm 0,003^1$. В интервале таких значений в гистограмме не наблюдается разрывов (фиг. 15, а). Установленные пределы колебаний сопоставимы с интервалом изменения этого отношения в синтезированных твердых растворах [159]: $1,08-0,92 = 0,16$ при отношениях $14 \text{Cu} : 13 \text{S}$ и $12 \text{Cu} : 13 \text{S}$. Однако интервал колебаний у природных объектов по сравнению с синтезированными блеклыми рудами несколько сдвинут в сторону большего насыщения серой (или соответственно меньшего количества металлов).

Отношение $\text{Me} : \text{PMe}$ (где $\text{PMe} - \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Te}$) в природных блеклых рудах изменяется от 2,25 до 4,29, а в области наибольшей частоты встречаемости (1229 анализов из 1294 — 95%) от 2,65 до 3,31 при среднем значении $2,98 \pm 0,009$ (фиг. 15, б). Величина этого интервала в области наибольшей встречаемости также сопоставима с изменчивостью данного отношения у синтезированных твердых растворов. Однако и в этом случае интервал заметно сдвинут в область меньших содержаний металлов и ни в одном из анализов не установлено суммарного содержания металлов, сопоставимого с количеством меди в крайней точке высокотемпературной гомогенной области тетраэдрита системы $\text{Cu}-\text{Sb}-\text{S}$. Возможно, что подобные сдвиги области составов природных блеклых руд в сторону большего насыщения серой и меньшего — металлами являются следствием отличия физико-химических факторов образования этих минералов от условий эксперимента.

Как указывалось в гл. I, обычно считается, что в блеклых рудах соотношение одно- и двухвалентных металлов постоянно и равно пяти. Это находит иногда отражение в написании их формулы в виде Me_5^{+0}

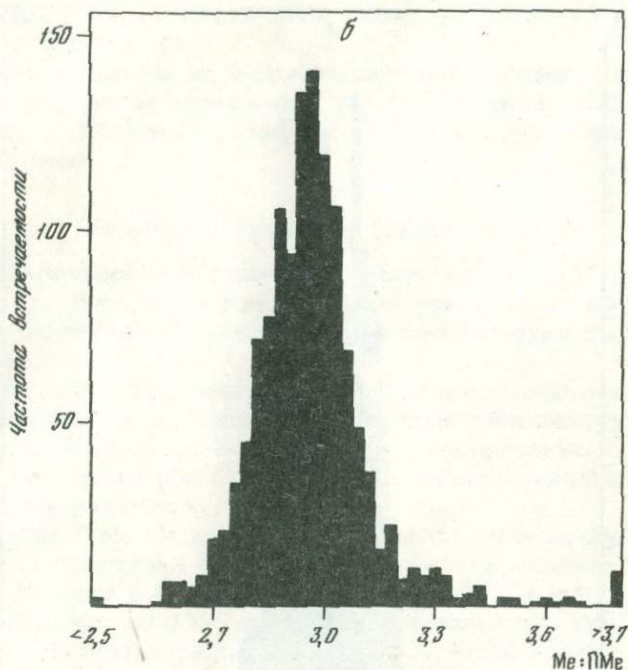
¹ Доверительный интервал здесь и далее рассчитан для 95% доверительной вероятности.



Ф и г. 15. Гистограммы частот встречаемости блеклых руд с различным соотношением $\text{Me}:\text{S}$ (а), $\text{Me}:\text{II Me}$ (б), $\text{Me}^+:\text{Me}^{2+}$ (в)

$\text{Me}_2^{2+}(\text{II Me})_4\text{S}_{13}$. Однако уже рассмотрение химических анализов показало значительные отклонения от этого значения как в одну, так и в другую сторону. Правда, в связи с невозможностью разделения определяемой химическим анализом меди на одно- и двухвалентную исследователи по сути дела оперировали не отношением $\Sigma \text{Me}^+:\Sigma \text{Me}^{2+}$ в чистом виде, а отношением $(\Sigma \text{Me}^+ + \text{Cu}^{+}):\Sigma \text{Me}_{\text{и}3}^{2+}$. Последнее превращается в первое лишь в том случае, когда изоморфные двухвалентные металлы ($\text{Me}_{\text{и}3}^{2+}$) полностью замещают двухвалентную медь, т.е. когда их количество предельно максимальное (см. следующий раздел).

Проведенный нами расчет аналогичного отношения по данным микрозондовых анализов показал, что наиболее часто встречаются блеклые руды (48%), у которых это отношение близко к пяти (4,7–5,3), т.е. близко к формульному (фиг. 15, в). В то же время значительным распространением пользуются блеклые руды, в которых указанное отношение заметно отличается от формульного. Так, в 85% анализов оно меньше 4,7 и



Р и с. 15 (продолжение)

в 43,5% (563 из 1294 анализов) — больше 5,3, а в 5,2% (67 анализов) — даже превышает 10. Если в последних двух группах анализов, очевидно, роль изоморфных двухвалентных металлов незначительна, то обратные соотношения (т.е. меньше пяти) говорят об относительном превышении суммарного количества двухвалентных металлов против формульного значения. Отсюда можно заключить, что соотношение одно- и двухвалентных металлов в блеклых рудах также не сохраняется постоянным.

Интересен вопрос о влиянии количества изоморфных металлов на интервал колебаний основных формулоопределяющих отношений в природных блеклых рудах ($Me : S$ и $PMe : S$), характеризующих области составов этих минералов. Как говорилось в предыдущей главе, в экспериментальных исследованиях систем установлено, что введение дополнительных металлов, кроме основных элементов блеклых руд, уменьшало области гомогенности. Однако, как уже указывалось, существует точка зрения, согласно которой именно изоморфные металлы ответственны за тринадцатый атом серы, и его появление диктуется необходимостью компенсации избыточного заряда в связи с гетеровалентным изоморфизмом $Cu^+ \rightarrow Me^{++}$ за счет твердого раствора вычитания $(Cu_{12-2x}Me_x)_{12-x}Sb_4S_{12}$ или внедрения $(Cu_{12-x}Me_x)_{12}Sb_4S_{12+x}$. Следовательно, судя, во-первых, по синтетическим блеклым рудам, с увеличением содержания изоморфных металлов должна уменьшаться область составов в системе $Me-PMe-S$, и, во-вторых, если справедливо предположение о компенсирующей роли серы, — ее количество должно возрастать, а отношение $Me : S$ уменьшаться ($Me : S =$

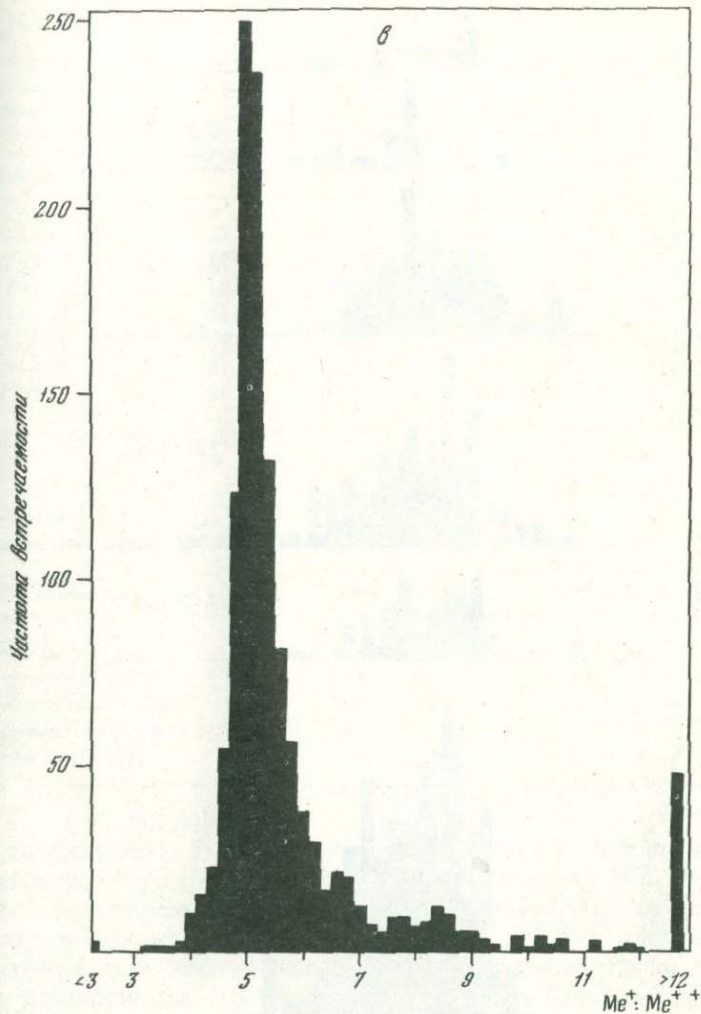
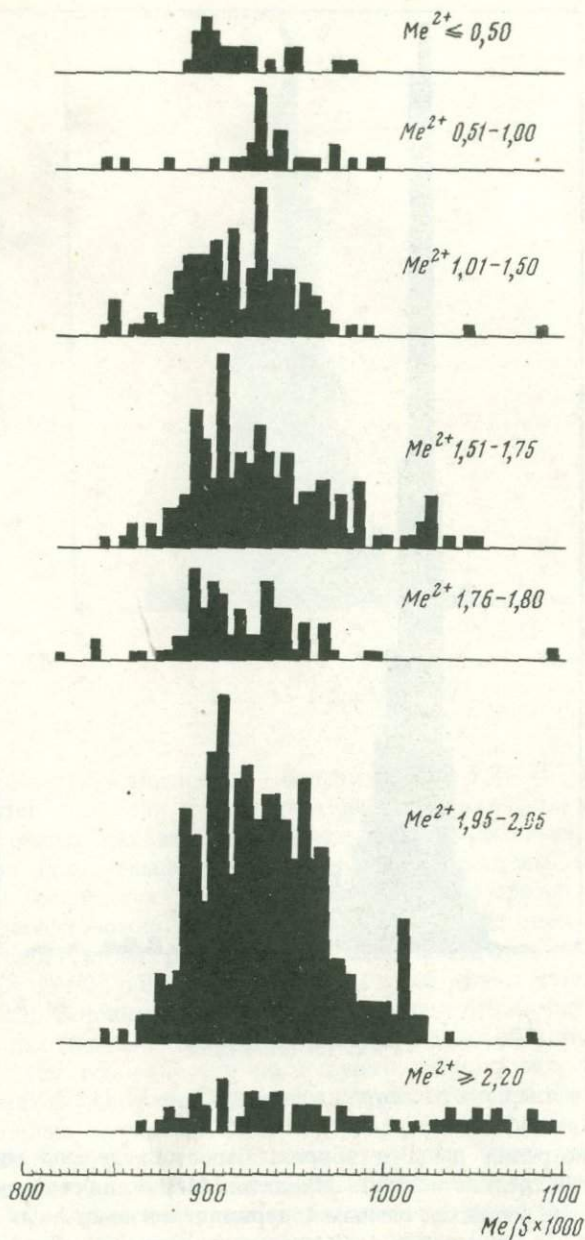


Рис. 15 (окончание)

= $(12-x)/12$ в твердом растворе вычитания, или $12/(12+x)$ — в твердом растворе внедрения).

Для рассмотрения данного вопроса были определены минимальные, максимальные и средние значения отношений Me : S для совокупностей анализов, характеризующихся разным содержанием изоморфных двухвалентных металлов от минимальных (0–0,5 ат. в формуле) до максимальных ($> 2,20$ ат. в формуле) (табл. 11). Для тех же групп анализов построены гистограммы частот встречаемости блеклых руд с разным отношением Me : S (фиг. 16).

Результаты показали, что отношение Me : S заметно меняется во всех природных блеклых рудах, включая и образцы с высокими содержаниями изоморфных двухвалентных металлов. Пределы колебаний этого отно-



Ф и г. 16. Гистограммы частот встречаемости блеклых руд с различными соотношениями Me: S и содержаниями двухвалентных изоморфных металлов

Таблица 11

Величины отношения $Me : S$ в блеклых рудах с разным содержанием $Me_{из}^{2+}$.

Интервал содержания Me^{2+} (формульные коэффициенты)	Число анализов	$Me : S$			
		мин.	макс.	$\Delta(Me : S)$	среднее
0-0,5	27	0,894	0,986	0,092	0,926
0,51-1,00	27	0,848	1,033	0,185	0,942
1,01-1,50	102	0,850	1,089	0,239	0,923
1,51-1,75	141	0,852	1,053	0,201	0,937
1,76-1,80	69	0,768	1,096	0,327	0,922
1,95-2,05	333	0,852	1,014	0,252	0,939
$\geq 2,20$	58	0,869	1,201	0,332	0,980

Таблица 12

Вариации отношений $Me : S$ в блеклых рудах

Обобщенные данные	$Me : S$	Интервал колебаний
Все анализы	0,77-1,20	0,43
1216 анализов (94%)	0,85-1,02	0,17
По синтетическим блеклым рудам (по Татсуке и Моримото [158])	0,92-1,08	0,16

шения до содержания 2 ат. в формуле не зависят от количества изоморфных металлов — при сильно различающихся количествах $Me_{из}^{2+}$ в области наибольшей встречаемости блеклые руды характеризуются приблизительно одними и теми же вариациями величины $Me : S$. При содержании изоморфных металлов заметно больше двух формульных единиц ($> 2,20$) область отношений $Me : S$ расширяется в сторону более высоких значений.

Таким образом, микронзондовое исследование блеклых руд из разных месторождений и обобщение аналогичных литературных данных показало, что отношения основных минералообразующих компонентов блеклых руд, определяющие формулы этих минералов, колеблются в пределах, намного превышающих доверительный интервал. Размах вариаций сопоставим с вариациями тех же отношений, которые установлены в твердых растворах при экспериментальных исследованиях систем. Это особенно наглядно видно по отношению $Me : S$, наиболее важному для формулы блеклых руд (табл. 12).

Принимая во внимание, что подавляющее число микронзондовых анализов (> 700 авторских анализов) выполнено в одинаковых условиях (на одном приборе, с одинаковыми эталонами, при одних и тех же параметрах измерений и одним исследователем), а разброс значений намного превышает ошибку измерения (величина доверительного интервала на гисто-

граммах в основном не больше ширины одного вертикального столбца), можно сделать вывод, что природные блеклые руды, так же как синтетические, являются нестехиометрическими соединениями, в которых изменчивость состава проявляется в колебаниях соотношений формулообразующих групп элементов — Me, ПМе, S. Следовательно, состав блеклых руд не может быть выражен единой стехиометрической формулой. Общая формула блеклых руд должна иметь коэффициенты, отражающие колебания состава основных элементов.

В связи с дискуссионностью формул блеклых руд интересно сравнить пределы колебаний отношений $Me : S$ и $Me : ПМе$, установленные всей совокупностью микрозондовых анализов с интервалом, который охватывается формулами блеклых руд с 12 и 13 атомами серы. Как показывает фиг. 15, а, б, пределы колебаний отношений $Me : S$ и $Me : ПМе$ по всем микрозондовым анализам, так же как и в рассмотренных выше случаях медистых блеклых руд, включают обе теоретические формулы этих минералов — с 12 и 13 атомами серы, причем свыше половины всех анализов (58,8%) попадает в интервал, ограниченный отношениями первой и второй формул (от 0,923 до 1). Вместе с тем более трети анализов лежит за пределами этого интервала, в области большего насыщения серой (436 анализов — 33,7%).

Отношение $Me : ПМе$, согласно тем же формулам блеклых руд, постоянно и равно трем. По данным микрозондовых анализов, оно колеблется в достаточно широких пределах (фиг. 15, б). У многих проанализированных блеклых руд оно больше или меньше трех, хотя наибольшая частота встречаемости характерна для блеклых руд с формульным (или очень близким к нему) значением этого отношения.

Сравнение показывает, что пределы колебаний формулоопределяющих групп элементов в природных блеклых рудах не только охватывают, но и несколько превышают интервал, отвечающий дискутируемым в литературе формулам этих минералов.

Для вывода общей формулы блеклых руд, описывающей всю область их составов, были пересчитаны результаты 738 микрозондовых анализов, выполненных авторами, и 556 аналогичных анализов, заимствованных из литературных источников (см. Приложение). При расчете на 29 атомов получена следующая общая формула: $(Cu, Zn, Fe, Hg, Cd, Ag)_{12 \pm x} (As, Sb, Bi, Te)_{4 \pm y} S_{13 \pm z}$, где $x = 0,58$, $y = 0,35$, $z = 0,60$. Значения x , y , z вычислены нами из условия соответствия 95% результатов указанным пределам.

Определенный интерес представляет формула, отражающая среднеарифметические содержания элементов. Для всей совокупности микрозондовых данных по блеклым рудам (при 95% доверительной вероятности) она имеет вид: $(Cu, Ag, Fe, Zn, Hg, Cd)_{12,06 \pm 0,02} (As, Sb, Te, Bi)_{4,06 \pm 0,02} S_{12,89 \pm 0,02}$.

Очевидно, что формулу $Me_{12}ПМе_4S_{13}$ можно с полным успехом рассматривать как среднестатистическую формулу блеклых руд. Не исключено, что в разных типах месторождений эти соотношения и, следовательно, формульные коэффициенты могут изменяться. В таком случае она сможет служить в качестве показателя типоморфных особенностей состава данных минералов.

В свете полученных данных можно сделать следующее заключение. В природных блеклых рудах, как медистых, так и с изоморфными металлами существует область составов в системе $Me-III Me-S$ с преимущественными вариациями отношения $Me : S$, сопоставимая с областью гомогенности синтетических блеклых руд. По сравнению с последней эта область расширена в сторону составов, более богатых серой, и включает точки, отвечающие обеим альтернативным формулам блеклых руд, хотя более распространены блеклые руды, близкие по химизму к формуле с 13 атомами серы. Следовательно, имевшееся в литературе кристаллохимическое объяснение недостижимости теоретического состава $Cu_{12}(Sb, As)_4S_{13}$ не имеет, по видимому, универсального значения. Прямого влияния содержания изоморфных металлов на количество серы и отношение $Me : S$ не наблюдается.

ИЗОМОРФНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ БЛЕКЛЫХ РУД

Выше отмечалось, что изоморфные элементы входят во все три основные минералообразующие группы элементов блеклых руд: металлы, полуметаллы и металлоиды, причем из металлов отмечаются как одно-, так и двухвалентные. По частоте встречаемости все изоморфные элементы можно условно разделить на две группы: I — распространенные, отмечаются в большинстве анализов, II — редкие, встречаются спорадически. К первой группе относятся металлы — цинк, железо, серебро и ртуть, ко второй — все остальные элементы. Обычно элементы II группы отмечаются в очень небольших количествах (менее 1 вес.%) и лишь изредка достигают значительных концентраций. Отдельные элементы этой группы, например свинец и золото, до сих пор были известны в единичных находках блеклых руд, в связи с чем возможность их вхождения в структуру данных минералов ставилась под сомнение.

Проведенное микронзондовое изучение, а также накопившийся аналогичный литературный материал дают возможность по-новому подойти к достоверности и степени характерности каждого изоморфного элемента, более однозначно оценить пределы вхождения распространенных изоморфных металлов, а также выявить корреляционные связи между изоморфными металлами и полуметаллами. Все это может помочь пониманию, с одной стороны, конституции блеклых руд, а с другой — геохимических особенностей поведения важных рудообразующих элементов в процессе формирования руд.

Распространенные изоморфные элементы

Двухвалентные металлы

Максимальные пределы вхождения изоморфных двухвалентных металлов в структуру блеклых руд, как отмечалось выше, до сих пор достоверно не установлены. Согласно теоретическим положениям А.С. Поваренных [71], количество изоморфных двухвалентных металлов в элементарной ячейке блеклой руды не должно быть больше двух. Рассчитанные максимальные количества Fe, Zn, Hg в вес.%, соответствующие двум атомам в формуле, показаны в табл. 13. Результаты анализов, приводимые в справочной литературе [56], в общем соответствуют теоретическим значениям.

Таблица 13

Теоретические пределы вхождения изоморфных двухвалентных металлов в структуру блеклых руд

Me ²⁺	Теннантит, Cu ₁₀ Me ₂ ²⁺ As ₄ S ₁₃	Тетраэдрит, Cu ₁₀ Me ₂ ²⁺ Sb ₄ S ₁₃
Zn	8,82	7,83
Fe	7,63	6,77
Hg	22,88	20,67
Cu	14,26	12,74

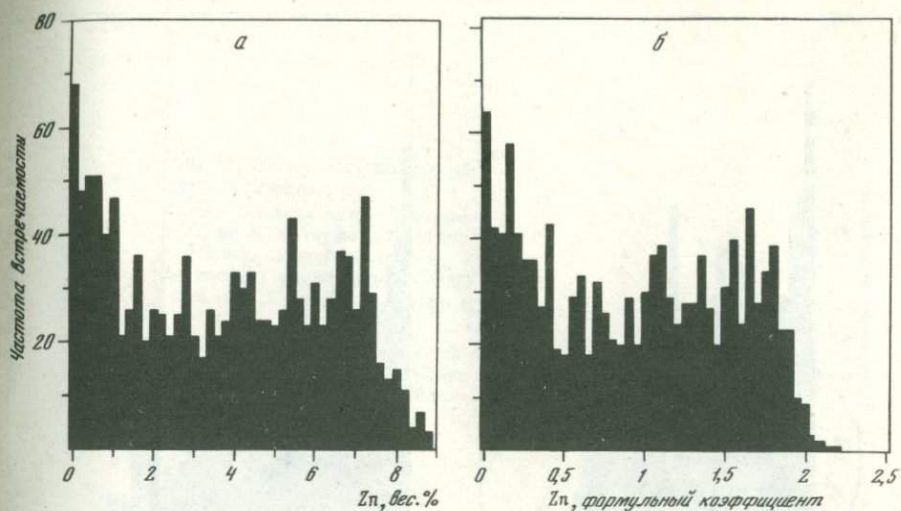
В то же время в литературе описаны блеклые руды, в которых по данным химических анализов установлены содержания изоморфных элементов, намного превышающие теоретические. В качестве примера можно назвать блеклые руды с 13,50 вес.% цинка на месторождении Левиха [51], с 17,50 и 20,70 вес.% цинка на месторождении Лашкерек [37]; с 24,0 вес.% ртути на месторождении Орд, США [142]; с 10,90 вес.% железа из месторождения Осарузава (Япония) и с 13,08 вес.% железа из Фриджио, Италия [56].

Рассмотрим вопрос о распространенности изоморфных двухвалентных металлов в блеклых рудах, их максимальных количествах и корреляционных зависимостях от состава полуметаллов по данным микрозондовых анализов.

Цинк и железо. Эти элементы считаются наиболее обычными изоморфными двухвалентными металлами в блеклых рудах и некоторыми исследователями наряду с серебром вводятся в формулу минерала — (Cu, Fe, Zn, Ag)₁₂(Sb, As)₄S₁₃. Статистическая обработка всей совокупности микрозондовых анализов показывает, что эти металлы действительно пользуются наибольшим распространением в блеклых рудах. Цинк присутствует в подавляющем числе проб: из общего числа анализов (1294) он установлен в 1248 анализах, из них в 1141 — в количествах свыше 0,5, а в 1016 — свыше 1%; чуть ли не половина анализов (587) приходится на долю Zn-содержащих блеклых руд, концентрация цинка в которых превышает 1 ат. в формуле.

По нашим данным, количество цинка в блеклых рудах варьирует от десятых долей до 8,83 вес.% (фиг. 17, а) и крайне редко незначительно превышает 2 ат. в формуле. Сходные значения получены и при статистической обработке литературных результатов микрозондовых анализов — лишь пересчеты нескольких анализов дают значение коэффициента при Zn, немного превышающее 2 (фиг. 17, б). Среднее весовое содержание цинка по всей совокупности анализов 3,70 вес.%, соответственно в формульных коэффициентах 0,92.

Железо обнаружено в 1256 анализах. Из них в 1079 анализах его содержание превышает 0,5, а в 965 — более 1%. Концентрация этого элемента в блеклых рудах колеблется в широких пределах (Приложение, табл. I—XX): от практического отсутствия (например, в сурьмяно-ртутных месторождениях — Хайдаркан, Чаувай) до 8,07 вес.% (фиг. 18, а). Максимальному количеству Fe соответствует формульный коэффициент



Ф и г. 17. Гистограммы частот встречаемости блеклых руд с различным содержанием цинка

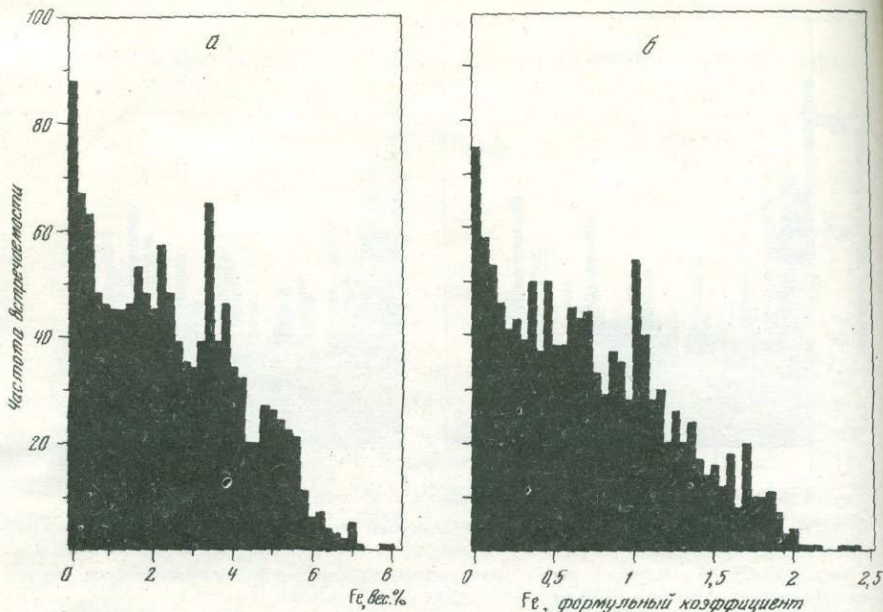
a — в вес.%; *б* — в формульных коэффициентах. Здесь и далее гистограммы построены по данным авторов (730 ан.) и литературным данным (545 ан.)

близкий к 2 (фиг. 18, *б*). Только в шести анализах это значение несколько выше. Среднее весовое содержание железа в блеклых рудах по совокупности всех анализов составляет 2,43 (вес.%) или 0,71 ат. в формуле.

Приведенные результаты микронзондовых анализов цинк- и железосодержащих блеклых руд согласуются со справочными данными и с результатами экспериментальных исследований А.Дж. Холла [124]. По данным этого исследователя, максимальное количество изоморфного Zn, а также Fe в блеклых рудах ограничено 6,90 ат.% (т.е. ~8 вес.%).

Определенный интерес представляют корреляционные зависимости этих металлов друг с другом, а также и их отдельные связи с полуметаллами. Расчет коэффициентов корреляций показывает, что для всей совокупности анализов авторов (738 значений) отмечается значимая положительная корреляция¹ между Zn и As (коэффициент корреляции 0,274) и значимая отрицательная корреляция между Zn и Sb (коэффициент корреляции - 0,203). В то же время четкой преимущественной приуроченности Zn к мышьяковым или сурьмяным блеклым рудам не отмечается: встречены крайние цинковые разности как теннанита (месторождение Майское, Южный Урал) — $(\text{Cu}_{10,29}\text{Ag}_{0,02})_{10,31}(\text{Zn}_{1,99}\text{Fe}_{0,05})_{2,04}(\text{As}_{3,85}\text{Sb}_{0,12})_{3,97}\text{S}_{12,69}$, так и тетраэдрита (месторождение Вранчице, Чехословакия) (Приложение, ан. 446, 463, табл. II) — $(\text{Cu}_{9,71}\text{Ag}_{0,10})_{9,81}(\text{Zn}_{1,96}\text{Fe}_{0,02})_{1,98}(\text{As}_{0,06}\text{Sb}_{4,15})_{4,21}\text{S}_{19,00}$. Для отдельных типов месторождений между Zn-As и Zn-Sb наблюдаются как положительные, так и отрицательные зависимости (табл. 14). Отмечается также и отсутствие корреляции. Например, для 145 анализов колчеданно-полиметаллических

¹ Здесь и далее значимость коэффициентов корреляции рассчитана для 95% уровня доверительной вероятности.

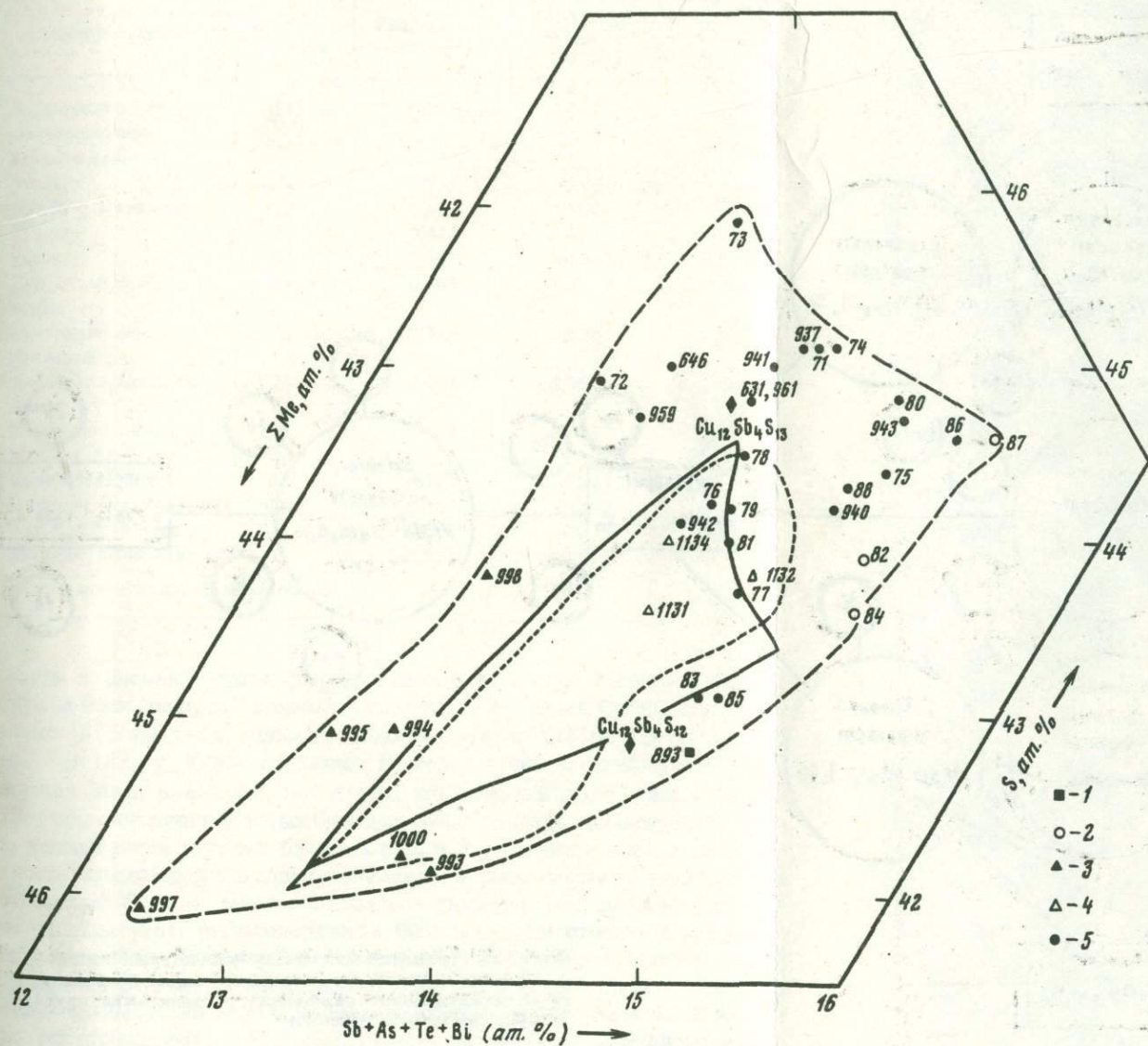


Ф и г. 18. Гистограммы частот встречаемости блеклых руд с различным содержанием железа
а — в вес.%; *б* — в формульных коэффициентах

месторождений Южного Урала (представитель — месторождение Учалы и др.) коэффициенты корреляции между As и Zn ($-0,216$), а также между Sb и Zn ($0,182$) значимы и отличаются по знаку от соответствующих коэффициентов для всей совокупности анализов (табл. 14). В то же время для других месторождений этой группы подобные корреляционные зависимости не отмечаются. Аналогичная картина неоднородности коэффициента корреляции наблюдается и для ряда других типов месторождений: золото-серебряных малосульфидных (представитель — месторождение Балей); золото-кварцевых (месторождение Березовское и др.).

Статистическая обработка результатов измерений всей совокупности анализов авторов выявляет значимую отрицательную корреляцию между As и Fe (коэффициент корреляции $-0,202$) и положительную между Sb и Fe ($0,263$). Однако, как и в случае с цинком, для отдельных месторождений между Fe и As, с одной стороны, и между Fe и Sb, с другой, отмечаются как положительные, так и отрицательные зависимости.

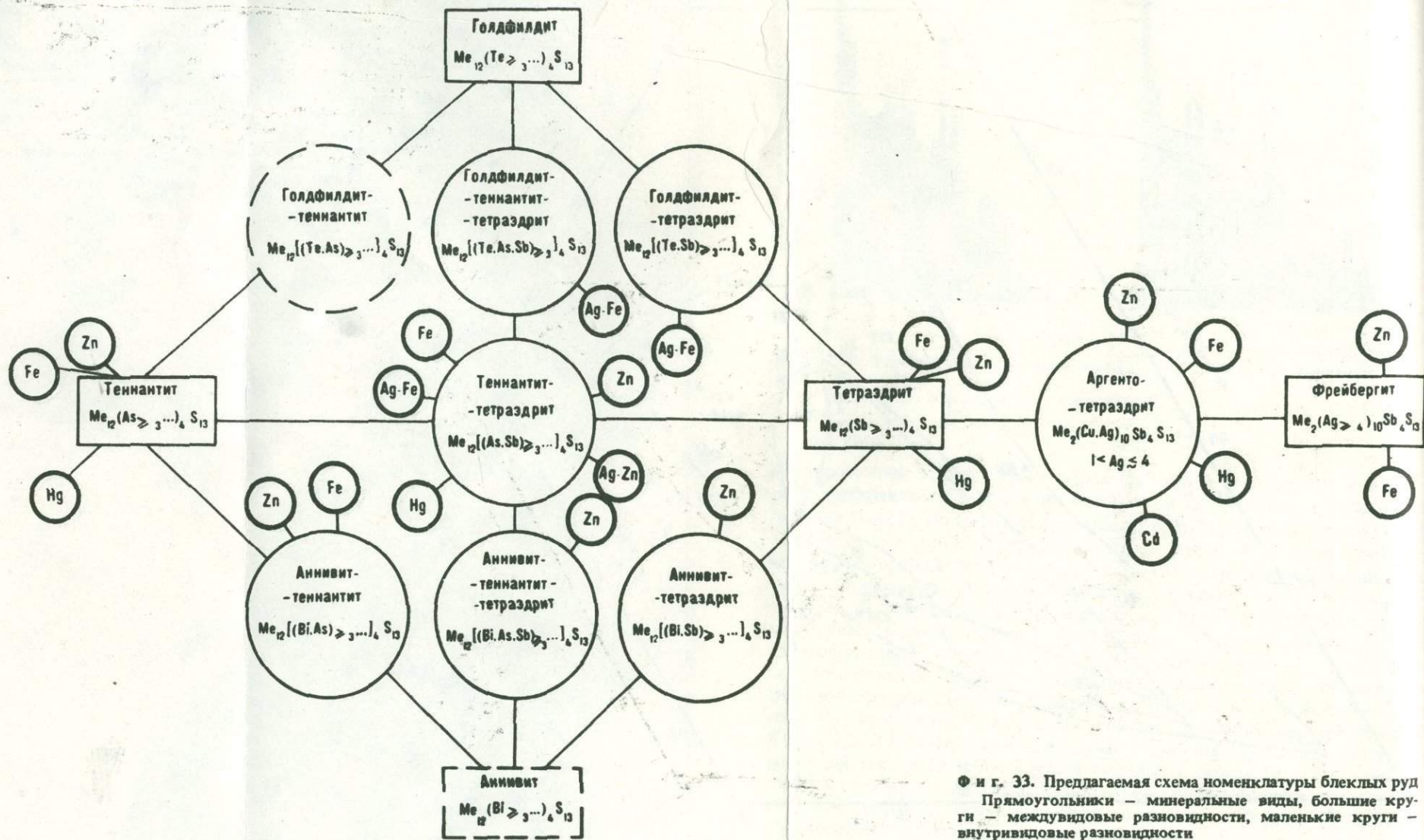
Таким образом, проведенная статистическая обработка показывает, что, несмотря на наличие корреляционных связей для всей совокупности измерений, абсолютное и однозначное сродство Zn и Fe с определенным полуметаллом блеклых руд отсутствует. В то же время в пределах отдельных гетерогенных зерен блеклых руд нередко обнаруживаются четкие взаимосвязи между Zn и Fe, с одной стороны, As и Sb — с другой. Более подробно этот вопрос рассмотрен при обсуждении гетерогенности блеклых руд (гл. V).



Ф и г. 14. Диаграмма Me-(Sb, Te, As)-S составов тетраэдритов, голдфилдитов и смешанных блеклых руд

Сплошным контуром показана область тетраэдритового твердого раствора при 355°С, по К. Татсуке и Н. Морimoto [159]; пунктиром — область тетраэдритового — теннантитового твердого раствора, содержащего 33% теннантитовой компоненты, при 425°С, по Ф.Д. Люсу и др. [135]

1 — тетраэдрит, 2 — голдфилдит, 3 — смешанные блеклые руды, 4 — теллурсодержащие смешанные блеклые руды (As > Sb), 5 — теллурсодержащие смешанные блеклые руды (Sb > As)



и г. 33. Предлагаемая схема номенклатуры блеклых руд
 Прямоугольники — минеральные виды, большие круги —
 междувидовые разновидности, маленькие круги —
 внутривидовые разновидности

Таблица 14

Коэффициент корреляции между As-Zn и Sb-Zn в блеклых рудах (по данным микрозондовых исследований)

Месторождение	Число анализов	Уровень значимости*	Коэффициент корреляции	
			As-Zn	Sb-Zn
Медно-колчеданные месторождения Южного Урала:	145	0,163	-0,216	0,182
Узельга	72	0,231	-0,660	0,660
Им. XIX партсъезда	22	0,422	0,108	-0,088
Гайское	20	0,443	0,115	-0,004
Учалы	17	0,482	-0,232	0,260
Кульпольней, Чу-котка	29	0,366	-0,257	0,255
Сухарихинское, Игарский р-н	25	0,395	-0,281	-0,419
Хайдаркан, Средняя Азия	24	0,403	0,069	0,165
Клайд-Фокс, Канада	21	0,432	0,088	-0,176
Жайрем, КазССР	20	0,443	-0,971	0,969
Бригслег, Австрия	16	0,497	-0,825	0,808
Рудняны, Чехословакия	14	0,532	-0,392	0,428
Арг, Средняя Азия	11	0,603	-0,433	0,321
Мильено, Югославия	11	0,603	-0,968	0,966

* Для 95% доверительной вероятности.

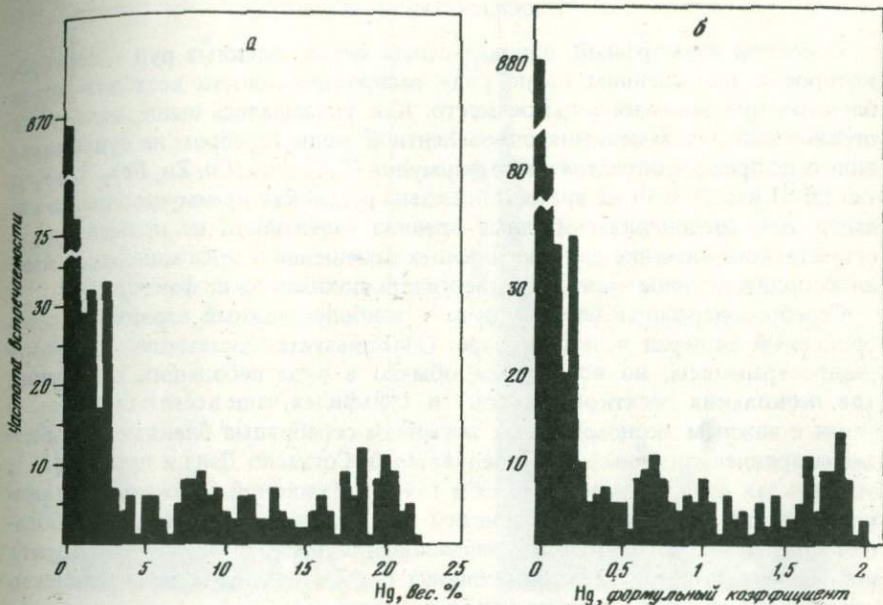
Ртуть в блеклых рудах фиксировалась уже давно. Впервые название "ртутные блеклые руды" появилось свыше 150 лет назад. Согласно Е.К. Лазаренко [51], оно уже использовалось Брейтгауптом (1816 г.) и Глоккером (1847). В 1853 г. Кеннигот назвал Hg-содержащий тетраэдрит из месторождения Швац швацитом, после чего это название стало обычно применяться при описании подобных блеклых руд. Несмотря на длительную историю исследования ртутных блеклых руд, в характеристике их распространенности, максимальных содержаний ртути и зависимости ее количества от соотношений Sb и As многое оставалось спорным. Так, согласно справочным данным [56], ртутьсодержащие блеклые руды относятся к редким минералам, количество ртути в них достигает 17%, и обогащаются ею лишь тетраэдриты. В то же время известно, что эти минералы иногда встречаются в значительных количествах и имеют промышленное значение. В целом ряде месторождений - Рудняны (ЧССР), Лос-Мантос в рудном районе Пуситаки (Чили), Орд в штате Аризона (США) и других ртуть извлекается из блеклых руд. Рудник Лос-Мантос, например, крупнейший производитель золота в Чили, поставляет попутно с медью и ртуть - до 7-10 т в год при среднем содержании ртути 0,1%. На киноварном месторождении Орд в одном из небольших штоков, представленном исключительно ртутьсодержащей блеклой рудой, было добыто 276 кг ртути.

Имеются также данные, не согласующиеся со справочными значениями максимальных количеств ртути в блеклых рудах. До 24% Hg указывалось на месторождении Орд [142], до 19% — на месторождении Рудняны [104], до 21,8% — на месторождениях Алтай-Саянской провинции [28], до 18,9 вес. % на месторождении Чипровцы в Болгарии [98] и до 21,49% на месторождении Кульпольней [63]. Если первое, самое высокое из имеющихся значений, вызывает сомнение — пересчет анализа дает формулу $(\text{Cu}_{10,38}\text{Fe}_{0,56}\text{Hg}_{2,35})_{13,29}\text{Sb}_{3,34}\text{S}_{12,33}$, отличную от формулы блеклой руды, то остальные — достаточно обоснованы, поскольку получены с помощью микрозонда (два последних анализа) и хорошо пересчитываются на формулу блеклых руд. Появились новые сведения о значительных содержаниях ртути не только в тетраэдрите, но и в блеклых рудах со смешанным составом полуметаллов, а также существенно мышьяковых, вплоть до почти чистого теннантита. Они определены как с помощью химических анализов [101], так и при исследовании на рентгеновском микроанализаторе [28, 29, 57, 64]. Таким образом, в имеющиеся представления о распространенности и химизме ртути содержащих блеклых руд внесены существенные коррективы.

В рассматриваемой совокупности 1294 микрозондовых анализов ртути установлена в 424 анализе, из них с содержанием свыше 0,5 вес. % — в 354, больше 1 вес. % — в 294. Среднее содержание по всем анализам — 2,29 вес. % или 0,19 % ат. в формуле. В общем блеклые руды с ртутью распространены достаточно широко и обнаружены в разных типах месторождений: монометалльных ртутных, ртутно-сурьмяно-мышьяковых, блеклорудных, сурьмяно-вольфрамовых, медно-свинцово-цинковых, свинцово-серебряно-цинковых, золоторудных и колчеданно-полиметаллических. Содержание этого элемента во всех анализах (Приложение, табл. I—XX) колеблется от десятых долей до 21,80% (фиг. 19, а). При пересчете анализов максимальные содержания ртути в блеклых рудах отвечают двум атомам в формуле (фиг. 19, б).

Отношение Sb:As в проанализированных блеклых рудах колеблется в очень широких пределах — от крайних тетраэдритов до почти чистых теннантитов. Примером первого может служить блеклая руда из месторождения Терлиг-Хая (Hg — 20,46; Cu — 34,11; Fe — 0,42; Ag — 0,10; Sb — 21,56; As — 3,20; S — 23,09, сумма 102,95 вес. %), второго — ртутный теннантит (Hg — 21,59; Cu — 36,92; Fe — 0,11; Zn — 0,18; Sb — 0,93; As — 16,96, сумма 101,07 вес. %). Вопреки указывавшемуся мнению о преимущественном вхождении ртути в сурьмяные блеклые руды, по совокупности авторских измерений блеклых руд с Hg (217 анализов) установлен значимый положительный коэффициент корреляции между Hg и As (0,170) и значимый отрицательный коэффициент корреляции между Hg и Sb (–0,157). В отдельных образцах и месторождениях зависимости между ртутью и полуметаллами отсутствуют или носят характер обратный указанному. Особенно показательны в этом отношении блеклые руды месторождения Кульпольней — при практически одинаково высоком содержании ртути количества мышьяка и сурьмы в них меняются от почти крайних сурьмяных до крайних мышьяковых разностей (Приложение, табл. III—V).

Из других изоморфных двухвалентных металлов в ртути содержащих блеклых рудах наиболее часто отмечаются железо и цинк. Иногда оба эле-



Ф и г. 19. Гистограммы частот встречаемости блеклых руд с различным содержанием ртути

а — в вес.%; б — в формульных коэффициентах

мента присутствуют приблизительно в одинаковых количествах, а иногда резко преобладает один при почти полном отсутствии другого. Количество железа и цинка и особенно их соотношение оказывается во многих случаях характерными для разных типов месторождений (см. гл. IX).

Кроме железа и цинка, совместно с ртутью в блеклые руды иногда входят серебро, кадмий и висмут, причем обычно в незначительных количествах — от десятых долей и до первых процентов. Лишь в отдельных типах месторождений количество серебра в ртутьсодержащих блеклых рудах достигает значительных величин.

Таким образом, ртутьсодержащие блеклые руды довольно широко распространены. Среди высокортутистых блеклых руд существуют крайние сурьмяные и мышьяковые разновидности. Очевидно, мнение о малой распространенности этих минералов и об обогащении ртутью лишь тетраэдритов было обусловлено недостаточной изученностью блеклых руд некоторых типов месторождений (в первую очередь ртутно-сурьмяных и мышьяковых). Полученные данные по микронзондовому исследованию блеклых руд, собственные и литературные, показывают, что максимальные пределы вхождения изоморфных металлов в структуру этих минералов близки и не превышают 2 ат. в формуле.

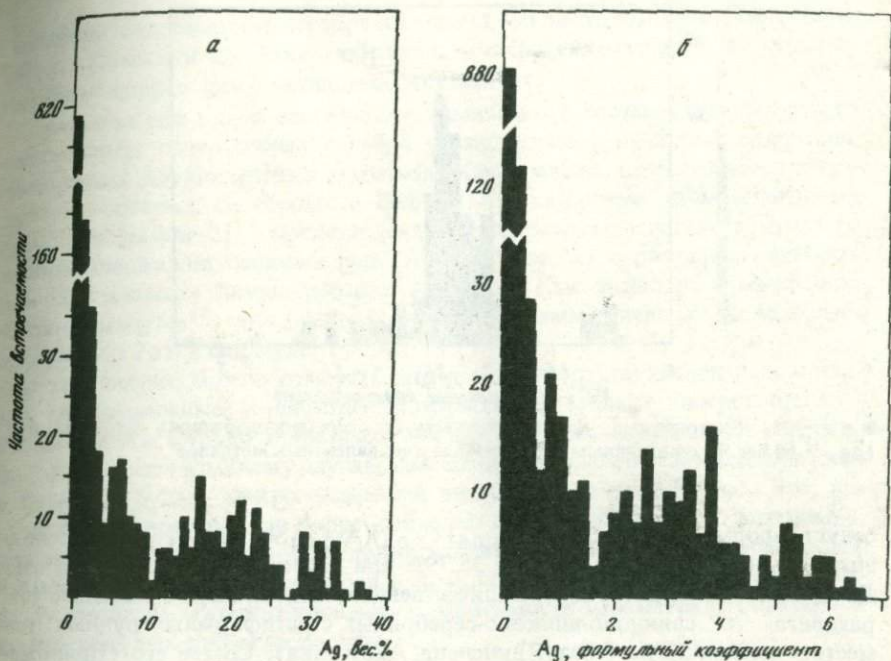
Основной изоморфный одновалентный металл блеклых руд — серебро, которое в приведенном выше ряду распространенности всех элементов блеклых руд занимает седьмое место. Как указывалось выше, валентных ограничений для замещения одновалентной меди серебром не существует вплоть до предела, определяемого формулой $(\text{Cu}, \text{Ag})_{10}(\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Fe})_2 \text{Sb}_4 \text{S}_{13}$, т.е. до 51 вес. %. В то же время к блеклым рудам как преимущественно ковалентным соединениям обычные правила валентности не применимы, и существенное значение для изоморфных замещений в этих минералах имеют координационное число и другие кристаллохимические факторы.

Серебросодержащая блеклая руда — наиболее важный первичный сереброносный минерал в земной коре. Она пользуется достаточно широким распространением, но встречается обычно в виде небольших выделений (до нескольких десятков микрон) в сульфидах, чаще всего в галените. В связи с важным экономическим значением серебряные блеклые руды издавна привлекали внимание исследователей. Согласно Дэна и других [38], эта блеклая руда уже упоминается в 1546 г. Агриколой. Позже на протяжении столетий эти руды были описаны под многими названиями. Наибольшее признание выпало на долю наименования фрейбергит (Ag -тетраздрит) и в меньшей степени названиям биннит (Ag-Zn -теннантит), аргентотеннантит и серебряная блеклая руда (Ag -тетраздрит).

Еще в "домикрозондовый" период исследований была накоплена обширная литература, посвященная серебряным блеклым рудам. В основном это были описания конкретных находок, в связи с чем общие сведения об их химических свойствах носили фрагментарный характер.

Максимальное содержание серебра в блеклых рудах указывалось 25–26 вес. % (по справочнику [56] — 25,40 вес. % в блеклой руде из рудника Хайленд-Бел, Британская Колумбия в Канаде); причем А.С. Поваренных [72] высказывал мнение, что это единственная группа минералов, где замещение меди серебром может достигать больших значений. В то же время экспериментальные работы А.Дж.Холла [124] по насыщению тетраздрита примесями в вакуумированных кварцевых ампулах при температурах от 670–690 до 400°С с последующей закалкой до комнатной температуры показали, что в данных условиях в блеклую руду входит лишь небольшое количество серебра. Тетраздрит с большим количеством Ag , синтезированный при высоких температурах, при охлаждении до комнатной температуры становился неустойчивым и разлагался с выделением фазы $(\text{Cu}, \text{Ag})_3 \text{Sb}_2 \text{S}_3$ и стибнолюционита. Это заставило Холла высказать предположение, что высокие содержания Ag в природных тетраздритах, очевидно, стабилизированы присутствием других изоморфных элементов (в первую очередь Fe и Zn), хотя определенно выраженного предела содержания Ag в природных Ag -содержащих тетраздритах не наблюдается.

Относительно связи серебра с полуметаллами в блеклых рудах неоднократно указывалось, что серебро преимущественно тяготеет к сурьмяным блеклым рудам, хотя встречается и в мышьяковых, о чем свидетельствуют и указанные выше разновидности. По данным А.А. Годовикова и Н.А. Ильяшевой [34], обобщивших результаты свыше 100 химических анализов, значительные количества серебра являются типичной особенно-



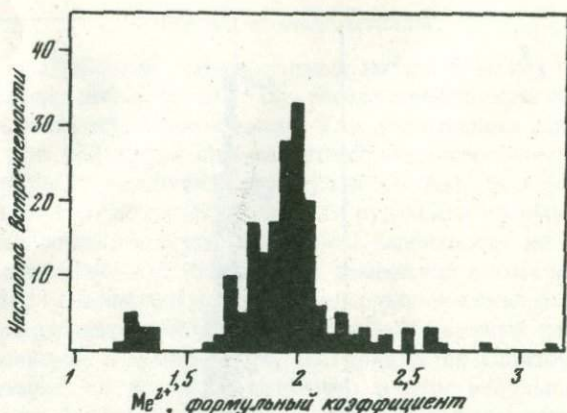
Ф и г. 20. Гистограммы частот встречаемости блеклых руд с различным содержанием серебра

а - в вес.%; б - в формульных коэффициентах

стью тетраэдритов. Содержание же серебра в теннантите не превышает 0,65 формульной единицы.

Микрозондовые исследования последних лет вносят в характеристику химического состава серебросодержащих блеклых руд существенные дополнения. По данным 1294 микрозондовых анализов, литературным и собственным, серебро пользуется широким распространением в блеклых рудах — оно обнаружено в 1034 анализах (фиг. 20, а), из них в 471 содержится серебра больше 0,5 вес. %, и только в 351 — свыше 1% (фиг. 20, б). Среднее количество серебра по всем анализам — 3,16 вес. %, в формульных коэффициентах — 0,48. Таким образом, наиболее часто встречаются блеклые руды с незначительным содержанием серебра (0,1 — 3 вес. %). Такие содержания этого элемента отмечаются в блеклых рудах самого разнообразного состава без какой-либо явной связи с определенным полуметаллом. Менее распространены блеклые руды с содержанием серебра 5—23 вес. % и еще меньше — с более высоким содержанием. Именно за последними блеклыми рудами закреплено название фрейбергит, что обосновано (см. гл. IV и VI) также зависимостью параметра элементарной ячейки от состава [118, 150].

Максимальное количество серебра установлено нами для тетраэдрита одного из оловорудных месторождений Сибири — 36,58 вес. % Ag (или 35,84% при пересчете на 100%). Состав его (Приложение, табл. II, ан. 137) соответ-



Ф и г. 21. Гистограмма частот встречаемости серебряносодержащих блеклых руд ($Ag \geq 10$ вес.%) с различным содержанием двухвалентных металлов

ствует формуле $(Ag_{6,64} Cu_{4,06} Fe_{2,08})(As_{0,04} Sb_{4,33})S_{11,86}$. Близкое значение — 36,0 вес. % Ag (или 35,79% при пересчете на 100%) получено Дж. Рили [150] при полном количественном микронзондовом анализе тетраэдрита из свинцово-цинково-серебряных стратиформных рудных тел месторождения Маунт Айза (Квинсленд, Австралия). Состав его (Приложение, табл. II, ан. 140) выражается формулой $(Ag_{6,37} Cu_{3,72} Fe_{1,41} Zn_{0,18}) \cdot (Sb_{3,95} As_{0,13})S_{13,0}$, параметр $a_0 = 10,47 \text{ \AA}$. По данным частных определений, в блеклых рудах этого месторождения указываются и более высокие содержания Ag — до 42,5 вес. % (в связи с нестабильностью анализируемых зерен минерала определялись содержания только Ag и Cu (Cu до 5,9 вес. %) при использовании сильнорасфокусированного (до 200 мкм) электронного пучка).

Относительно корреляционных связей серебра с другими элементами блеклых руд анализы показывают, что фрейбергиты ($Ag \geq 22\%$) по составу полуметаллов представлены только чистыми или почти чистыми сурьмяными блеклыми рудами (содержание мышьяка обычно 0, n%; в единичных анализах до 2%). С двухвалентными металлами у серебра при высоких его содержаниях отмечается определенная избирательность — подавляющее большинство фрейбергитов является железистыми. Цинк или совсем отсутствует или отмечается в резко подчиненном количестве. Исключение составляет фрейбергит отдельных месторождений (например, на месторождении Мангазейском), где соотношение этих элементов обратное. Следовательно, фрейбергиты довольно четко подразделяются на две разновидности: железистую — более распространенную и цинковую — редкую. Из остальных двухвалентных металлов изредка отмечаются еще ртуть или кадмий в десятых долях процента.

Блеклые руды с меньшим содержанием серебра (от 3 до 22 вес. %) характеризуются гораздо большим разнообразием состава, как в отношении полуметаллов (хотя и среди них преобладают сурьмяные блеклые руды), так и металлов. Установлены, например, блеклые руды с высоким содержанием ртути и серебра в месторождении Чипровцы в Болгарии [98],

с высоким содержанием серебра и висмута — в месторождении Тары-Экан [54], с кадмием и др. Таким образом, при средних содержаниях серебра отчетливая корреляция с металлами отсутствует.

В качестве еще одной особенности химического состава блеклых руд со значительным содержанием серебра можно указать высокое содержание изоморфных двухвалентных металлов. Как правило, не встречается тетраэдритов, богатых серебром и бедных изоморфными двухвалентными металлами. На фиг. 21 представлена гистограмма частот встречаемости серебросодержащих блеклых руд ($Ag \geq 10$ вес. %) с различным суммарным содержанием двухвалентных металлов. Как видно из приведенной гистограммы Me^{2+} для блеклых руд с различным содержанием Ag колеблется около 2 ат. в формуле.

В заключение можно отметить, что в отличие от двухвалентных металлов, максимальные количества которых, по данным микрозондового анализа, соответствуют теоретическим, для серебра максимальное содержание, отвечающее крайнему случаю замещения одновалентной меди серебром в блеклых рудах, микрозондовыми анализами не обнаружено. Это, по-видимому, определяется более сложной схемой изоморфных замещений, чем можно предполагать из условий валентности. Вопрос об особенностях изоморфного вхождения серебра в блеклую руду будет рассмотрен в главе IV после рассмотрения данных о зависимости параметра элементарной ячейки блеклых руд от их состава.

Редкие изоморфные элементы

Об элементах этой группы в блеклых рудах имелись скудные сведения, которые лишь в последние годы при использовании электронного микронзонда были существенно дополнены. Поскольку неоднократно высказывались сомнения о структурной природе некоторых из этих примесей и присутствие их в блеклых рудах связывали с загрязнением другими минералами, остановимся более подробно на результатах новейших исследований.

Двухвалентные металлы

Свинец. Нахождение свинца в блеклых рудах до последнего времени считалось сомнительным, хотя химическими анализами его изредка обнаруживали в сурьмяных разновидностях, начиная с прошлого века, а в 1874 г. свинецсодержащий тетраэдрит был выделен Раймонди, согласно Дэна [38], под специальным названием малиновскит. В качестве наиболее достоверных находок обычно указывается тетраэдрит с 9,38% свинца из района Западный Кутенай (Британская Колумбия), описанный в 1895 г. Хофманом [38], и тетраэдрит с 14,76% свинца из Оуро Ирето (Бразилия), обнаруженный Гвимересом [107] в 1934 г. Первая находка ассоциировалась с кварцем (там же блеклая руда встречается совместно с галенитом), вторая — с джемсонитом. Более новых анализов свинецсодержащих блеклых руд не было.

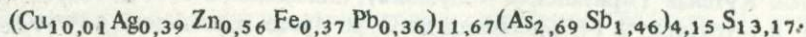
Подтверждение достоверности нахождения свинца в блеклых рудах получено лишь в последние годы с помощью современных микроаналитических методов. Свинец в количестве 4,64 вес. % установлен микрозондовым

анализом А. Бишопом с соавторами в 1977 г. [107] в образце из Британского музея естественной истории, отобранного на свинцово-серебряном руднике Саркс Хоуп (Англия) в 1843 г. Образец представлял собой брекчию кварца (величина обломков до 2 см) и окварцованной порфиритовой основной породы, сцементированную англезитом и скородитом. Свинцоводержащей блеклой рудой оказался металлический минерал в брекчии, считавшийся в этикетке аргентитом. Согласно микроскопическому изучению, в образце, помимо главных минералов — блеклой руды и пирита, присутствовали гематит, халькопирит, сфалерит и галенит. Из вторичных минералов наблюдались ковеллин, скородит, англезит и неидентифицированный фосфат. Галенит представлен ориентированными мелкими овальными выделениями шириной 0,5 мм (реже 0,1—0,5 мм) при длине 3,0 мм, образующими структуру распада в блеклой руде, а также тонкими просечками той же толщины.

Анализ выполнен на микроанализаторе "Кембридж Геоскан" при ускоряющем напряжении 20 кВ. Во избежание ошибок в связи с перекрыванием линий PbL_{α} и AsK_{α} сначала определяли качественно свинец по трем главным линиям серии М и мышьяк по AsK_{β} . Затем на выбранном участке проводился количественный анализ чистыми металлами в качестве эталонов для всех элементов, кроме серы и свинца; для последних использовали пирит и англезит соответственно. Количество мышьяка определялось двумя путями: 1) измеряли интенсивность AsK_{β} и переводили в AsK_{α} при использовании фактора, вычисленного по теннантиту, не содержащему свинца. После коррекции это дало As 13,03%; 2) интенсивность AsK_{α} оценивалась из его стехиометрических соотношений с сурьмой. После введения поправок получали содержание мышьяка. Именно это значение было принято в качестве окончательного, поскольку интенсивность AsK_{β} очень низка, а фон очень высок для получения точных соотношений интенсивностей по первому способу.

Концентрация свинца также оценивалась двумя способами: 1) PbL_{α} -интенсивность определялась путем вычитания полученного выше значения количества As (12,53%) из общего AsK_{α} - PbL_{α} -пика. После коррекции это дало значение для свинца 4,50%; 2) измерения проводились по PbM_{α} . После введения поправок получено значение 4,78%. Как окончательное использовано среднее из этих двух величин — 4,69% Pb.

Результаты анализа (Приложение, табл. XIX, XX) показали, что блеклая руда является сурьяно-мышьяковой с преобладанием теннантитовой составляющей. Кроме свинца из двухвалентных металлов, в ней установлены железо и цинк, а из одновалентных — серебро. Пересчет анализа приводит к формуле

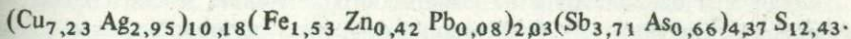
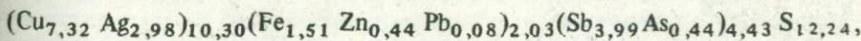
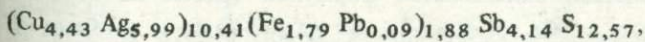
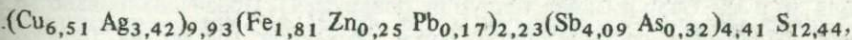
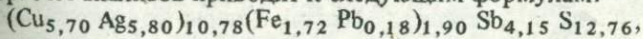


Таким образом, достоверно свинец впервые обнаружен в существенно мышьяковой разновидности. Порошкограмма, полученная на материале из проанализированного участка, присутствия примеси галенита не показала. Параметр элементарной ячейки, определенный по дебаеграмме, равен 10,2614 (8) Å. Очевидно, обнаруженные количества свинца не оказывают существенного влияния на структуру блеклых руд.

Помимо теннантита, заметные содержания свинца установлены во фрейбергите из полиметаллического месторождения Раджпура-Дариба в Индии, локализованного в докембрийских породах. Свинец в количестве около одного-двух весовых процентов обнаружен нами с помощью микросонда при изучении руд этого месторождения, проводившегося совместно с А. Му-керджи, К. Басу и Н.С. Бортниковым [101]. Свинец определялся по линии PbM_{α} ; в качестве эталона использовался PbS . Остальные условия анализа те же, что указаны выше.

Свинецсодержащая блеклая руда на месторождении Раджпура-Дариба наблюдается в виде вкрапленности в галените или на его контакте со сфалеритом. Иногда она вместе с халькопиритом образует цепочечные выделения в галените. Зерна блеклой руды имеют округлую каплевидную или неправильную форму, размеры их — 0,1–2 мм в поперечнике. Нередко можно наблюдать, как на границе блеклых руд с галенитом возникает тонкая реакционная кайма шириной не более 0,1 мм, представляющая собой субграфические взаимопростиранья халькопирита и бурнонита.

Величина зерен блеклой руды позволила провести достаточно достоверный анализ: измерения проводились в десятки точек в центральной части крупных зерен в значительном удалении от контакта со свинецсодержащими минералами. Это позволило избежать ошибочного определения свинца за счет флюоресцентного возбуждения этого элемента в окружающем галените и бурноните. Результаты анализов (Приложение, табл. XIX) показали, что блеклые руды Раджпура-Дариба относятся почти к крайним тетраэдритам, содержат значительные количества серебра (более 3 ат. в формуле), а из двухвалентных металлов, помимо свинца, в значительных количествах присутствует железо (свыше 1,5 ат. в формуле); цинк в некоторых зернах не обнаружен, а в остальных — количественно подчинен железу. Пересчет анализов приводит к следующим формулам:



Как можно видеть, блеклые руды из Раджпура-Дариба характеризуются высоким содержанием металлов и полуметаллов и по соотношению компонентов близки формуле $Me_{1,2}X_4S_{12}$. Поскольку свинецсодержащие блеклые руды из рудника Саркс Хоуп лучше соответствуют формуле с 13 атомами серы, то отмеченная особенность свинецсодержащих фрейбергитов из месторождения Раджпура-Дариба, видимо, связана не с присутствием в них свинца, а с геохимическими условиями образования, тем более что другие разновидности блеклых руд из этого месторождения показали такие же отклонения от формулы $Me_{1,2}X_4S_{13}$. Таким образом, свинец достоверно доказан в существенно мышьяковых и в почти крайних сурьмяных блеклых рудах.

Очевидно, как справедливо указывает Бишоп с соавторами [107], наиболее перспективны для нахождения свинецсодержащих блеклых руд

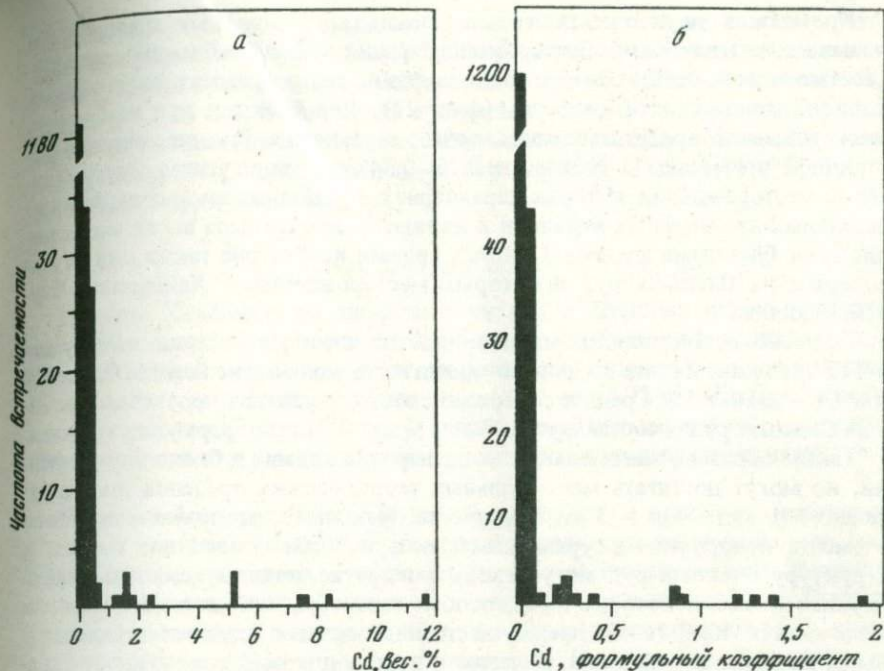
их тесные ассоциации со свинцовистыми минералами. Полученные микрозондовые данные по количеству свинца в блеклых рудах являются первыми и, видимо, не могут свидетельствовать о максимальных содержаниях этого элемента в рассматриваемых минералах.

Кадмий. Химическим анализом кадмий в блеклых рудах обычно не обнаруживался, хотя спектроскопически нередко отмечался в сотых и тысячных долях процента, преимущественно в тетраэдритах. В последние годы значительные количества этого элемента в сурьмяных блеклых рудах установлены с помощью микрозондового анализа — до 1,79 вес. % на южном острове Новой Земли [97] и до 11,70 вес. % в рудном районе Тиндрум в Шотландии [147]. Последнее значение соответствует 1,92 атома в формуле при расчете анализа на 12 атомов металлов, что близко к максимально-теоретическому пределу вхождения двухвалентных металлов в данные минералы. Это позволило автору находки Р.А.Д. Патрику констатировать существование новой кадмиевой разновидности тетраэдрита с формулой $Cu_{10}Cd_2Sb_4S_{13}$, а также высказать соображение, что в связи с трудностью разрешения линий AgL_{β} и CdL_{α} этот элемент мог быть пропущен в предыдущих микрозондовых анализах.

В рудном районе Тиндрум кадмиевый тетраэдрит обнаружен в сульфидно-кварцевых жилах, где главными минералами являются галенит и сфалерит, а в подчиненных количествах отмечаются халькопирит, пирит и пираргирит. Среди жильных, кроме кварца, встречается барит. Блеклая руда в виде мелких включений найдена во многих образцах галенита; особенно крупные — до 100 мкм в диаметре выделения встречены в тонкозернистом массивном галените из жилы Хард. Форма включений очень неправильная. По зеленоватому оттенку кадмиевый тетраэдрит напоминает теннантит. Анализ выполнялся на микроанализаторе "Кембридж Микроскан" на 15 элементов (эталонные — чистые металлы для Cu, Ag, Au, Ni, Co, Mn, Zn, Fe, Cd и Bi; для Pb, Hg, S — галенит, киноварь и пирит соответственно; для Sb и As — GaSb и GaAs; теллур не обнаружен). Проанализировано 16 зерен. Колебания состава описываются формулой (расчет на 12 атомов металлов) $Cu_{4,35-8,82}Ag_{1,13-5,15}Zn_{0,04-1,83}Cd_{0,05-1,92}Sb_{4,01-4,36}As_{0,00-0,37}S_{12,52-13,30}$.

Кадмиевая блеклая руда на южном острове Новой Земли находится в кварц-барит-кальцитовых (с целестином) прожилках мощностью до 1,5 см. Из других рудных минералов присутствуют ванадиево-мышьяковый германит, сульванит и халькопирит. Блеклая руда охарактеризована тремя анализами.

Сопоставление результатов микрозондовых анализов кадмийсодержащих блеклых руд (Приложение, табл. VII) показывает, что обе находки достаточно сильно различаются между собой. Содержание кадмия в шотландской блеклой руде в разных зернах очень сильно варьирует — от десятых долей процента до указанной выше максимальной величины, причем количество этого элемента превышает 1 вес. % в 11 из 16 выполненных анализов. Эта блеклая руда представлена почти чистым тетраэдритом, мышьяк чаще всего отсутствует или отмечается в сотых долях процента, и лишь изредка его содержание повышается, но не достигает 1,5%; из металлов постоянно отмечаются существенные количества серебра — от 6 до ~ 31 вес. %.



Ф и г. 22. Гистограммы частот встречаемости блеклых руд с различным содержанием кадмия

а – в вес.%; *б* – в формульных коэффициентах

Концентрации цинка и железа подвержены значительным колебаниям (Zn от 0,01 до 6,6 вес. %; Fe – от 0,1 до 4,9 вес. %), причем при высоких содержаниях кадмия железо всегда преобладает над цинком. Обнаружен также ряд других элементов (Au, Mn, Pb, Hg, Bi), суммарное количество которых не выше 1%.

В блеклой руде с Новой Земли в трех проанализированных зернах количество кадмия сохраняется приблизительно постоянным. По содержанию полуметаллов эта блеклая руда относится к смешанным сурьмяно-мышьяковым разновидностям с преобладанием сурьмы. Из металлов отмечаются повышенные концентрации цинка (до 6,18%) и ртути (до 2,11%); серебро обнаружено только в долях процента (до 0,75%), а железо полностью отсутствует. Линейное сканирование микроскопически гомогенных зерен показало равномерное распределение кадмия и других металлов, тогда как содержания мышьяка и сурьмы, связанные взаимобразно, зонально меняются.

Параметр элементарной ячейки, определенной по дебаеграмме, проанализированной Cd-блеклой руды $a_0 = 10,368 \pm 0,009$. Под микроскопом в отраженном свете она имеет серовато-белый цвет со слегка желтоватым оттенком. Следовательно, в одном случае кадмийсодержащая блеклая руда представлена серебряно-железистым тетраэдритом с подчиненным количеством цинка, а в другом – цинковым теннантитом-тетраэдритом с подчиненной примесью серебра при полном отсутствии железа.

Кроме этих двух, остальная совокупность микронзондовых анализов показывает, что наиболее обычная концентрация кадмия в блеклых рудах — десятые доли процента. Это наглядно видно на гистрограммах, построенных по всей совокупности анализов (фиг. 22). Для блеклых руд некоторых месторождений присутствие кадмия очень характерно. Так, он является постоянной примесью (в количестве 0,25—0,54%) в теннантитах Сухарихинского месторождения, которые характеризуются пониженным содержанием остальных изоморфных металлов и являются по сути дела почти чисто медистыми блеклыми рудами. Примесь кадмия характерна также для ртуть-содержащих блеклых руд некоторых месторождений — Хайдаркан, Чаувай, Рудняны.

По всей совокупности микронзондовых анализов кадмий обнаружен в 112 анализах, из них лишь в 20 анализах в количестве больше 0,5 вес.% и в 14 — свыше 1%. Среднее содержание этого элемента в проанализированных блеклых рудах составляет 0,07 вес. % или 0,01 ат. в формуле.

Таким образом, значительные концентрации кадмия в блеклой руде редки, но могут достигать максимальных теоретических пределов для двухвалентных металлов — 2 ат. в формуле. Максимальные количества этого элемента приурочены к сурьмяным блеклым рудам. Совместно с ним в структуру блеклых руд могут входить и другие металлы, как одно-, так и двухвалентные, некоторые из них особенно, серебро, иногда в значительных количествах. Какой-либо преимущественной связи с другими двухвалентными металлами — цинком, железом и ртутью для всей совокупности анализов не наблюдается. Очевидно, отсутствие железа в блеклой руде с Новой Земли обусловлено локальными геохимическими причинами.

Одновалентные металлы

Золото. Среди изоморфных элементов блеклых руд золото обычно не указывается, хотя иногда оно обнаруживалось химическими анализами. В справочниках, например, приводится анализ блеклой руды из Голдфилда (штат Невада, США), содержащей 0,51 вес. % Au [56]. Несмотря на большую редкость нахождения, высказывалось мнение о конституционной природе этого элемента — Я.Г. Бернارد [103], обнаружив незначительные количества золота в тетраэдрите-фрейбергите с 22,8% серебра из месторождения Кутна Гора, предположил, что оно является изоморфным, и его вхождение стало возможным из-за увеличения элементарной ячейки минерала, вызванного серебром.

Недавно золото достоверно установлено в промежуточном члене ряда голдфилдит—тетраэдрит с помощью микронзонда (микрорентгеноспектральный анализатор MS-46 "Cameca") и рентгенографического изучения оптически однородных участков зерен этого минерала [47]. Золотосодержащий голдфилдит обнаружен в комплексных рудах золото-сульфидно-кварцевого месторождения Коч-Булак в восточном Узбекистане. Содержание Au колеблется от 0,072 до 2,2 вес. % (Приложение, табл. XX) Состав в разных зернах варьирует в следующих пределах: $(\text{Cu}_{11,01-11,61} \text{Fe}_{0,14-0,76} \text{Zn}_{0,1-0,2} \text{Au}_{0,06-0,19})_{11,7-12,7} (\text{Te}_{1,82-2,04} \text{Sb}_{1,38-1,64} \text{As}_{0,51-1,02})_{4,05-4,32} \text{S}_{12,78-13,04}$.

Гомогенность зерен в пределах локальности микронзонда доказана методами площадного и профильного сканирования, а также количественным определением состава в нескольких десятках точек. Рентгенограмма голдфилдита с 2,26 вес. % Au сходна с порошкограммой этого минерала, не содержащего золота, отличается систематическим уменьшением межплоскостных расстояний и дополнительными отражениями с $d = 3,14$ и $2,82 \text{ \AA}$, не отмечавшимися в голдфилдите.

Полуметаллы

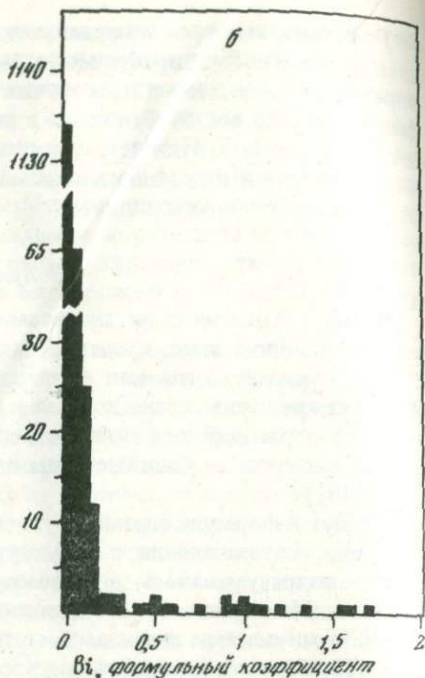
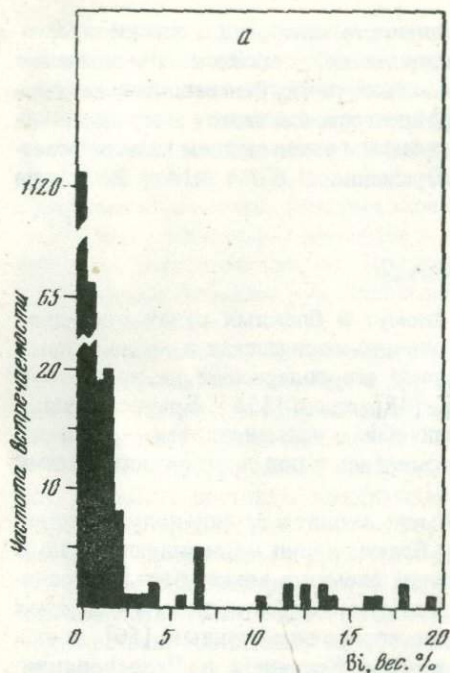
Висмут. Химическими анализами висмут в блеклых рудах отмечался уже в прошлом веке, причем в наибольших количествах в мышьяковых блеклых рудах, тогда как в тетраэдрите его содержание не превышало 2%. В связи с этим, согласно Дэна и др. [38], еще в 1854 г. Браунс выделил висмутсодержащий теннантит под специальным наименованием — аннивит. Позже висмутовые блеклые руды описывались и под другими названиями (см. [38]).

Висмут в формуле блеклой руды обычно входит в группу полуметаллов. Пределы его вхождения в структуру блеклых руд не оценивались, но в общем подразумевалось, что изоморфизм элемента может быть неограниченным. Максимальное количество висмута, определенное в блеклых рудах химическими анализами, согласно справочным данным [56], достигает 13,07% в образце из месторождения Кремница в Чехословакии. Однако пересчет этого анализа дает неудовлетворительную формулу: $(\text{Cu}_{8,86} \text{Ag}_{0,01} \text{Fe}_{1,84} \text{Co}_{0,32})_{11,03} (\text{As}_{2,41} \text{Sb}_{0,28} \text{Bi}_{0,99})_{3,68} \text{S}_{14,30}$. Повидимому, определение состава проводилось на не вполне чистом материале.

Результаты микронзондового анализа блеклых руд показывают, что распространенность висмута в этих минералах в общем невелика: он отмечен лишь в 180 из 1294 анализов, причем в количестве больше 0,5 вес. % — в 104 анализах, а свыше 1 вес. % — в 60 (фиг. 23). Среднее содержание Bi по всем анализам составляет только 0,26 вес. %, или 0,02 формульных единицы. Максимальное его количество — 19,7 вес. %, или 1,69 ат. в формуле, установлено М.М. Болдыревой и Ю.С. Бородаевым в тетраэдрите [22]. Близкое значение — 18,23 вес. % (соответственно 1,60 ат. в формуле) определено в смешанной сурьмяно-мышьяковой блеклой руде из медно-висмутовых парагенезисов месторождения Тары-Экан того же региона [54]. В теннантите наивысшее содержание висмута — 16,74 вес. %, или ~1,36 ат. в формуле — в Юбилейно-Снегирихинском колчеданно-полиметаллическом месторождении Рудного Алтая [81] и полиметаллических месторождениях Болгарии [5].

Таким образом, известные максимальные количества висмута в блеклых рудах не достигают и половины содержания полуметаллов в формуле этих минералов (табл. 15). Следовательно, говорить о полной смесимости висмута с главными полуметаллами блеклых руд пока нет достаточных оснований.

Блеклые руды с высокими содержаниями висмута (больше 6 вес. %, т.е. свыше 0,5 ат в формуле) в отношении содержания основных полуметаллов блеклых руд и изоморфных металлов характеризуются следующими



Ф и г. 23. Гистограммы частот встречаемости блеклых руд с различным содержанием висмута

a – в вес.%; *б* – в формульных коэффициентах

особенностями. При наивысших содержаниях висмута – больше 1,5 ат. в формуле (~18–19 вес. %) присутствует только сурьма или оба полуметалла – сурьма и мышьяк при незначительном преобладании последнего, а из двухвалентных изоморфных металлов – только цинк, количества которого близки к предельным. (~1,8–1,9 ат. в формуле). Характерно полное отсутствие железа. Из одновалентных изоморфных металлов серебро в существенных количествах (до 1 ат. в формуле) установлено только в смешанной блеклой руде. Между содержаниями висмута и основных полуметаллов отмечается обратная зависимость: между Bi и Sb – в тетраэдрите и Bi и $(Sb + As)$ – в смешанной блеклой руде. В то же время в этих блеклых рудах абсолютные величины содержаний висмута и суммы $(Sb + As)$ изменяются независимо (см. табл. 15). Таким образом, с максимальными количествами висмута встречены цинково-висмута-сурьмяные блеклые руды (As и Fe отсутствуют) – в месторождении Перевальное, и серебросодержащая цинковая смешанная висмутово-сурьмяно-мышьяковая блеклая руда ($As > Sb$, Fe отсутствует) из месторождения Тары-Экан.

Содержания висмута до 1,4 форм. единиц, наоборот, приурочены обычно к более мышьяковым блеклым рудам – теннантитам и теннантит-тетраэдритам, а в тетраэдритах отмечаются изредка. В мышьяковых блеклых рудах вариации содержаний висмута более широкие (0,1 – 1,4 форм. ед.), чем в сурьмяных (0,1 – ~1 форм. ед.). По соотношению изоморфных

двухвалентных металлов мышьяковые и сурьмяные блеклые руды с Bi делятся на цинковые $Zn > Fe$ (более распространенные) и железистые $Fe > Zn$. Таким образом, в этой совокупности висмутосодержащих блеклых руд выделяются: 1) висмутовые теннантиты ($As > 3$ ат. в формуле) и смешанные висмута-сурьмяно-мышьяковые блеклые руды ($As > Sb$) с $Zn > Fe$; количественно преобладают; встречаются в колчеданно-полиметаллических месторождениях Алтая [81] и в полиметаллических месторождениях Болгарии [5 и наши данные]; 2) висмутовые теннантиты ($As > 3$ ат. в формуле) с $Fe > Zn$; встречаются только в пегматитах Мангуалде в Португалии; 3) висмутосодержащие тетраэдриты ($Sb > 3$ ат. в формуле) с $Zn > Fe$; обнаружены в сростаниях с описанной выше висмута-мышьяково-сурьмяной блеклой рудой, содержащей максимальные количества висмута, в месторождении Тары-Экан; 4) висмутосодержащие сурьмяные смешанные блеклые руды ($Sb > As$) с $Fe > Zn$; открыты в Ховуаксинском медно-никелевом месторождении в Тувинской автономной республике (см. табл. 15) [76].

Меньшие количества висмута (от 0,5 до 4 вес. %, чаще от 1 до 2 вес. %) установлены в более широком спектре блеклых руд — в теннантите, тетраэдрите и смешанных блеклых рудах (при приблизительно равных количествах мышьяка и сурьмы) с разнообразным набором металлов. Из двухвалентных металлов иногда резко преобладает ртуть (часто выше 10 вес. %, т.е. более 1 ат. в формуле) при подчиненном содержании Fe и Zn (обычно меньше 1 вес. %) — в тетраэдритах, реже в теннантитах; иногда доминирует железо, при подчиненном количестве Zn и отсутствии Hg — в смешанных блеклых рудах; иногда присутствуют приблизительно в одинаковых количествах и Fe и Zn , изредка также Hg — в тетраэдрите и смешанных блеклых рудах. Для всех этих блеклых руд характерно также незначительное количество серебра.

Расчеты парных коэффициентов корреляции по всей совокупности анализов показали между Bi и ($As + Sb$) значимую отрицательную связь (94 анализа, $R = -0,910$), что находится в соответствии с размещением висмута в пределах позиций As и Sb ; между Bi и Fe отрицательную зависимость ($R = -0,267$), между Bi и Zn — положительную ($R = 0,292$); между Bi и Ag корреляции не отмечается ($R = -0,065$). Отрицательная корреляция висмута с сурьмой и мышьяком из Юбилейно-Снегирихинского месторождения Рудного Алтая [81] указывалась ранее.

Таким образом, микронзондовые исследования блеклых руд установили следующее: 1) количество висмута в блеклой руде намного больше известного в литературе по данным химического анализа, но не достигает двух атомов в формуле; следовательно, пока нельзя говорить о полной смесимости висмута с полуметаллами блеклых руд; 2) какое-либо преимущественное сродство висмута с тем или иным полуметаллом блеклых руд отсутствует — имеются как висмута-сурьмяные, так и висмута-мышьяковые блеклые руды, причем наибольшее количество висмута приурочено к первым; 3) интересна постоянная прямая связь между висмутом и цинком, которая устанавливается при статической обработке всех полученных данных, и наглядно проявляется по совокупности блеклых руд с максимальными количествами висмута.

Таблица 15

Формульные коэффициенты Вi-содержащих блеклых руд

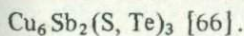
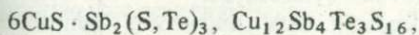
Анализ	Формульные коэффициенты			
	As	Sb	Cu	S
<i>Вi-содержащие тетраэдриты</i>				
<i>Zn-тетраэдриты</i>				
1070	0,41	3,11	9,08	12,86
1071	0,45	3,29	9,05	12,68
<i>Fe-тетраэдриты</i>				
1130	0,89	3,20	10,68	12,61
1131	0,83	3,24	10,63	12,23
1103	0,74	3,09	11,08	12,06
914	0,81	3,10	10,77	12,65
1129	0,99	3,23	10,86	12,37
<i>Hg-тетраэдриты</i>				
1108	0,72	3,18	10,68	12,51
<i>Вi-содержащие теннантиты</i>				
<i>Zn-теннантиты</i>				
1050	2,97	0,28	10,07	12,26
1051	3,19	0,44	9,69	12,67
1052	3,41	0,32	9,11	13,12
1042	3,23	0,24	9,68	13,09
1054	3,63	0,01	10,24	13,10
1043	3,46	0,39	9,80	12,88
1044	3,06	0,99	10,20	12,59
<i>Вi-содержащие теннантиты-тетраэдриты</i>				
1107	1,01	2,66	10,34	12,82
1012	2,78	0,90	10,71	12,82
1062	2,10	2,03	10,89	12,17
1063	2,02	2,09	10,81	12,28
1011	2,74	1,22	10,22	12,69
1064	2,30	1,82	10,92	12,19
1142	0,74	2,83	10,80	13,21
1147	1,48	2,36	10,28	12,89

Теллур. Теллур в блеклых рудах был обнаружен довольно давно, хотя до последнего времени теллуровые блеклые руды считались сомнительными. Их положение в систематике минералов неоднократно менялось. Первоначально в 1909 г. они были описаны в образцах из рудника Моухок в Голдфилде (шт. Невада, США) Рэнсомом как самостоятельный минеральный вид по названию голдфилдит; позже он был дискредитирован с переводом в теллуристую разновидность энаргита, а в 1934 году вновь восстановлен. К блеклым рудам голдфилдит был отнесен достаточно определенно лишь в 1946 г., когда Р.М. Томпсон [66, 161] на основании рентгеноструктурных исследований определил его как Те-тетраэдрит. Однако и позже высказывались мнения, что это тонкая смесь различных теллуридов и сульфидов.

Формульные коэффициенты

Fe	Zn	Ag	Hg	Bi	Cd
<i>Bi-содержащие тетраэдриты</i>					
<i>Zn-тетраэдриты</i>					
—	1,80	1,16	—	0,58	—
—	1,88	1,11	—	0,55	—
<i>Fe-тетраэдриты</i>					
1,08	0,18	0,02	0,21	0,14	—
1,19	0,23	0,31	0,21	0,13	—
1,18	0,08	—	0,65	0,12	—
1,05	0,28	0,02	0,20	0,11	0,01
1,04	0,17	0,02	0,23	0,10	—
<i>Hg-тетраэдриты</i>					
0,07	0,06	0,03	1,67	0,09	—
<i>Bi-содержащие теннантиты</i>					
<i>Zn-теннантиты</i>					
0,34	1,64	0,08	—	1,36	—
0,41	1,62	0,08	—	0,90	—
0,86	1,38	0,05	—	0,74	—
0,55	1,75	—	—	0,46	—
0,22	1,41	0,08	—	0,29	—
0,18	2,03	—	—	0,26	—
0,24	1,80	—	—	0,12	—
<i>Bi-содержащие теннантиты -тетраэдриты</i>					
1,00	0,65	—	0,03	0,49	—
0,63	0,90	0,09	—	0,15	—
0,86	0,73	0,07	—	0,16	—
0,82	0,80	0,05	—	0,14	—
0,91	0,99	0,09	—	0,12	—
0,86	0,72	0,06	—	0,13	—
0,25	0,05	0,02	0,98	0,12	—
0,77	0,29	0,06	0,75	0,12	—

В литературе имелся лишь один химический анализ голдфилдита, выполненный на не вполне чистом материале и опубликованный в первом описании этого минерала. Разные авторы пересчитывали его по-разному, исключая те или иные примеси и обычно объединяя теллур с серой. Так, для голдфилдита предлагались формулы:



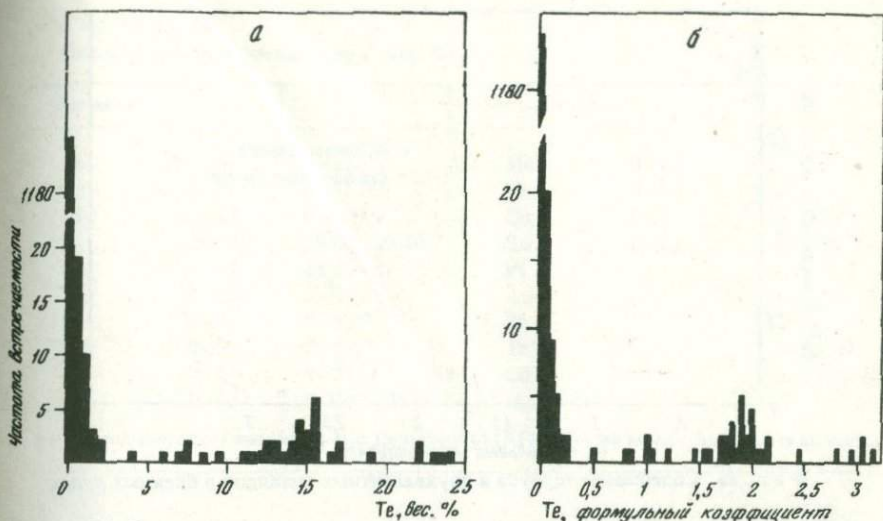
Обращает внимание полное отсутствие в данных формулах мышьяка, в связи с чем голдфилдит в справочниках рассматривается как синоним теллурсодержащей сурьмяной блеклой руды [56]. Повторное исследование

голдфилдита из места первой находки с применением микросзонда показало значительные содержания теллура в исследованных зернах (16,6%) и присутствие, помимо сурьмы, подчиненных количеств мышьяка и висмута. Пересчет анализа привел к формуле $\text{Cu}_{3,00}(\text{As}_{0,13}\text{Sb}_{0,29}\text{Bi}_{0,04}\text{Te}_{0,55}) \cdot \text{S}_{3,28}$, где впервые теллур был объединен с полуметаллами. В сводке М. Флейшера [118] эта формула дана в преобразованном виде $\text{Cu}_3(\text{Te}, \text{Sb}, \text{As})\text{S}_4$. П. Рамдор [149] в последнем издании своего фундаментального справочника указывает для голдфилдита формулу $\text{Cu}_3(\text{Te}, \text{Sb}, \text{As})\text{S}_{3,23}$ и отмечает анизотропию его оптических свойств.

Одним из авторов данной работы совместно с М.Н. Новгородовой с помощью рентгеноспектрального микроанализа установлен голдфилдит, в золото-сульфидно-кварцевых рудах месторождения Коч-Булак Кураминского хребта (Восточный Узбекистан). Позже голдфилдит из того же месторождения был исследован с применением микросзонда В.А. Коваленкером с соавторами [48]. Помимо Коч-Булака, в небольших количествах (до 0,92 вес. %) теллур обнаружен в отдельных образцах колчеданно-полиметаллических месторождений Южного Урала. Все анализы приведены в Приложении. Пересчеты анализов достаточно хорошо соответствуют формульным соотношениям блеклых руд (результаты пересчетов медистых голдфилдитов показаны в табл. 8). Дебаеграмма, полученная из проанализированного зерна, также хорошо отвечает порошкограмме блеклых руд. Параметр элементарной ячейки узбекского голдфилдита с максимальным содержанием теллура, рассчитанный из дебаеграммы — $a_0 = 10,32 \pm 0,005 \text{ \AA}$, что близко к значению параметра голдфилдита из Голдфилда — $a_0 = 10,33 + 0,01 \text{ \AA}$, приведенному К. Леви [134]. Исследованные зерна под микроскопом в отраженном свете оптически изотропны. Все это подтверждает, как уже отмечалось в литературе, правильность отнесения голдфилдита к блеклым рудам.

В общей сложности теллур обнаружен в 107 из 1294 анализов, из них в 60 — в количестве $> 0,5$ вес. %, в 48 — свыше 1 вес. % (фиг. 24). Таким образом, по частоте встречаемости это один из малораспространенных элементов блеклых руд. Среднее содержание по всей совокупности анализов 0,46 вес. %, или 0,06 ат. в формуле. Максимальное количество этого элемента, по данным микросзондовых анализов, достигает 24,09 вес. %, что намного превышает известные ранее 17,0 вес. % [56] и 15,2 вес. %. При максимальном содержании Те (24,09 вес. %) соотношение Те: Σ ПМЕ составляет 2,55, а формульный коэффициент Те — 3,14 (фиг. 24, б). При содержании Те выше 5 вес. % соотношение Те: Σ ПМЕ изменяется от 1:3 до 3:1. Последними экспериментальными работами [129] установлено, что в искусственном тетраэдрите теллур замещает сурьму в любых количествах, вплоть до $\text{Cu}_{12-x}\text{Te}_4\text{S}_{13}$. Следовательно, можно ожидать нахождения в природе более теллуристых блеклых руд, поскольку кристаллоструктурных ограничений, очевидно, для этого не существует.

Как видно из результатов микросзондовых анализов (Приложение, табл. XIV—XX), для теллуросодержащих блеклых руд характерен очень пестрый состав. Из полуметаллов присутствуют — сурьма, мышьяк и висмут, но первая всегда преобладает. В разных количествах наблюдаются как распространенные металлы блеклых руд, так и очень редкие. Из первых отмечались (вес. %): Ag (от 0,00 до 1,03; в двух образцах — 6,34—7,81);

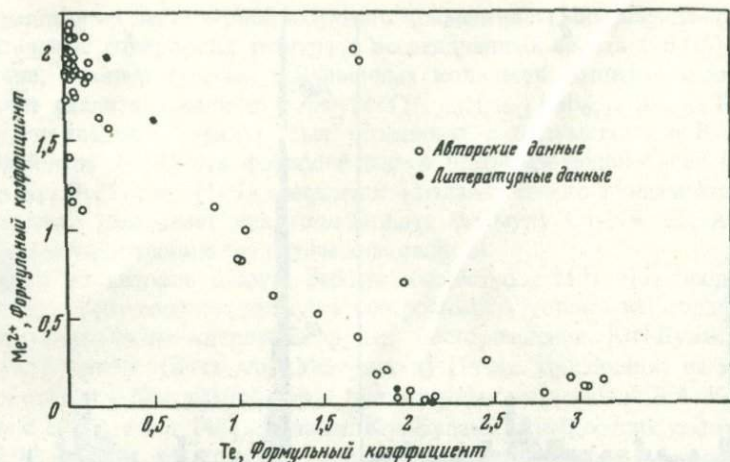


Ф и г. 24. Гистограммы частот встречаемости блеклых руд с различным содержанием теллура

а — в вес %; *б* — в формульных коэффициентах

Fe (0,38–6,78 — в тетраэдритовой части ряда и 0,04–1,25 — в голдфилдитовой; в серебросодержащих разновидностях содержания Fe — 5,40–5,44); Zn (от 0,00 до 6,99); из вторых — Sn (0,01–2,95), Au (0,00–0,26) и Pb. Количество каждого отдельного двухвалентного металла обычно незначительно, и их сумма, как правило, намного меньше двух атомов в формуле, тогда как содержание меди превышает или равно 11 атомам, поэтому частично эти блеклые руды охарактеризованы выше — среди медистых. Формульный коэффициент при Cu закономерно возрастает от малотеллуристых к высокотеллуристым членам ряда (см. табл. 8). Количество серы по сравнению с другими блеклыми рудами занижено, в связи с чем отношение $Me : S$, принятое за условную характеристику нестехиометрии, — завышено. Для подавляющего большинства анализов отмечается также избыток против формульного значения суммы полуметаллов. В целом по качественно и количественному составу металлов среди теллуросодержащих блеклых руд выделяются цинксодержащие (Zn 1–6,99 вес. %), серебросодержащие (Ag 6–7 вес. %), оловосодержащие (Sn 0,01 — 2,95 вес. %) и золотосодержащие.

Статистическая обработка как собственных, так и литературных анализов блеклых руд, содержащих повышенные количества теллура (56 анализов), показали значимую (при доверительной вероятности 95%) отрицательную корреляцию между Te и (As + Sb) (коэффициент корреляции равен $-0,987$). Коэффициент корреляции для пары Te–S ($-0,154$) — незначим. Это подтверждает правильность включения теллура в группу полуметаллов блеклых руд. Определенные корреляционные связи существуют и между Te и Me^{2+} ; Te и Zn связаны значимой обратной зависимостью (коэффициент корреляции равен $-0,687$), такая же корреляция между Te



Фиг. 25. Содержание теллура и двухвалентных металлов в блеклых рудах

и Me^{2+} ($-0,874$). На фиг. 25 это отражается в отсутствии двухвалентных металлов в высокотеллуристых блеклых рудах и появлении их в блеклых рудах с низким содержанием Те. Для пары Те-Fe такой зависимости не отмечается (коэффициент корреляции равен $0,240$). Установленные корреляционные зависимости возможно имеют определенный кристаллохимический смысл и отражают некоторые особенности изоморфизма в блеклых рудах (см. гл. VI).

В заключение данного раздела следует подчеркнуть, что рассмотренные элементы имеют в блеклых рудах резко подчиненное значение. В то же время изложенные результаты показали, что для вхождения значительных количеств этих элементов, по крайней мере для части из них, в структуре блеклых руд валентных ограничений не существует. Видимо, их малая распространенность в данных минералах диктуется внешними геохимическими условиями, определенными индикаторами которых в этом случае они могут служить.

Не все элементы, отмечавшиеся ранее в блеклых рудах химическими анализами, подтверждены с помощью микрозонда. В частности, это относится к никелю, который указан в справочниках [56] наряду с кобальтом как редкий изоморфный элемент блеклых руд.

В микрозондовых анализах он не обнаружен. Кроме того, изучение с помощью микрозонда никельсодержащей разновидности тетраэдрита — фригидита, описанного в конце прошлого века, из места первой находки Cu-Fe-месторождения Валь-дель-Фригидо в Апуанских Альпах (Италия), не установило никель (в пределах чувствительности зонда — $0,07$ вес.%). В то же время обнаружено, что этот тетраэдрит находится в тесной ассоциации с никелевыми сульфидами: ульманитом, вазситом и пентландитом, которые до сих пор здесь не отмечались, в связи с чем фригидит считается дискредитированным [121].

Следует также отметить, что авторы рассмотрели только те элементы, по которым имелись наиболее полные и достоверные количественные характе-

Т а б л и ц а 16

Вариации состава блеклых руд (вес. %)

Элемент	1	2	Элемент	1	2
Sb	0-30	0-32,08	Mn	0-1,5	-
As	0-20	0-20,90	Ni	0-8	-
Bi	0-13	0-19,70	Co	0-3	0-0,25
S	20-30	18,00-29,54	Sn	0-1,5	0-2,95
Cu	0-54	12,40-51,20	Pt		-
Ag	0-26	0-36,58	Au	Сп.	0-2,26
Fe	0-7	0-8,07	Se		-
Zn	0-9	0-8,83	Te	-	0-24,09
Hg	0-24	0-21,80	Cd	-	0-11,70
Pb	0-13	0-4,64			

1 - по химическим анализам (по Дельтеру [116]); 2 - по микронзондовым анализам.

ристики. Для некоторых элементов, например Mn и Se, ранее отмечавшихся в блеклых рудах в виде незначительных примесей с помощью спектрального анализа, до сих пор нет надежных микронзондовых данных. Так, марганец указан лишь в единичных анализах блеклых руд в числе прочих примесей без какой-либо количественной характеристики.

В общем использование микронзондового анализа позволяет существенно уточнить сведения о содержаниях элементов в этих удивительно емких для изоморфизма сульфосолях (табл. 16).

Завершая рассмотрение химизма блеклых руд по данным микронзондового анализа, можно сформулировать наиболее важные результаты.

1. Несмотря на то что в формулу вводится лишь 4 компонента блеклых руд - Cu, Sb, As и S, медистые блеклые руды без изоморфных металлов представляют большую редкость. Большое количество изоморфных элементов отмечается в сурьмяных блеклых рудах.

2. Природные блеклые руды обладают областью составов в системе Me-ПMe-S, сопоставимой с областью твердых растворов внедрения, установленных в синтетических блеклых рудах при экспериментальных исследованиях. Эта область включает составы, отвечающие двум теоретическим формулам блеклых руд - с 12 и с 13 атомами серы, предлагавшимися разными исследователями. Количество изоморфных металлов не уменьшает области составов природных блеклых руд.

3. Максимальные пределы вхождения изоморфных двухвалентных металлов в общем ограничены двумя атомами в формуле. Содержание серы в блеклых рудах не зависит от количества изоморфных металлов.

Таким образом, блеклые руды представляют собой соединения переменного состава, изменение которого обусловлено как вариациями содержаний изоморфных элементов, так и колебаниями соотношений основных формулоопределяющих групп элементов: металлов, полуметаллов и серы.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СОСТАВА БЛЕКЛЫХ РУД

Значительные вариации состава блеклых руд, большой спектр изоморфных элементов открывают широкие возможности для изучения зависимости "состав—свойство". Эта проблема уже давно привлекала исследователей блеклых руд. Во многом такой повышенный интерес объясняется тем, что выяснение подобных связей может много дать для понимания кристаллохимических особенностей строения этих интересных и в еще большей степени загадочных минералов.

ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРА ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ ОТ СОСТАВА БЛЕКЛЫХ РУД

Поиски зависимости параметра элементарной ячейки блеклых руд от их состава ведутся уже в течение нескольких десятилетий. Вслед за Ф. Махачки [136] связь величины параметра a_0 с основными изоморфными замещениями в структуре блеклых руд исследовалась в целом ряде работ. Среди них исследования Л. Полинга и Е. Неймана [148], Й. Бернарда [102], В. Боушки [108], Й. Бернарда и Й. Хака [103], М.С. Сахаровой [78], А.Д. Тимофеевского [85], Й. Кашпара [131], А. Холла [124], Б.Ф. Чеснокова и В.И. Поповой [93], Т.Н. Чвилевой [92], Е. Кальбскопфа [127, 128], Л.Н. Индолева и Г.Г. Невойсы [42, 43], Д.Ф. Рили [150], М. Шарля и К. Леви [112] и др.

Первые исследования выявили только качественные зависимости. При изучении влияния на параметр a_0 блеклых руд изоморфных замещений в группе полуметаллов, на основе измерения размера элементарной ячейки тетраэдритов разного состава еще в 1928 г. Ф. Махачки установил, что для наиболее обычных тетраэдритов, содержащих медь, цинк, сурьму и серу, величина колеблется около 10,32 кХ. Снижение количества сурьмы при возрастании содержания мышьяка вызывает уменьшение параметра до 10,19 кХ в чистом теннантите. Указанная зависимость в дальнейшем многократно подтверждалась и другими исследователями.

В отношении влияния двухвалентных металлов (Hg, Fe и Zn) на параметр элементарной ячейки блеклых руд в литературе ведется оживленная дискуссия. Уже в наиболее ранних работах, посвященных ртутисодержащим блеклым рудам, Й. Бернард [102], В. Боушка [108] и Й. Кашпар [131] установили непрерывное возрастание a_0 с увеличением содержания крупного катиона — ртути. Эта качественная корреляция обосновывалась большим числом определений a_0 , сделанных с достаточной точностью (у Й. Бернарда приведено более 100 значений a_0), но сопровождавшихся главным образом данными полуколичественных анализов; полные химические анализы использовались лишь в незначительной степени.

Большое число работ посвящено выяснению зависимости размеров элементарной ячейки от содержания наиболее обычных изоморфных двухвалентных металлов блеклых руд — Zn и Fe. Некоторые исследователи (Ф. Махачки, Л. Полинг, Е. Нейман, Л.Н. Индолев и Г.Г. Невойса) пришли к

выводу, что вхождение этих элементов ввиду близости их ионных радиусов к ионному радиусу меди не должно влиять на параметр этих минералов. В то же время А. Холл [124], изучивший синтетический тетраэдрит со значительными количествами Fe и Zn показал, что эти металлы расширяют ячейку блеклых руд. Согласно А. Холлу, коэффициент влияния каждого из этих элементов на увеличение параметра одинаков и составляет 0,0093 Å при замещении 1 ат. % меди или 0,031 Å на один атом изоморфного элемента в формуле. Аналогичное действие Fe и Zn на параметр блеклых руд отметил также Т.Н. Чвилева [92] при изучении природных образцов.

Ряд исследователей рассмотрели влияние на размер элементарной ячейки блеклых руд замещения меди одновалентным серебром. Еще Ф. Махачки [136] отметил, что значение a_0 увеличивается с возрастанием содержания крупного иона Ag^+ , если оно не компенсируется увеличением количества мышьяка в минерале. Наиболее детально влияние Ag на a_0 тетраэдрита охарактеризовано Л.Н. Индолевым и Г.Г. Невойсой [42, 43], а затем Д.Ф. Рили [150]. Выводы первых авторов обоснованы девятью определениями параметров серебросодержащих блеклых руд, сопровождавшихся химическими анализами изученных образцов, в другом случае — двадцатью значениями a_0 , определенными для проанализированных на микрозонде блеклых руд, и обобщением литературных данных. Общее в этих работах то, что установлена нелинейная зависимость a_0 от количества серебра. Различия же касаются определения точек перегиба на кривой a_0 — содержание серебра и характера изменения параметра по мере увеличения серебра в минерале.

Согласно Л.Н. Индолеву и Г.Г. Невойсе, в интервале содержаний серебра от нуля до 24 вес. % выделяется участок, где эта зависимость либо отсутствует, либо имеет обратный характер, а также участок, где по мере возрастания содержаний серебра (почти до 24 вес.%) величина a_0 вновь заметно растет. Такой участок перегиба приходится на интервал от 15 до 22 вес.% Ag. По данным Л.Ф. Рили, рассмотревшего аналогичную зависимость в более широком интервале (от 0,2 до 36 вес.% Ag), величина a_0 линейно возрастает вплоть до 20 вес. %, и только при дальнейшем увеличении количества этого металла значение a_0 линейно уменьшается. Следует подчеркнуть, что ни в одной из этих работ при построении графиков зависимости a_0 от содержания серебра влияние других изоморфных компонентов не учитывалось.

Многокомпонентность состава блеклых руд затрудняет количественную оценку вклада каждого из компонентов в величину параметра их элементарной ячейки, однако такие попытки уже делались. В 1975 г. М. Шарль и К. Леви [112] на основе статистической обработки двадцати шести определений параметра a_0 блеклых руд, проанализированных на микрозонде, вывели уравнение, связывающее величину a_0 с содержанием Ag, Hg, As и двухвалентной меди. В качестве исходного значения a_0 они приняли параметр "замещенного" тетраэдрита — $Cu_{10}(Fe, Zn)_2Sb_4S_{13}$, равный 10,386 Å, причем они исходили из предположения, что Fe и Zn одинаково влияют на размер элементарной ячейки этого минерала. Полученное этими авторами уравнение имеет вид: $a_0(\text{Å}) = 10,386 + 0,056(Ag) + 0,058(Hg) - 0,031(Cu^{2+}) - 0,039(As)$. Они отметили, что это уравнение пригодно для блеклых руд с содержанием серебра не выше 20 вес. %, поскольку при его

выводе были использованы всего четыре анализа с концентрациями серебра выше 4,9 вес. %. Очень мало данных имели М. Шарль и К. Леви и для вывода о влиянии ртути — лишь два анализа с содержанием 5,2 и 11,2 вес.%, т.е. значительно более низкими по сравнению с предельными количествами этого металла, которые могут растворяться в структуре блеклых руд.

Большой вклад в изучение взаимосвязи размера элементарной ячейки и состава блеклых руд внесли Б.Дж. Скиннер с соавторами [135, 140, 155] и К. Татука и Н. Моримото [158, 160], изучившие синтетические образцы. Они обнаружили существенное изменение a_0 в зависимости от вариаций соотношений основных компонентов этих соединений — меди, полуметаллов и серы. Рентгеновское исследование синтетического тетраэдра, проведенное Е. Маковицким и Б.Дж. Скиннером [139, 138] показало, что параметр элементарной ячейки тетраэдрита изменяется от 10,323 Å для крайнего члена с минимальным содержанием меди $\text{Cu}_{12+6}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, где $\delta = 0,2$ до 10,448 Å для крайнего члена с максимальным содержанием меди — $\text{Cu}_{14-6}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. На основании этих данных можно приблизительно оценить влияние на величину a_0 отношения Me/S, условно принятого, как говорилось выше, за меру нестехиометричности этих соединений: возрастание отношения Me/S на 0,1 вызывает в синтетических блеклых рудах, лишенных изоморфных примесей, увеличение параметра на 0,1 Å.

Влияние изоморфизма между мышьяком и сурьмой и нестехиометрии блеклых руд на размер элементарной ячейки исследовалось на искусственных образцах Ф.Д. Люсом, К.Л. Татл и Б.Дж. Скиннером [135], а изменение параметра тетраэдрита от содержания в нем железа изучалось К. Татукой и Н. Моримото [160]. Чтобы оценить количественно приращение a_0 в связи с изменением содержания As и Fe и отношения Me/S, нами были обработаны экспериментальные значения a_0 , приведенные этими авторами, с помощью метода наименьших квадратов и выделены уравнения регрессии, связывающие величину a_0 с составом синтетических блеклых руд. Они имеют следующий вид:

$a_0(\text{Å}) = 10,319 - 0,059 (\text{As}) + 0,075 (\text{Me/S})$, по данным Ф.Д. Люса с соавторами [136];

$a_0(\text{Å}) = 10,319 + 0,017 (\text{Fe}) + 0,027 (\text{Me/S})$, по данным К. Татуки и Н. Моримото [160].

Новые попытки количественно оценить влияние отдельных изоморфных металлов на размеры элементарной ячейки блеклых руд сделаны нами в связи с находками крайних ртуть- и цинксодержащих разновидностей этих минералов [63, 91]. Для оценки вклада ртути использовали определение параметра ртутного теннантита (мышьякового швацита) из месторождения Кульпольней, проанализированного на микрозонде — $(\text{Cu}_{9,88}\text{Fe}_{0,01}\text{Zn}_{0,06}\text{Hg}_{1,82})_{11,77}(\text{As}_{3,98}\text{Sb}_{0,10})_{4,08} - \text{S}_{13,15}$. Блеклая руда содержала почти предельные количества ртути — примерно 1,8 ат. в формуле (Приложение, табл. III, ан. 592) и не имела в своем составе существенных количеств других металлов. Величина a_0 , рассчитанная по дебаеграмме, полученной для зерна ртутного теннантита, равна 10,34 Å. Эта величина намного превышает известные параметры теннантита: 10,21 Å для природных образцов [105] и 10,168 Å — для синтетической фазы состава $\text{Cu}_{12,3}\text{As}_{4,05}\text{S}_{13}$ [141]. Увеличение a_0 , приходящееся на один атом ртути в формуле, сле-

довательно, дает $0,07 \text{ \AA}$ при использовании в качестве эталонных значений параметра a_0 природного теннантита из справочника [105] и $0,1 \text{ \AA}$ — при использовании как эталона a_0 синтетического теннантита, введя в него поправку на нестехиометрию, указанную выше. И то и другое значение несколько больше коэффициента при Hg в уравнении регрессии, выведенном М. Шарлем и К. Леви [112].

Аналогичные определения сделаны для цинкового теннантита и цинкового тетраэдрита с максимально возможным содержанием этого металла — 2 ат. в формуле, рассчитанной на 29 атомов (Приложение, табл. II, ан. 356, 446). Параметры вычислены по угловому положению отражений: (222), (400), (521), (440), (600), (622) на дебаграмме, снятой в камере РКУ-114 на Fe-излучении, при использовании в качестве внутреннего стандарта Si. Материал из проанализированных зерен извлекался иглой под микроскопом. Полученные значения для цинкового теннантита — $10,22 \pm 0,01$ и для цинкового тетраэдрита — $10,37 \pm 0,01 \text{ \AA}$ превышают соответственно параметры синтетического теннантита — $10,19 \text{ \AA}$ (экстраполировано из значения $a_0 = 10,168 \text{ \AA}$ для фазы $\text{Cu}_{1,2,3} \text{As}_4 \text{S}_{1,3}$ с учетом поправки на нестехиометрию) и тетраэдрита — $10,320$ [105]. Следовательно, приращение a_0 на один атом цинка в формуле составляет $0,025$ для тетраэдрита и $0,015 \text{ \AA}$ — для теннантита, что меньше величин, вычисленных ранее Холлом, а также М. Шарлем и К. Леви. В то же время эти данные, так же как и результаты указанных авторов, свидетельствуют об увеличении элементарной ячейки блеклых руд при вхождении в них цинка.

В дальнейшем нами было проведено систематическое изучение зависимости параметра элементарной ячейки блеклых руд от их состава. При этом особое внимание обращалось на образцы с высокими содержаниями Hg и Ag с целью уточнения аналитической зависимости, полученной М. Шарлем и К. Леви. Рентгеновское изучение проанализированных на микрозонде образцов проводилось на дифрактометрах ДРОН-1 и TUR-M-62 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) и в камерах РКУ-114 и РКД-57,3 (Fe-неотфильтрованное излучение). В первом случае профили дифракционных линий записывались на диаграммную ленту со скоростью движения счетчика $1/4$ градуса в минуту и регистрацией отметки через $0,1^\circ 2\theta$. Во втором случае регистрация импульсов осуществлялась автоматически при помощи цифropечатающего устройства. Время накопления импульсов составляло $20-25$ с, регистрация — через $0,1^\circ \theta$. Угол скольжения θ определялся по середине отрезка, соединяющего две точки с равной интенсивностью. Эталон (в качестве внешнего стандарта служил Si) и некоторые образцы снимались дважды. Результаты измерения углов скольжения воспроизводились с точностью $0,01^\circ \theta$, что позволяло найти межплоскостные расстояния d_{226} и d_{044} , по которым осуществлялось вычисление параметра с точностью $0,0005 \text{ \AA}$. Для мелких зерен блеклых руд снимались дебаграммы. Материал для этой цели извлекался из проанализированных зерен под микроскопом стальной иглой и закатывался в шарик из резинового клея. В качестве внутреннего стандарта служил Si ($a_0 = 5,43053 \pm 5 \times 10^{-5} \text{ \AA}$). Параметр также рассчитывался из измерений углового положения рефлексов (226) и (044). Химический состав блеклых руд, для которых выполнено определение параметра, дан в табл. 17. Результаты пересчета на кристаллохимическую формулу на базе 29 атомов и соответствующая величина a_0 приведены

Таблица 17

Химический состав блеклых руд (вес. %), для которых проводилось определение параметра элементарной ячейки

№ п/п	Образец	Фаза	Элемент			
			Cu	Ag	Fe	Zn
1	1/76	Среднее*	35,41	0,11	0,15	0,48
2	K-36	2	37,10	—	0,04	0,24
3	3/74	Среднее	35,35	0,08	0,98	0,32
4	K-4	"	34,15	0,16	0,24	0,61
5	5-ЮГ	"	34,90	0,20	0,86	0,89
6	Сах	2	33,97	0,06	1,38	2,34
7	9	Среднее	38,57	0,46	0,95	4,09
8	8	"	39,95	0,57	0,92	4,24
9	Кан	Среднее	39,03	0,28	3,52	2,88
10	502/Ф	"	37,89	0,50	4,87	1,13
11	5/74	Среднее	41,60	0,47	2,26	4,42
12	16/74	"	40,11	0,18	5,15	1,86
13	12/74	"	38,01	1,68	3,93	2,54
14	И-106	4	15,48	32,80	0,12	6,54
15	И-128	Среднее	16,65	31,04	2,56	3,75
16	И/158	5	19,43	27,82	5,06	—
17	И/178 ^Б	2	21,47	22,76	4,75	1,38
18	271	1	22,04	21,44	5,17	0,98
19	225	1	23,88	20,89	5,38	0,90
20	Г-1	2	24,13	20,17	3,73	2,69
21	Н5/77	2	25,05	19,72	1,98	4,92
22	И/270	3	29,06	12,74	0,80	6,28
23	19/75	5	36,86	0,66	0,08	7,64
24	957/71.1	4	43,31	0,16	0,20	8,60
25	826	1	31,9	6,9	—	6,5
26	УЗ-761 ^В	1-1	44,49	0,71	0,31	—

*Средний анализ нескольких фаз.

в табл. 18. Здесь же приведены аналогичные данные, заимствованные из литературы — 55 значений a_0 для образцов известного состава по данным рентгеноспектрального микроанализа и 9 — химического анализа.

Все эти материалы были использованы нами для вывода уравнения, связывающего величину параметра a_0 с составом блеклых руд. Задача решалась следующим образом. Исследовался линейный вклад всех компонентов в величину отклонения a_0 от параметра чистого тетраэдрита, значение которого было принято равным 10,319 Å. Предполагалось, что аналитическое выражение имеет вид

$$a_0 = 10,319 + B_1 K_{Fe} + B_2 K_{Zn} + B_3 K_{Hg} + B_4 K_{Ag} + B_5 K_{As} + B_6 (Mc/S),$$

где K_j — коэффициенты соответствующих элементов в формуле, B_j — известные коэффициенты вклада этих элементов в величину a_0 .

Как отмечалось выше, вхождение больших количеств Ag в структуру минерала (более 20 вес. %) приводит к трансформации характера зависи-

Элемент

Hg	As	Sb	Bi	Te	S	Сумма
20,03	8,28	14,14	—	—	21,97	100,57
21,49	17,62	0,70	—	—	24,91	102,10
17,73	5,61	18,01	0,63	—	22,57	101,28
17,58	3,36	22,72	—	—	22,80	101,62
16,16	1,88	23,99	—	—	22,65	101,53
11,18	—	28,04	—	—	22,52	99,49
8,21	9,48	13,81	—	—	24,52	100,09
8,21	8,91	16,17	—	—	25,61	104,58
2,49	4,19	24,19	—	—	25,36	101,94
2,13	0,72	28,33	—	—	24,55	100,12
0,75	10,40	14,98	—	—	26,04	100,92
0,62	6,65	21,43	—	—	24,39	100,39
0,69	0,61	30,04	—	—	24,13	101,63
—	0,31	26,01	—	—	20,54	101,80
—	0,45	27,70	—	—	20,84	102,99
—	0,07	27,56	—	—	21,85	101,79
—	0,13	27,15	—	—	22,52	100,15
0,10	0,34	27,58	—	—	22,72	100,37
—	0,05	27,34	—	—	22,57	101,01
0,13	0,01	27,47	—	—	22,76	101,09
—	1,77	26,02	—	—	22,93	102,39
—	0,15	28,44	—	—	23,23	100,71
—	0,27	30,21	—	—	24,90	100,62
—	19,10	0,95	—	—	26,96	99,28
—	1,7	20,9	6,7	—	22,8	97,4
—	2,60	5,23	—	23,06	24,34	100,74

мости a_0 от содержания этого металла. С учетом этого проблема определения коэффициентов вклада (B_j) была разбита на два этапа: I — вычисление B_j для железа, цинка, ртути, мышьяка и отклонения от стехиометрии Me/S с использованием анализов блеклых руд, содержащих малые и умеренные количества серебра (менее двух атомов этого элемента в формуле; см. столбец 8 в табл. 17); II — расчет B_{Ag} с учетом анализов с повышенным содержанием серебра (больше одного атома в формуле) и полученных на первом этапе значений B_j для Fe, Zn, Hg, As, Me/S.

Первый этап сводится к решению 47¹ линейных уравнений вида

$$a_0^i = 10,319 + \sum_{j=1} B_j K_j^i$$

относительно шести неизвестных B_j . Значения B_j , вычисленные с примени-

¹ Первоначально вычисления проводились с использованием 51 уравнения, в дальнейшем были исключены химические анализы 82, 83, 89,90, так как они резко выпадали из аналитической зависимости.

Таблица 18

Расчет параметра элементарной ячейки блеклых руд по формуле авторов и аппроксимации Леви

Анализ	Состав (форм. единиц)					Me/S	Выч. Hg, Fe, Zn, Me/S, As	Выч. Ag
	Hg	Fe	Zn	As	Ag			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	1,83	0,05	0,14	2,03	0,02	0,975	+	
2	1,82	0,01	0,06	3,98	-	0,895	+	
3	1,61	0,32	0,09	1,35	0,01	0,945	+	
4	1,61	0,08	0,17	0,82	0,03	0,901	+	
5	1,47	0,28	0,24	0,46	0,03	0,933	+	
6	1,02	0,45	0,66	-	0,01	0,928	+	
7	0,48	0,73	0,42	1,01	0,05	0,979	+	
8	0,32	0,66	0,99	1,04	0,04	0,970	+	
9	0,20	1,03	0,72	0,91	0,04	0,931	+	
10	0,18	1,46	0,29	0,16	0,08	0,937	+	
11	0,06	0,64	1,06	2,18	0,07	0,949	+	
12	0,06	1,51	0,46	1,21	0,03	0,992	+	
13	0,06	1,18	0,65	0,14	0,26	0,965	+	
14	-	0,04	1,92	0,08	5,85	1,014		+
15	-	0,87	1,08	0,11	5,43	1,005		+
16	-	1,68	-	0,02	4,79	0,960		
17	-	1,56	0,39	0,03	3,87	0,933		+
18	0,01	1,68	0,27	0,08	3,62	0,922		+
19	-	1,74	0,25	0,01	3,49	0,965		+
20	0,01	1,20	0,74	-	3,37	0,951		+
21	-	0,63	1,33	0,42	3,23	0,962		+
22	-	0,25	1,69	0,04	2,08	0,947		+
23	-	0,02	1,96	0,06	0,10	0,984	+	
24	-	0,05	1,99	3,85	0,02	0,973	+	
25	-	-	1,80	0,41	1,16	0,936		
26	-	0,09	-	0,58	0,11	0,938		
27	-	0,71	1,36	0,16	0,56	0,97	+	
28	-	1,21	0,82	0,02	1,01	0,96	+	+
29	-	1,15	0,86	-	1,20	0,95	+	+
30	-	1,11	0,96	0,07	1,84	0,96	+	+
31	-	1,27	0,72	0,10	2,55	0,96		+
32	-	1,20	0,78	0,02	2,65	0,96		+
33	-	1,37	0,62	-	2,80	0,97		+
34	-	1,41	0,60	0,05	4,13	1,00		+
35	-	1,44	0,60	0,03	4,14	1,02		+
36	-	0,90	0,90	0,86	3,37	0,90		+
37	-	0,79	1,02	0,13	2,52	0,92		+
38	-	1,11	0,63	0,09	2,25	0,91		+
39	0,97	0,60	0,22	1,36	0,02	0,909	+	
40	0,04	0,72	1,05	0,44	0,19	0,909	+	
41		0,32	1,56	0,33	0,23	0,930	+	
42		0,27	1,64	0,06	0,06	0,945	+	
43		0,18	1,71	0,09	-	0,896	+	
44	0,11	0,57	0,89	0,26	-	0,896	+	

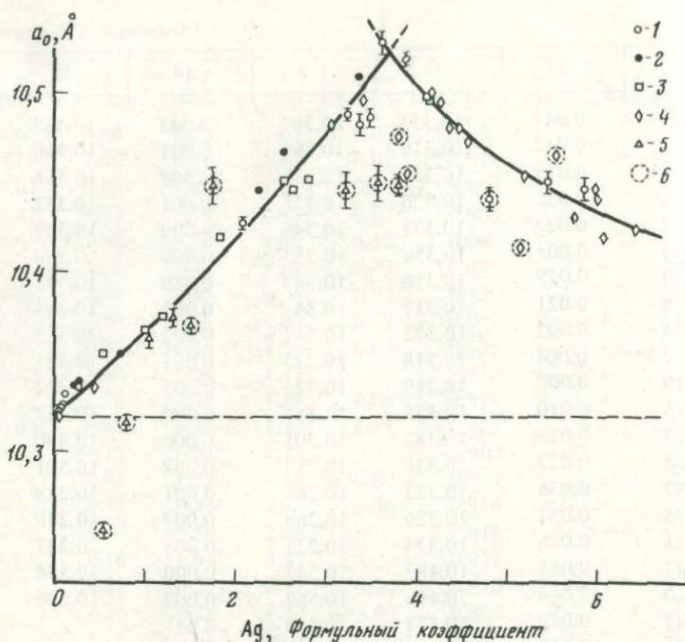
a_0 изм	Δa_0	$a_{0\text{испр}}$ (a_0 изм - Δa_0)	a_0 расч.	Δa (авторы)	a_0 расч. (Леви)	Δa (Леви)
10	11	12	13	14	15	16
10.431	0,106	10,325	10,427	0,004	10,413	0,018
10.343	0,024	10,319	10,344	-0,001	10,333	0,010
10.429	0,120	10,309	10,439	-0,010	10,427	0,002
10.470	0,135	10,335	10,456	0,014	10,448	0,022
10.463	0,145	10,318	10,465	-0,002	10,455	0,008
10.453	0,137	10,316	10,456	-0,003	10,446	0,007
10.360	0,047	10,313	10,368	-0,008	10,365	-0,005
10.366	0,044	10,322	10,365	0,001	10,364	0,002
10.373	0,041	10,332	10,362	0,011	10,363	0,010
10.395	0,071	10,324	10,393	0,002	10,392	0,003
10.297	-0,025	10,322	10,297	0,000	10,301	-0,004
10.347	0,024	10,323	10,345	0,002	10,345	0,002
10.398	0,062	10,336	10,393	0,005	10,395	0,003
10.506	0,059	10,447	10,497	0,009		
10.512	0,060	10,452	10,508	0,004		
10.499	0,058	10,441	10,527	-0,028		
10.585	0,065	10,520	10,578	0,007		
10.593	0,064	10,529	10,581	0,012	10,587	0,006
10.554	0,067	10,487	10,576	-0,022	10,576	-0,022
10.549	0,066	10,483	10,567	-0,018	10,570	-0,021
10.536	0,047	10,489	10,539	-0,003	10,549	-0,013
10.488	0,060	10,428	10,484	0,004	10,498	-0,010
10.370	0,060	10,310	10,384	-0,014	10,389	-0,019
10.220	-0,090	10,310	10,230	-0,010	10,240	-0,020
10.470	-0,041	10,429				
10.320	-0,014	10,334				
10.414	0,060	10,354	10,406	0,008	10,411	0,003
10.433	0,066	10,367	10,434	-0,001	10,442	-0,009
10.441	0,066	10,375	10,443	-0,002	10,453	-0,012
10.485	0,065	10,420	10,476	0,009	10,486	-0,001
10.514	0,062	10,452	10,513	0,001	10,524	-0,010
10.511	0,065	10,446	10,522	-0,011	10,532	-0,021
10.519	0,067	10,452	10,532	-0,013	10,539	-0,020
10.564	0,066	10,498	10,564	0,000		
10.564	0,067	10,497	10,565	-0,001		
10.535	0,025	10,510	10,526	0,009	10,535	0,000
10.522	0,054	10,468	10,503	0,019	10,517	0,005
10.501	0,055	10,446	10,488	0,013	10,502	-0,001
10.386	0,070	10,316	10,390	-0,004	10,388	0,002
10.385	0,044	10,341	10,372	0,013	10,377	0,008
10.384	0,047	10,337	10,377	0,007	10,382	0,002
10.383	0,059	10,324	10,380	0,003	10,383	0,000
10.383	0,056	10,327	10,375	0,008	10,380	0,003
10.375	0,049	10,326	10,368	0,007	10,370	0,005

Таблица 18 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	0,43	0,64	0,79	1,07	0,03	0,902	+	
46	0,18	1,02	0,11	0,42	0,02	0,916	+	
47	0,01	0,83	1,02	1,07	0,28	0,909	+	
48	0,22	1,02	0,51	0,93	0,05	0,902	+	
49	0,01	1,02	0,54	0,95	0,12	0,909	+	
50	—	1,65	0,24	1,62	0,73	0,896	+	
51	0,06	1,09	0,05	0,45	0,02	0,916	+	
52	0,05	1,48	0,26	1,08	0,02	0,902	+	
53	0,07	0,97	0,19	1,16	0,02	0,909	+	
54	0,25	1,02	0,04	1,47	—	0,916	+	
55	—	1,26	0,59	1,54	0,06	0,916	+	
56	0,03	0,81	0,88	1,72	0,11	0,923	+	
57	0,12	1,11	0,01	1,76	—	0,902	+	
58	—	0,65	1,32	2,15	0,02	0,909	+	
59	—	0,99	0,83	2,40	0,06	0,916	+	
60	—	1,17	0,50	2,68	—	0,916	+	
61	—	0,16	1,61	3,87	—	0,923	+	
62	—	1,82	0,25	0,12	3,06	0,913		+
63	—	1,76	0,28	0,12	3,40	0,861		+
64	—	1,78	0,41	0,07	3,80	0,875		
65	—	1,66	0,21	0,11	3,88	0,851		
66	—	1,68	0,23	0,12	4,14	0,901		+
67	—	1,71	0,17	—	4,22	1,033		+
68	—	1,89	0,34	0,18	4,35	0,938		+
69	—	1,80	0,56	0,12	4,42	0,904		+
70	—	1,80	0,27	0,09	4,55	0,904		+
71	—	1,78	0,15	0,15	5,18	0,941		+
72	—	1,62	0,27	0,10	5,13	0,871		
73	—	1,47	0,31	0,30	5,53	0,866		
74	—	1,54	0,20	0,09	5,72	0,894		+
75	—	1,31	0,33	0,08	5,95	0,881		+
76	—	1,89	0,29	0,11	6,06	0,988		+
77	—	1,83	0,03	0,14	5,97	0,893		+
78	—	1,42	0,18	0,13	6,42	0,898		+
79	—	1,09	0,97	0,38	0,06	0,909	+	
80	—	1,10	0,88	0,09	0,07	0,892	+	
81	—	0,98	0,78	—	0,44	0,909	+	
82	—	2,50	1,72	0,76	0,58	0,944		
83	—	0,75	1,82	0,24	0,79	0,909		
84	—	0,59	1,50	0,44	1,06	0,924	+	+
85	—	0,58	1,54	0,48	1,31	0,919	+	+
86	—	0,91	1,51	0,47	1,53	0,878		
87	—	1,07	1,10	0,98	1,75	0,926		
88	—	1,85	0,58	0,05	3,22	0,901		
89	—	1,82	0,39	0,09	3,57	0,881		
90		0,33	1,84	0,20	3,79	0,929		

Примечание. Анализы 1–26 – авторские данные; 27–35 [154]; 36–61 [112]; 62–81 [150]; 82–90 [43]. Номера анализов автора соответствуют табл. 17.

10	11	12	13	14	15	16
10,370	0,047	10,323	10,367	0,003	10,367	0,003
10,361	0,042	10,319	10,362	-0,001	10,360	0,001
10,358	0,019	10,339	10,351	0,007	10,356	0,002
10,356	0,036	10,320	10,357	-0,001	10,357	-0,001
10,354	0,022	10,332	10,346	0,008	10,349	0,005
10,353	0,001	10,354	10,353	0,000	10,360	-0,007
10,339	0,029	10,310	10,349	-0,010	10,348	-0,009
10,338	0,021	10,317	10,341	-0,003	10,344	-0,006
10,324	0,002	10,322	10,322	0,002	10,322	0,002
10,322	0,004	10,318	10,323	-0,001	10,321	0,001
10,319	0,000	10,319	10,322	-0,003	10,323	-0,004
10,315	-0,010	10,325	10,315	0,000	10,317	-0,002
10,307	-0,018	10,325	10,301	0,006	10,300	0,007
10,305	-0,023	10,328	10,297	0,008	10,301	0,004
10,287	-0,036	10,323	10,286	0,001	10,288	-0,001
10,275	0,051	10,326	10,268	0,007	10,270	0,005
10,226	0,098	10,324	10,221	0,005	10,227	-0,001
10,547	0,065	10,482	10,547	0,000	10,554	0,007
10,560	0,064	10,496	10,567	-0,007	10,580	-0,020
10,547	0,070	10,477	10,588	-0,041		
10,514	0,059	10,455	10,572	-0,058		
10,560	0,060	10,500	10,558	0,002		
10,560	0,065	10,495	10,559	0,001		
10,548	0,067	10,481	10,555	-0,007		
10,554	0,073	10,481	10,557	-0,003		
10,540	0,066	10,474	10,545	-0,005		
10,514	0,060	10,454	10,516	-0,002		
10,474	0,060	10,414	10,514	-0,043		
10,514	0,048	10,466	10,494	0,020		
10,487	0,056	10,431	10,497	-0,010		
10,500	0,053	10,447	10,488	0,012		
10,489	0,069	10,420	10,502	-0,013		
10,500	0,058	10,442	10,493	0,007		
10,474	0,050	10,424	10,476	-0,002		
10,361	0,052	10,309	10,374	-0,013	10,375	-0,014
10,381	0,061	10,320	10,384	-0,003	10,386	-0,005
10,394	0,059	10,335	10,398	-0,004	10,404	0,010
10,358	0,102	10,256	10,448	-0,090	10,389	-0,031
10,387	0,071	10,316	10,427	-0,040	10,421	-0,034
10,412	0,049	10,363	10,419	-0,007	10,428	-0,016
10,423	0,048	10,375	10,431	0,008	10,441	0,018
10,428	0,058	10,370	10,452	-0,024	10,456	-0,028
10,480	0,031	10,449	10,437	0,043	10,446	0,034
10,520	0,074	10,446	10,570	-0,050	10,567	-0,047
10,520	0,070	10,450	10,584	-0,064	10,558	-0,038
10,509	0,060	10,449	10,579	0,070	10,592	-0,083



Ф и г. 26. Зависимость параметра элементарной ячейки блеклых руд от содержания в ней серебра

a_0 — исправлено с учетом содержания Hg, Fe, Zn, As и нестехиометрии

1 — данные авторов; 2 — Шарль, Леви [112]; 3 — Шимада, Хироватари [154]; 4 — Индолев и др. [43]; 5 — Риши [150]; 6 — анализы в расчетах не участвовали

ем метода наименьших квадратов, следующие: $B_{Fe} = 0,031$, $B_{Zn} = 0,028$, $B_{Hg} = 0,096$, $B_{As} = -0,040$, $B_{Me/S} = 0,007$, $B_{Ag} = 0,052$.

Найденные коэффициенты позволили определить приращение параметра элементарной ячейки (Δa_0), обусловленное вхождением в структуру блеклых руд изоморфных элементов (табл. 18, столбец 11), и, таким образом, свести указанную зависимость параметра только к одной переменной — содержанию серебра. Соответствующие данные представлены в табл. 18, столбец 12. Как показывает график зависимости $a_{0\text{испр}}$ от содержания Ag (фиг. 26), параметр элементарной ячейки блеклых руд возрастает с повышением в них содержания серебра примерно до 4 ат. в формуле и убывает при дальнейшем увеличении концентрации этого металла.

Расчеты показали, что для характеристики отмеченной взаимосвязи недостаточно одного аналитического выражения, а необходимо выводить их отдельно для левой (до перегиба) и правой ветвей графика. Соответствующие вычисления свидетельствуют, что наилучшее соответствие приведенным данным дают эмпирические выражения дробно-рациональных функций вида

$$\text{для левой ветви } -y = \frac{x}{ax + B},$$

$$\text{для правой ветви } -y = \frac{1}{ax + B}.$$

В принятых выше терминах эти уравнения могут быть записаны так:

$$a_0^{i \text{ испр}} = 10,319 + \frac{K_{\text{Ag}}^i}{a_1 K_{\text{Ag}} + B_1} \quad \text{— для левой ветви,}$$

$$a_0^{i \text{ испр}} = 10,319 + \frac{1}{a_2 K_{\text{Ag}}^i + B_2} \quad \text{— для правой ветви.}$$

Таким образом, для каждой ветви графика имеются системы нелинейных уравнений с двумя неизвестными. Заменой переменных эти уравнения можно преобразовать в линейные¹. Решение системы линейных уравнений (отдельно для левой и правой ветвей — всего 34 уравнения, см. табл. 18, столбец 9) с привлечением метода наименьших квадратов позволило получить для неизвестных следующие величины: $a_1 = -1,01$; $B_1 = 21,9$; $a_2 = 1,66$; $B_2 = -1,28$. Нами не рассматривались при выводе коэффициентов двенадцать уравнений со значительным отклонением a_0 испр от кривой аналитической зависимости, из них пять основывались на данных химического анализа.

Построенные таким образом кривые зависимости параметра элементарной ячейки блеклых руд от содержания в них серебра пересекаются в точке, соответствующей 3,7 ат. этого металла в формуле.

В результате выполненных вычислений найдено, что взаимосвязь параметра a_0 и химического состава блеклых руд может быть выражена уравнением

$$a_0^{\text{выч}} = 10,319 + 0,031 K_{\text{Fe}} + 0,028 K_{\text{Zn}} + 0,096 K_{\text{Hg}} + 0,007 (\text{Me/S}) - \\ - 0,040 K_{\text{As}} + K_{\text{Ag}} / (21,9 - 1,01 K_{\text{Ag}}).$$

Если содержание серебра в блеклых рудах превышает 3,7 ат. в формуле, то последний член в уравнении должен быть заменен на

$$\frac{1}{(1,66 K_{\text{Ag}} - 1,28)}$$

Точность полученного выражения проверялась путем сравнения значений a_0 , рассчитанных по этому уравнению, с определенными по экспериментальным данным (табл. 18, столбцы 13 и 14). Хорошее соответствие этих величин наблюдается для большинства образцов; как правило, расхождения находятся в пределах экспериментальной ошибки. Исключение составляет группа образцов, состав семи из них базируется на результатах химического анализа, а пяти — рентгеноспектрального микроанализа (на фиг. 26 соответствующие величины отмечены пунктиром. Это расхождение, очевидно, обусловлено ошибками в определении составов блеклых руд и в меньшей степени неточностью измерения параметра элементарной ячейки. Так, семь химически проанализированных образцов, попадающих в эту группу (анализы 82–88), неудовлетворительно пересчитываются на формулу блек-

¹ Для левой ветви необходима замена: $z = 1/x$, $g = 1/y$, для правой — $z = 1/y$, $g = x$.

Таблица 19

Влияние Bi и Te на параметр элементарной ячейки блеклой руды

Номер анализа	Состав (форм. ед.)					
	Fe	Zn	As	Ag	Bi	Te
25	—	1,80	0,41	1,16	0,58	—
26	0,09	—	0,58	0,11	—	3,03

лых руд и характеризуются существенно завышенным количеством двухвалентных металлов: 2,30 — 4,98 ат. в формуле. По-видимому, химические анализы были выполнены на не вполне чистом и однородном материале. Следует подчеркнуть, что именно на основании этих анализов Л.Н.Индолев и Г.Г.Невойса предполагали отсутствие или обратимый характер зависимости a_0 от содержания серебра в интервале концентраций этого элемента от 13 до 21 вес. % (2 — 3,5 ат. в формуле).

В отношении значений a_0 , полученных для образцов, выпадающих из аналитической зависимости, необходимо отметить, что все они отвечают составам с повышенным содержанием серебра (более 22,6 вес. %). Судя по нашему опыту, блеклые руды такого состава представлены очень мелкими выделениями и характеризуются нестабильным поведением под электронным зондом. Поэтому для них отклонения $a_{0 \text{ изм}}$ от $a_{0 \text{ выч}}$ могут быть связаны с ошибками определения состава. Не исключено также, что в этом случае зерна, исследованные рентгеноспектральным методом, и зерна, изученные рентгеновски, неидентичны. Рили [150], в частности, отмечал, что для рентгенографических и микрозондовых исследований не всегда брался один и тот же материал.

Аналогичное сравнение значений $a_{0 \text{ изм}}$ и $a_{0 \text{ выч}}$, полученных по уравнению М.Шарля и К.Леви [112] (табл. 18, столбцы 15 и 16), также показывает, что величины $a_{0 \text{ изм}}$, полученные для образцов, состав которых известен по данным химического анализа (табл. 17, анализы 82—90), резко отличаются от $a_{0 \text{ выч}}$.

Рассмотренное выше уравнение учитывает влияние наиболее обычных элементов, входящих в состав блеклых руд, и обосновывается достаточно большим количеством анализов. Мы не смогли включить в это выражение коэффициенты, учитывающие вклад в изменение a_0 более редких элементов — полуметаллов теллура и висмута, так как имеются лишь единичные определения параметра элементарной ячейки этих разновидностей. Тем не менее такую оценку провести можно. Рассчитанные по дебаеграммам параметры a_0 голдфилдита из двух месторождений Коч-Булака (Приложение, табл. XV, ан. 1188) и Голдфилда очень близки друг к другу и соответственно равны $10,32 \pm 0,005 \text{ \AA}$ и $10,33 \pm 0,01 \text{ \AA}$ [66, 89]; параметр элементарной ячейки висмутсодержащей блеклой руды из месторождения Тары-Экан (Приложение, табл. XI, ан. 1070), также вычисленный по дебаеграмме, составляет $10,47 \pm 0,01 \text{ \AA}$ [54]. Используя эти данные, а также рассчитанные выше коэф-

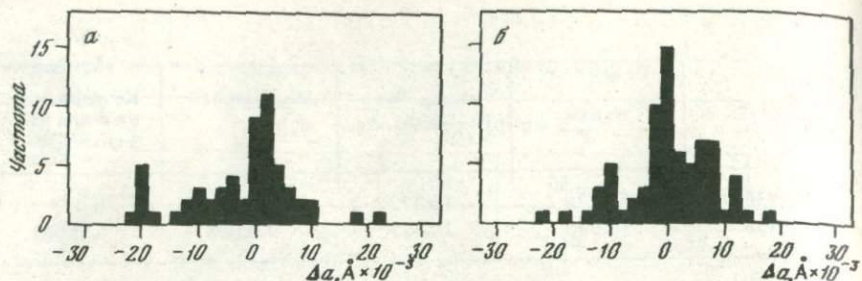
$\Sigma \text{Me/S}$	a_0 изм	a_0 испр на Fe, Zn, As, Ag, Me/S	$\Delta a_0 = 10,319 -$ a_0 испр	Коэффициент влияния на 1 форм. ед.
0,936	10,470	10,373	0,054	0,093
0,938	10,320	10,311	- 0,008	- 0,003

коэффициенты влияния на a_0 остальных элементов, можно оценить вклад теллура и висмута в изменение a_0 этих минералов. Полученные результаты приведены в табл. 19. Вклад висмута и теллура в изменение a_0 на один атом составит соответственно 0,093 и - 0,003, т.е. растворимость в структуре блеклых руд висмута увеличивает их элементарную ячейку, а теллура — уменьшает, причем влияние его незначительно. Следует отметить, что эти величины ввиду малой представительности данных приближенные.

Таким образом, проведенное нами исследование, а также обобщение литературных данных свидетельствуют о нелинейной зависимости a_0 блеклых руд от содержания в них Ag, указывают, что присутствие двухвалентных Fe и Zn увеличивает элементарную ячейку блеклых руд.

Сопоставление выведенного аналитического выражения с уравнением регрессии, предложенным М.Шарлем и К.Леви, показывает некоторые расхождения в оценке коэффициентов приращения a_0 , приходящегося на долю каждого элемента. Коэффициенты вклада Ag и As близки к вычисленным у французских исследователей), коэффициенты влияния Fe и Zn сходны с абсолютной величиной отрицательного коэффициента, приходящегося на двухвалентную Cu. В то же время оценка приращения a_0 на содержание Hg существенно различается: вместо 0,058 по нашим данным она составляет 0,096. На фиг. 27 приведены гистограммы отклонений $a = a_0 \text{ изм} - a_0 \text{ выч}$ для выведенного уравнения и уравнения М.Шарля и К.Леви, за исключением анализов, значительно отклоняющихся от аналитических зависимостей. Среднеарифметическое по абсолютному значению и среднеквадратичное отклонения a_0 для первого уравнения соответственно составляют 0,0004 и 0,0079 Å (74 определения), аналогичные данные для второго уравнения — 0,0022 и 0,0096 Å (58 определений). Это показывает, что выведенное в настоящей работе выражение, связывающее размер элементарной ячейки и состав блеклых руд, приводит к лучшим результатам по сравнению с уравнением, предлагаемым французскими исследователями. При этом наше уравнение охватывает более широкую область концентраций серебра.

Тем не менее мы должны констатировать, что ранее опубликованные нами коэффициенты, учитывающие влияние Hg и Zn на параметр теннантита и тетраэдрита, полученные практически на крайних ртутных и цинковых разновидностях, отличаются от вычисленных в результате статистической обработки всей совокупности определений. Коэффициенты в предлагаемом



Ф и г. 27. Гистограммы отклонений измеренных параметров элементарной ячейки блеклых руд от значений, рассчитанных по аппроксимирующим уравнениям М. Шарля и К. Леви [112] (а) и авторов (б)

уравнению также отличаются от соответствующих величин, рассчитанных при обработке экспериментальных данных по синтетическим блеклым рудам и опубликованных в работах Ф.Люса и др. [135] и К.Татсуки и Н.Моримото [160]. Наиболее существенны различия в оценке влияния нестехиометрии: по нашим данным этот коэффициент составляет 0,007, по данным японских исследователей — 0,027, а американских — 0,075. Заметны также расхождения и в оценке влияния As и Fe. На наш взгляд, эти различия могут быть связаны или неучетом взаимодействия компонентов в структуре блеклых руд между собой или с нелинейной зависимостью a_0 от их содержания. Последнее особенно касается отклонения от нестехиометрии.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЛЕКЛЫХ РУД

Зависимости спектров отражения блеклых руд от их состава особенно интенсивно исследуются в последнее время, и уже предпринимались попытки использовать эти зависимости в практических целях. Так, на меднопорфировом месторождении Эль-Теньенте в Чили Р.А.Арая с соавторами [99], исследовав 20 образцов блеклых руд с помощью микрозонда и оптического метода, основанного на измерении коэффициента отражения, пришли к выводу, что установленные связи могут быть использованы для быстрого и

Т а б л и ц а 20

Нормированные концентрации блеклых руд, изученных оптически

№ п/п	Cu	Ag	Zn	Sb	Fe
1	15,21	32,22	6,42	25,55	0,12
2	21,42	22,60	1,21	27,25	4,91
3	23,63	20,67	0,89	27,05	5,32
4	28,86	12,65	6,24	28,24	0,79
5	32,75	7,08	6,67	21,46	—
6	32,45	5,76	6,47	8,28	—
7	36,53	—	0,18	0,92	0,11
8	36,48	0,14	0,48	8,54	0,18
9	34,49	0,11	0,45	17,09	0,13
10	34,76	0,08	0,32	18,48	0,84

легкого разделения мышьяковых медных руд от медных руд, богатых сурьмой. Однако, несмотря на серьезные исследования зависимости "состав—коэффициент отражения блеклых руд" с проведением как химического [92], так и микронзондового [113, 125] изучения использованного материала, полученные данные далеко не исчерпывающие, поскольку в проведенных исследованиях рассмотрено влияние не всех элементов (например, не был включен теллур), не учтены максимально возможные количества изоморфных компонентов, а также не введены количественные критерии влияния различных элементов на оптические свойства блеклых руд.

В этом разделе попытаемся восполнить некоторые пробелы в данном вопросе и количественно оценить изменения оптических свойств блеклых руд от их химического состава. Основой данного рассмотрения послужили 22 спектра отражения блеклых руд, предварительно изученных на микронзонде. Большая часть спектров измерена Л.Н.Вяльсовым на установке "ПИОР". Конструкция установки описана в работе Л.Н.Вяльсова [31]. Условия измерения: спектральная чистота измерения — 30 Å, диаметр фотометрируемого участка — 10 мкм, диаметр освещенного участка — 30 мкм, чувствительность в диапазоне 440—740 нм $\pm 0,15$ абс. %, объектив 3в (Лейтц). Эффективная апертура объектива — 0,08; эталон — кремний. Отдельные измерения выполнены Л.И.Бочек в Центральном научно-исследовательском геологическом институте цветных и благородных металлов на микроскопфотометре МРМ-01 фирмы "Opton" с эталоном WTiC.

Для измерения коэффициента отражения нами выбирались наиболее однородные участки блеклых руд, предварительно изученные на микроанализаторе.

Нормированные составы исследованных блеклых руд приведены в табл. 20. Результаты измерений R представлены в табл. 21.

Рассмотрим влияние различных элементов сначала на форму кривой дисперсии отражения, а затем на абсолютную величину коэффициентов отражения. Такое разделение вызвано в первую очередь разным отношением этих характеристик к случайным факторам измерения. Абсолютная величина коэффициентов отражения существенно зависит от качества подготовки исследуемого образца и от точности фокусировки светового пучка. Так, трещины, царапины, поры, рельеф поверхности заметно изменяют абсолютное

As	Hg	Bi	Te	S
0,30	—	—	—	20,18
0,02	—	—	—	22,59
0,05	—	—	—	22,33
0,15	—	—	—	23,07
1,75	—	6,88	—	23,41
6,02	—	18,46	—	22,56
16,78	21,36	—	—	24,13
11,86	20,44	—	—	21,87
6,38	20,27	—	—	21,08
4,82	18,08	0,61	—	22,00

Т а б л и ц а 20 (окончание)

№п/п	Cu	Ag	Zn	Sb	Fe
11	34,73	0,19	0,86	23,53	0,82
12	34,15	0,06	2,35	28,19	1,39
13	38,37	0,46	4,07	13,74	0,95
14	38,74	0,29	2,95	24,46	3,61
15	43,62	0,16	8,66	0,95	0,20
16	37,51	0,38	7,61	24,32	0,20
17	36,63	0,66	7,59	30,02	0,08
18	42,68	—	6,96	0,66	1,88
19	38,23	0,43	5,32	24,74	1,91
20	40,57	0,30	4,54	19,99	2,40
21	45,37	—	2,63	0,84	3,65
22	44,21	0,15	—	15,21	4,44
23*	44,16	0,70	—	5,19	0,31

* Анализ 23 не использован при расчете коэффициентов влияния, поскольку это единственный анализ образца, содержащего Те.

Т а б л и ц а 21

Измеренные значения R для блеклых руд с различным содержанием второстепенных элементов

№ п/п	R , нм							
	440	460	480	500	520	540	560	580
1	32,35	32,25	32,10	32,00	31,85	31,60	31,25	30,90
2	31,00	31,00	31,00	31,10	31,15	31,05	31,00	30,95
3	29,60	30,00	30,35	30,55	30,70	30,85	30,95	30,90
4	30,45	30,10	29,90	30,25	30,55	31,10	31,50	31,50
5	31,80	31,60	31,50	31,40	31,80	32,00	32,30	32,10
6	29,40	28,70	28,60	28,50	28,60	28,80	29,20	29,30
7	29,10	29,30	29,60	30,30	30,80	30,90	30,70	30,00
8	30,70	30,80	30,90	31,10	31,30	31,50	31,50	31,30
9	31,00	30,60	30,40	30,30	30,60	30,80	30,90	31,00
10	29,60	29,70	29,80	30,20	30,60	31,15	31,80	31,80
11	29,05	29,30	29,60	30,00	30,50	31,20	31,70	32,00
12	30,50	30,20	30,35	30,55	31,20	31,85	32,40	32,50
13	28,60	29,10	29,50	30,00	30,40	30,80	31,10	31,00
14	28,30	28,85	29,25	29,80	30,30	30,70	30,70	30,60
15	30,40	30,20	30,10	30,30	31,10	31,20	30,70	30,00
16	32,35	31,90	31,60	31,50	31,45	31,65	32,00	32,00
17	30,50	30,40	30,35	30,65	31,15	31,80	32,15	32,00
18	28,35	28,75	29,10	29,60	30,00	30,10	29,70	29,00
19	30,50	30,50	30,50	30,65	30,95	31,40	31,70	31,65
20	28,90	29,05	29,25	29,50	29,90	30,40	30,60	30,30
21	29,70	29,90	30,00	29,80	29,65	29,45	29,00	28,45
22	30,00	30,20	30,20	30,20	30,00	29,80	29,50	29,20
23		31,67	31,75	31,62	31,71	31,62	31,88	31,87

П р и м е ч а н и е. Порядковые номера соответствуют номерам в табл. 20.

As	Hg	Bi	Te	S
1,90	15,95	-	-	22,02
-	11,24	-	-	22,64
9,43	8,17	-	-	24,39
3,13	2,74	-	-	24,01
19,24	-	-	-	27,16
4,10	-	0,60	-	25,29
0,27	-	-	-	24,75
19,33	-	-	-	28,49
3,82	-	0,31	-	25,25
6,57	-	-	-	25,65
19,23	-	-	-	28,28
10,15	-	-	-	25,83
2,58	-	-	22,89	24,16

R, мм							
600	620	640	660	680	700	720	740
30,45	29,90	29,35	28,80	28,30	27,75	27,15	26,55
30,80	30,55	30,30	29,90	29,60	29,10	28,60	28,05
30,80	30,70	30,40	30,10	29,75	29,30	28,65	27,90
31,15	30,70	29,90	29,10	28,40	27,60	26,85	26,10
31,70	31,40	31,00	30,40	29,50	28,80	28,20	27,50
29,00	28,80	28,80	28,70	28,60	28,30	28,00	27,90
29,20	28,30	27,60	27,00	26,60	26,10	25,70	25,50
30,70	29,80	29,20	28,50	27,80	27,30	26,80	26,60
30,70	30,00	29,30	28,60	27,90	27,20	26,70	26,30
31,60	30,70	29,70	29,00	28,20	27,60	27,00	26,10
31,90	31,20	30,15	29,20	28,25	27,40	26,70	25,90
32,25	31,80	31,20	30,60	30,00	29,40	28,80	28,15
30,40	29,30	28,40	27,70	27,20	26,60	26,10	25,60
30,40	29,60	28,85	28,30	27,70	27,20	26,70	26,10
29,10	28,30	27,70	27,00	26,50	26,10	25,80	25,60
31,75	31,30	30,65	29,90	29,25	28,50	27,95	27,45
31,50	30,65	29,75	28,85	28,10	27,40	26,75	26,05
28,00	27,00	26,30	25,90	25,45	25,00	24,60	24,15
31,35	30,95	30,40	29,85	29,35	28,80	28,25	27,35
29,90	29,00	28,00	27,40	26,70	26,20	25,70	25,10
27,95	27,45	26,90	26,45	26,15	25,70	25,30	24,95
28,80	28,50	28,00	27,60	27,10	26,75	26,50	26,10
31,60	31,12	30,48	29,72	29,08	28,99		

значение R (главным образом в сторону его уменьшения), но не сказываются на форме кривой дисперсии отражения [15]. Таким образом, влияние различных элементов на форму кривой можно изучать, не прибегая к существенной математической обработке результатов измерения.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ФОРМУ КРИВОЙ ДИСПЕРСИИ ОТРАЖЕНИЯ

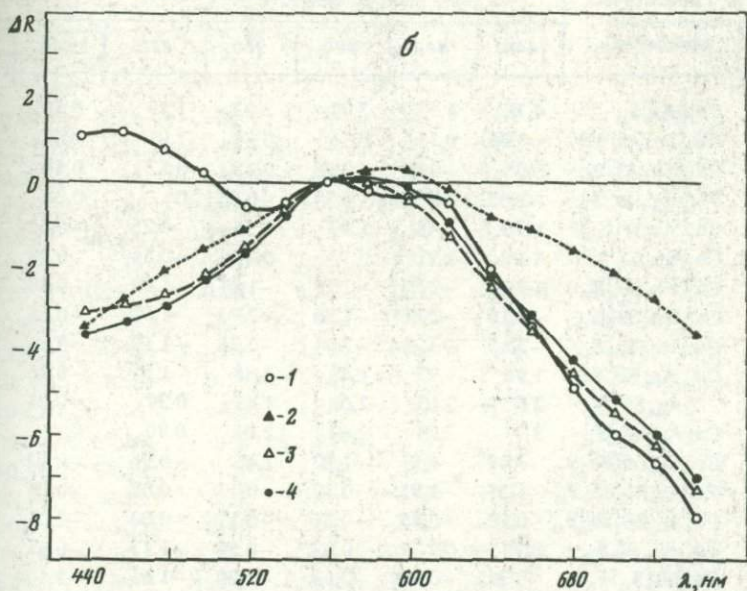
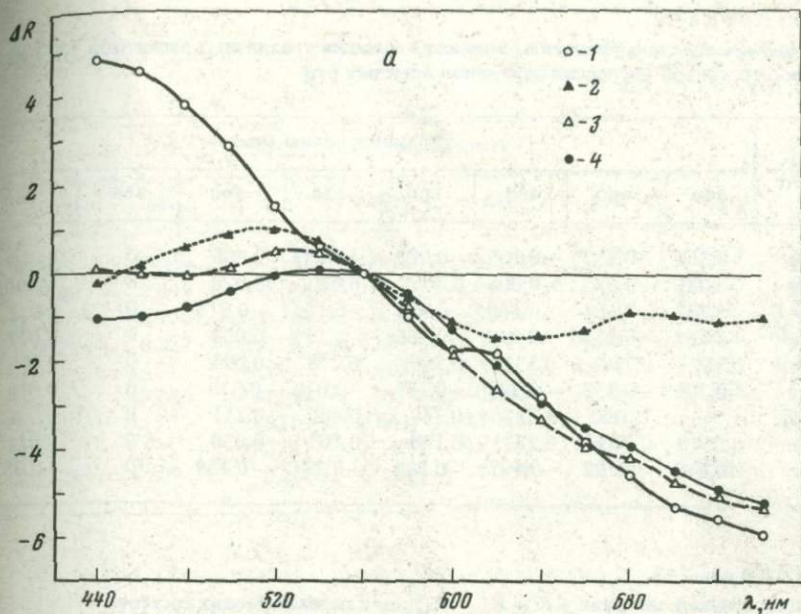
Для удобства отвлечемся от абсолютной величины коэффициентов отражения (R_λ). Рассмотрим для каждой кривой отклонения $\Delta R_i = R_{\lambda_i} - R_\lambda$, где R_λ — абсолютное значение коэффициента отражения при некоторой эталонной длине волны (λ). В качестве такого репера кривой принят коэффициент отражения при длине волны 560 нм. Таким образом, кривые значений $\Delta R_i = R_{\lambda_i} - R_{560}$ всех образцов будут пересекаться в нулевой точке, соответствующей длине волны 560 нм. Определим количественный вклад каждого из обнаруженных элементов в величину отклонения $\Delta R_i = R_{\lambda_i} - R_{560}$. Будем полагать, что зависимость отражательной способности от концентрации измеренного элемента носит линейный характер. Тогда по правилу аддитивности: $\Delta R_i = (R_{\lambda_i} - R_{560}) = \sum K_{i\lambda} C_i$, где $K_{i\lambda}$ — коэффициент пропорциональности i -го элемента для длины волны λ , C_i — концентрация i -го элемента. Нахождение коэффициентов K_i для каждой длины волны сводится к решению системы линейных уравнений вида:

$$\Delta R^j = \sum_i K_i C_i^j,$$

где индекс j соответствует разным измеренным образцам ((или участкам)). Таким образом, для каждой длины волны имеем 9 независимых переменных (значения K_i для измеряемых элементов: S, As, Sb, Cu, Ag, Fe, Zn, Hg, Bi) и 22 уравнения (соответственно числу проведенных определений), т.е. имеем переопределенную систему линейных уравнений. Коэффициенты K_i находим, решая эту систему с привлечением метода наименьших квадратов. В табл. 22 даны результаты вычислений значений K_i для длин волн от 440 до 740 нм.

Величины ΔR_λ , рассчитанные исходя из значений K_i и нормированных концентраций C_i (табл. 23), хорошо совпадают с измеренными и лежат в пределах 2% относительной ошибки, за исключением двух-трех точек на кривых некоторых образцов. Это можно объяснить меньшей точностью и большими ошибками измерений в области коротких длин волн.

Рассмотрим влияние вхождения в решетку блеклых руд различных изоморфных элементов на форму кривой отражения. В чистом виде такое влияние лучше всего проследить на образцах с максимальным содержанием одного из изоморфных элементов при отсутствии других. Это практически невозможно сделать на природных объектах, содержащих одновременно несколько таких элементов. Рассмотрим это влияние на гипотетических составах: $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{10}\text{Hg}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{10}\text{Hg}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и т.д. Такие гипотетические составы, а также рассчитанные для них значения ΔR_λ приведены в табл. 23. Правомочность подобного под-



Ф и г. 28. Рассчитанные формы кривых спектров отражения теннантитов (а) и тетраэдритов (б)

а: 1 - $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$, 2 - $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$, 3 - $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$, 4 - $\text{Cu}_{10}\text{Hg}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$;
 б: 1 - $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, 2 - $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, 3 - $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, 4 - $\text{Cu}_{10}\text{Hg}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

Таблица 22

Расчитанные коэффициенты влияния вхождения различных элементов (K_i) на форму кривой дисперсии отражения блеклых руд

Элемент	Длина волны (нм)							
	440	460	480	500	520	540	560	580
Cu	-0,261	-0,152	-0,102	-0,083	-0,032	0,006	0	0,010
Ag	-0,081	-0,023	-0,000	0,005	0,020	0,020	0	-0,005
Zn	-0,787	-0,664	-0,536	-0,394	-0,155	-0,016	0	0,032
Fe	-0,962	-0,754	-0,543	-0,366	-0,119	0,008	0	0,072
Sb	0,967	0,711	0,533	0,380	0,228	0,093	0	0,026
Hg	-0,304	-0,257	-0,205	-0,149	-0,070	-0,020	0	0,018
As	1,748	1,315	1,012	0,749	0,480	0,211	0	0,006
Bi	0,537	0,373	0,281	0,188	0,105	0,030	0	0,032
S	-0,610	-0,507	-0,407	-0,284	-0,231	-0,139	0	-0,057

Таблица 23

Расчитанные значения $\Delta R = R_\lambda - R_{560}$ для гипотетических составов

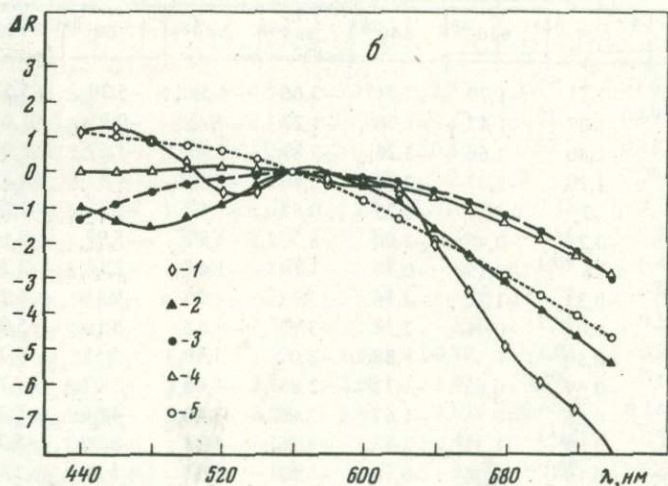
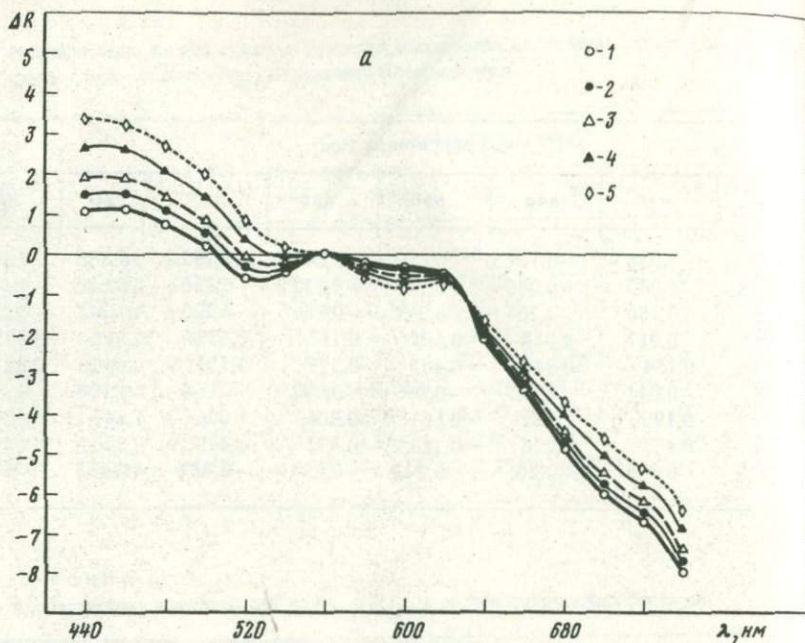
№ п/п	Гипотетический состав (формула)	Длина волны (нм)							
		440	460	480	500	520	540	560	
1	$Cu_{12}As_4S_{13}$	4,76	4,51	3,77	2,92	1,59	0,66	0	
2	$Cu_{10}Fe_2As_4S_{13}$	-0,26	0,13	0,56	0,88	1,01	0,69	0	
3	$Cu_{10}Zn_2As_4S_{13}$	0,06	-0,04	-0,08	0,15	0,52	0,48	0	
4	$Cu_{10}Hg_2As_4S_{13}$	-1,05	-0,97	-0,77	-0,35	0	0,08	0	
5	$Cu_{12}As_2Bi_2S_{13}$	1,90	1,48	1,22	0,55	-0,25	-0,52	0	
6	$Cu_{12}Sb_4S_{13}$	1,09	1,17	0,73	0,23	-0,54	-0,48	0	
7	$Cu_{10}Fe_2Sb_4S_{13}$	-3,40	-2,75	-2,15	-1,61	-1,09	-0,48	0	
8	$Cu_{10}Zn_2Sb_4S_{13}$	-3,10	-2,88	-2,70	-2,73	-1,51	-0,66	0	
9	$Cu_{10}Hg_2Sb_4S_{13}$	-3,63	-3,31	-2,94	-2,33	-1,68	-0,84	0	
10	$Cu_{10}Ag_2Sb_4S_{13}$	1,93	1,93	1,43	0,88	-1,05	-0,26	0	
11	$Cu_8Ag_4Sb_4S_{13}$	2,68	2,61	2,06	1,47	0,39	-0,05	0	
12	$Cu_8Ag_6Sb_4S_{13}$	3,38	3,24	2,64	2,01	0,80	0,14	0	
13	$Cu_8Ag_2Zn_2Sb_4S_{13}$	-2,04	-1,91	-1,82	1,45	-0,96	-0,42	0	
14	$Cu_8Ag_4Fe_2Sb_4S_{13}$	-1,35	-1,91	-0,52	-0,17	-0,09	-0,04	0	
15	$Cu_4Ag_6Zn_2Sb_4S_{13}$	-0,22	-0,25	-0,31	-0,11	-0,03	-0,01	0	
16	$Cu_{12}Sb_2Bi_2S_{13}$	0,38	0,12	-0,03	-0,55	-1,13	-0,98	0	
17	$Cu_{12}Bi_4S_{13}$	-0,22	-0,76	-0,66	-1,20	-1,61	-1,40	0	

Длина волны (нм)

600	620	640	660	680	700	720	740
0,017	-0,058	-0,151	-0,200	-0,284	-0,297	-0,308	-0,366
-0,008	-0,043	-0,086	-0,112	-0,152	-0,160	-0,170	-0,202
0,005	-0,156	-0,204	-0,211	-0,286	-0,223	-0,245	-0,275
0,102	-0,017	0,018	0,107	0,164	0,239	0,242	0,239
0,029	0,154	0,340	0,405	0,529	0,586	0,642	0,821
0,015	-0,044	-0,068	-0,075	-0,091	-0,094	-0,108	-0,124
-0,019	0,190	0,531	0,661	0,906	1,026	1,143	1,486
0,044	0,135	0,276	0,343	0,433	0,479	0,520	0,636
-0,078	-0,094	-0,205	-0,243	-0,294	-0,382	-0,455	-0,610

Длина волны (нм)

580	600	620	640	660	680	700	720	740
-0,97	-1,71	-1,79	-2,74	-3,66	-4,58	-5,30	-5,52	-5,93
-0,51	-1,09	-1,43	-1,36	-1,27	-0,90	-0,95	-1,02	-1,05
-0,77	-1,80	-2,66	-3,26	-3,87	-4,19	-4,69	-5,00	-5,23
-0,46	-1,20	-2,07	-2,78	-3,43	-3,89	-4,47	-4,88	-5,17
0,10	0,22	0,09	-0,25	-0,57	-1,27	-1,81	-2,06	-2,51
0,21	-0,29	-0,47	-2,00	-3,31	-4,89	-5,99	-6,68	-7,96
0,20	0,26	-0,15	-0,78	-1,19	-1,64	-2,14	-2,71	-3,64
-0,04	-0,39	-1,26	-2,48	-3,52	-4,56	-5,46	-6,23	-7,34
0,15	-0,03	-0,91	-2,14	-3,15	-4,22	-5,14	-5,93	-6,98
-0,35	-0,50	-0,57	-1,88	-3,07	-4,46	-5,51	-6,21	-7,39
-0,47	-0,69	-0,66	-1,77	-2,85	-4,06	-5,07	-5,79	-6,87
-0,57	-0,86	-0,74	-1,67	-2,65	-3,70	-4,66	-5,39	-6,40
-0,18	-0,59	-1,31	-2,33	-3,26	-4,14	-5,00	-5,78	-6,80
-0,10	-0,19	-0,36	-0,66	-0,93	-1,11	-1,58	-2,18	-2,96
-0,42	-0,93	-1,41	-2,08	-2,82	-3,41	-4,20	-5,00	-5,86
-0,20	0,34	0,59	-0,05	-0,57	-1,59	-2,31	-2,77	-3,61
0,53	0,85	1,46	1,56	1,69	1,13	0,73	0,46	0,02



Ф и г. 29. Формы кривых спектров отражения тетраэдритов с разным содержанием серебра

a — рассчитанные; *б* — измеренные на природных образцах (ан. 1—4 в табл. 20).
a: 1 — $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, 2 — $\text{Cu}_{11}\text{AgSb}_4\text{S}_{13}$, 3 — $\text{Cu}_{10}\text{Ag}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, 4 — $\text{Cu}_8\text{Ag}_4\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, 5 — $\text{Cu}_6\text{Ag}_6\text{Sb}_4\text{S}_{13}$; *б*: 1 — $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, 2 — 12,65% Ag, 3 — 20,67% Ag, 4 — 22,60% Ag, 5 — 32,22% Ag

хода обосновывается хорошим совпадением, как отмечалось выше, измеренных и рассчитанных значений ΔR_λ для природных образцов.

На фиг. 28, *а* представлены кривые дисперсии R чистого теннантита и теннантита, содержащего предельные концентрации Fe, Zn, Hg. На фиг. 28, *б* приведены аналогичные кривые для тетраэдритов. Как видно из этих рисунков, вхождение Fe, Zn, Hg в тетраэдрит и теннантит существенно изменяет форму линий. В тетраэдрите два характерные для него максимума на кривой отражения сливаются в один более широкий. Этот максимум несколько смещается в сторону больших длин волн при переходе от Zn-тетраэдрита к Hg или Fe-тетраэдриту, при этом наиболее существенные отличия чистого тетраэдрита от содержащего указанные изоморфные металлы лежат в области малых длин волн (440–500 нм).

Аналогичные изменения отмечаются и для теннантитов (фиг. 28, *а*). Вхождение Fe, Zn, Hg приводит к образованию максимума отражения в области длин волн от 520 до 560 нм. Наблюдается также сдвиг максимума в длинноволновую часть спектра, но в данном случае при переходе от Fe-теннантита к Zn- и Hg-теннантиту. Кроме того, на кривой дисперсии Fe-теннантита проявляется четкий минимум в области длин волн от 620 до 640 нм и плато в области 680–740 нм.

Отдельно на фиг. 29, *а* рассмотрено влияние на форму линии тетраэдрита различных изоморфных количеств Ag (до 6 ат. в формуле). Как видно из рисунка, вхождение Ag мало влияет на форму линий – происходит только незначительное сглаживание максимумов. Поскольку Ag в больших количествах входит преимущественно в тетраэдриты, его действие на кривые R теннантита не рассматривается.

В природных образцах влияние указанных элементов складывается аддитивно, и по форме кривой состав минерала даже качественно трудно определить. Так, на фиг. 29, *б* представлены кривые отражения для природных тетраэдритов с различным содержанием Ag (табл. 23). По форме кривых видно, что вхождение Fe и Zn заметно влияет на их характер. Следовательно, для природных объектов не совсем логично рассматривать отдельный элемент и говорить о его влиянии на форму кривой дисперсии отражения, необходимо ставить вопрос о комплексном влиянии всех элементов, входящих в состав образца.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА АБСОЛЮТНОЕ ЗНАЧЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ОТРАЖЕНИЯ

В отличие от формы кривой дисперсии R на абсолютные значения коэффициентов отражения существенное влияние оказывают как ошибки измерения, так и качество подготовки образца. Для твердых минералов, в зависимости от качества полировки, R может изменяться в пределах 1–2 отн. %, для минералов средней твердости на 2–4, в для мягких – на 4–6 отн. %, причем форма кривой остается без изменения.

Для расчета по предложенной выше схеме истинных коэффициентов вклада каждого элемента в общую кривую дисперсии отражения сначала были введены коррекции в значения коэффициентов отражения, обусловленные занижением абсолютных значений R вследствие плохой полировки,

Таблица 24

Скорректированные и расчетные значения R для блеклых руд с различным содержанием второстепенных элементов

Анализ	Длина волны (нм)							
	440	460	480	500	520	540	560	580
1	33,51	33,41	33,26	33,16	33,01	32,76	32,41	32,06
	33,62	33,36	33,08	32,97	32,90	32,71	32,44	32,14
2	31,00	31,00	31,00	31,10	31,15	31,05	31,00	30,95
	30,50	30,65	30,82	31,00	31,00	30,98	31,98	30,88
3	29,60	30,00	30,35	30,55	30,70	30,85	30,95	30,90
	29,91	30,25	30,54	30,76	30,88	30,95	30,94	30,90
4	31,44	31,09	30,89	31,24	31,50	32,09	32,49	32,49
	31,79	31,68	31,60	31,73	31,97	32,30	32,52	32,41
5	31,80	31,60	31,50	31,40	31,80	32,00	32,30	32,10
	31,03	30,87	30,86	30,97	31,29	31,73	32,18	32,13
6	30,61	29,91	29,81	29,71	29,81	30,01	30,41	30,51
	30,92	30,21	30,06	29,88	29,99	30,10	30,46	30,50
7	29,31	29,51	29,81	30,51	31,01	31,11	30,91	30,21
	30,15	30,16	30,30	30,66	30,93	31,00	30,92	30,44
8	30,70	30,80	30,90	31,10	31,30	31,50	31,50	31,30
	30,74	30,71	30,76	30,98	31,31	31,46	31,39	31,20
9	32,05	31,65	31,45	31,35	31,65	31,85	31,95	32,05
	31,15	30,98	30,97	31,16	31,49	31,79	31,98	32,00
10	29,98	30,08	30,18	30,58	30,98	31,53	32,18	32,18
	29,76	29,97	30,25	30,68	31,20	31,75	32,20	32,22
11	29,95	30,20	30,50	30,90	31,40	32,10	32,60	32,90
	29,87	30,12	30,40	30,84	31,38	32,05	32,63	32,72
12	30,56	30,26	30,41	30,61	31,26	31,91	32,46	32,56
	30,40	30,35	30,47	30,81	31,28	31,91	32,45	32,63
13	29,02	29,52	29,92	30,42	30,82	31,22	31,52	31,42
	29,78	29,98	30,19	30,55	31,05	31,44	31,54	31,29
14	29,04	29,59	29,99	30,54	31,04	31,44	31,44	31,34
	29,16	29,51	29,82	30,16	30,69	31,21	31,45	31,52
15	30,45	30,25	30,15	30,35	31,15	31,25	30,75	30,05
	30,34	30,43	30,48	30,72	31,20	31,26	31,76	30,07
16	32,48	32,03	31,73	31,63	31,58	31,78	32,13	32,13
	31,73	31,32	31,11	31,21	31,50	31,89	32,15	32,01
17	31,14	31,04	30,99	31,29	31,79	32,44	32,79	32,64
	31,55	31,28	31,15	31,33	31,73	32,33	32,81	32,79
18	28,98	29,38	29,73	30,23	30,63	30,73	30,33	29,63
	28,95	29,24	29,54	29,99	30,53	30,67	30,33	29,62
19	30,50	30,50	30,50	30,65	30,95	31,40	31,70	31,65
	30,95	30,76	30,68	30,80	31,04	31,39	31,62	31,54
20	29,64	29,79	29,99	30,24	30,64	31,14	31,34	31,04
	30,03	30,21	30,34	30,55	30,88	31,23	31,36	31,17
21	30,07	30,27	30,37	30,17	30,02	29,82	29,37	28,82
	29,13	29,53	29,75	29,93	30,00	29,84	29,38	28,70
22	30,17	30,37	30,37	30,37	30,17	29,97	29,67	29,37
	30,56	30,68	30,63	30,44	30,14	29,96	29,69	29,43

Примечание. Номера анализов соответствуют табл. 20. В первой строке —

Длина волны (нм)

600	620	640	660	680	700	720	740
31,61	31,06	30,51	29,96	29,46	28,91	28,31	27,71
31,68	31,25	30,76	30,13	29,56	28,94	28,31	27,76
30,80	30,55	30,30	29,90	29,60	29,10	28,60	28,05
30,73	30,56	30,29	29,99	29,75	28,28	28,70	28,04
30,80	30,70	30,40	30,10	29,75	29,30	28,65	27,90
30,80	30,52	30,16	29,85	29,52	29,07	28,50	27,81
32,14	31,69	30,89	30,09	29,39	28,59	27,84	27,09
32,06	31,51	30,78	30,04	29,32	28,62	27,97	27,21
31,70	31,40	31,00	30,40	29,50	28,80	28,20	27,50
31,80	31,29	30,61	29,97	29,24	28,57	27,96	27,26
30,21	30,01	30,01	29,91	29,81	29,51	29,21	29,11
30,19	30,07	30,17	30,09	29,92	29,61	29,31	29,20
29,14	38,51	27,81	27,21	26,81	26,31	25,91	25,71
29,72	28,89	28,22	27,61	27,15	26,59	26,16	25,88
30,70	29,80	29,20	28,50	27,80	27,30	26,80	26,60
30,68	29,80	29,12	28,46	27,88	27,37	26,95	26,71
31,75	31,05	30,35	29,65	28,95	28,25	27,75	27,35
31,64	30,88	30,19	29,49	28,84	28,26	27,77	27,40
31,98	31,08	30,08	29,38	28,58	27,98	27,38	26,48
31,93	31,10	30,19	29,44	28,65	27,96	27,34	26,67
32,80	32,10	31,05	30,10	29,15	28,30	27,60	26,80
32,50	31,67	30,65	29,81	29,89	28,12	27,48	26,61
32,31	31,86	31,26	30,66	30,06	29,46	28,86	28,21
32,45	31,82	31,06	30,34	29,65	28,96	28,32	27,59
30,82	29,72	28,82	28,12	27,62	27,02	26,52	26,02
30,77	29,90	29,05	28,34	27,64	27,05	26,51	25,94
31,14	30,34	29,59	29,04	28,44	27,94	27,44	26,84
31,33	30,65	29,93	29,37	28,74	28,23	27,70	27,02
29,15	28,35	27,75	27,05	26,55	26,15	25,85	25,65
29,13	28,10	27,39	26,77	26,26	25,84	25,48	25,25
31,88	31,43	30,78	30,03	29,38	28,63	28,08	27,58
31,55	30,99	30,34	29,64	29,05	28,40	27,86	27,29
32,14	31,29	30,39	29,49	28,74	28,04	27,39	26,69
32,43	31,82	30,97	30,13	29,35	28,58	27,93	27,14
28,63	27,63	26,93	26,53	26,08	25,63	25,23	24,78
28,73	27,81	27,17	26,68	26,33	25,90	25,50	25,14
31,35	30,95	30,40	29,85	29,35	28,80	28,25	27,35
31,20	30,72	30,12	29,52	28,99	28,40	27,89	27,30
30,64	29,74	28,74	28,14	28,44	26,94	26,44	25,84
30,79	30,15	29,38	28,74	28,07	27,50	26,97	26,31
28,32	27,82	27,27	26,82	26,52	26,07	25,67	25,32
28,01	27,38	26,78	26,37	26,00	25,62	25,31	24,96
28,97	28,67	28,17	27,77	27,27	26,92	26,67	26,27
29,15	28,88	28,37	27,94	27,46	27,07	26,76	26,35

скорректированные значения, во второй — расчетные.

Таблица 25

Рассчитанные коэффициенты влияния вхождения различных элементов на абсолютные значения коэффициентов отражения блеклых руд

Элемент	Длина волны (нм)							
	440	460	480	500	520	540	560	580
Cu	0,135	0,244	0,294	0,313	0,364	0,402	0,396	0,406
Ag	0,275	0,333	0,356	0,361	0,375	0,376	0,356	0,350
Zn	-0,250	-0,127	0,001	0,143	0,383	0,521	0,537	0,569
Fe	-0,753	-0,545	-0,334	-0,157	0,093	0,217	0,209	0,281
Sb	1,062	0,806	0,627	0,474	0,324	0,187	0,094	0,120
As	1,559	1,126	0,823	0,560	0,294	0,022	-0,189	-0,183
Hg	0,094	1,141	0,193	0,249	0,329	0,379	0,398	0,417
Bi	0,657	0,498	0,400	0,308	0,226	0,150	0,120	0,152
S	0,158	-0,055	0,045	0,169	0,220	0,313	0,452	0,395

Таблица 26

Рассчитанные значения R (в %) для гипотетических составов

№ п/п	Гипотетический состав (формула)	Длина волны (нм)							
		440	460	480	500	520	540	560	
1	$Cu_{12}As_4S_{13}$	34,09	33,84	33,10	32,25	30,92	29,99	29,33	
2	$Cu_{10}Fe_2As_4S_{13}$	27,53	27,92	28,35	28,67	28,80	28,48	27,79	
3	$Cu_{10}Zn_2As_4S_{13}$	30,65	30,55	30,51	30,74	31,11	31,07	30,59	
4	$Cu_{10}Hg_2As_4S_{13}$	29,93	30,01	30,21	30,63	30,98	31,06	30,98	
5	$Cu_{12}As_2Bi_2S_{13}$	31,21	30,79	30,53	29,86	29,06	28,79	29,31	
6	$Cu_{12}Sb_4S_{13}$	33,26	33,34	32,90	32,40	31,63	31,69	32,17	
7	$Cu_{10}Fe_2Sb_4S_{13}$	27,44	28,09	28,69	29,23	29,75	30,36	30,84	
8	$Cu_{10}Zn_2Sb_4S_{13}$	30,20	30,42	30,60	31,07	31,79	32,64	33,30	
9	$Cu_{10}Hg_2Sb_4S_{13}$	29,63	29,95	30,32	30,93	31,58	32,42	33,26	
10	$Cu_{10}Ag_2Sb_4S_{13}$	33,99	33,99	33,49	32,94	32,01	31,80	32,06	
11	$Cu_8Ag_4Sb_4S_{13}$	34,63	34,56	34,01	33,42	32,34	31,90	31,95	
12	$Cu_6Ag_6Sb_4S_{13}$	35,23	35,09	34,49	33,86	32,65	31,99	31,85	
13	$Cu_8Ag_2Zn_2Sb_4S_{13}$	31,08	31,21	31,30	31,67	32,16	32,70	33,12	
14	$Cu_6Ag_4Fe_2Sb_4S_{13}$	29,39	29,83	30,22	30,57	30,65	30,70	30,74	
15	$Cu_4Ag_6Zn_2Sb_4S_{13}$	32,60	32,57	32,51	32,71	32,79	32,81	32,82	
16	$Cu_{12}Sb_2Bi_2S_{13}$	30,98	30,72	30,57	30,05	29,47	29,62	30,60	
17	$Cu_{12}Bi_4S_{13}$	29,09	28,55	28,65	28,11	27,70	27,91	29,31	

ошибок измерения и др. Процесс введения поправок выполнялся итерационным методом. В первом приближении по измеренным значениям $R_{изм}$ вычислялись первые приближения коэффициентов вклада каждого элемента K_i^1 и рассчитанные значения коэффициентов отражения $R_{расч}$. В качестве реперной точки для каждой кривой служило значение R для длины волны

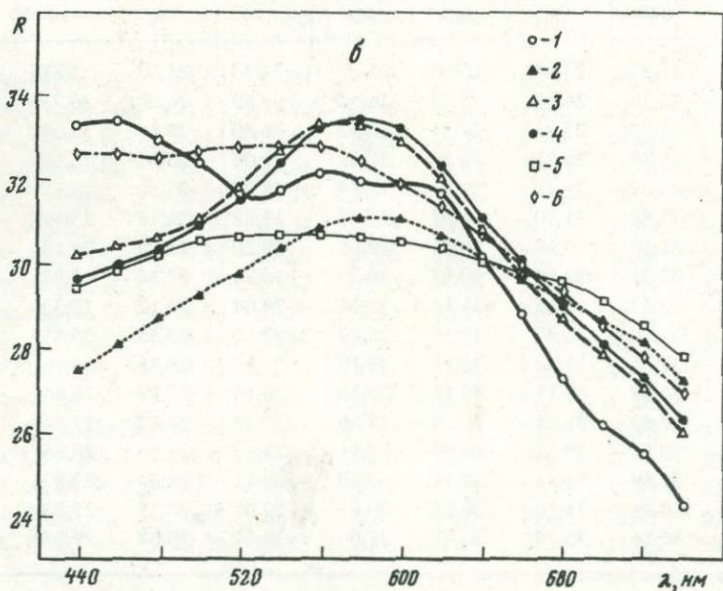
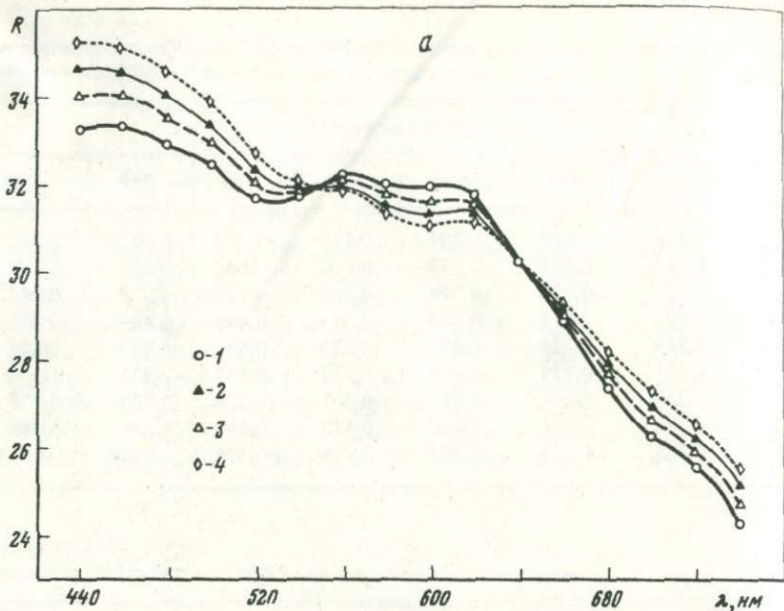
Длина волны (нм)

600	620	640	660	680	700	720	740
0,413	0,338	0,249	0,204	0,112	0,099	0,082	0,040
0,348	0,312	0,271	0,249	0,204	0,196	0,182	0,160
0,542	0,381	0,333	0,324	0,302	0,315	0,288	0,268
0,311	0,192	0,225	0,308	0,373	0,448	0,448	0,452
0,124	0,249	0,426	0,491	0,623	0,681	0,749	0,897
0,208	0,001	0,327	0,460	0,717	0,837	0,975	1,266
0,414	0,355	0,331	0,322	0,307	0,304	0,289	0,278
0,164	0,255	0,391	0,458	0,553	0,599	0,646	0,746
0,374	0,358	0,253	0,207	0,158	0,070	-0,006	-0,158

Длина волны (нм)

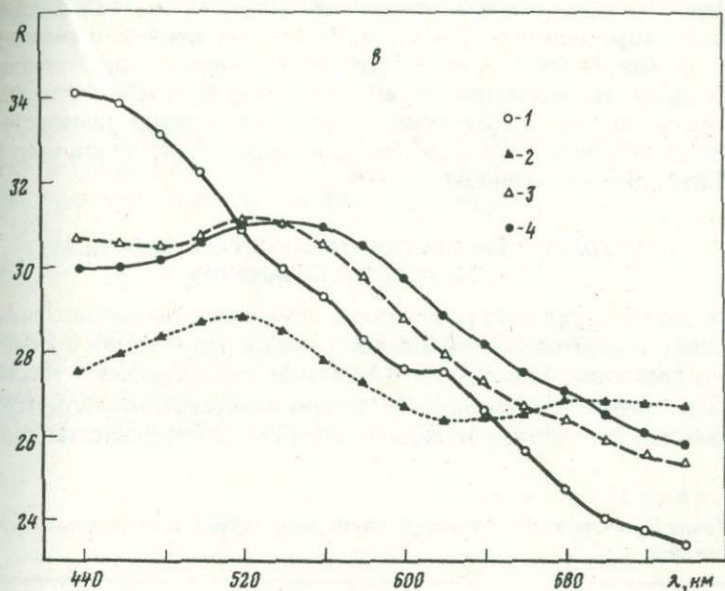
580	600	620	640	660	680	700	720	740
28,36	27,62	27,54	26,59	25,67	24,75	24,03	23,81	23,40
27,28	26,70	26,36	26,43	26,52	26,89	26,84	26,77	26,74
29,82	28,79	27,93	27,33	26,72	26,40	25,90	25,59	25,36
30,52	29,78	28,91	28,20	27,55	27,09	26,51	26,10	25,81
29,21	29,09	29,40	29,06	28,74	28,04	27,50	27,25	26,80
31,96	31,88	31,70	30,17	28,86	27,28	26,18	25,49	24,21
31,04	31,10	30,69	30,06	29,65	29,20	28,70	28,13	27,20
33,26	32,91	32,04	30,82	29,78	28,74	27,84	27,07	25,96
33,41	33,23	32,35	31,12	30,11	29,04	28,12	27,33	26,28
31,71	31,56	31,49	30,18	28,99	27,60	26,55	25,85	24,67
31,48	31,26	31,29	30,18	29,10	27,89	26,88	26,16	25,08
31,28	30,99	31,11	30,18	29,20	28,15	27,19	26,46	25,45
32,94	32,53	31,81	30,79	29,86	28,98	28,12	27,34	26,32
30,64	30,55	30,38	30,08	29,81	29,63	29,16	28,56	27,78
32,40	31,89	31,41	30,74	30,00	29,41	28,62	27,82	26,96
30,80	30,94	31,19	30,55	30,03	29,01	28,29	27,83	26,99
29,84	30,16	30,77	30,87	31,00	30,44	30,04	29,77	29,29

560 нм — R_{560} . Кривые, для которых $R_{560}^{изм}$ были меньше $R_{560}^{расч}$, "поднимались" на величину $\Delta R_{560} = R_{560}^{расч} - R_{560}^{изм}$. Кривые, для которых $\Delta R_{560} < 0$, оставались без изменения. Для получения новой совокупности кривых рассчитывались вторые приближения K^2 и $R^{расч}$. Процесс повторялся до сходимости всех значений $R^{изм}$ и $R_{560}^{расч}$ в пределах 2 отн. % ошибки. Скорректи-



Ф и г. 30. Рассчитанные спектры отражения блеклых руд
a – тетраэдритов с разным содержанием серебра, *б* – тетраэдритов, *в* – теннантитов

a: 1 – $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, 2 – $\text{Cu}_{10}\text{Ag}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, 3 – $\text{Cu}_8\text{Ag}_4\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, 4 – $\text{Cu}_6\text{Ag}_6\text{Sb}_4\text{S}_{13}$;
б: 1 – $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, 2 – $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, 3 – $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, 4 – $\text{Cu}_{10}\text{Hg}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, 5 –
 $\text{Cu}_6\text{Ag}_4\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, 6 – $\text{Cu}_4\text{Ag}_6\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$; *в*: 1 – $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$, 2 – $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$,
 3 – $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$, 4 – $\text{Cu}_{10}\text{Hg}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$



рованные значения $R^{\text{кор}}$ и соответствующие им $R^{\text{расч}}$ представлены в табл. 24. В табл. 25 приведены значения коэффициентов вклада каждого из элементов K_i .

Знание коэффициентов K_i позволяет нам рассчитывать кривые дисперсии отражения блеклых руд самых разнообразных составов. Оценим вклад каждого элемента в величины абсолютных значений коэффициентов отражения. С этой целью, как и в случае с формой линии, рассмотрим кривые дисперсии отражения наиболее характерных гипотетических составов. Эти составы и соответствующие им значения $R^{\text{расч}}$ приведены в табл. 26, а также представлены на фиг. 30. Как видно из приведенных рисунков, наблюдаются значительные изменения R при вхождении в блеклую руду второстепенных элементов. Вхождение Zn, Fe, Hg в решетку тетраэдрита приводит к систематическому занижению значений R в области малых длин волн (до 520 нм) и завышению в области больших длин волн (> 640 нм). В области от 520 до 640 нм наблюдается как повышение значений R (Hg, Zn), так и понижение (Fe). Вхождение Ag в тетраэдрит всегда повышает R в области малых (440–540 нм) и больших (640–740 нм) длин волн и понижает в области средних длин волн (560–640 нм). Вхождение двух и более второстепенных элементов значительно усложняет спектр отражения и делает задачу качественной идентификации состава минерала по его спектру отражения практически невыполнимой. На фиг. 30, б представлены две такие кривые, соответствующие составам $\text{Cu}_6\text{Ag}_4\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_4\text{Ag}_6\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (№ 14–15, табл. 26). Указанные гипотетические составы близки к анализам природных объектов (ан. 1 и 3, табл. 20). Качественная идентификация по этим спектрам составов минералов может привести к ложным результатам.

На фиг. 30, а представлены спектры отражения теннантитов, содержащих различные второстепенные элементы. Поведение кривых отражения при вхождении различных элементов аналогично кривым для тетраэдритов (фиг. 30, а, б). Не рассмотрен случай вхождения Ag в теннантиты, так как ни авторами, ни по литературным источникам больших количеств Ag в теннантитах не обнаружено. Серебро в больших количествах приурочено исключительно к тетраэдритам.

ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА СОСТАВА МИНЕРАЛА ПО ЕГО СПЕКТРУ ОТРАЖЕНИЯ

В предыдущих разделах рассматривалось влияние различных элементов на величину коэффициента отражения блеклых руд, а также проблема построения спектров отражения по известным концентрациям. Рассмотрим проблему определения неизвестного состава минерала по известному спектру отражения. Зная спектр отражения минерала и коэффициенты вкладов в

Т а б л и ц а 27

Значения R контрольного образца блеклой руды (обр. Т-1, месторождение Мугун-буренское)

R	Длина волны (нм)						
	440	460	480	500	520	540	560
$R_{изм}$	29,75	29,95	30,05	30,15	30,40	30,80	30,85
ΔR	-1,10	-0,90	-0,80	-0,70	-0,45	-0,05	0

Т а б л и ц а 28

Сравнение нормированных концентраций образцов блеклых руд, измеренных на микроанализаторе и рассчитанных по формам спектров отражения

№ п/п	Образец	Элемент			
		Cu	Ag	As	Sb
1	К-3б	36,53	—	16,78	0,92
		38,54	—	18,22	—
2	957/71	43,62	0,16	19,24	0,95
		39,32	4,35	17,47	2,93
3	Т-3	45,37	—	19,23	0,84
		44,08	—	14,00	7,11
4	Т-1	22,20	22,14	0,03	26,85
		28,67	11,28	—	29,43

П р и м е ч а н и е. В первой строке — величины измеренные, во второй — рассчитанные. Формулы: 1. Изм. $(Cu_{9,93} Fe_{0,03} Zn_{0,05} Hg_{1,85})_{11,91} (As_{3,89} Sb_{0,13})_{4,02} S_{13,07}$;
рассчит. $(Cu_{9,86} Fe_{0,40} Zn_{0,70} Hg_{1,09})_{12,05} (As_{3,95} Sb_0)_{3,95} S_{13,00}$.
2. Изм. $(Cu_{10,28} Ag_{0,02} Fe_{0,05} Zn_{1,98})_{12,33} (As_{3,85} Sb_{0,12})_{3,97} S_{12,69}$;
рассчит. $(Cu_{9,53} Ag_{0,62} Fe_0 Zn_{2,30})_{12,45} (As_{3,59} Sb_{0,37})_{3,96} S_{12,59}$.

него различных элементов K_i , для каждой длины волны можно записать:

$$R_\lambda = \sum_{i=1}^N K_{i\lambda} C_i,$$

где N — число неизвестных элементов, C_i — нормированная концентрация элемента. В таком случае проблема нахождения неизвестных концентраций сводится к решению системы линейных уравнений:

$$R_{440} = \sum_{i=1}^N K_{i440} C_i \dots R_{740} = \sum_{i=1}^N K_{i740} C_i.$$

В нашем случае, получаем переопределенную систему из 16 уравнений и 9 неизвестных (As, Sb, Cu, S, Fe, Zn, Hg, Ag, Bi). Решая эту систему с привлечением метода наименьших квадратов получаем искомые концентрации элементов. Как отмечалось ранее, на малых длинах волн (440–480 нм) для

Длина волны (нм)

580	600	620	640	660	680	700	720	740
30,85	30,85	30,50	30,15	29,85	29,45	28,90	28,40	27,90
0	0	-0,35	-0,70	-1,00	-1,40	-1,95	-2,45	-2,95

Элемент

Fe	Zn	Hg	Bi	S
0,11	0,18	21,36	—	24,13
1,37	2,80	13,43	—	25,64
0,20	8,66	—	—	27,16
—	9,74	—	—	26,19
3,65	2,63	—	—	28,28
4,02	1,33	—	3,10	26,35
5,41	0,99	—	0,04	22,35
4,74	2,63	—	—	23,25

3. Изм. $(Cu_{10,54} Fe_{0,96} Zn_{0,59})_{12,09} (As_{3,79} Sb_{0,10})_{3,89} S_{12,02}$;
 рассчит. $(Cu_{10,77} Fe_{1,12} Zn_{0,32})_{12,21} (As_{2,90} Sb_{0,98} Bi_{0,23})_{4,04} S_{12,76}$.
4. Изм. $(Cu_{6,39} Ag_{3,76} Fe_{1,77} Zn_{0,28})_{12,20} (As_{0,01} Sb_{4,04})_{4,05} S_{12,75}$;
 рассчит. $(Cu_{7,94} Ag_{1,84} Fe_{1,49} Zn_{0,71})_{11,98} (As_0 Sb_{4,25})_{4,25} S_{12,76}$.

отдельных образцов отмечаются отклонения $R^{изм}$ от $R^{расч}$, превышающие ошибку измерения (± 2 отн. %). Исключение этих точек из рассмотрения уменьшает число уравнений до 13, но повышает точность определения состава минерала.

В качестве контрольных примеров для полуколичественного расчета состава минерала по форме линии спектра его отражения были выбраны 3 образца из промеренных ранее и участвовавших в расчете K_i, λ (табл. 20, 21, ан. 7, 15, 21), а также один образец блеклой руды неизвестного состава (табл. 27), измеренный затем на микроанализаторе. В табл. 28 представлены нормированные измеренные на микроанализаторе и рассчитанные по форме линии спектров отражения концентрации этих образцов. Видно, что по рассчитанным концентрациям однозначно определяется тип блеклой руды: Fe, Zn, Hg- или Ag-содержащие теннантит или тетраэдрит. Рассчитанные концентрации хорошо пересчитываются на кристаллохимические формулы блеклых руд. Некоторые отличия измеренных и рассчитанных концентраций наблюдаются для изоморфных групп элементов: Cu-Ag, Hg-Fe-Zn, As-Sb. Это объясняется близким влиянием на спектры отражения отдельных элементов в пределах указанных групп. Разработанную методику определения состава по спектру отражения можно принять в качестве опыта такого рода вычислений. Дальнейшее улучшение результатов применения описанного метода возможно различными способами: 1) существенным уменьшением ошибок измерения путем использования современной автоматизированной аппаратуры; 2) расширением области применяемых длин волн в инфракрасную и ультрафиолетовую части спектра; 3) увеличением количества информации за счет измерений в иммерсии.

ГЛАВА V

НЕОДНОРОДНОСТЬ БЛЕКЛЫХ РУД

Микрогетерогенность блеклых руд неоднократно наблюдалась с помощью как оптических, так и других методов. Под микроскопом она наиболее часто проявляется в виде зональных структур. Как отмечает П. Рамдор, в этих минералах "зональное строение широко распространено вследствие меняющегося состава, иногда выражено исключительно хорошо и имеет весьма изменчивый облик. Иногда оно распознается даже без травления по тонким различиям окраски" (Рамдор, 1962, с. 547 [74]). В некоторых случаях неоднородность блеклых руд выявлена при рентгеновских исследованиях. Так, например, методом рентгеновской дифракции была установлена неоднородность блеклых руд в халькопирит-сфалерит-галенитовых месторождениях Куроко в Японии [168].

Привлечение микросондового анализа к исследованию блеклых руд дало возможность охарактеризовать химическую сущность их микрогетерогенности. Появились работы, посвященные детальному описанию неоднородности состава блеклых руд, с указанием вариаций содержаний элементов в разных фазах. Прежде всего эти исследования относились к зональным блеклым рудам, очевидно, как наиболее эффективным и закономерным.

Впервые зональное распределение основных элементов — As, Sb, Fe и Zn в блеклых рудах из Гуанако (Чили) обнаружил Г.Шпрингер [157] с помощью микрозонда. Как следует из приводимых им картин площадного сканирования, одни зоны обогащены As и Fe, другие — Sb и Zn. Таким образом, впервые были выявлены попарные связи металлов с неметаллами.

Любопытно, как было открыто зональное строение блеклой руды в образце из Найки (шт. Чиуауа, Мексика) [162]. Этот образец, представляющий кристалл блеклой руды, выросший на халькопирит со сфалеритом (в образце присутствовали также пирит, галенит и кварц), поступил для идентификации в Национальный музей Естественной истории Смитсоновского института в Вашингтоне (США). Первоначально блеклая руда была определена как тетраэдрит. Однако сходные кристаллы из того же месторождения продавали на выставке как теннантит. На снятой для уточнения порошковойграмме все линии оказались расщепленными и среди них присутствовали как теннантитовые, так и тетраэдритовые. Линейное и площадное сканирование изготовленного шлифа обнаружило зональные колебания содержания Sb (максимальное количество 22,7%), As (максимально — 14,3%), Cu (от 35 до 45%) и Zn (4,9%); железо обнаружено не было. При этом автор исследования Дж.С.Уайт указывает на обратную зависимость между полуметаллами As и Sb и металлами Cu и Zn, тогда как у Sb с Cu и As с Zn в отличие от данных Шпрингера связь прямая. Как заключает Уайт, правильное название для этих кристаллов — "ориентированные сростания теннантита и тетраэдрита".

Одно из первых и всесторонних микрозондовых исследований неоднородности блеклых руд с количественными анализами состава отдельных зон выполнено С.Юи на оптически гомогенных кристаллах из разных месторождений Японии [168]. В одном из них, в медноколчеданном месторождении Бесси (о.Сикоку), обнаружено взаимообратное зональное распределение Fe и Zn в тетраэдрите при практически неизменном количестве сурьмы. Состав зон следующий (в ат. %):

	Cu	Zn	Fe	Sb	As	S	Сумма
I	34,4	5,4	1,6	12,5	0,1	46,0	100,0
II	33,7	2,1	5,0	13,0	1,0	46,2	100,0
III	34,5	3,6	3,6	12,8	0,1	45,5	100,0

Зоны прослеживаются приблизительно параллельно поверхности кристалла и внешняя из них наиболее обогащена цинком.

Помимо зональной блеклой руды, С.Юи впервые установил "нерегулярную" микронеоднородность этих минералов. В халькопирит-сфалерит-галенитовых, баритовых и золото-тетраэдрит-кварцевых рудах разных месторождений Японии он обнаружил оптически гомогенные зерна тетраэдрита и смешанных блеклых руд, которые под электронным микроскопом оказались неоднородными. Каждое зерно состояло из 2–3 гомогенных фаз неправильной формы без какой-либо закономерности в структурах сростаний. Кроме основных элементов блеклых руд, проанализированные зерна содержали (вес. %): Ag (0,6–10,7), Zn (6,7–7,9) и Fe (0,5–1,1). Неоднородность состава обусловлена главным образом колебаниями содержаний Ag, Cu и полуметаллов; количества Zn и Fe, как видно по приведенным значениям, изменяются незначительно. Обнаружена прямая корреляция Ag с Sb, хотя

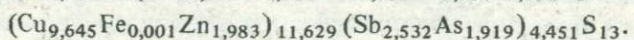
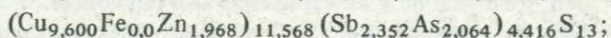
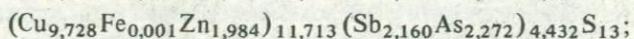
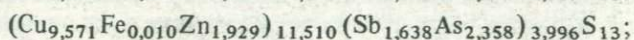
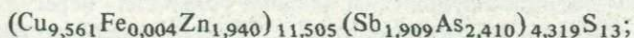
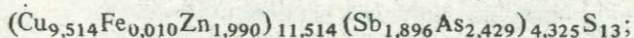
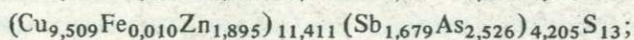
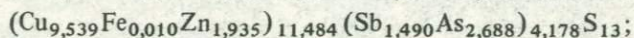
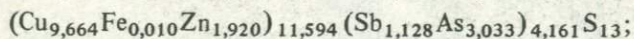
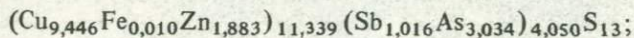
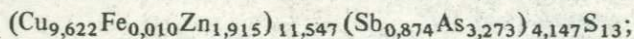
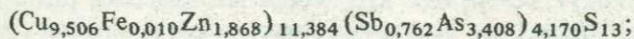
абсолютные значения содержаний Ag для определенного отношения As : Sb меняются в зависимости от месторождения или образца. Между Sb и As связь, как всегда, обратная.

Интересный пример ритмично-зонального строения блеклой руды изучен Ю.С.Бородаевым [23] на образце из золото-полиметаллического месторождения в Восточном Забайкалье. Изображение полированной поверхности кристалла этой блеклой руды в обратно-рассеянных электронах выявило очень четкую зональную структуру (фототабл. I, a), представленную многократным повторением по крайней мере трех зон разного состава: светлой $(\text{Cu}_{10,1}\text{Fe}_{0,6}\text{Zn}_{1,5})_{12,1}(\text{Sb}_{3,5}\text{As}_{0,6})_{4,1}\text{S}_{12,5}$; средней $(\text{Cu}_{10,1}\text{Fe}_{1,1}\text{Zn}_{1,1})_{12,3}(\text{Sb}_{2,6}\text{As}_{1,6})_{4,2}\text{S}_{11,7}$; темной $(\text{Cu}_{10,0}\text{Fe}_{1,0}\text{Zn}_{0,9})_{11,9}(\text{Sb}_{1,6}\text{As}_{2,4})_{4,0}\text{S}_{12,9}$.

Как видно из этих формул, от зоны к зоне, аналогично примеру Шпрингера, попарно меняются содержания, с одной стороны, Sb и Zn, с другой — As и Fe.

В месторождении Балей (Восточное Забайкалье), принадлежащем к убого-сульфидному типу золоторудных месторождений (95% руд составляют кварц и халцедон), М.Г.Андреева и Т.И.Лосева [3] установили с помощью линейного сканирования в блеклой руде смешанного состава зональность с иными связями тех же металлов с полуметаллами: цинком обогащаются мышьяковые зоны, а железом — сурьмяные.

Микрогетерогенная блеклая руда с закономерным (секториальным) изменением содержаний элементов описана в колчеданно-полиметаллическом Катехском месторождении на Южном склоне Большого Кавказа [2]. В одном из индивидов блеклой руды размером около 0,3 мм 12 микрозондовых анализов показали следующие вариации содержаний (вес. %): Cu 38,62—40,25; Fe 0—0,06; Zn 8,15—8,41; As 9,08—17,11; Sb 6,23—19,4; S 25,56—27,92. Пересчеты анализов (на 13 атомов серы) дали формулы:



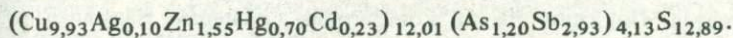
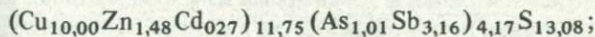
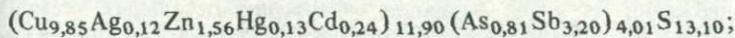
Как видно, основной вклад в неоднородность вносят колебания количества мышьяка и сурьмы (вариации от теннантита до смешанной блеклой руды), в меньшей степени — цинка и меди. Судя по приводимым в работе профилям сканирования, а также формулам, корреляционные зависимости между элементами повторяют схему Шпрингера за исключением отсутствую-

ющего железа: обратная связь As—Sb сопровождается прямой зависимостью между Sb и Zn.

Н.С.Рудашевский с соавторами [76] в специальной статье "О природе неоднородности химического состава блеклых руд" приводят результаты детального микрозондового исследования зональных блеклых руд более сложного состава из некоторых месторождений. Так, в образцах из Ni—Co руд Хоуваксинского месторождения (Тува) по сравнению с разобранными выше случаями присутствуют еще Hg и Bi. Наиболее значительные колебания отмечаются для содержаний полуметаллов, особенно As и Sb. Состав мышьяковой и сурьмяной зон соответственно следующий (вес. %): Cu 43,7; 37,5; Fe 6,44; 4,79; Zn 0,60; 1,90; Hg 0,00; 0,39; As 19,5; 7,45; Sb 0,84; 11,7; Bi 0,00; 11,6; S 28,4; 25,4. Как видно из анализов и очень наглядно проявляется на профилях линейного сканирования, теннантитовые зоны, как и во многих разобранных выше примерах, обогащаются железом, тогда как в тетраэдритовых — концентрируются все остальные изоморфные элементы — Zn, Bi, Hg. Эти данные подтверждаются также парными коэффициентами корреляции элементов блеклых руд. Близкая картина обнаружена теми же авторами в Ag-содержащей блеклой руде из Фалуна (Швеция). Здесь средний состав зон соответственно представлен: Cu 40,5; 37,1; Fe 5,92; 5,30; Zn 1,60; 1,85; Ag 3,52; 6,59; Hg 0,00; 0,07; As 18,9; 13,7; Sb 1,03; 8,25; S 28,1; 27,3. Основные колебания состава обусловлены в данном случае вариациями содержаний Sb, As и Ag, но, как и в тувинском образце, в зону, обогащенную сурьмой, входит большая часть компонентов — Ag, Zn, Hg, а в мышьяковые — по-прежнему только железо.

Сходные соотношения между Ag и полуметаллами отмечены в зональных структурах Ag-содержащих блеклых руд на Гусляковском колчеданно-полиметаллическом месторождении (Рудный Алтай) Н.И.Ереминым с соавторами [40]. Здесь неоднородность блеклых руд представляет большую редкость. В одной из таких находок с помощью микрозонда обнаружено зональное распределение Ag, Sb и As. Количество Ag варьирует в пределах от 0,15 до 5,98% и максимальные концентрации его приурочены к сурьмянистым зонам.

Неоднородность состава установлена и в редкой Cd-содержащей разновидности блеклых руд, обнаруженной в кальцитовых прожилках на Южном острове Новой Земли [97]. Три микрозондовых анализа показали колебания состава (вес.%): Cu 37,50—38,40; Ag 0,63—0,75; Cu 1,58—1,79; Zn 5,82—6,18; Hg 1,54—2,11; As 3,63—5,46; Sb 21,70—23,30. Пересчет анализов дает формулы



Профили линейного сканирования выявили в этих тетраэдритах зональность, обусловленную взаимобратными колебаниями содержаний As и Sb, тогда как остальные компоненты закономерных вариаций не обнаружены.

Рассмотренные примеры зональной неоднородности блеклых руд показывают различные корреляционные связи элементов, обуславливающих микрогетерогенное строение этих минералов. Эти данные можно существенно дополнить нашими результатами.

При микронзондовом исследовании блеклых руд мы уделяли особое внимание их гетерогенности. Проводилось качественное изучение неоднородности блеклых руд по снимкам с экрана осциллографа в токе поглощенных электронов и в характеристическом рентгеновском излучении различных элементов, а также количественный анализ с помощью кривых сканирования. Выполнено около 100 разрезов шагового сканирования (примерно 10 000 точек) с последующей статистической обработкой полученных данных. Результаты показали, что микрогетерогенность очень характерна для блеклых руд — из 136 изученных образцов неоднородными оказались 118 (87%). Гетерогенность обнаружена в блеклых рудах из месторождений разнообразных типов: ртутно-сурьмяно-мышьяковых, полиметаллических, колчеданных, золоторудных, висмутовых, сурьмяно-вольфрамовых и др. Помимо неоднородности, связанной с реакционными преобразованиями блеклых руд, по морфологии фаз и характеру их распределения выделяются зональные структуры и пятнисто-мозаичные сростания с ксеноморфной формой зерен. Величина фаз колеблется от нескольких микрон до десятков, реже сотен микрон.

Соотношение разных фаз в пределах изучаемых образцов широко варьирует: от мелких единичных фаз разного состава с одной преобладающей до приблизительно одинаковой представительности фаз разного состава в пределах одного образца. Мозаично-пятнистые сростания наиболее обычны в Hg-содержащих блеклых рудах, но отмечаются также и в других разновидностях; зональные структуры свойственны Fe- и Zn-содержащим тетраэдритам и смешанным блеклым рудам и в меньшей степени встречаются в блеклых рудах с другими полуметаллами (Bi и Te). Иногда неоднородность разного типа встречается в пределах одного шлифа и даже одного зерна минерала.

При микроскопическом наблюдении неоднородность блеклых руд в отраженном свете обычно не наблюдается, и лишь иногда выявляется диагностическим травлением. Например, под воздействием HNO_3 (1 : 1) в агрегатах высокотеллуристых зерен тетраэдрита-голдфилдита обнаруживаются зернистое строение и тонкозональные структуры зерен голдфилдита (на тетраэдриты этот реактив не действует).

Микронзондовые исследования показали, что наиболее часто неоднородность обусловлена значительными, нередко крайне контрастными колебаниями содержания As и Sb. Вариации содержания остальных элементов обычно проявляются менее наглядно. В то же время изменения содержания всех элементов взаимосвязаны, но эта зависимость в разных блеклых рудах часто меняется. Покажем это на конкретных примерах. Наиболее четко подобные связи в вариациях количеств элементов видны на зональных блеклых рудах.

Зональное строение блеклых руд обнаружено на ряде месторождений: свинцово-цинково-баритовом месторождении стратиформного типа Жайрем (Атасуйская группа, Казахстан), на свинцово-цинковом месторождении Яхимов (СССР), на золото-полиметаллическом месторождении Ключев-

ское (Забайкалье), в золото-сульфидных кварцевых жилах Коч-Булак (Средняя Азия, образцы М.И. Новгородовой) и висмута-полиметаллическом месторождении Тары-Экан (Средняя Азия, образцы Л.М. Лурье). В первых трех месторождениях блеклые руды характеризуются одинаковым, довольно обычным набором элементов: кроме основных компонентов — Cu, Sb, As, S, присутствуют в переменных количествах Fe и Zn; Ag отмечается только в десятых долях процента; на месторождении Ключевское в блеклой руде наблюдается незначительное содержание рути.

Наиболее простой тип зонального строения установлен в блеклой руде из Яхимова. По составу она относится к смешанным блеклым рудам; из двухвалентных металлов Zn всегда преобладает над Fe. Зоны достаточно четко выделяются в поглощенных электронах (фототабл. I, б) и повторяют контур тетраэдрического кристалла. Локальные анализы показали в общем незначительные колебания элементов в следующих пределах (вес.%): Cu 39,06–40,20; Ag 0,42–0,36; Fe 2,07–2,34; Zn 5,58–5,39; As 5,58–7,70; Sb 22,46–19,08; S 25,96–27,00. Анализы удалось выполнить лишь на четырех зонах. Результаты приведены в Приложении. Состав зон в направлении от центра к краю зерна (фототабл. I, б) изменяется следующим образом:

Фаза 1. $(\text{Cu}_{9,85}\text{Ag}_{0,06}\text{Fe}_{0,59}\text{Zn}_{1,37})_{11,87}(\text{As}_{1,19}\text{Sb}_{2,96})_{4,15}\text{S}_{12,97}$.

Фаза 2. $(\text{Cu}_{9,86}\text{Ag}_{0,06}\text{Fe}_{0,58}\text{Zn}_{1,37})_{11,87}(\text{As}_{1,24}\text{Sb}_{2,87})_{4,11}\text{S}_{13,02}$.

Фаза 3. $(\text{Cu}_{9,85}\text{Ag}_{0,05}\text{Fe}_{0,63}\text{Zn}_{1,34})_{11,87}(\text{As}_{1,48}\text{Sb}_{2,62})_{4,10}\text{S}_{13,03}$.

Фаза 4. $(\text{Cu}_{9,86}\text{Ag}_{0,05}\text{Fe}_{0,65}\text{Zn}_{1,28})_{11,83}(\text{As}_{1,60}\text{Sb}_{2,44})_{4,04}\text{S}_{13,12}$.

Как можно видеть, зональность в основном создается колебаниями содержаний полуметаллов и связанными с ними изменениями Fe и Zn, в меньшей степени Ag. Корреляционные зависимости металлов и полуметаллов те же, что не раз указывались: большему количеству Sb отвечает большее содержание Zn и Ag, а с увеличением количества As возрастает содержание Fe. Следует отметить, что, несмотря на скачкообразное изменение распределения указанных металлов и полуметаллов, отношения $\text{Me} : \text{S}$ и $\text{ПМе} : \text{S}$ от зоны к зоне очень незначительно постепенно уменьшаются в направлении от центра к краю зерна, что обусловлено в основном увеличением содержания серы. При этом S и полуметаллы связаны между собой обратной зависимостью, и суммарное содержание их сохраняется почти постоянным.

В направлении от центра к периферии наблюдается также повышение содержания мышьяка, о чем свидетельствуют количественное преобладание мышьяковых (на фотографии более темных) фаз на периферии зерен и форма кривых линейного сканирования для Ag и Sb. Таким образом, можно сделать вывод, что указанная зональность в блеклой руде из Яхимова проявляется на фоне общего повышения в направлении роста кристалла содержания мышьяка и серы.

Очень интересный пример зональности обнаружен в Жайреме — в одном из шлифов встречен целый агрегат разноориентированных контрастно зональных зерен в окружении микрогетерогенной блеклой руды пятнисто-мозаичного строения (фототабл. I, в). Такая же мозаичная неоднородность наблюдалась и в другом шлифе, но без зональных структур.

Зоны в кристаллах повторяют их контур. Из зональных участков удалось проанализировать 6 зон — 4 в одном кристалле и 2 — в соседнем; и те и другие — в центральных частях зерен, где они имеют наибольшую ширину и наиболее четкие границы. Результаты показали существенные колебания содержания элементов: Cu 40,49—44,41; Ag 0,12—0,25; Fe 1,14—1,88; Zn 4,23—3,00; As 6,56—18,07; Sb 21,37—4,68; S 25,69—27,84. Согласно пересчетам анализов состав зон варьирует от почти чистого теннантита до существенно сурьмяной блеклой руды.

Зерно 1. Состав проанализированных зон в направлении от центра к периферии в первом кристалле меняется следующим образом:

Зона 4. $(\text{Cu}_{10,25}\text{Ag}_{0,04}\text{Fe}_{0,73}\text{Zn}_{1,10})_{12,12}(\text{As}_{1,42}\text{Sb}_{2,72})_{4,14}\text{S}_{12,74}$.

Зона 1. $(\text{Cu}_{10,40}\text{Ag}_{0,02}\text{Fe}_{0,89}\text{Zn}_{0,86})_{12,17}(\text{As}_{2,37}\text{Sb}_{1,68})_{4,05}\text{S}_{12,77}$.

Зона 3. $(\text{Cu}_{10,31}\text{Ag}_{0,04}\text{Fe}_{0,80}\text{Zn}_{0,97})_{12,12}(\text{As}_{1,76}\text{Sb}_{2,29})_{4,05}\text{S}_{12,82}$.

Зона 2. $(\text{Cu}_{10,28}\text{Ag}_{0,04}\text{Fe}_{0,71}\text{Zn}_{1,04})_{12,07}(\text{As}_{1,26}\text{Sb}_{2,82})_{4,08}\text{S}_{12,86}$.

Во втором кристалле, срастающемся с первым:

Зона 1. $(\text{Cu}_{10,33}\text{Ag}_{0,02}\text{Fe}_{1,09}\text{Zn}_{0,68})_{12,12}(\text{As}_{3,50}\text{Sb}_{0,57})_{4,07}\text{S}_{12,83}$.

Зона 2. $(\text{Cu}_{10,23}\text{Ag}_{0,04}\text{Fe}_{0,75}\text{Zn}_{1,00})_{12,02}(\text{As}_{1,40}\text{Sb}_{2,74})_{4,14}\text{S}_{12,85}$.

Как и в предыдущем случае, зональность создается скачкообразными изменениями содержаний, с одной стороны, As и Fe, с другой — Sb и Zn, в меньшей степени Ag. В одном зерне удалось провести измерение в четырех последовательных зонах и выявить направленность изменений количества элементов в сопряженных зонах. В первой паре зон в направлении от центра кристалла содержание мышьяка и железа меняется от меньшего к большему, а во второй — соседней паре — от большего к меньшему, причем большее значение во второй паре — промежуточное между значениями первой пары. Вариации отношений $\text{Me} : \text{S}$ и $\text{ПМ} : \text{S}$ очень незначительны, с заметной тенденцией их уменьшения в направлении от центра зерна к периферии. Последнее обусловлено возрастанием количества S, как в образце из Яхимова.

В отличие от чехословацкого образца здесь изменение составов от зоны к зоне более контрастное, и в направлении от центра к краю происходит возрастание количественной роли не As, а Sb — на снимке в поглощенных электронах (фототабл. I, в) видно, что по периферии зерна большим распространением пользуются более светлые, т.е. более сурьмянистые фазы. То же подтверждается формой линий сканирования для As и Sb. Таким образом, в блеклой руде из Жайрема, очевидно, рост кристаллов происходит в обстановке возрастания активности Sb и S. Кроме того, в данном примере зональной структуры отчетливо проявляется уменьшение контрастности различий состава зон от центра к периферии — по нивелировке их яркости на изображениях в поглощенных электронах и кривым линейного сканирования. В связи с этим на краю кристалла границы зоны становятся более расплывчатыми и мало пригодными для измерения.

Помимо зональных, в том же образце из Жайрема исследованы оптически гомогенные зерна блеклых руд, оказавшиеся под микроскопом пятнисто-мозаичными сращениями разных ксеноморфных фаз (фототабл. 2,

д). Из этих фаз удалось проанализировать 14: шесть фаз из двух участков шлифа вблизи зональной блеклой руды (шлиф 2) и восемь — из другого шлифа (шлиф 1) того же образца.

Состав ксеноморфных фаз вблизи зональных кристаллов (шлиф 2) выражается следующими формулами:

Участок 1 (фототабл. I, 2)

Фаза	
5-3	$(\text{Cu}_{10,14}\text{Ag}_{0,05}\text{Fe}_{0,60}\text{Zn}_{1,20})_{11,99}(\text{As}_{0,68}\text{Sb}_{3,43})_{4,11}\text{S}_{12,89}$
5-2	$(\text{Cu}_{10,26}\text{Ag}_{0,05}\text{Fe}_{0,64}\text{Zn}_{1,16})_{12,11}(\text{As}_{0,86}\text{Sb}_{3,27})_{4,11}\text{S}_{12,77}$
5-1	$(\text{Cu}_{10,23}\text{Ag}_{0,03}\text{Fe}_{0,88}\text{Zn}_{0,92})_{12,06}(\text{As}_{2,29}\text{Sb}_{1,79})_{4,08}\text{S}_{12,86}$

Участок 2 (фототабл. I, д)

6-3	$(\text{Cu}_{10,26}\text{Ag}_{0,04}\text{Fe}_{0,83}\text{Zn}_{1,00})_{12,13}(\text{As}_{1,96}\text{Sb}_{2,14})_{4,10}\text{S}_{12,78}$
6-2	$(\text{Cu}_{10,26}\text{Ag}_{0,03}\text{Fe}_{0,96}\text{Zn}_{0,82})_{12,07}(\text{As}_{2,99}\text{Sb}_{1,14})_{4,06}\text{S}_{12,86}$
6-1	$(\text{Cu}_{10,38}\text{Ag}_{0,01}\text{Fe}_{1,13}\text{Zn}_{0,66})_{12,18}(\text{As}_{3,99}\text{Sb}_{0,03})_{4,02}\text{S}_{12,80}$

В шлифе без зональных кристаллов (шлиф 1):

Участок 1

Фаза	
6-4	$(\text{Cu}_{10,34}\text{Ag}_{0,05}\text{Fe}_{0,57}\text{Zn}_{1,24})_{12,20}(\text{As}_{0,81}\text{Sb}_{3,30})_{4,11}\text{S}_{12,68}$
6-4,2	$(\text{Cu}_{10,28}\text{Ag}_{0,04}\text{Fe}_{0,57}\text{Zn}_{1,20})_{12,09}(\text{As}_{0,83}\text{Sb}_{3,29})_{4,12}\text{S}_{12,78}$
6-2	$(\text{Cu}_{10,26}\text{Ag}_{0,04}\text{Fe}_{0,69}\text{Zn}_{1,11})_{12,10}(\text{As}_{1,41}\text{Sb}_{2,64})_{4,05}\text{S}_{12,85}$
6-3	$(\text{Cu}_{10,28}\text{Ag}_{0,04}\text{Fe}_{0,70}\text{Zn}_{1,08})_{12,10}(\text{As}_{1,58}\text{Sb}_{2,54})_{4,12}\text{S}_{12,78}$
6-1	$(\text{Cu}_{10,31}\text{Ag}_{0,03}\text{Fe}_{0,82}\text{Zn}_{0,93})_{12,09}(\text{As}_{2,34}\text{Sb}_{1,75})_{4,09}\text{S}_{12,82}$

Участок 2

9-1	$(\text{Cu}_{10,23}\text{Ag}_{0,05}\text{Fe}_{0,62}\text{Zn}_{1,13})_{12,03}(\text{As}_{0,90}\text{Sb}_{3,08})_{3,98}\text{S}_{12,98}$
7-1	$(\text{Cu}_{10,26}\text{Ag}_{0,04}\text{Fe}_{0,82}\text{Zn}_{1,03})_{12,15}(\text{As}_{2,03}\text{Sb}_{1,94})_{3,97}\text{S}_{12,89}$
7-2	$(\text{Cu}_{10,28}\text{Ag}_{0,03}\text{Fe}_{0,93}\text{Zn}_{0,83})_{12,07}(\text{As}_{2,91}\text{Sb}_{1,09})_{4,00}\text{S}_{12,94}$

Из приведенных формул видно, что в мозаично-пятнистых сростаниях блеклых руд проявлены тот же разброс значений и те же корреляционные зависимости металлов с неметаллами, что и в зональных кристаллах из месторождения Жайрем и Яхимов. Эти зависимости подтверждаются значимыми парными коэффициентами корреляции (табл. 29). Однако в данном случае скачкообразные изменения распределения As и Fe, с одной стороны, и противоположно направленного изменения Sb и Zn — с другой, сопровождаются более контрастными вариациями отношений $\text{Me} : \text{S}$ и $\text{ПМе} : \text{S}$.

Несмотря на указанное сходство общих корреляционных связей, здесь так же, как сообщалось раньше для серебросодержащих неоднородных блеклых руд Японии, конкретные абсолютные зависимости между элементами меняются не только в разных месторождениях, но и в разных участках и разных зернах одного и того же образца и шлифа. Это находит отра-

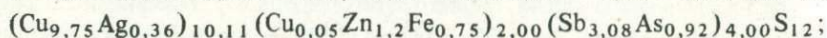
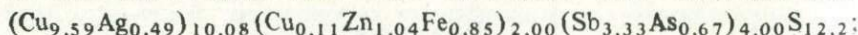
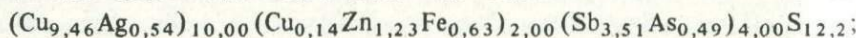
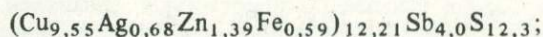
Зависимость As от Sb, Zn и Fe в зональных и пятнисто-мозаичных микрогетерогенных блеклых рудах Жайрема и Яхимова

Зависимость As	Жайрем, шлиф 2		Жайрем, шлиф 1	Яхимов
	Структура срастания			
	зональная	пятнистая	пятнистая	зональная
от Sb	$-0,975Sb + 4,035$	$-0,978Sb + 4,051$	$-0,966Sb + 3,971$	$-0,820Sb + 3,611$
от Zn	$-5,515Zn + 7,145$	$-6,148Zn + 8,031$	$-5,539Zn + 7,521$	$-4,278Zn + 7,110$
от Fe	$5,965Fe - 2,989$	$6,333Fe - 3,192$	$5,842Fe - 2,576$	$5,748Fe - 2,143$

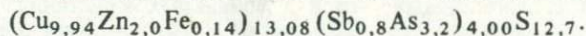
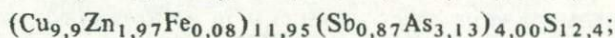
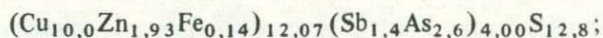
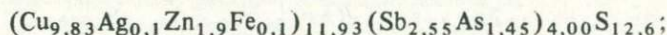
жение в изменении коэффициента в формульном выражении зависимости и в вариациях величины свободного члена, что отражает зависимость As от Sb, Zn и Fe (табл. 29). Интересно отметить, что здесь же, в Жайреме, в других участках рудных тел наблюдались иные связи между металлами и полуметаллами в гетерогенных блеклых рудах. Так, в работе В.С. Андреено с соавторами [4], посвященной неоднородности состава этих минералов на Жайреме, описаны наблюдавшиеся под микроскопом в двух шлифах из разных рудных зон месторождения многофазные агрегаты блеклых руд (до четырех фаз в каждом образце) с резкими границами и взаимоотношениями, свидетельствующими об одновременности образования.

Состав их может быть выражен следующими формулами:

для образца из галенит-баритовой рудной зоны (глубина взятия 204 м)



для образца из галенит-баритовой рудной зоны (глубина взятия 259 м)



По-видимому, для этих блеклых руд характерен тот же набор элементов со сходными весьма широкими колебаниями содержаний. Однако в данном случае прямая у As обнаруживается с Zn, а у Sb — с Fe.

Интересные корреляционные зависимости обнаружены в микрогетерогенных блеклых рудах из золоторудных месторождений разных типов: золото-полиметаллического Ключевского, малосульфидного Балей и кварцево-золоторудного Березовского. Результаты микроскопических анализов приведены в Приложении, а пересчеты их — в табл. 30. В первых двух месторождениях состав блеклых руд в отношении полуметаллов колеблет-

ся от тетраэдрита до сурьмянистых смешанных блеклых руд, причем Fe всегда преобладает над Zn, а Ag содержится в существенных количествах только в балейской блеклой руде — от 5,78 до 16,65 вес.%; в Ключевском его содержание достигает лишь сотых долей атома в формуле, но присутствует также $Hg-O, n$ формульных единиц. В Березовском месторождении блеклая руда изменяется от теннантита до мышьяковистой смешанной блеклой руды из двухвалентных металлов, и Zn преобладает над Fe, а Ag варьирует от 0,43 до 1,5 вес.%. В Ключевском и Балее встречаются как зональные, так и незакономерные пятнисто-мозаичные сростания; в Березовском под микрозондом обнаружены только последние.

Наиболее необычны соотношения металлов и неметаллов в зональной блеклой руде из месторождения Ключевское в образце М.Г. Андреевой. Тонкая зональность в нем была выявлена Н.В. Петровской и М.Г. Андреевой при структурном травлении полированного шлифа и определена как зональное строение фрейбергита [69]. Согласно микрозондовому анализу, блеклая руда относится к тетраэдриту, практически лишенному Ag (табл. 30). Наблюдение в поглощенных электронах и особенно профили линейного сканирования четко показали, что в этом кристалле проявлены два типа зональности, наложенные друг на друга (фотабл. III): I — более тонкая, обусловленная взаимобратным изменением As и Sb, II — более широкая, обязанный взаимобратным колебаниям количеств Fe и Zn, причем одна зона II типа охватывает несколько зон I типа. Из этих данных, а также из сопоставления результатов пересчета микрозондовых анализов шести отдельных зон (табл. 30) следует, что вариации содержаний полуметаллов и металлов происходят независимо друг от друга, тогда как между собой As и Sb, с одной стороны, и Fe и Zn — с другой, находятся в обратной связи. Это подтверждается и значимыми соответствующими коэффициентами корреляции (табл. 31). Обращают на себя внимание контрастные изменения отношений $Me : S$ и $PMе : S$ вне зависимости друг от друга, а также от вариаций содержаний элементов. Помимо зонального тетраэдрита, в этом же шлифе встречены многофазные сростания незакономерной структуры, состав которых варьирует более широко — от тетраэдритов до мышьяковистой смешанной блеклой руды (табл. 30). В них в отличие от описанного зонального тетраэдрита проявлены дополнительные значимые корреляции: прямые As—Fe и Sb—Hg и обратная Sb—Fe (табл. 32).

Независимые колебания содержаний двухвалентных изоморфных металлов и полуметаллов обнаружены в микрогетерогенных блеклых рудах с незакономерной пятнисто-мозаичной структурой сростаний из Балейского (табл. V, д) и Березовского месторождений (см. табл. 31). В них проявлены только обычные обратные связи As—Sb и Fe—Zn, а в балейском тетраэдрите, где присутствуют значительные количества Ag, обнаруживается еще прямая связь Ag—Sb. В то же время, как говорилось выше, в Балее в зональной блеклой руде М.Г. Андреевой и Т.И. Лосевой [3] наблюдались прямые зависимости между As и Zn, с одной стороны, и Sb и Fe — с другой. Следовательно, в балейском зональном тетраэдрите элементы более взаимосвязаны друг с другом, чем в блеклой руде пятнисто-мозаичной структуры. В месторождении Ключевское картина обратная — элементы в пятнистых сростаниях более взаимозависимы, чем в зональных.

Таблица 30

Формульные коэффициенты микрогетерогенных блеклых руд золоторудных месторождений

Анализ	Cu	Ag	Fe	Zn	Cd	Hg	As
Месторождение Ключевское, шлиф К-398							
726	10,10	0,00	0,78	0,34	—	0,10	0,62
763	10,72	0,00	1,00	0,14	—	0,12	0,74
761	10,47	0,01	1,04	—	—	0,14	0,77
727	10,75	0,00	0,97	0,18	—	0,10	0,79
725	10,48	0,02	0,83	0,41	—	0,14	0,82
764	10,69	0,01	1,01	0,17	—	0,12	0,84
767	10,47	0,02	1,02	0,20	—	0,08	0,84
760	10,49	0,02	1,06	0,03	—	0,14	0,85
759	10,56	0,01	1,00	0,01	—	0,16	0,99
792	10,52	0,00	1,03	0,09	—	0,10	1,08
762	10,71	0,01	1,00	0,10	—	0,13	1,13
794	10,35	0,01	1,27	0,02	—	0,08	2,83
843	10,52	0,00	1,27	—	—	0,05	2,95
Среднее	10,53	0,01	1,02	0,13	—	0,11	1,17
Вариации,	39,98—	0,01—	2,73—	0—	—	0,72—	2,91—
вес. %	45,56	0,11	4,84	1,65	—	1,95	15,07
Месторождение Балей, шлиф Т-2046							
212	7,30	2,77	1,89	0,07	—	—	0,18
225	7,97	2,38	1,48	0,22	—	—	0,83
211	7,49	2,67	1,52	0,28	—	—	0,96
217	7,60	2,67	1,61	0,27	—	—	0,98
210	7,46	2,70	1,36	0,27	—	—	0,98
277	8,50	1,56	1,59	0,19	—	—	2,63
279	9,07	0,85	1,58	0,14	—	—	2,91
Среднее	7,91	2,23	1,58	0,21	—	—	1,36
Вариации,	25,71—	5,78—	4,34—	0,27—	—	—	0,75—
вес. %	36,38	16,65	5,84	1,06	—	—	13,77
Месторождение Березовское, шлиф 417							
974	10,24	0,08	0,66	1,25	0,02	—	2,72
972	10,23	0,07	0,68	1,26	0,02	—	2,87
950	10,03	0,21	0,76	1,14	0,01	—	2,88
975	10,36	0,06	0,65	1,26	0,01	—	2,92
973	10,22	0,07	0,65	1,27	0,02	—	2,92
968	10,13	0,10	0,72	1,22	0,02	—	3,00
967	10,17	0,07	0,67	1,24	0,02	—	3,11
966	10,29	0,09	0,78	1,17	0,02	—	3,12
969	10,23	0,06	0,74	1,18	0,01	—	3,19
Среднее	10,21	0,09	1,22	0,02	0,70	—	2,97
Вариации,	42,01—	0,43—	2,37—	4,99—	0,08—	—	13,46—
вес. %	43,09	1,50	2,87	5,44	0,17	—	15,80

Sb	S	ΣMe	ΣΠMe	ΣMe ⁺	ΣMe ⁺⁺	Me : S	ΠMe : S
----	---	-----	------	------------------	-------------------	--------	---------

Месторождение Ключевское, шлиф К-398

3,72	13,33	11,33	4,34	10,10	1,23	0,850	0,326
3,44	12,83	11,99	4,18	10,72	1,26	0,935	0,326
3,57	13,06	11,66	4,28	10,48	1,18	0,893	0,328
3,41	12,81	12,00	4,19	10,75	1,25	0,937	0,327
3,43	12,88	11,87	4,24	10,50	1,38	0,922	0,329
3,32	12,85	11,99	4,16	10,70	1,30	0,933	0,324
3,33	13,05	11,78	4,17	10,48	1,30	0,903	0,320
3,31	13,11	11,74	4,15	10,51	1,23	0,895	0,317
3,21	13,06	11,74	4,20	10,57	1,17	0,899	0,322
3,08	13,10	11,74	4,16	10,53	1,21	0,896	0,318
3,16	12,76	11,94	4,29	10,72	1,23	0,936	0,336
1,15	13,28	11,74	3,98	10,36	1,38	0,884	0,300
1,02	13,18	11,85	3,97	10,53	1,32	0,899	0,301
3,01	13,02	11,80	4,18	10,53	1,26		
8,47-	24,78-						
28,22	28,96						

Месторождение Балей, шлиф Т-2046

4,01	12,79	12,03	4,19			0,941	0,328
3,44	12,67	12,05	4,27			0,951	0,337
3,18	12,90	11,96	4,14			0,906	0,321
3,30	12,57	12,15	4,28			0,967	0,340
3,33	12,90	11,79	4,31			0,914	0,334
1,42	13,10	11,84	4,05			0,904	0,309
1,14	13,30	11,64	4,05			0,875	0,305
2,83	12,83	11,92	4,19	10,14	1,78		
8,79-	22,74-						
27,06	26,93						

Месторождение Березовское, шлиф 417

1,11	12,92	12,25	3,83	10,31	1,93	0,948	0,296
1,11	12,75	12,26	3,98	10,30	1,97	0,962	0,312
0,94	13,03	12,15	3,83	10,23	1,91	0,932	0,294
0,94	12,80	12,34	3,86	10,42	1,92	0,964	0,302
1,02	12,82	12,24	3,94	10,30	1,94	0,954	0,307
0,96	12,86	12,18	3,96	10,22	1,96	0,947	0,308
0,86	12,87	12,16	3,97	10,24	1,92	0,945	0,308
0,87	12,66	12,35	3,99	10,37	1,97	0,976	0,315
0,79	12,80	12,22	3,98	10,29	1,93	0,955	0,311
0,96	12,83	12,24	3,93	10,30	1,94		
6,38-	26,44-						
8,91	28,16						

Таблица 31

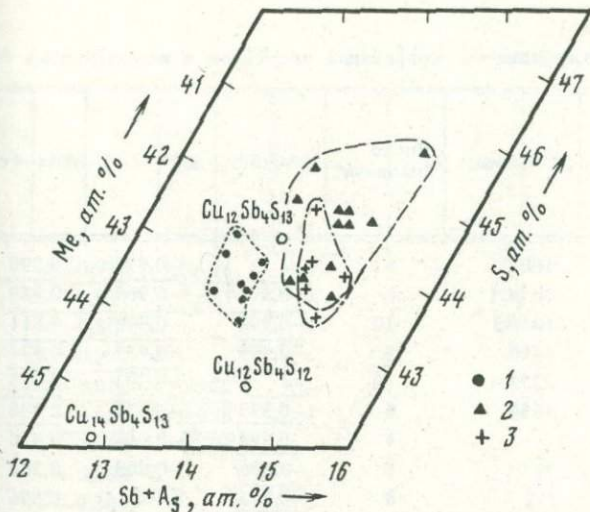
Минимальное (1) и максимальное (2) отклонение коэффициентов формулообразующих компонентов гетерогенных блеклых руд золоторудных месторождений от стехиометрических

Месторождение (структура срастания)	Me (от 12)			PMe (от 4)			S (от 13)		
	1	2	ΔMe	1	2	ΔPMe	1	2	ΔS
Березовское (пятнистая)	+0,15	+0,35	0,25	-0,17	-0,01	0,16	-0,34	0,03	0,37
Ключевское (пятнистая)	-0,26	-0,01	0,25	-0,03	0,18	0,21	-0,17	0,28	0,45
Ключевское (зональная)	-0,68	0	0,68	0,19	0,34	0,15	-0,24	0,33	0,57
Балей (пятнистая)	-0,36	+0,15	0,41	0,05	0,31	0,26	-0,43	0,30	0,73

Блеклые руды золоторудных месторождений заметно различаются между собой также по соотношению основных минералообразующих компонентов: металлов, полуметаллов и серы, т.е. по нестехиометрии. Отклонения этих соотношений от теоретических ($Me : PMe : S = 12 : 4 : 13$), полученные при пересчете анализов, даны в табл. 31. В блеклой руде из Березовского месторождения сумма металлов всегда превышает теоретическую, как за счет высокого содержания Cu, так и значительного количества двухвалентных изоморфных металлов, которое почти всегда близко к двум атомам. Интересно, что абсолютные величины интервалов дефицита серы и избытка металлов почти одинаковы. К этому следует добавить, что, судя по формульным коэффициентам (табл. 31), здесь появляется обратная зависимость между содержанием серы и суммарным количеством металлов и, в частности, количеством двухвалентных изоморфных металлов.

Отклонение количества полуметаллов от теоретического менее существенно и так же в сторону дефицита, как и у серы. В образце из Ключевского месторождения наблюдаются совсем иные соотношения: отмечается значительный дефицит металлов (главным образом за счет двухвалентных), а для серы обнаружен и дефицит и избыток. Эти соотношения выдерживаются и в пятнистой блеклой руде, хотя в последней размах вариаций больше. Тетраздрит из Балей характеризуется наибольшим для этих блеклых руд интервалом колебаний формульного коэффициента серы ($\Delta S = 0,73$) как в сторону дефицита против теоретического значения, так и в сторону избытка. По постоянному избытку полуметаллов балейский тетраэдрит близок в блеклой руде из Ключевского месторождения, а по вариациям металлов — занимает промежуточное место между двумя описанными блеклыми рудами.

Эти различия находят отражение на диаграмме составов $Me-(Sb, As)-S$. Области составов рассмотренных гетерогенных блеклых руд золоторудных месторождений находятся вблизи точки, отвечающей формуле с 13



Ф и г. 31. Диаграмма Me - (Sb, As) - S составов неоднородных блеклых руд из зопотуродных месторождений

Месторождения: 1 - Березовское, 2 - Ключевское, 3 - Балейское

атомами серы, но для балейской и ключевской блеклой руды они сдвинуты в сторону избытка полуметаллов, а для березовской - в сторону их дефицита. Области составов блеклых руд из месторождений Балей и Березовское приблизительно равны друг другу, а область составов блеклых руд из Ключевского значительно их превышает, расширяясь в направлении более высоких значений металлов и серы (фиг. 31).

Для цинковых теннантитов и теннантит-тетраэдритов из южно-уральских колчеданно-полиметаллических месторождений, а также ртутных и ртуть-содержащих тетраэдритов и смешанных блеклых руд из ртутносурьмяных и швацитовых месторождений наиболее характерны незакономерные микросрастания частиц неправильной формы, образующих мозаичную и пятнистую структуру. На этих месторождениях неоднородны почти все образцы блеклых руд, причем иногда на оптически гомогенных участках в несколько сот микрон обнаруживается до 10 и более фаз разного состава. Неоднородность бывает обусловлена различными сочетаниями элементов с разными корреляционными связями между ними, среди которых есть новые по сравнению с рассмотренными микрогетерогенными блеклыми рудами. Иногда различие в составе фаз контрастно, иногда - еле заметно. Проиллюстрируем это примерами.

На южноуральских колчеданно-полиметаллических месторождениях Узельга, Учаль, Сибай и других 26 из 29 исследованных образцов блеклых руд оказались неоднородными. Среди них выделяются двухфазные зерна с довольно значительными размерами фаз (до 300 и более микрон) и многофазные, размер фаз в которых достигает иногда 50-100 км, а в некоторых случаях насчитывает лишь несколько микрон. Фазовые границы обычно неправильные. Контрастность изображения фаз на экране осциллографа, отражая различия в химизме, уменьшается в более мелкозернистых сраста-

Таблица 32

Парные коэффициенты корреляции элементов в неоднородных блеклых рудах

Месторождение	Образец	Число анализов	As-Sb	Fe-Zn	As-Fe	As-Zn
Жайрем	100-2	6	-1	-0,997	0,998	-0,999
"	10 0С1	8	-0,997	-0,967	0,989	-0,975
Узельга	10 043	10	-0,994	-0,840	0,811	-0,922
"	4410	5	-0,999	-0,933	0,974	-0,944
"	3237	12	-1	-0,293	0,925	-0,416
"	4654	6	-0,999	-0,674	0,986	-0,727
Сибай		4	-0,998	-0,943	0,930	-0,998
Учалы	5у	5	-0,896	-0,863	0,368	-0,470
Сухарихинское	F-2	8	-0,775	0,448	0,696	0,533
Узунойское	T-17	7	-0,994	-0,756	0,754	-0,984
Оюкхемское	Оюк	8	-0,976	-0,346	0,561	-0,957
Мильево	12-юг	6	-0,997	0,692	-0,600	-0,987
Березовское	417	9	-0,901	-0,938	0,485	-0,400
Балей	2046	7	-0,998	-0,787	-0,206	-0,100
Ключевское	K-398	6	-0,967	-0,932	0,585	-0,491
"	(зональн.) K-398	7	-1,000	-0,792	0,987	-0,737
"	(незональн.) K-398	13	-0,998	-0,796	0,843	-0,475
	(все анал.)					
Кульпольней	1/76	9	-0,998	0,867	-0,209	0,387
"	K-3	6	-0,999	-0,003	-0,387	-0,788
"	K-4а	6	-1,000	0,630	0,806	0,781
Хайдаркан	5	15	-0,960	-	-	-0,178
"	6/74	9	-0,999	-	-	0,359
Арг	6/н	11	-0,975	0,596	0,007	-0,433
Швац	6/н	7	-0,857	0,853	0,708	0,537
Словинка	16/74	7	-0,999	-0,959	0,975	-0,991
Гельница	22/74	6	-0,977	-0,954	0,832	-0,953
Бригслег	5/74	16	-0,985	-0,867	0,711	-0,825
Коч-Булак	731	14	0,472	0,075	0,921	0,156
"	76	13	0,810	0,774	0,945	0,466

Примечание. Подчеркнуты значимые коэффициенты корреляции.

ниях (фототабл. III, а-г), в связи с чем последние оказались непригодными для количественных локальных анализов. Ни одного случая зональной блеклой руды в этих месторождениях не зафиксировано.

Выполнено 143 локальных микронзондовых анализа. Результаты приведены в Приложении, а пересчет наиболее характерных многофазных образ-

Sb-Zn	Sb-Fe	Sb-Ag	Sb-Hg	Hg-Fe	Hg-Zn	Уровень значимости коэф. корреляции
0,999	-0,998	0,978	-	-	-	0,815
0,978	-0,997	0,837	-	-	-	0,709
0,948	-0,809	-	-	-	-	0,633
0,952	-0,977	-	-	-	-	0,881
0,418	-0,916	0,965	-	-	-	0,577
0,721	-0,982	0,938	-	-	-	0,815
0,995	-0,940	0,890	-	-	-	0,950
0,371	-0,088	-	-	-	-	0,881
-0,162	-0,308	-	-	-	-	0,709
0,991	-0,797	-0,222	-	-	-	0,758
0,991	-0,377	0,847	-	-	-	0,709
0,980	0,574	0,758	-	-	-	0,815
0,576	-0,529	-0,010	-	-	-	0,668
0,136	0,163	0,947	-	-	-	0,758
0,516	-0,637	-	-0,575	0,439	-0,461	0,815
0,737	-0,988	-	0,767	-0,702	0,269	0,758
0,487	-0,861	-	0,656	-0,500	0,046	0,553
0,180	-0,863	0,538	-0,328	-0,555	0,322	0,668
0,779	0,385	-	-0,286	-0,698	-0,087	0,815
-0,780	-0,804	-	0,967	-0,758	-0,735	0,815
0,046	-	0,082	0,035	-	-0,976	0,514
-0,375	-	0,308	0,695	-	-0,797	0,668
0,321	-0,079	0,498	-0,147	-0,704	-0,948	0,603
-0,112	-0,280	0,564	0,501	-0,889	-0,712	0,758
0,992	-0,966	0,837	0,602	-0,588	0,555	0,758
0,983	-0,920	0,859	0,878	-0,643	0,794	0,815
0,808	-0,701	0,905	0,515	-0,473	0,639	0,497
0,682	0,401	-0,338	-	-	-	0,532
0,644	0,826	-0,787	-	-	-	0,553

цов — в табл. 33. Пределы отклонений формульных коэффициентов металлов, полуметаллов и серы от теоретических показаны в табл. 34. Как следует из этих данных, микрогетерогенные южноуральские блеклые руды характеризуются довольно обычным качественным составом: кроме основных элементов Cu, As, Sb и S, присутствуют наиболее распространенные

двухвалентные изоморфные металлы всегда в соотношении $Zn > Fe$; лишь иногда отмечаются примеси Ag (не выше 0,1%) и еще реже ртуть и висмут (0,01%). Основной вклад в микрогетерогенность вносят колебания содержаний мышьяка и сурьмы, достигающие в некоторых случаях (образцы из Узельги) почти крайних пределов — от теннантита до тетраэдрита. Меньшую роль играют вариации количеств изоморфных двухвалентных металлов: содержание цинка сохраняется почти постоянно высоким (обычно больше 1,5 ат. в формуле), а железа — сравнительно низким (меньше 1 ат. в формуле) и, как показывает сопоставление со средними значениями коэффициентов, пределы колебаний их в общем незначительны. Очевидно, большое влияние на неоднородность данных блеклых руд оказывает также нестехиометрия. Особенно выделяются в этом отношении блеклые руды Узельги. Как следует из табл. 33, пределы колебаний суммарного количества металлов в них достигают 1,5 ат. в формуле, причем отклонения происходят как в сторону избытка, так и дефицита против идеального значения. Аналогично изменяется и коэффициент при S : чем больше интервал вариаций формульного коэффициента серы, тем шире размах колебаний суммарного содержания металлов. Пределы отклонений коэффициентов полуметаллов менее значительны и в основном в сторону превышения. В определенной связи с указанными отклонениями находятся корреляционные зависимости элементов. В блеклых рудах, имеющих меньший интервал колебаний коэффициентов металлов и серы (обр. 10043 и 4410), проявляются все наиболее обычные связи между металлами и полуметаллами; в блеклых рудах с максимальным размахом указанных колебаний количество цинка меняется независимо от вариаций содержаний как металлов, так и полуметаллов, тогда как у других металлов (Fe и Ag) связь с полуметаллами обнаруживается (табл. 33).

Два образца блеклой руды из других южно-уральских месторождений также цинковые, но с меньшим интервалом колебаний содержаний полуметаллов — в одном образце от теннантита до мышьяковистой смешанной блеклой руды (месторождение Учаль), в другом — от тетраэдрита до смешанной блеклой руды (месторождение Сибай). Эти блеклые руды характеризуются меньшими, но также достаточно существенными отклонениями формульных коэффициентов от теоретических, особенно в блеклой руде из месторождения Учаль. И в том и в другом образце колебания количества серы происходят в области ее дефицита, полуметаллов — в области превышений, а для металлов отмечается и дефицит и избыток (табл. 34). Кроме обычной взаимобратной зависимости $As-Sb$, проявлена только обратная связь между Zn и As в блеклой руде из Сибая; остальные парные коэффициенты корреляции незначимы (см. табл. 32).

Корреляционные связи полуметаллов с цинком при отсутствии таковых с Fe наблюдаются в микрогетерогенных теннантитах и смешанных блеклых рудах с преобладанием As над Sb в некоторых других месторождениях, как при количественном соотношении металлов $Zn > Fe$ (Узунойское и Оюкхемское), так и при соотношении $Fe > Zn$ (Мильено, Югославия) (табл. 32, 35). В Мильено и в Узунойском месторождениях в блеклых рудах обычно занижено количество двухвалентных металлов (содержание $Cu \sim 11\%$). В образце из Мильено все 6 проанализированных фаз располагаются в непосредственной близости друг от друга и образуют типичную

Таблица 34

Минимальное (1) и максимальное (2) отклонения коэффициентов формулообразующих компонентов блеклых руд южно-уральских месторождений от стехиометрических

Образец	Me (от 12)			PMe (от 4)			S (от 13)		
	1	2	ΔMe	1	2	ΔPMe	1	2	ΔS
Узельга									
3237	-1,28	0,30	1,58	0,06	0,33	0,27	-0,51	0,96	1,47
10043	-0,37	0,37	0,74	-0,08	0,10	0,18	-0,45	0,46	0,91
4654	-0,24	0,82	1,06	-0,02	0,16	0,18	-0,94	0,09	1,03
4410	-0,34	0,23	0,57	-0,03	0,23	0,26	-0,21	0,36	0,57
Учалы									
5у	-0,24	0,43	0,67	0,02	0,35	0,37	-0,44	-0,11	0,33
Сибай									
Обр. б/н	-0,12	0,25	0,37	0,18	0,25	0,07	-0,33	-0,12	0,21

мозаично-пятнистую структуру (фототабл. III, е). Пересчет анализов отдельных фаз дает следующие формулы:

Фаза	Cu	Ag	Fe	Zn	As	Sb	S
4	10,85	0,04	0,91	0,40	2,11	1,99	12,70
6	10,94	0,04	0,74	0,35	2,46	1,61	12,86
3	10,86	0,04	0,74	0,35	2,48	1,67	12,84
5	10,82	0,03	0,80	0,34	2,77	1,37	12,86
7	11,07	0,03	0,70	0,27	3,15	1,00	12,78
2	11,10	0,03	0,73	0,21	3,93	0,06	12,92.

Ртутные и ртутьсодержащие блеклые руды из сурьмяно-ртутных, ртутно-блеклорудных, сурьмяно-вольфрамовых и ртутно-полиметаллических месторождений также очень неоднородны — в них на близких по размеру участках, кажущихся под микроскопом гомогенными, на экране микрозонда нередко выделяется еще большее количество фаз, находящихся друг с другом в сложных мозаично-пятнистых соотношениях (фототабл. IV). В этих рудах отмечается и большее разнообразие корреляционных зависимостей. При незначительных количествах ртути в блеклой руде (до ~1 вес.%, месторождения: Словинка, Гельница, Бригслег) наблюдаются все наиболее обычные корреляционные зависимости элементов, о которых говорилось выше (см. табл. 32, 36). При больших содержаниях ртути (до 15–20 вес.%, месторождения Кульпольней, Арг и Хайдаркан) корреляционные связи между Fe, Zn, As и Sb часто нарушаются, а гетерогенность определяется скачкообразными взаимобратными изменениями содержаний полуметаллов и иногда взаимозависимыми вариациями количеств изоморфных двухвалентных металлов обязательно с участием ртути. Нередко наблюдаются значительные отклонения коэффициентов основных формулоопределяющих групп элементов от теоретических и соответственно отношений Me : S и PMe : S (табл. 37).

Рассмотрим некоторые примеры гетерогенности ртутных блеклых руд. В ртутно-блеклорудном месторождении Кульпольней в пределах каждого шифа блеклой руды выделяются 6–9 фаз разного состава (фототабл. IV, а–в). Неоднородность создается контрастными изменениями содержаний полуметаллов (от тетраэдрита или теннантита до смешанной блеклой руды с сильным преобладанием противоположного полуметалла) при постоянно высоком незначительно и независимо варьирующем количестве ртути (близко к максимальному пределу – 2 ат. в формуле) (табл. 35). Содержания остальных двухвалентных металлов небольшие и их вариации невыразительны. Корреляционные зависимости между металлами и полуметаллами обычно отсутствуют (см. табл. 32). В сурьмяно-ртутном месторождении Хайдаркан в каждом из изученных шлифов отмечается по 9–15 фаз разного состава. В отличие от предыдущего примера здесь гетерогенность обусловлена не только изменением количества As и Sb, но и взаимно-обратными колебаниями содержаний Hg и Zn при почти полном отсутствии Fe (табл. 37). Соответствующие коэффициенты корреляции значимые (см. табл. 32). Обращают на себя внимание существенные вариации основных формулообразующих отношений – $Me : PMe : S$, которые наблюдаются в образце, обогащенном сурьмой (№ 5). В рудопроявлении Арг, сходном по типу с Кульпольнеем, в исследованных двух образцах определено 11 фаз, которые различаются главным образом по содержанию Hg и полуметаллов в меньшей степени – Zn и Fe. Помимо корреляционных связей, установленной в хайдарканских блеклых рудах, в них проявлена дополнительно зависимость между Hg и Fe (см. табл. 31). Из всех ртутных блеклых руд эти образцы обладают максимальным отклонением коэффициентов формулоопределяющих компонентов от стехиометрических (для полуметаллов это отклонение наибольшее из всех гетерогенных блеклых руд).

На диаграмме $Me-(Sb, As)-S$ (фиг. 32), где для сопоставления нанесены области тетраэдритового и псевдотетраэдритового твердого раствора, а также двухфазное поле синтетических тетраэдритов, образующихся при распаде твердого раствора (по данным К. Татсуки и Н. Моримото [161]), фазы аргской блеклой руды отчетливо делятся на две группы: I – обедненные металлами, частично попадающие в двухфазное поле синтетических тетраэдритов; II – обогащенные металлами. Область составов данных фаз приблизительно в 1,5 раза превышает площадь двухфазной области синтетических тетраэдритов. В отличие от последних природные блеклые руды, характеризующиеся максимальными количествами металлов, имеют также и наибольшее количество полуметаллов. В связи с этим наклон вытянутой области составов относительно контуров диаграммы, в которых обеднение металлами сопровождается возрастанием количества полуметаллов, иной по сравнению с синтетической двухфазной областью.

Кроме описанной микрогетерогенности блеклых руд, обусловленной изменением распределения металлов и полуметаллов, наблюдалась неоднородность, выраженная скачкообразным изменением содержаний только полуметаллов, в висмутсодержащей блеклой руде из месторождения Тары-Экан и в теллурсодержащей – из Коч-Булак. Эта микрогетерогенность в картинах площадного сканирования гораздо менее выразительна (фототабл. V, а–в) и наиболее отчетливо выявляется с помощью локального анализа. Так, в серебросодержащей цинковой смешанной мышья-

Таблица 35

Характеристика состава микрогетерогенных блеклых руд из месторождений Узунойское, Оюкхемское и Мильено

Месторождение	Образец (число фаз)	Cu	Ag	Fe	Zn	As	Sb	Bi	S	ΣMe	ΣПМе	Me ⁺	Me ²⁺
Узунойское, Тува	Т-17 (7)	1) 45,03–	0,15–	1,47–	2,59–	13,27–	0–	–	27,34				
		48,90	0,39	1,70	3,96	20,39	9,92		28,46				
	2) 10,75–	0,02–	0,40–	0,58–	2,69–	0–	–	12,77–	12,07–	3,86–	10,77–	1,07–	
		11,18	0,06	0,44	0,92	4,00	1,24		13,00	12,27	4,01	11,20	1,38
	3) 10,99	0,03	0,92	0,66	3,66	0,29	–	12,89	12,17	3,94	11,02	1,14	
Оюкхемское, Тува	б/н (8)	1) 42,20–	0,22–	2,20–	2,60–	11,12–	0,75–	0–	25,98–				
		47,84	0,66	3,96	4,48	19,83	10,78	2,11	28,29				
	2) 10,22–	0,03–	0,62–	0,58–	2,35–	0,09–	0–	12,59–	12,16	3,73–	10,54–	1,22–	
		11,05	0,10	1,05	1,08	3,92	1,40	0,15	12,95	12,35	4,08	11,11	1,92
	3) 10,62	0,07	0,81	0,76	3,36	0,52	0,06	12,78	12,28	3,94	10,69	1,59	
Мильено, Югославия	12 (6)	1) 43,76–	0,21–	2,55–	0,96–	10,01–	0,50–	–	25,83–				
		48,29	0,26	3,23	1,66	20,18	15,34		28,37				
	2) 10,82–	0,03–	0,70	0,21–	2,11–	0,06–	–	12,70–	12,01–	4,07–	10,87–	0,96–	
		11,10	0,04	0,91	0,40	3,93	1,99		12,92	12,21	4,16	11,13	1,32
	3) 10,94	0,035	0,77	0,32	2,817	1,283	–	12,83	12,08	4,10	10,98	1,10	

Примечание. Пределы колебаний: 1) – в вес.%; 2) – в формульных коэффициентах; 3) – средний формульный коэффициент.

Таблица 36

Формульные коэффициенты микрогетерогенных блеклых руд с Hg

Анализ	Cu	Ag	Fe	Zn	Cd	Hg	As	Sb	S	Me	ПMe	Me ⁺	Me ²⁺	Me : S	ПMe : S
Месторождение Кульпольней, шлиф 1/76															
656	10,09	0,02	0,03	0,13	-	1,86	0,54	3,74	12,59	12,13	4,28	10,11	2,02	0,963	0,340
679	10,33	0,03	0,04	0,15	-	1,91	1,30	2,91	12,32	12,46	4,21	10,36	2,10	1,011	0,342
677	10,24	0,02	0,04	0,13	-	1,91	1,61	2,65	12,40	12,34	4,26	10,26	2,08	0,995	0,344
684	10,00	0,02	0,05	0,13	-	1,79	1,99	2,11	12,92	11,99	4,10	10,02	1,97	0,928	0,317
681	10,30	0,01	0,04	0,17	-	1,84	2,12	1,97	12,56	12,36	4,09	10,31	2,05	0,984	0,326
	10,04	0,02	0,06	0,13	-	1,74	2,35	1,72	12,94	11,99	4,07	10,06	1,93	0,927	0,315
683	10,26	0,01	0,05	0,11	-	1,80	2,57	1,58	12,61	12,23	4,15	10,27	1,96	0,970	0,329
680	10,36	0,02	0,07	0,13	-	1,82	2,77	1,38	12,45	12,40	4,15	10,38	2,02	0,996	0,333
678	10,41	0,02	0,06	0,13	-	1,85	2,87	1,27	12,37	12,47	4,14	10,43	2,04	1,008	0,335
Среднее	10,23	0,02	0,05	0,61	-	1,84	2,01	2,15	12,57	12,26	4,16	10,25	2,02		
Вариации, вес. %	33,23	0,07	0,09	0,41	-	19,35	2,08	8,53	20,87						
	36,51	0,15	0,22	0,61		20,43	11,85	23,63	23,31						
Месторождение Кульпольней, шлиф К-36															
Анализ															
674	9,75	0,01	0,02	0,11	-	1,83	2,40	1,73	13,16						
607	9,90	0	0,07	0,09	-	1,75	2,65	1,46	13,07						
675	9,81	0	0,02	0,17	-	1,81	2,67	1,40	13,11						
591	9,98	0	0,03	0,05	-	1,85	3,89	0,13	13,07						
651	9,78	0,01	0,02	0,05	-	1,79	3,95	0,06	13,34						
592	9,88	0	0,01	0,06	-	1,82	3,98	0,10	13,15						
Среднее	9,85	0,00	0,03	0,09	-	1,81	3,26	0,81	13,15	11,78	4,07	9,85	1,93		
Вариации, вес. %	35,01	0	0,04	0,18	-	19,99	19,16	0,47	23,84						
	37,10	0,06	0,21	0,64		21,59	17,62	11,92	25,42						

Т а б л и ц а 36 (продолжение)

Анализ	Cu	Ag	Fe	Zn	Cd	Hg	As	Sb	S	Me	ПMe	Me ⁺	Me ²⁺	Me : S	ПMe : S
Месторождение Кульпольней, шлиф К-4а															
Анализ															
655	9,88	0,01	0,04	0,10	—	1,86	0,44	3,71	12,97	11,89	4,15	9,89	2,00	0,917	0,320
610	9,97	0	0,06	0,14	—	1,75	2,39	1,67	13,01	11,92	4,06	9,97	1,95	0,916	0,312
688	9,95	0	0,09	0,15	—	1,75	2,52	1,56	12,98	11,94	4,08	9,95	1,99	0,920	0,314
687	9,85	0,01	0,09	0,12	—	1,73	2,64	1,43	13,13	11,80	4,07	9,86	1,94	0,897	0,310
682	9,77	0	0,11	0,14	—	1,75	2,64	1,41	13,16	11,77	4,05	9,77	2,00	0,894	0,308
685	9,79	0	0,08	0,13	—	1,76	2,65	1,39	13,19	11,76	4,04	9,79	1,97	0,892	0,306
Среднее	9,87	0,00	0,08	0,13	—	1,77	2,21	1,86	13,07	11,85	4,08	9,88	1,97		
Вариации, вес. %	33,22	0,02—	0,11—	0,33—	—	19,54—	1,76	9,53—	22,01—						
	35,75	0,07	0,35	0,54		20,00	11,32	23,89	24,08						
Месторождение Хайдаркан, шлиф 5															
908	10,12	0,04	—	1,45	0,01	0,58	0,70	3,40	12,69	12,21	4,11	10,16	2,04	0,962	0,324
903	10,00	0,06	—	1,06	0,02	1,05	0,78	3,44	12,60	12,19	4,21	10,06	2,13	0,967	0,334
873	10,20	0,06	—	0,66	0,03	1,33	1,47	2,63	12,61	12,29	4,10	10,25	2,03	0,975	0,325
884	9,80	0,07	—	1,28	0,02	0,79	1,59	2,33	13,11	11,97	3,92	9,88	2,10	0,913	0,299
874	10,01	0,06	0,01	0,75	0,03	1,22	1,66	2,49	12,79	12,06	4,15	10,07	1,99	0,943	0,324
894	10,06	0,04	—	1,35	0,02	0,69	1,79	2,31	12,73	12,17	4,11	10,10	2,06	0,956	0,323
875	10,05	0,05	—	0,76	0,03	1,23	1,82	2,35	12,72	12,11	4,17	10,10	2,01	0,952	0,328
880	9,55	0,05	—	0,96	0,03	0,99	1,89	2,31	13,21	12,21	4,14	10,12	2,09	0,877	0,319
878	10,07	0,04	—	0,93	0,03	1,13	1,89	2,24	12,66	12,18	4,07	10,16	2,02	0,964	0,327
895	10,11	0,05	—	1,31	0,03	0,67	1,90	2,17	12,75					0,955	0,319
877	9,65	0,07	—	0,94	0,03	1,18	1,91	2,26	12,97	11,87	4,16	9,72	2,15	0,915	0,321
708	10,17	0,03	—	1,33	0	0,69	1,91	2,19	12,68	12,22	4,10	10,20	2,02	0,964	0,323
887	9,93	0,04	—	1,22	0,03	0,72	2,03	1,92	13,11	11,95	3,95	9,98	1,97	0,912	0,301
883	9,90	0,06	—	1,14	0,02	0,87	2,06	2,03	12,93	11,99	4,08	9,96	2,03	0,927	0,316
876	9,50	0,06	—	0,90	0,02	1,16	2,09	2,37	12,90	11,64	4,46	9,56	2,08	0,902	0,346
Среднее	9,94	0,05	—	1,07	0,02	0,95	1,70	2,43	12,83	12,04	4,13	9,90	2,05		
Вариации, вес. %	34,48—	0,20—	0—	2,47—	0—	6,86—	3,10—	14,56—	22,75—						
	39,38	0,47	0,04	5,58	0,21	15,13	9,49	24,37	26,23						

Месторождение Хайдаркан, шлиф 6/74

892	9,88	0,06	0,01	1,37	0,03	0,70	1,48	2,58	12,89	12,04	4,07	9,94	2,10	0,934	0,316
896	9,89	0,06	0	1,47	0,01	0,64	1,51	2,55	12,87	12,07	4,06	9,95	2,12	0,938	0,315
897	9,95	0,07	0,01	1,47	0,02	0,63	1,52	2,55	12,79	12,14	4,08	10,02	2,12	0,949	0,319
890	9,92	0,06	0	1,40	0,03	0,69	1,54	2,53	12,82	12,10	4,07	9,98	2,13	0,944	0,317
888	9,89	0,03	0,01	1,41	0,02	0,73	1,55	2,54	12,82	12,09	4,09	9,92	2,17	0,943	0,319
889	9,98	0,04	0,01	1,37	0,02	0,74	1,64	2,49	12,71	12,15	4,13	10,02	2,13	0,956	0,325
893	9,97	0,05	0,01	1,41	0,02	0,71	1,92	2,20	12,71	12,16	4,13	10,02	2,14	0,957	0,325
898	10,04	0,05	0,01	1,43	0,02	0,60	2,92	1,09	12,85	12,15	4,00	10,09	2,05	0,946	0,311
965	10,06	0,04	0,01	1,47	0,02	0,60	3,03	0,99	12,79	12,19	4,02	10,10	2,09	0,953	0,314
Среднее	9,95	0,05	0,01	1,42	0,02	0,67	1,90	2,17	12,81	12,12	4,07	10,00	2,12		
Вариации,	37,18	0,22	0	5,25	0,07	7,35	6,63	7,53	23,94						
вес. %	39,88	0,42	0,03	5,98	0,17	8,68	14,16	18,80	25,59						

Месторождение Арг, шлиф б/н

730	10,06	0,03	0,67	1,19	—	0,12	0,46	3,79	12,65	12,07	4,25	10,09	1,98	0,954	0,336
822	10,06	0,05	0,64	1,33	—	0,01	0,51	3,78	12,63	12,09	4,29	10,11	1,98	0,957	0,340
823	10,00	0,05	0,63	1,29	—	0,03	0,77	3,53	12,71	12,00	4,30	10,05	1,95	0,944	0,338
729	10,58	0,04	0,72	1,12	—	0,31	0,89	3,55	11,79	12,77	4,44	10,62	2,15	1,083	0,377
657	9,98	0,07	0,48	0,19	—	1,83	1,01	3,71	11,73	12,55	4,72	10,05	2,50	1,070	0,402
711	10,10	0,05	0,75	1,12	—	0,12	1,10	3,12	12,65	12,14	4,22	10,15	1,99	0,960	0,334
728	10,09	0,05	0,64	1,16	—	0,67	1,20	3,60	11,58	12,61	4,80	10,14	2,47	1,089	0,415
692	10,26	0,05	0,21	0,48	—	1,63	1,39	3,06	11,91	12,63	4,45	10,31	2,32	1,060	0,374
701	10,16	0,04	0,44	0,84	—	0,62	1,98	2,27	13,65	12,10	4,25	10,20	1,90	0,957	0,336
699	10,02	0,04	0,66	0,76	—	0,76	2,52	1,68	12,56	12,24	4,20	10,06	2,18	0,975	0,334
700	9,96	0,03	0,74	0,74	—	0,72	2,97	1,17	12,66	12,19	4,14	9,99	2,20	0,963	0,327
Среднее	10,12	0,05	0,60	0,93	—	0,62	1,35	3,02	25,07	12,31	4,37	10,16	2,15		
Вариации,	32,08	0,17	0,61	0,65	—	0,10	2,06	8,81	19,03						
вес. %	39,29	0,36	2,58	5,31		18,59	13,76	28,10	25,07						

Т а б л и ц а 36 (окончание)

Анализ	Cu	Ag	Fe	Zn	Hg	As	Sb	Bi	S	Me	ΠMe	Me ⁺	Me ²⁺	Me : S	ΠMe : S
709	10,21	0,09	0,28	1,05	0,66	1,90	2,19	—	12,63	12,81	4,09	10,30	1,99	1,014	0,324
706	10,09	0,08	0,26	1,04	0,66	1,91	2,13	—	12,82	12,13	4,04	10,17	1,96	0,946	0,315
902	10,23	0,06	0,64	1,11	0,5	2,00	2,17	—	12,73	12,54	4,17	10,29	1,80	0,985	0,328
707	10,14	0,07	0,28	1,04	0,68	2,11	1,89	—	12,77	12,21	4,00	10,21	2,00	0,956	0,313
1162	10,27	0,04	0,71	1,09	0,05	2,17	2,01	—	12,66	12,16	4,18	10,31	1,85	0,961	0,330
1163	10,21	0,05	0,68	1,08	0,04	2,17	1,92	—	12,84	12,06	4,09	10,26	1,80	0,939	0,319
925	10,12	0,02	0,65	1,13	0,05	2,18	1,95	—	12,90	11,97	4,13	10,14	1,83	0,928	0,320
Среднее	10,18	0,06	0,50	1,08	0,38	2,06	2,04	—	12,76	12,13	4,10	10,24	1,89		
Вариации, вес. %	38,57— 41,63	0,16— 0,58	0,92— 2,52	4,09— 4,70	0,54— 8,21	8,70— 10,44	13,81— 16,63	—	24,52— 26,42						
Месторождение Словинка, шлиф 16/74															
828	10,24	0,03	1,45	0,57	0,01	0,49	3,67	—	12,52	12,32	4,16	10,26	2,05	0,984	0,332
766	10,16	0,04	1,40	0,56	0,09	0,57	3,44	—	12,73	12,26	4,01	10,20	2,06	0,963	0,315
765	10,31	0,03	1,40	0,50	0,11	0,64	3,42	—	12,58	12,35	4,07	10,34	2,01	0,982	0,324
848	10,44	0,02	1,52	0,46	0,04	1,22	2,88	—	12,43	12,47	4,10	10,45	2,02	1,003	0,330
847	10,52	0,03	1,49	0,47	0,04	1,23	2,92	—	12,30	12,55	4,14	10,55	2,00	1,020	0,337
819	10,39	0,01	2,01	0,18	0,01	3,67	0,57	—	12,18	12,58	4,24	10,39	2,19	1,033	0,348
827	10,43	0,04	1,30	0,54	0,04	0,61	3,41	—	12,63	12,35	4,02	10,47	1,88	0,978	0,318
Среднее	10,36	0,05	1,51	0,47	0,03	1,20	2,90	—	12,48	12,41	4,11	10,38	2,03		
Вариации, вес. %	38,66— 41,60	0,04— 0,26	4,50— 7,07	0,73— 2,25	0,07— 1,30	2,24— 17,32	4,36— 27,07	—	23,89— 25,05						
Месторождение Гельница, шлиф 12/74															
1137	10,04	0,05	1,13	0,82	0,11	0,16	3,77	0,05	12,88	12,14	3,98	10,09	2,05	0,943	0,309
1138	10,10	0,04	1,02	0,91	0,08	0,17	3,79	0,04	12,85	12,15	4,00	10,14	2,01	0,946	0,311
317	10,01	0,04	1,03	0,89	0,09	0,19	3,95	0,03	12,77	12,07	4,16	10,05	2,01	0,945	0,326
159	10,15	0,02	1,42	0,58	0,06	1,07	2,49	0,02	13,19	12,23	3,58	10,17	2,06	0,927	0,271
924	9,87	0,03	1,29	0,61	0,05	1,28	2,52	0,04	13,31	11,85	3,84	9,90	1,95	0,890	0,289

160	9,92	0,03	1,25	0,61	0,04	1,35	2,57	0,04	13,19	11,85	3,96	9,95	1,90	0,898	0,300
Среднее	10,02	0,04	1,19	0,74	0,07	0,70	3,18		13,03	12,04	3,92	10,05	2,00		
Вариации,	38,16	0,14	3,42	2,35	0,51	0,70	18,91	0,29	24,72						
вес. %	40,46	0,34	4,59	3,57	1,26	6,51	29,11	0,64	27,22						

Месторождение Бригслег, шифр 5/74

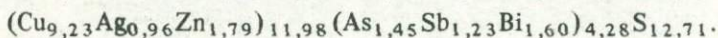
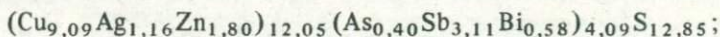
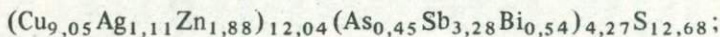
712	10,37	0,09	0,54	1,17	0,08	1,92	2,21	-	12,63	12,24	4,13	10,46	1,79	0,969	0,327
855	10,22	0,07	0,67	1,07	0,07	2,14	1,98	-	12,77	12,11	4,12	10,29	1,82	0,948	0,323
856	10,21	0,08	0,60	1,08	0,07	1,88	2,22	-	12,87	12,04	4,09	10,29	1,75	0,936	0,318
857	10,35	0,06	0,62	1,09	0,07	2,30	1,77	-	12,74	12,19	4,07	10,42	1,77	0,957	0,319
858	10,00	0,08	0,52	1,11	0,06	1,94	2,19	-	13,09	11,77	4,13	10,08	1,70	0,899	0,316
860	10,04	0,06	0,61	1,07	0,06	2,25	1,82	-	13,09	11,84	4,07	10,10	1,74	0,905	0,311
861	10,33	0,07	0,65	1,03	0,06	2,13	2,00	-	12,74	12,13	4,13	10,40	1,74	0,952	0,324
859	10,36	0,07	0,66	1,06	0,06	2,12	2,12	-	12,55	12,22	4,23	10,44	1,78	0,974	0,337
862	10,36	0,06	0,70	1,02	0,06	2,26	1,84	-	12,70	12,20	4,10	10,42	1,78	0,961	0,323
863	10,36	0,07	0,71	1,03	0,06	2,17	1,88	-	12,73	12,22	4,05	10,43	1,79	0,960	0,318
864	10,32	0,06	0,63	1,06	0,06	2,26	1,86	-	12,76	12,13	4,11	10,38	1,75	0,951	0,322
866	10,25	0,08	0,59	1,12	0,06	1,84	2,28	-	12,78	12,11	4,12	10,34	1,77	0,948	0,322
865	10,34	0,06	0,62	1,08	0,06	2,13	1,99	-	12,74	12,14	4,12	10,39	1,75	0,953	0,323
834	10,33	0,05	0,69	0,97	0,05	2,65	1,48	-	12,77	12,10	4,13	10,39	1,71	0,948	0,323
835	10,48	0,05	0,72	0,98	0,05	2,70	1,44	-	12,59	12,27	4,14	10,53	1,75	0,975	0,329
867	10,37	0,06	0,65	1,06	0,04	2,23	1,89	-	12,70	12,19	4,12	10,43	1,76	0,960	0,324
Среднее	10,29	0,07	0,64	1,06	0,06	2,18	1,94	-	12,77	12,12	4,12	10,36	1,76		
Вариации,	41,00	0,36	1,88	4,07	0,54	8,69	11,18	-	25,05						
вес. %	42,33	0,59	2,55	4,80	1,00	12,84	17,44		27,17						

Таблица 37

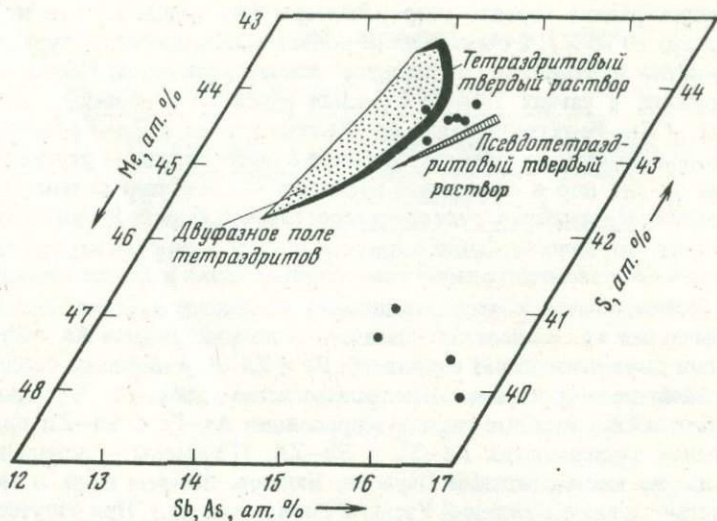
Минимальное (1) и максимальное (2) отклонения коэффициентов формулообразующих компонентов гетерогенных ртутных и ртутьсодержащих блеклых руд от стехиометрических

Образец	Me (от 12)			ПМе (от 4)			S (от 13)		
	1	2	ΔMe	1	2	$\Delta ПМе$	1	2	ΔS
Месторождение Кульпольней									
1/76	-0,01	0,47	0,48	0,07	0,28	0,15	-0,68	-0,06	0,62
К-3б							0,07	0,34	0,27
К-4а	-0,24	-0,06	0,18	0,04	0,15	0,11	-0,03	0,19	0,22
Месторождение Хайдаркан									
5	-0,36	0,29	0,65	-0,08	0,46	0,54	-0,40	0,21	0,61
6/74	0,04	0,19	0,15	0	0,13	0,13	-0,29	-0,11	0,18
Рудопроявление Арг									
б/н	0	0,77	0,77	0,14	0,80	0,66	-1,42	-0,34	1,08
Месторождение Швац									
б/н	-0,03	0,81	0,84	0	0,18	0,18	-0,37	-0,10	0,27
Месторождение Словинка									
16/74	0,26	0,58	0,32	0,01	0,24	0,23	-0,82	-0,27	0,55
Месторождение Гельница									
12/74	-0,15	0,23	0,38	-0,16	0,16	0,32	-0,23	0,31	0,54
Месторождение Бригслег									
5/24	-0,23	0,27	0,50	0,05	0,23	0,28	-0,45	0,09	0,54

ково-сурьмяно-висмутовой блеклой руде из висмута-полиметаллического месторождения Тары-Экан (Средняя Азия) в пределах оптически гомогенного зерна выявлена зональность, обусловленная вариациями следующих элементов: Cu — 32,75–32,45; Ag — 7,08–5,76; Zn — 6,17–6,93; As — 1,75–5,91; Sb — 8,28–22,58; Bi — 6,45–18,46; S — 23,41–22,94 (при сумме, приведенной к 100%). Железо полностью отсутствует. Результаты анализов трех зон (Приложение, табл. XI, ан. 1053, 1070, 1071) пересчитываются на формулы



Видно, что зональность в основном определяется изменениями соотношений полуметаллов, при этом у висмута проявляется обратная связь с сурьмой и с суммой (As + Sb), а также с содержанием цинка. Отношение Me : S почти постоянно, а ПМе : S меняется скачкообразно, независимо от содержания висмута.



Ф и г. 32. Диаграмма Me - (Sb, As) - S составов микрогетерогенных блеклых руд из Аргского рудопоявления

Составы тетраэдритового и псевдотетраэдритового твердых растворов и двухфазного поля тетраэдритов, по К. Татсуке и Н. Моримото [159]

Теллурсодержащие блеклые руды из Коч-Булака также характеризуются высокой степенью неоднородности: в каждом из исследованных шлифов обнаружено от 4–5 до 13–14 фаз (Приложение, табл. VI). Основной вклад в неоднородность вносят колебания содержаний Те и основных компонентов блеклых руд, поскольку, как говорилось выше, количества изоморфных двухвалентных металлов, в том числе и таких обычных, как Zn и Fe, в этих блеклых рудах незначительны. В связи с этим химизм теллурсодержащих блеклых руд был охарактеризован при описании медистых разновидностей. Там же приведены и результаты пересчетов анализов блеклых руд с высоким содержанием Те (см. табл. 8). Здесь укажем лишь на особенности корреляционных зависимостей элементов в теллурсодержащих блеклых рудах.

Как показывают результаты пересчетов анализов и парные коэффициенты корреляции (см. табл. 31), между Те и Σ Me наблюдается обратная зависимость, подтверждающая правильность отнесения Те к полуметаллам в формуле этих минералов. Зависимости Fe-Zn, Sb-Fe и даже As-Sb, которые при значимой величине коэффициентов обычно имеют обратный характер, в этих блеклых рудах незначимы или прямые. В то же время часто проявляющаяся положительная корреляция между Sb и Ag здесь меняет знак на обратный. Возможно, что все это связано с еще не раскрытыми особенностями изоморфизма в теллурсодержащих блеклых рудах.

Таким образом, для природных блеклых руд достаточно характерна микрогетерогенность как с закономерным расположением слагающих фаз (зональные блеклые руды), так и с незаконными мозаично-пятнистыми структурами с неправильной формой зерен, причем последняя

распространена гораздо шире. Размеры фаз подчас крайне незначительны (около 10 мкм), а очень мелкие зоны в зональных структурах иногда многократно повторяются в пределах одного кристалла. Неоднородность обнаружена в самых разных блеклых рудах: и в наиболее распространенных — Zn-Fe-тетраэдритах, Zn-Fe-теннантитах и Zn-Fe-смешанных сурьмяно-мышьяковых блеклых рудах, и в более редких — ртутных, и в известных до сих пор в единичных находках — висмутовых, теллурических и кадмиевых. Многообразие микрогетерогенности блеклых руд создается прежде всего их качественным составом, но большую роль играют также разные сочетания и количественные соотношения одних и тех же элементов.

Показательны в этом отношении взаимозависимости между наиболее обычными элементами блеклых руд — полуметаллами As и Sb и изоморфными двухвалентными металлами Fe и Zn. Как видно из сводной таблицы важнейших корреляционных зависимостей (табл. 38, 39), наиболее часто наблюдаются прямые парные корреляции As-Fe и Sb-Zn при взаимобратных зависимостях As-Sb и Sb-Zn. (Примеры — зональные блеклые руды из месторождений Дарасун, Яхимов, Жайрем и др. и мозаично-пятнистые из месторождений Узельга, Словинка и др.). При отсутствии какого-либо элемента данной четверки эти взаимосвязи иногда сохраняются между оставшимися компонентами. Те же элементы встречаются в неоднородных блеклых рудах и в иных соотношениях. Так, при сохранении обратных корреляций между полуметаллами As-Sb и металлами Fe-Zn мышьяк обнаруживает прямую связь с Zn, а Sb с Fe. (Пример — блеклые руды Жайрема, описанные Андреенком с соавторами [4]). Иногда проявляется взаимобратное изменение содержаний только полуметаллов или только металлов при почти неизменных количествах или незначительных независимых вариациях противоположной пары элементов. Наконец и металлы и полуметаллы, закономерно связанные внутри себя обычными обратными зависимостями, изменяют свои содержания в разных фазах независимо друг от друга. (Наглядный пример — зональная блеклая руда из месторождения Ключи). Указанные связи проявляются очень локально и могут быть различными в разных участках месторождения, как это установлено в Жайреме. Кроме того, от зерна к зерну, даже в пределах одного шлифа, может изменяться характер линейной зависимости между элементами.

Дополнительный вклад в разнообразие микрогетерогенности блеклых руд вносит разная степень контрастности изменений содержаний одних и тех же элементов с одинаковой взаимозависимостью друг с другом — в некоторых блеклых рудах вариации их количеств в разных фазах очень значительны, в других — еле заметны, почти на пределе точности микрозондового метода. Это хорошо прослеживается на изменении содержаний полуметаллов в зональных блеклых рудах. Так, в Жайреме состав зон колеблется от крайнего тетраэдрита до теннантита, тогда как в Яхимове в зональном кристалле все вариации укладываются в пределах состава смешанных блеклых руд, причем от центра к периферии кристалла в Яхимове увеличивается количество мышьяковых фаз, в Жайреме, наоборот, сурьмяных.

Значительную роль в разнообразии микрогетерогенности блеклых руд играют вариации отклонений от стехиометрии отношений металлов, полуметаллов и серы. Очень редко они сохраняются в разных фазах близкими

№ п/п	Зависимость	Состав блеклой руды	Месторождение	Автор, год
1	As ↔ Sb	1) Не указан	Гуанако (Чили)	Шпрингер, 1969
		2) Тетраэдрит-см.	Дарасун (Восточное Забайкалье)	Бородаев, 1975
	Fe ↔ Zn	бл. р.	Яхимов (ЧССР)	Авторы
		3) См. бл. р.	Жайрем (КазССР)	
2	As ↔ Sb	4) Теннантит-см. бл. р.	Катехское (Кавказ)	Алиев, 1977
		Zn-теннантит-		
	Zn	Zn-см. бл. р. (Fe — нет)		
3	As ↔ Sb	Теннантит-см. бл. р.	Хоуваксинское (Тува)	Рудашевский и др., 1978
	Fe ↔ Zn			
	Cu Hg			
	 Bi			
4	As ↔ Sb	Теннантит	Фалун (Швеция)	То же
	Fe ↔ Zn			
	 Cu Hg Ag			
5	As ↔ Sb	См. бл. р. (Fe — нет)	Найка (Мексика)	Уайт, 1972
	Zn ↔ Cu			
6	As ↔ Sb	Тетраэдрит	Балей (Восточное Забайкалье)	Андреева, Лосева, 1976
7	Zn ↔ Fe	Тетраэдрит	Бесси (Япония)	Юи, 1971
	Sb ≈ const			
	Cu ≈ const			
8	As ↔ Sb	Zn ≈ const Fe ≈ const	Гусляковское	Еремин и др., 1975
	Ag			
9	Zn ↔ Fe	Тетраэдрит	Ключи (Восточное Забайкалье)	Авторы
	As ↔ Sb			
10	(Sb + As) ↔ Bi	Bi-тетраэдрит	Тары-Экан	Лурье и др., 1974
	Zn = Sb			
11	As ↔ Sb	Zn-Cd-тетраэдрит Zn-Cd-см. бл. р. (Zn ≈ const; Cd ≈ const)	Южный остров Новой Земли	Юшкин, 1978

Примечание. Здесь и далее знаком ↔ обозначена обратная зависимость; — — прямая зависимость; ○ — независимое изменение. См. бл. р. — смешанная блеклая руда.

Т а б л и ц а 39

Основные корреляционные связи элементов в мозаично-пятнистых блеклых рудах

№ п/п	Зависимость	Состав блеклой руды	Месторождение	Автор, год
1	As ↔ Sb Fe ↔ Zn	Теннантит-см. бл. р.	Узельга	Авторы
2	As ↔ Sb Zn ↔ Fe	Теннантит-см. бл. р. Тетраэдрит	Жайрем	Авторы
3	As ↔ Sb Ag	Тетраэдрит-см. бл. р.	Разные месторождения Японии	Юи, 1971
4	Zn ↔ Fe As ↔ Sb Ag	Тетраэдрит-см. бл. р.	Балей	Авторы
5	Zn ↔ Fe As ↔ Sb	1) Тетраэдрит-см. бл. р. 2) Теннантит-см. бл. р.	Ключевское Березовское	"
6	As ↔ Sb	Теннантит-см. бл. р.	Учалы	"
7	As ↔ Sb Fe (Zn)	Тетраэдрит-см. бл. р.-теннантит	Узельга	"
8	As ↔ Sb ↓ Zn (Fe)	Тетраэдрит-см. бл. р.	Сибай	"
9	As ↔ Sb ↓ Zn (Fe) Zn	Теннантит-см. бл. р.	1) Мильено 2) Оюкхемское	"
10	As ↔ Sb Hg ≈ const	Теннантит-см. бл. р.-тетраэдрит	Кульпольней	"
11	As ↔ Sb Zn ↔ Hg	Теннантит-см. бл. р.-тетраэдрит	Хайдаркан	"
12	As ↔ Sb Zn ↔ Hg	Тетраэдрит-см. бл. р.	Хайдаркан	"
13	As ↔ Sb Zn ↔ Fe ↓ Hg	См. бл. р.	Швац	"
14	As ↔ Sb Fe ↔ Hg Zn ↔ Hg	Тетраэдрит	Арг	"
15	Te ↔ (As + Sb)	Тетраэдрит-см. бл. р.	Коч-Булак	"

к стехиометрическим, а чаще — существенно меняются от фазы к фазе, особенно отношение $Me : S$. В связи с этим область составов многофазной блеклой руды на диаграмме $Me-PMe-S$ нередко сопоставима, а иногда и превышает размеры двухфазового поля синтетических блеклых руд, образующегося при распаде твердого раствора (фиг. 32).

В чем же причина микрогетерогенности блеклых руд? Обычно этот вопрос при описании неоднородных блеклых руд не обсуждался, и только некоторые авторы при исследовании конкретных примеров микронеоднородных блеклых руд высказывали предположения об их образовании. Так, М.Г. Андреева и Т.Н. Лосева [3] в качестве возможной причины подобного строения рассматривают ритмичное изменение кислотности-щелочности обстановки на фоне снижающейся температуры образования или диффузию некоторых элементов из окружающей среды. Подтверждение последнему они видят в возрастании количества железа к краю кристалла, в контакте с которым располагается более поздний пирит. Л.Н. Индолев с соавторами [42, 43], характеризую микронеоднородность серебро-содержащих блеклых руд из серебряно-свинцовых месторождений Западного Верхоянья (Якутия), предполагали, что их образование частично происходит при распаде твердого раствора и в результате диффузионного обмена малосеребряных руд с поздними обогащенными серебром растворами. Значительные колебания состава фаз эти авторы связывали с интенсивностью и длительностью диффузии. (Как следствие этого процесса указывается эмульсионная вкрапленность халькопирита в блеклой руде, появляющаяся при вытеснении меди серебром.) Еще одна точка зрения о причине неоднородности этих минералов высказана Н.С. Рудашевским с соавторами [76]. Они считают, что образование гетерогенности происходит главным образом в результате обособления теннантитовой и тетраэдритовой составляющих, вызванного различием в энергии наиболее сильных единичных ковалентных связей $As-S$ и $Sb-S$ (425 и 393 кДж/моль — вычислено Рудашевским с соавторами по формуле Полинга). Наконец, некоторые авторы, в том числе и мы, высказывали соображения, что подобная многофазность блеклых руд обусловлена распадом твердых растворов.

Первые три точки зрения не согласуются с фактическим материалом. Так, предположению о пульсационном изменении рудообразующих растворов как причине микрогетерогенности блеклых руд противоречит локальность проявления корреляционных зависимостей, которые действуют иногда только в пределах зерна или ассоциации. В масштабе всего месторождения корреляция между теми же элементами в некоторых случаях отсутствует или носит обратный характер. Следовательно, причины, их порождающие, тоже местные. При этом они должны быть одинаковы и для зональных и для мозаичных многофазных агрегатов, поскольку и в тех и в других проявляются одни и те же корреляционные связи элементов. Против значительной роли диффузии свидетельствует многократное чередование мелких зон в незначительных по размеру зернах и повтораемость одних и тех же корреляционных связей элементов в разной обстановке на разных месторождениях. Энергией единичных ковалентных связей в качестве причины неоднородности блеклых руд нельзя объяснить многообразие корреляционных зависимостей между одними и теми же элементами в разных парагенезисах.

Результаты исследования неоднородности блеклых руд с широким использованием микронзонда позволяют достаточно однозначно, по нашему мнению, говорить о распаде твердого раствора как причине описанной гетерогенности данных минералов. Об этом свидетельствуют: незначительные и даже очень незначительные размеры фаз с четкими границами гомо-

генных зон или зерен, многократное чередование мелких зон в пределах одного кристалла, фазовые границы в пятнистых сростаниях, указывающие на одновременность образования фаз, локальность проявления связей между элементами при отсутствии их в целом для месторождения, повторяемость корреляционных связей в различных типах микрогетерогенных блеклых руд в разной парагенетической обстановке и, наконец, аналогия с синтетическими блеклыми рудами, где подобные зональные и мозаичные сростания фаз образуются в результате распада области гомогенности.

Сопоставление данных, изложенных в этой главе, с известными результатами исследования синтетических блеклых руд выявляет некоторые различия между ними. Так, в условиях эксперимента распад твердого раствора приурочен преимущественно к сурьмяным блеклым рудам, а в области мышьяковых блеклых руд область твердого раствора установлена, но распада не наблюдается. Усложнение системы путем введения изоморфных металлов (Fe и Zn) уменьшало область гомогенности. Структуры распада разных природных блеклых руд, включая теннантиты, свидетельствуют о существовании в природе физико-химических факторов, изменение которых приводит к распаду блеклорудных твердых растворов, сохраняющихся стабильными в условиях эксперимента.

Исследование распада блеклых руд может дать некоторую информацию об условиях их образования. Разнообразие микрогетерогенных блеклых руд, очевидно, отражает различия, с одной стороны, состава исходных твердых растворов, с другой — физико-химических условий конкретной микросистемы. К сожалению, в случае незакономерных структур сростаний не всегда легко установить первоначальное зерно, но в зональных блеклых рудах состав зон позволяет в определенной мере судить о кинетике процесса их образования. Так, направленность изменения зон от центра к периферии кристалла может указывать на изменение физико-химических факторов при распаде твердых растворов (например, на падение температуры). Изменение контрастности различий состава зон, если оно не вызвано неравномерностью изменений физико-химических условий, может говорить о температуре и последовательности появления зон — фаз, поскольку при нормальной форме сольвуса при начальных наивысших температурах распада образуются наиболее близкие друг к другу по составу фазы. Тогда в зональных рудах Жайрема (контрастные зоны — в центре, менее контрастные — на периферии кристалла) распад начинался с периферии кристаллов, а в Яхимове, где изменение контрастности зон обратное, — в центре. Наконец, изменение количественных соотношений зон разного состава может свидетельствовать о несимметричной форме сольвуса — при возрастании во времени содержания мышьяковой фазы сольвус, по-видимому, должен быть более пологим со стороны мышьякового компонента и более крутым — со стороны сурьмяного.

Определенный интерес представляют корреляционные зависимости элементов. Их разнообразие свидетельствует о широких возможностях структуры блеклых руд для перераспределения слагающих компонентов. Среди зависимостей, указанных в табл. 31, 38, 39, обратные связи между элементами, занимающими в структуре одинаковые позиции (полуметаллы As—Sb, изоморфные двухвалентные металлы Zn—Fe, одновалентные металлы Cu—Ag и др.), хорошо объясняются кристаллохимически. Эти

корреляции при их значимой величине чаще всего отрицательны (исключение составляют теллурсодержащие блеклые руды, о которых говорилось выше). В то же время отмечаются многочисленные взаимосвязи элементов, занимающих в структуре разные положения: наиболее распространены среди них связи As—Fe и Zn—Sb. Если первый тип зависимости обусловлен в большей мере внутренними кристаллохимическими причинами, то второй, очевидно, во многом обязан действию внешних геохимических факторов, при котором та или иная пара элементов (в данном случае металл и неметалл) ведет себя одинаково или имеет одинаковую активность. Следовательно, разные корреляционные связи II типа между одними и теми же элементами отражают различия в условиях образования блеклых руд.

Изложенный материал показывает, что микрогетерогенность блеклых руд может быть использована для выяснения деталей кристаллохимического строения этих до сих пор еще во многом загадочных минералов, а также для суждения о геохимических особенностях поведения ряда важных рудообразующих элементов в процессе минералообразования. Очевидно, при достаточном накоплении экспериментальных данных по более сложным системам с участием блеклых руд их микрогетерогенность может послужить в качестве геотермометра.

ГЛАВА VI

ОСОБЕННОСТИ ИЗОМОРФИЗМА В БЛЕКЛЫХ РУДАХ

Удивительная изоморфная емкость изоморфных замещений в блеклых рудах и в группе металлов и полуметаллов неоднократно привлекала внимание исследователей. Так, Ф. Д. Льюс с соавторами, изучавшие экспериментальную систему Cu—Sb—As—S, отмечали, что блеклые руды представляют один из наиболее сложных природных твердых растворов, широко распространенный как рудный минерал [135].

Выше говорилось, что природные блеклые руды обычно содержат существенные количества (до двух атомов, реже несколько выше) изоморфных двухвалентных металлов — наиболее часто железо и цинк, менее распространены — ртуть, кадмий и некоторые другие элементы. Согласно К. Леви [134], в большинстве блеклых руд на долю двухвалентной меди в формуле $Cu_{10}Me_2PM_e_4S_{13}$ остается лишь 0,2 атома. По нашим данным, в 93% проанализированных блеклых руд количество двухвалентных металлов превышает один атом в формуле и приблизительно в половине — близко к двум. Обычно полагают, что эти металлы изоморфно замещают медь в структуре блеклых руд, но механизм этого замещения во многом остается неясным; имеющиеся кристаллохимические схемы не выходят за рамки предположений и, как выясняется в последнее время, не подтверждаются фактическими материалами.

Сторонники формулы с 12 атомами серы ($Cu_{12}PM_e_4S_{12}$), где вся медь предполагается одновалентной, считают, что ее замещение двухвалентными металлами сопровождается образованием вакансий для сох-

ранения электронейтральности структуры [12, 45 и др.]. Подобная возможность для ртuti казалось бы подтверждается существованием галхаита HgAsS_2 , который иногда называют ртутной блеклой рудой. Как показала расшифровка структуры этого минерала [45, 46, 115], он отнесится с структурному типу блеклых руд с рядом особенностей за счет меньшего числа атомов в ячейке. Основная особенность состоит в том, что все позиции Cu^+ каркаса блеклых руд в галхаите заняты Hg, в то время как в полостях каркаса медь отсутствует. Поэтому Л.Н. Кашуник предлагает вариант формулы этого минерала — $\text{Hg}_{6+0}\text{As}_4\text{S}_{12}$, сравнимый с формулой блеклых руд $\text{Cu}_{6+6}\text{As}_4\text{S}_{12}$. Таким образом, галхаит представляет как бы крайний случай замещения одновалентной меди каркаса двухвалентной ртутью и полного удаления меди из лавесовского полиэдра для сохранения электронейтральности структуры. Исходя из этого, можно ожидать и все промежуточные случаи подобного изоморфизма с разным количеством атомов Hg (от 2 до 6) и с разной степенью удаления меди из полостей каркаса. Последнее должно отражаться на уменьшении общего количества меди в структуре и в формуле минерала.

Этот механизм изоморфного замещения можно представить формулой $\text{Cu}_{12-2x}\text{Me}_x\text{ПMe}_4\text{S}_{12}$, которая показывает, что данный изоморфизм $2\text{Cu} \rightarrow \text{Me}^{2+} + \square$ происходит с изменением количества атомов в элементарной ячейке и формуле минерала: с возрастанием количества двухвалентных металлов должны уменьшаться суммарное количество металлов и отношение $\text{Me} : \text{S}$, где $\text{Me} = (\text{Cu} + \text{Me}_{\text{из}}) = 12 - x$. Определенно выраженного кристаллохимического предела замещения $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Me}^{2+}$ здесь нет; возможны лишь термодинамические запреты, регулирующие число вакансий в данной структуре. По мнению сторонников формулы с 12 атомами серы, именно подобный изоморфизм объясняет относительное превышение количества серы против формульного и ее приближение к 13 атомам при пересчете анализов. Согласно этой схеме, увеличение содержания $\text{Me}_{\text{из}}^{2+}$ в связи с появлением вакансий должно сопровождаться уменьшением параметра a_0 и прочности структуры.

Исследователи, принимающие формулу с 13 атомами серы, предлагают иные схемы вхождения двухвалентных изоморфных металлов в структуру блеклых руд. Одни полагают, что происходит изовалентное замещение Cu^{2+} на Me^{2+} . Напомним, что при 13 атомах серы сохранение электронейтральности структуры предполагается за счет двух атомов двухвалентной меди (остальные 10 атомов в формуле — одновалентны), которые совместно с четырьмя атомами Cu^+ находятся в лавесовском полиэдре и обладают координационным числом 3, тогда как остальные 6 атомов Cu^+ строят каркас и имеют тетраэдрическую координацию. Этой точки зрения придерживались В. Боушка [108], Дж.Х. Бернارد [102], а в более позднее время К. Татсука и Н. Моримото [160].

Другие сторонники формулы с 13 атомами серы, в том числе А.С. Поваренных [71] и М.С. Сахарова [78], подчеркивают, что в сульфидах и сульфосолях, преимущественно ковалентных соединениях, доминирующую роль при изоморфизме играет координационное число, и трактуют эти замещения как гетеровалентные: Zn, Fe, Hg и другие металлы, для которых в сульфидах характерно координационное число 4, должны замещать Cu^+ с к.ч. = 4 в каркасе структуры. Предполагается, что электро-

нейтральность соблюдается перераспределением заряда — Cu^{2+} в лавесовском полиэдре восстанавливается до Cu^+ . Очевидно, и в первом и во втором случае этот механизм может быть представлен формулой $\text{Cu}_{10}^+ \text{Cu}_2^{2+} \text{Me}_x^{2+} \text{PMe}_4 \text{S}_{13}$, откуда следует, что, во-первых, изоморфизм должен происходить без изменения числа атомов и при постоянном отношении $\text{Me} : \text{S}$, а, во-вторых, кристаллохимический предел вхождения двухвалентных металлов ограничен двумя атомами. Изменение свойств блеклой руды при данных схемах будет определяться соотношением свойств замещающих друг друга атомов. В частности, при замещении меди ионами двухвалентных металлов меньшего размера, параметр элементарной ячейки должен уменьшаться.

Таким образом, исходя из изложенных концепций изоморфизма в блеклых рудах, при возрастании числа $\text{Me}_{\text{из}}^{2+}$ отношение $\Sigma \text{Me} : \text{S}$ должно оставаться постоянным или уменьшаться, при этом в первом случае верхний предел вхождения Me^{2+} ограничивается двумя атомами в формуле, а во втором — может протягиваться до какой-то иной величины, обусловленной термодинамическим запретом образования вакансий в данной структуре. Для наиболее распространенных в блеклых рудах изоморфных металлов Zn^{2+} и Fe^{2+} , имеющих меньшие размеры, чем Cu^+ и тем более Cu^{2+} , во всех случаях надо ожидать уменьшения параметра элементарной ячейки; при образовании вакансий это должно сопровождаться разрыхлением структуры и, следовательно, снижением температуры плавления и микротвердости.

Накопленный фактический материал во многом противоречит изложенным концепциям изоморфизма. Это особенно наглядно проявляется на зависимостях "состав—свойство" Fe- и Zn-содержащих блеклых руд. Прежде всего по мере увеличения количества этих металлов в блеклых рудах происходит возрастание параметра a_0 — установлено в синтетических блеклых рудах А.Дж. Холлом [124], а также Татсукой и Моримото [160] и нами на природном материале (см. гл. IV). Татсука и Моримото из обнаруженной зависимости делают вывод, что в блеклых рудах радиус Fe^{2+} меньше, чем радиус Cu^{2+} . Такой вывод в общем не соответствует имеющимся представлениям. Кроме того, увеличение параметра a_0 блеклой руды происходит и при вхождении в нее Zn, у которого и ионный и ковалентный радиусы меньше соответствующих радиусов Cu: по Аренсу, $R\text{Zn}^{2+} = 0,74$, $R\text{Cu}^{2+} = 0,72$ [100]; по Полингу, тетраэдрический ковалентный радиус Zn — 1,31, аналогичный радиус Cu — 1,35 [68]. Возрастание параметра a_0 сопровождается увеличением температуры плавления, а также микротвердости, что отражает повышение прочности структуры. Это определено на синтетических блеклых рудах Холлом (микротвердость блеклых руд, содержащих Zn или Fe), а также Татсукой и Моримото (микротвердость и температура плавления Fe-содержащих блеклых руд). Последние авторы указывают, что роль железа в стабилизации структуры для них остается неясной [160].

С имеющимися схемами изоморфизма не согласуются также результаты обобщения микрондовых анализов природных блеклых руд. Отношение $(\text{Cu} + \text{Me}_{\text{из}}) : \text{S}$ в них варьирует независимо от количества Me^{2+} в пределах, сопоставимых с интервалом колебания отношения $\text{Cu} : \text{S}$ (приблизительно от 14 : 13 до 12 : 13), установленным в синтетических блеклорудных

твердых растворах в системах Cu-Sb-S, Cu-As-S и Cu-(As, Sb)-S, а в целом область составов природных блеклых руд по сравнению с синтетическими сдвинута в сторону меньшего суммарного количества металлов ($Cu + Me_{из}$) (см. гл. III). Лишь максимальное содержание $Me_{из}$ в блеклых рудах, близкое к 2 ат. в формуле, отвечает предполагаемому по второй концепции пределу замещения.

Опираясь на результаты исследования природных и синтетических блеклых руд и в первую очередь на данные расшифровки структур двух почти крайних членов тетраэдритового твердого раствора — $Cu_{13,8}Sb_4S_{13}$ и $Cu_{12,3}Sb_4S_{13}$, приведенные в работах Э. Маковицкого и Б.Дж. Скиннера [138, 139], можно предположить новую схему вхождения Me^{2+} в структуру этих минералов.

Как говорилось во II главе, состав синтетических блеклых руд, не содержащих изоморфных металлов, в общем меняется от медистого члена $Cu_{14}PMe_4S_{13}$ до маломедистого — $Cu_{12}PMe_4S_{13}$, т.е. вариации состава проявляются в основном в изменении количества меди — в пределах 2 ат. в формуле. Первоначально высказывались соображения, что избыточная против признанной формулы блеклых руд медь внедряется в структуру, но позиции внедрения не указывались. Впервые это положение конкретизировано в работах Э. Маковицкого и Б.Дж. Скиннера, где показано, что, кроме двух позиций меди — Cu_I с к.ч.=4 в каркасе и Cu_{III} с к.ч.=3 в лавесовском полиэдре, известных еще со времени первой расшифровки структуры блеклой руды [148, 164], существует дополнительная позиция Cu_{III} с к.ч.=3 (примыкает к основанию пирамиды SbS_3), по которой мигрирует не локализованная в структуре медь. Судя по тому, что SbS_3 -пирамид в элементарной ячейке восемь, таких позиций также восемь. В этих дополнительных позициях (Cu_{III}) мигрируют не только излишки меди против идеальной формулы с 12 атомами меди, но также и часть Cu из каркаса, где в связи с этим появляются тетраэдрические вакансии. С изменением количества Cu в тетраэдритовом твердом растворе происходит ее перераспределение между позициями Cu_I и Cu_{III} , тогда как позиции Cu_{II} всегда заполнены. При этом чем больше меди в тетраэдрите, тем больше ее атомов мигрирует по проводниковым ячейкам и тем больше вакансий образуется в каркасе: в медистом члене из 14 атомов Cu подвижны 4 и в каркасе имеется 2 вакансии на формулу; в маломедистом из 12 атомов Cu мигрирует один и в каркасе — одна вакансия на формулу. Следовательно, удаление двух атомов $Cu_{моб}$ из структуры сопровождается переходом третьего такого же атома в стационарное состояние в каркасе.

В медистом члене, судя по формуле, вся медь одновалентна. Указанное перераспределение меди при переходе от медистого к маломедистому члену наводит на мысль, что два атома $Cu_{моб}$, удаляясь из структуры, восстанавливаются до атомарного состояния за счет двух электронов третьего атома $Cu_{моб}$, который становится трехвалентным и заполняет вакансию в каркасе. На возможность существования в блеклой руде Cu^{3+} уже указывал Н.В. Белов [9]. В пользу присутствия в этих минералах Cu^{3+} , а не Cu^{2+} свидетельствует и то, что специальными исследованиями двухвалентная медь в природной блеклой руде не была обнаружена [143]. В случае справедливости данного предположения в крайних медистом и

маломедистом членах тетраэдритового твердого раствора распределение меди в 1/2 элементарной ячейки по позициям должно быть следующим (коэффициенты округлены до целочисленных):

Позиции	$Cu_{1,4}Sb_4S_{1,3}$	$Cu_{1,2}Sb_4S_{1,3}$
Cu_I	$4Cu^{+} + 2\Box$	$4Cu^{+} + Cu^{3+} + \Box$
Cu_{II}	$6Cu^{+}$	$6Cu^{+}$
Cu_{III}	$4Cu^{+}$	$Cu^{+} + 3\Delta$

(квадратами и треугольниками обозначены вакансии — соответственно тетраэдрические в каркасе и 3-координированные в проводниковых ячейках).

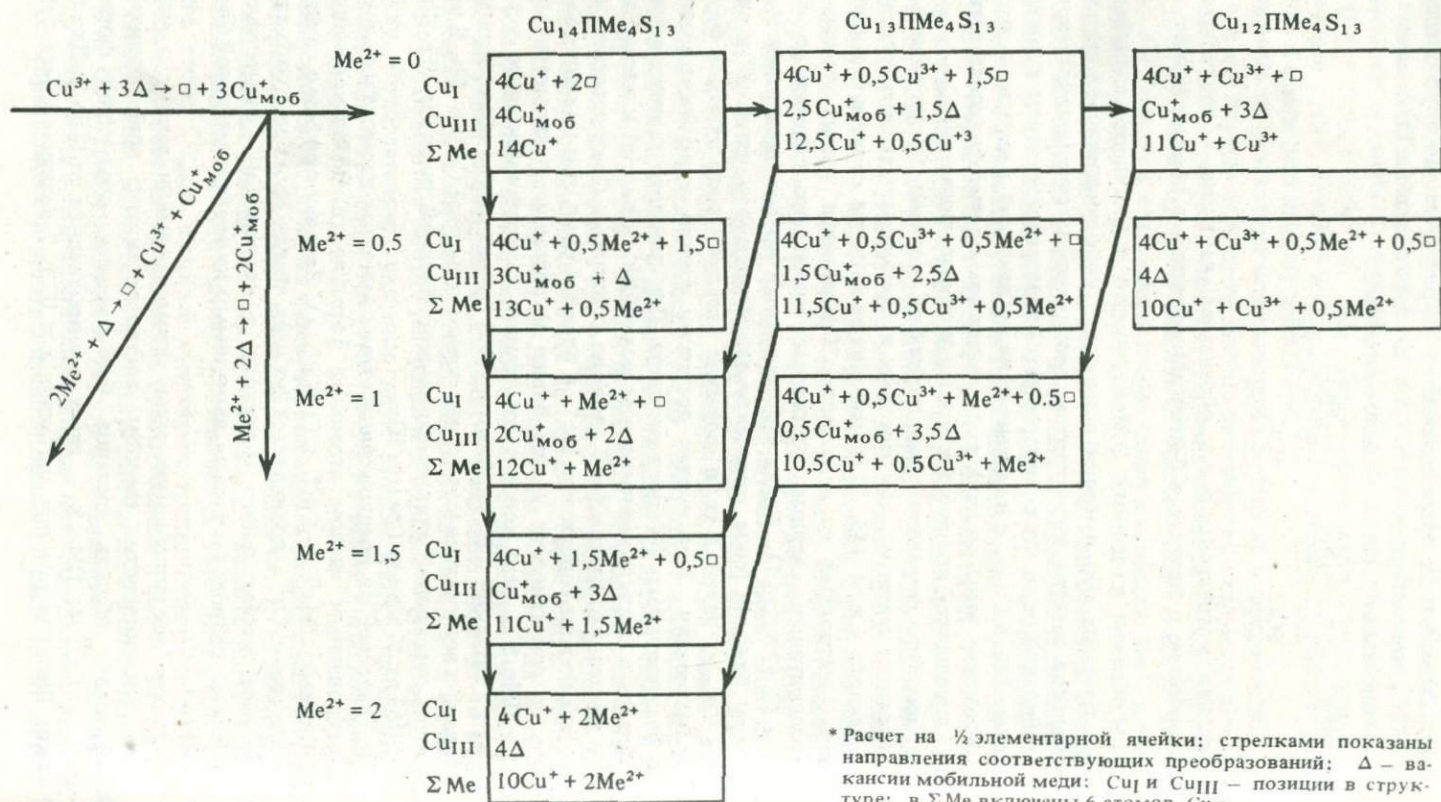
Таким образом, из данных Э.Маковицкого и Скиннера следует: 1) в каркасе блеклых руд имеются вакансии с координационным числом 4; 2) изменение состава тетраэдритов происходит за счет привноса или выноса мобильной меди, что сопровождается перераспределением меди между позициями Cu_I и Cu_{III} с изменением числа вакансий в каркасе — от четырех в медистом члене до двух в маломедистом на ячейку (соответственно от двух в медистом, до одного в маломедистом на формулу).

При наличии тетраэдрических вакансий логично предположить, что двухвалентные металлы, для которых в блеклых рудах экспериментально определено к.ч.=4 [45, 127], заполняют пустоты каркаса без дополнительного вытеснения из него меди. Компенсация заряда, по аналогии с тетраэдритовым твердым раствором, может происходить по схеме: $Me^{2+} \rightarrow \Box (2Cu_{моб}^{+})$. Тогда максимальный предел вхождения Me^{2+} в структуру блеклой руды, определяемый количеством вакансий и числом атомов $Cu_{моб}$, равен 2 ат. в формуле (табл. 40), что отвечает фактическому материалу. Этот предел достигим только в крайнем медистом члене блеклорудного твердого раствора. При переходе к менее медистой его области в связи с уменьшением количества вакансий и числа атомов $Cu_{моб}$ предел вхождения Me^{2+} должен снижаться. Следовательно, и обратно, чем больше содержание Me^{2+} в блеклой руде, тем уже должна быть область ее гомогенности и тем ближе ее состав к стехиометрическому* $Cu_{10}Me_2PMe_4S_{1,3}$. Это хорошо согласуется с экспериментально установленным К. Татсукой и Н. Моримото [160] уменьшением области твердого раствора при возрастании количества железа в системе $Cu-Fe-Sb-S$ вплоть до точки, отвечающей стехиометрической блеклой руде $Cu_{10}Fe_2Sb_4S_{1,3}$ при 6,8965 ат. % железа (см. гл. II).

Как следствие из предложенной схемы вытекает изоморфизм в рядах с фиксированным числом атомов в формуле (диагональное направление таблицы): $2Me^{2+} \rightarrow Cu^{3+} + \Box (Cu_{моб}^{+})$. Этот изоморфизм, связанный с присутствием Cu^{3+} , проявляется во всех членах блеклорудного твердого раствора, кроме самого медистого, в котром Cu^{3+} отсутствует, но в пределе он приводит к членам, выводимым из крайней медистой блеклой руды (табл. 40).

Используя предполагаемую схему изоморфизма и данные о синтетическом блеклорудном твердом растворе, можно приближенно охарактеризовать область составов блеклых руд следующей формулой $Cu_{14-3x-2y}^{+}Cu_x^{3+}Me_yPMe_4S_{1,3}$, где x и y изменяются от 0 до 2. Для синтетических блеклых руд при значениях $x = 0, 1, 2$ величина y меняется со-

Кристаллохимическая схема твердых растворов блеклых руд*



ответственно в пределах 0–2; 0–1 и 0–0,5¹. В пределах общей области составов состав изоморфных рядов с фиксированным количеством атомов (диагональное направление в табл. 40) будет выражаться формулой $Cu_{14-3x-y/2}Cu_{1-y/2}^{3+}Me_yPMe_4S_{13}$. Судя по этим формулам, наибольшая величина отношения $(\sum Cu_{14-2x} + Me_x^{2+}) : S$ не может достигать максимального значения отношения $Cu : S$ в синтетических медных блеклых рудах, в связи с чем область составов блеклых руд, содержащих Me^{2+} , сдвигается в сторону меньших суммарных количеств металлов ($Cu + Me^{2+}$). Это, как показано выше, действительно наблюдается в природных блеклых рудах.

Предполагаемые схемы изоморфизма – и главная и подчиненная – приводят к зависимости "состав–свойство", соответствующим установленным экспериментально: в связи с заполнением вакансий, независимо от размера входящих атомов, должны возрастать параметр a_0 , а также прочность структуры, а следовательно, также температура плавления и микротвердость. Освобождение проводниковых ячеек (позиции Cu_{III}), примыкающих к основанию тригональной пирамиды и имеющих плоскую треугольную конфигурацию, где движутся атомы Cu , очевидно, существенного влияния на параметр элементарной ячейки не оказывают (согласно Е. Маковицкому и Б. Дж. Скиннеру [139], межатомное расстояние $Cu_{III}-S$ является наименьшим из всех остальных расстояний между теми же элементами в других позициях).

Выше показано, что механизм вхождения Me^{2+} согласуется также почти со всеми результатами микрозондовых исследований химизма этих минералов. Единственное несоответствие – в природных блеклых рудах в отличие от синтетических отсутствует зависимость между количеством Me^{2+} и областью их состава: при разном содержании Me^{2+} область состава этих минералов сохраняется в общем одинаковой (размах вариаций суммарного количества металлов приблизительно 2 ат. на формулу). Не исключено, что это связано с изменением некоторых деталей предлагаемой изоморфной схемы в природных условиях (например, с дополнительными возможностями компенсации заряда – в блеклых рудах предполагается существование и As^{5+} [141] и S^{4+} [9] или большими вариациями содержаний полуметаллов).

Отметим также, что обработка аналитического материала по природным блеклым рудам (см. гл. III) выявила обеднение мышьяковых блеклых руд по сравнению с сурьмяными изоморфными элементами, в том числе и Me^{2+} . Это уже было замечено А.А. Годовиковым и Н.А. Ильяшевой при обобщении большого числа химических анализов [34], а также Н.С. Рудашевским с соавторами на конкретных примерах зональных блеклых руд [76]. Возможное объяснение – большие размеры элементарной ячейки у тетраэдрита, способствующие большей изоморфной емкости его структуры, или меньшая дефектность структуры чисто медного теннантита, который еще не исследован рентгеновскими методами в той же мере, как синтетический тетраэдрит. Последнее предположение нам кажется предпочтительнее, поскольку оно согласуется с предполагаемой

¹ Интервал вариаций содержаний полуметаллов здесь не учитывается в связи с его количественно подчиненной ролью.

изоморфной схемой: чем меньше вакансий в структуре, тем меньше возможности для вхождения в структуру Me^{2+} .

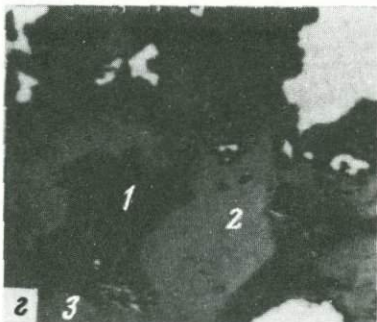
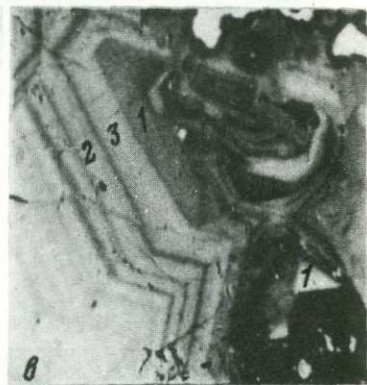
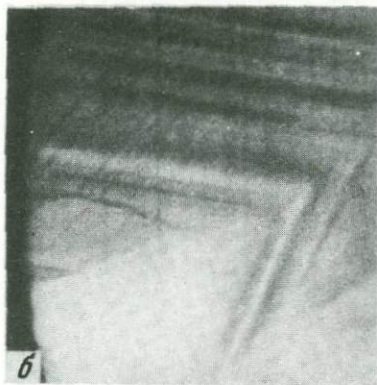
Таким образом, давно известный изоморфизм металлов в блеклых рудах и открытая недавно при экспериментальных исследованиях систем область гомогенности в синтетических чисто медных блеклых рудах, очевидно, регулируются одними и теми же кристаллохимическими факторами — наличием в тетраэдрических позициях каркаса вакансий и мобильной меди в дополнительных, не улавливаемых ранее позициях. В свете изложенного принадлежность данного изоморфизма в основном к твердым растворам внедрения, а не замещения, как предполагалось раньше, кажется достаточно определенной. Надо полагать, что такая трактовка изоморфизма окажется плодотворной для дальнейших углубленных исследований зависимостей "состав—свойство" блеклых руд и для выяснения деталей кристаллохимического строения этих минералов.

Предлагаемая схема вхождения изоморфных двухвалентных металлов в структуру блеклых руд, видимо, имеет и исключения. Так, она не подходит для свинца, поскольку для него не характерна тетраэдрическая координация, в которой находится одновалентная медь каркаса. Он также не встречается в тройной плоскостной координации, установленной для меди в лавесовском полиэдре. Согласно А.С. Поваренных [70] и Л.Г. Бери [106], для этого элемента в сульфидах наиболее типичны координационные числа 6, 7, 8, 9, а в окислах известна четырехная пирамидальная координация. В то же время в некоторых сульфоантимонитах свинца установлено, что Pb^{2+} частично статистически распределяется вместе с Sb^{3+} в позициях с тройной пирамидальной координацией. Не исключено, что подобный изоморфизм имеет место и в блеклых рудах, т.е. свинец замещает полуметаллы в тройной пирамидальной координации.

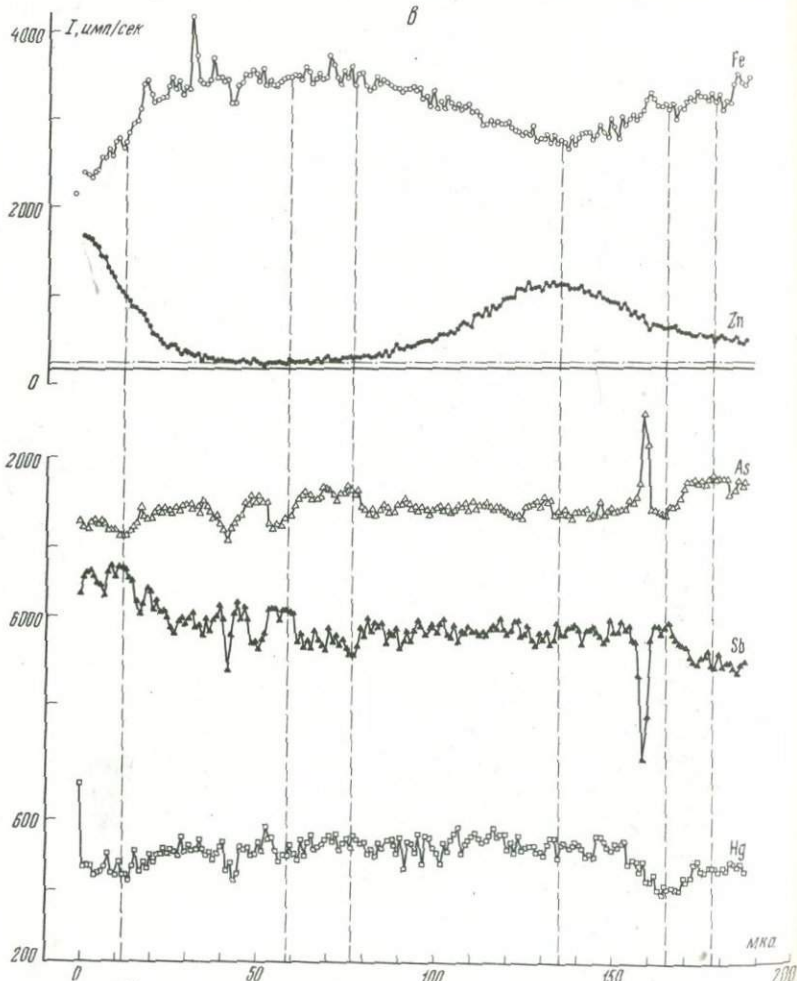
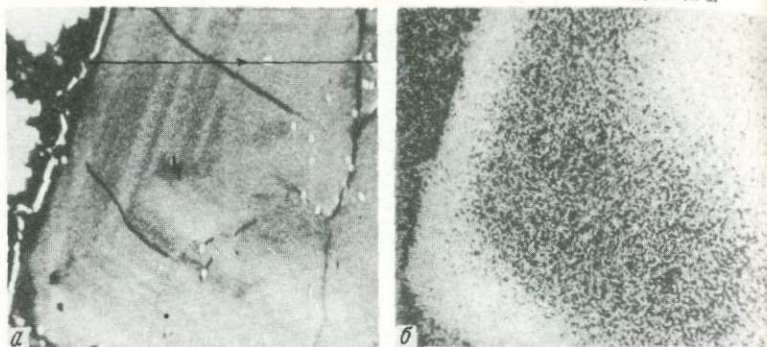
Помимо изоморфных двухвалентных металлов, большую роль в блеклых рудах играет изовалентный изоморфизм $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}$. Несмотря на преимущественно одновалентный характер меди в этих минералах, различное ее положение в структуре, дефектность последней, а также, возможно, и различие в размерах ионов Ag и Cu создают определенные сложности и неясности для обоснованной интерпретации данного изоморфизма. Прежде всего нет однозначности в оценке количественного аспекта имеющегося фактического материала. Так, согласно А.С. Поваренных [72], блеклые руды — единственная группа минералов, где замещение меди серебром достигает значительных пределов. В то же время он считает этот изоморфизм ограниченным и полагает, что замещаться серебром может лишь до четырех атомов меди.

По мнению других исследователей [42, 124, 152], в структуре блеклых руд не существует валентных ограничений для вхождения серебра вплоть до предела, определяемого формулой $(\text{Cu}, \text{Ag})_{10}(\text{Zn}, \text{Fe})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, и возможно нахождение блеклых руд, в которых медь полностью замещена серебром — $\text{Ag}_{10}(\text{Zn}, \text{Fe})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, что соответствует 51 вес. % серебра. Экспериментальные исследования изоморфного замещения меди серебром в тетраэдриде при температурах 670–690°С установили лишь незначительные количества серебра, зависящие от температуры, далекие, по мнению А.Дж. Холла, от предела насыщения [124]. Он же высказал предположение, что более высокие содержания серебра в природных блеклых рудах

Таблица I

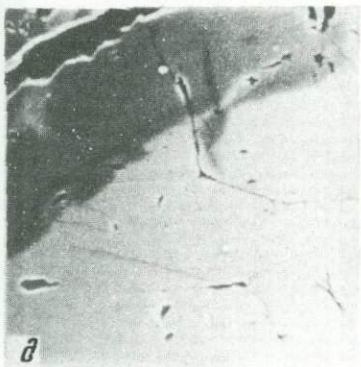
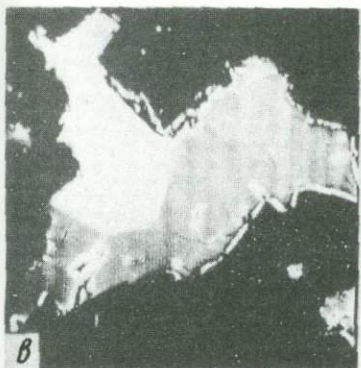
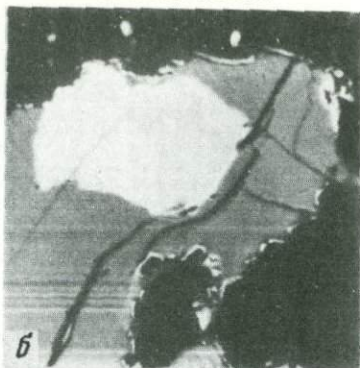
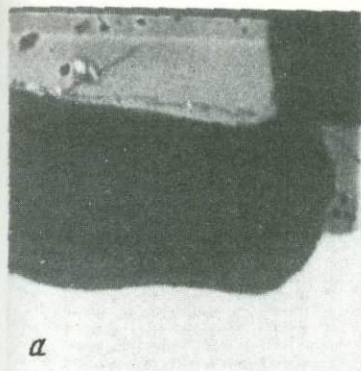


Микронеоднородность блеклых руд
a - *в* - зональные структуры; *г*-*д* - пятнистые структуры; Месторождения:
a - Дарасун, по Ю.С. Бородаеву [23]; *б* - Яхимов (размер кадра 300x300 мкм);
в-*д* - Жайрем (400x400 мкм). Сканирование в токе поглощенных электронов



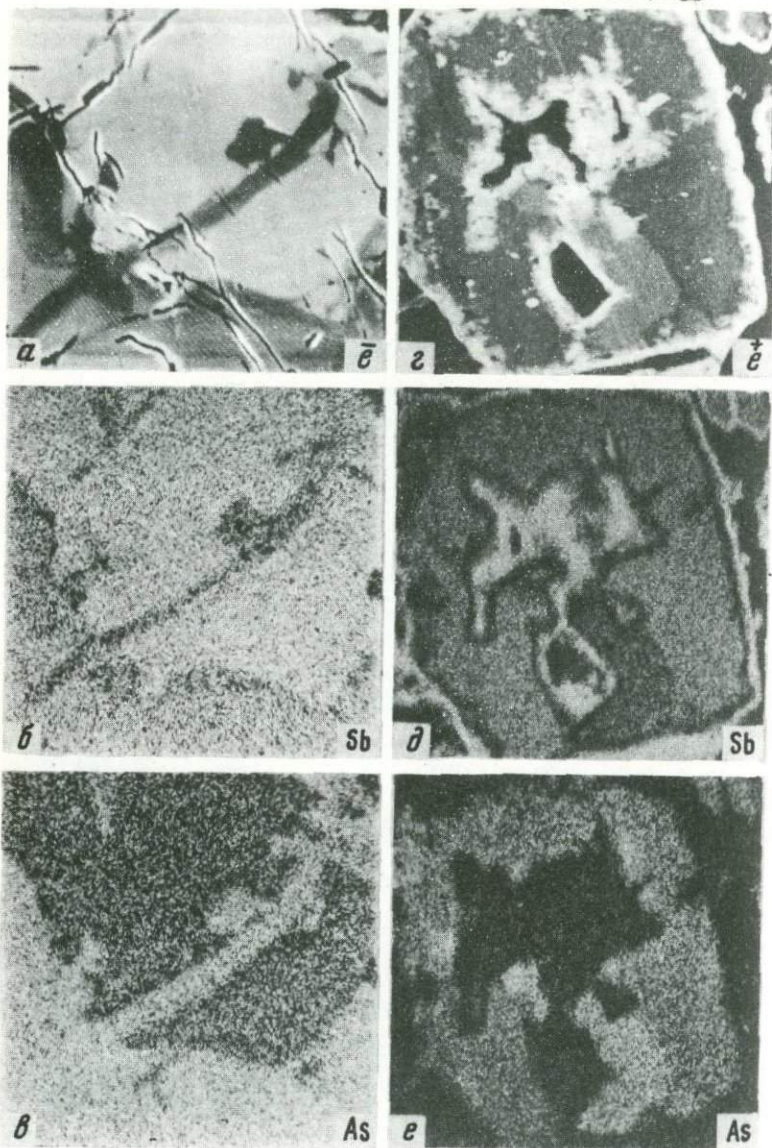
Микро неоднородность блеклых руд

a — тонкая зональность, обусловленная изменением содержания As и Sb; сканирование в токе поглощенных электронов, *б* — широкое зональное распределение Zn на том же участке (размер кадра 300x300 мкм); *в* — распределение Fe, Zn, As, Hg и Sb по профилю сканирования того же участка. Месторождение Ключевское



Пятнистая структура неоднородных блеклых руд

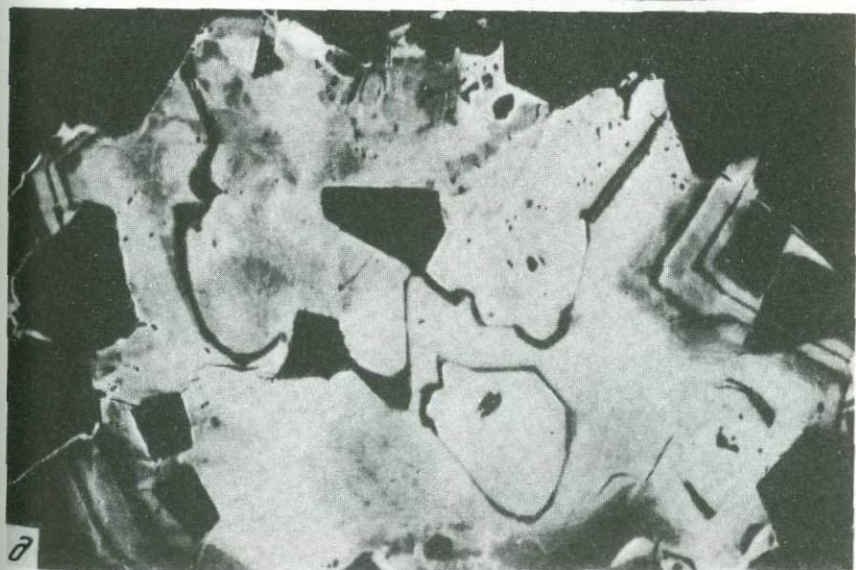
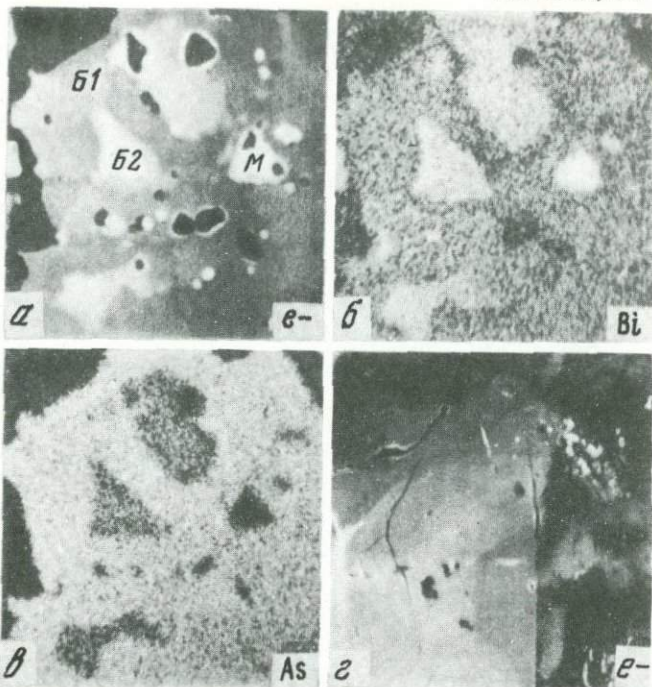
Месторождения: а – Учалы (размер кадра 120x120 мкм); б, в – Узельга (200x200 и 150x150 мкм); г – им. XIX партсъезда (180x180 мкм); д, е – Мильено (200x200 мкм). Сканирование в токе поглощенных электронов



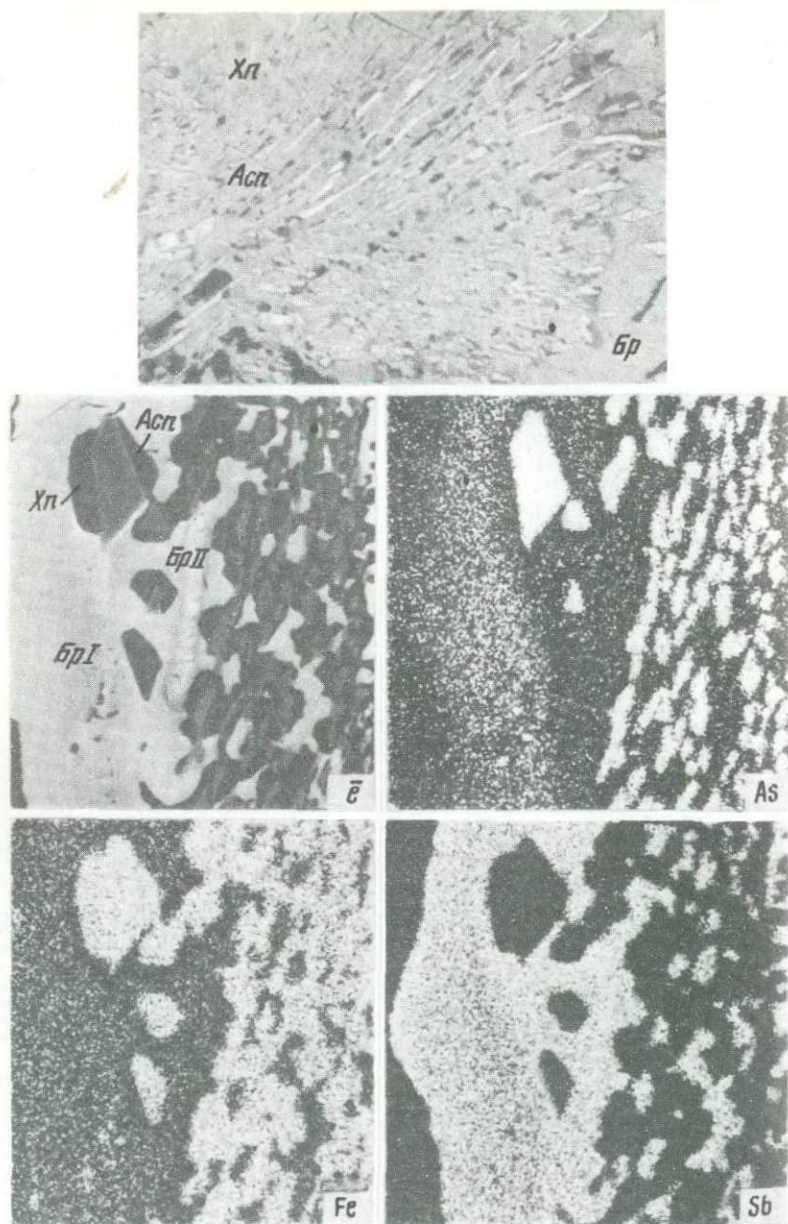
Микронеоднородность ртутных блеклых руд, обусловленная резким колебанием содержания элементов

Месторождения: *a-b* – Кульпольней (размер кадра 120x120 мкм); *c-e* – Хайдаркан (300x300 мкм). Сканирование в токе поглощенных электронов и характеристическом рентгеновском излучении

Таблица V

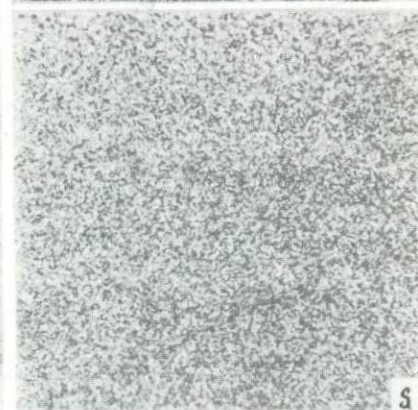
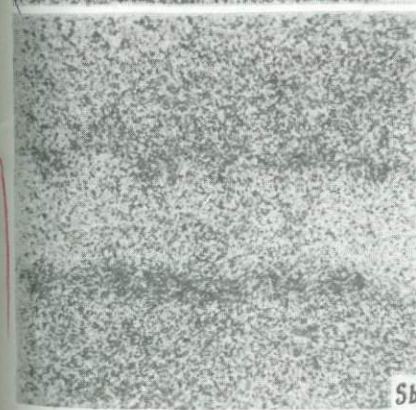
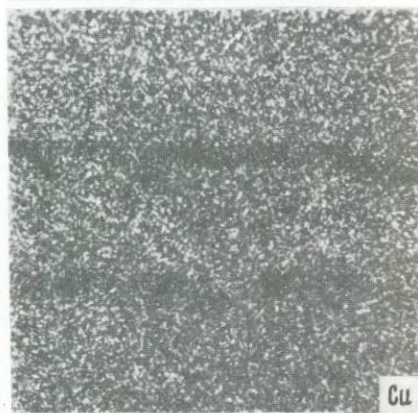
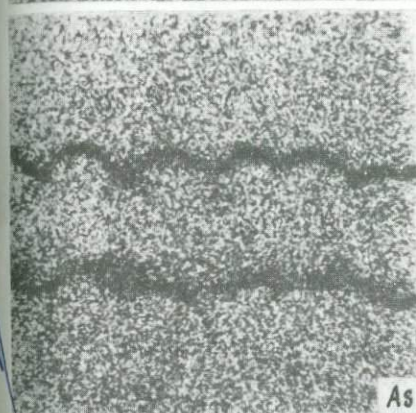
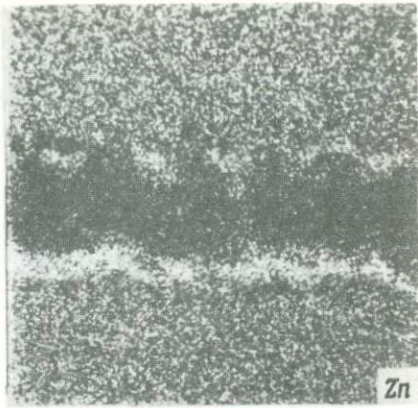
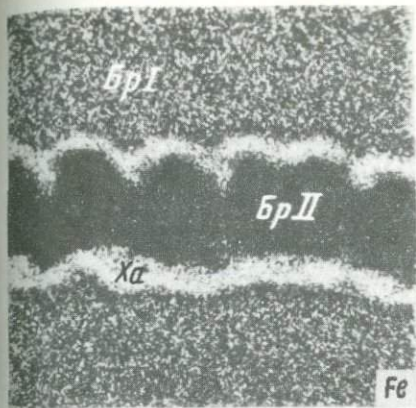


Микронеоднородность блеклых руд из разных месторождений
 а-в - висмутовые блеклые руды Тары-Экана; (размер кадра 100x100 мкм);
 г - голдфилдита из месторождения Коч-Булак (300x300 мкм); д - блеклой руды из месторождения Балей (1800x1200 мкм). Сканирование в токе поглощенных электронов и характеристическом рентгеновском излучении

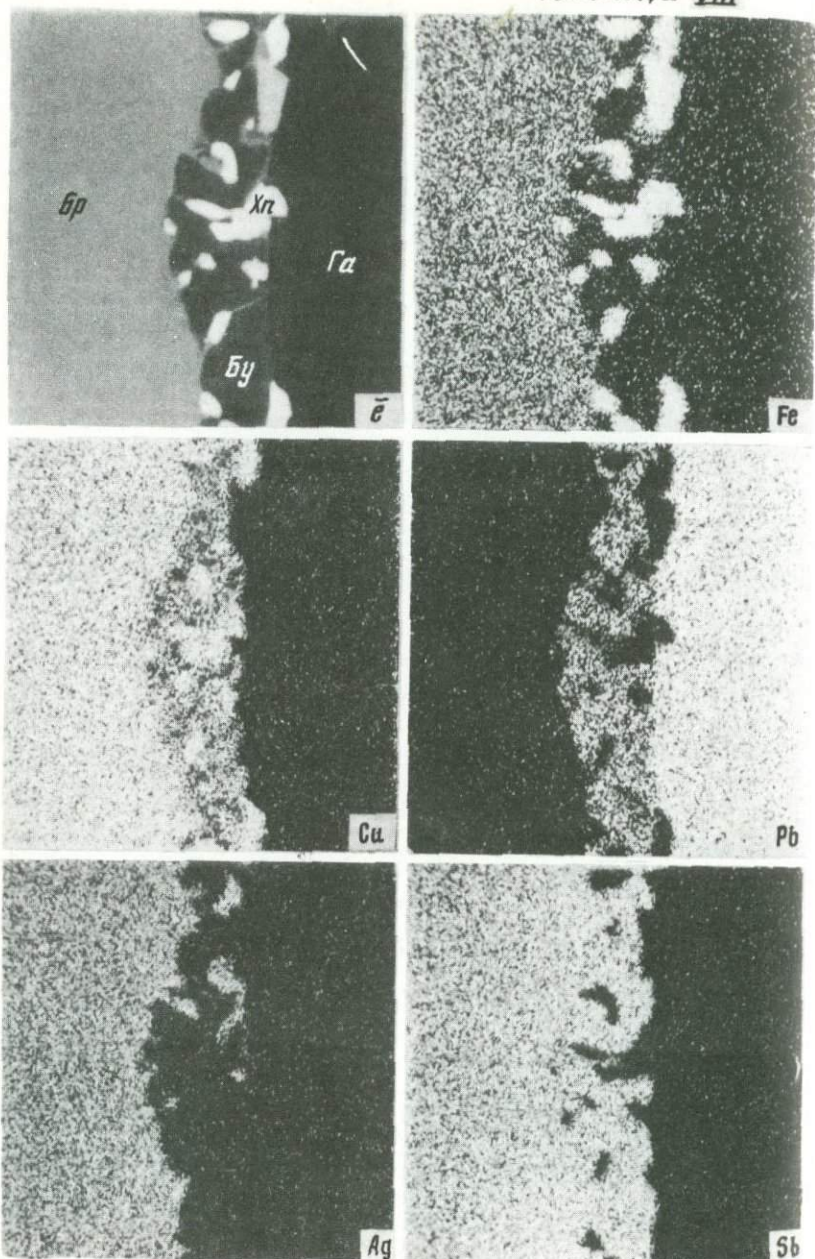


Структура разложения блеклой руды из месторождения Раджпура-Дариба (Индия).
 Снимок в отраженном свете: мirmekитовые сращения арсенопирита (белое), халькопирита (светло-серое), новообразовавшейся блеклой руды (серое).
 Снимки в поглощенных электронах (*e*) и в характеристическом рентгеновском излучении (As, Fe, Sb). *Асп* — арсенопирит, *Бр I* — неразложившаяся блеклая руда, *Бр II* — новообразованная блеклая руда, *Хп* — халькопирит (размер кадра 200x200 мкм)

Таблица VIII



Симметрично-полосчатый халькопиритово-теннантитовый прожилок в блеклой руде
 Снимки сделаны в характеристическом рентгеновском излучении: $L K_{\alpha}$, $Sb S_{\alpha}$,
 $Fe K_{\alpha}$, $Zn K_{\alpha}$, $As K_{\alpha}$, $Cu K_{\alpha}$: *Br I* – ранняя блеклая руда, *Br II* – поздняя блеклая
 руда, *X α* – халькопирит. Размер кадра 60x60 мкм



Бурнонит-халькопиритовая каемка между галенитом и блеклой рудой .

Снимок в поглощенных электронах (\bar{e}) и в характеристическом рентгеновском излучении (Fe, Cu, Pb, Ag, Sb). *Br* – блеклая руда, *Бу* – бурнонит, *Га* – галенит, *Хп* – халькопирит (200x200 мкм)

стабилизируются присутствием двухвалентных изоморфных металлов. В природных тетраэдритах полными микронзондовыми анализами обнаружено пока 7 ат. Ag в формуле, а частичными определениями несколько больше — до 42,5 вес. %, что далеко еще до предполагаемого теоретического предела. Действительно, образцы с высоким содержанием Ag всегда характеризуются значительными количествами изоморфных двухвалентных металлов, близкими к максимально предельным.

Механизм вхождения Ag в структуру блеклых руд также до конца не выяснен. А.С. Поваренных предполагал, что оно замещает одновалентную медь, находящуюся в четверной координации, т.е. в каркасе. Рентгеноструктурные исследования Р. Кальбскопфа [128] блеклой руды с 2,2 ат. Ag на формулу показали, что Ag замещает Cu в лавесовском полиэдре в тройной координации, наиболее характерной для этого элемента в сульфосолях. Как известно, на формулу приходится 6 таких позиций. Встает вопрос — где размещается излишек серебра, когда его количество в блеклой руде превышает это число атомов? Больше того, описанная выше зависимость параметра элементарной ячейки тетраэдрита от содержания в нем Ag свидетельствует, что изменения в кристаллохимической схеме изоморфизма наступают раньше — приблизительно при 4 ат. Ag на формулу: нормальное возрастание параметра элементарной ячейки, связанное с большим радиусом иона Ag^+ по сравнению с радиусом Cu^+ , достаточно резко меняется на обратное. Следовательно, установленное Р. Кальбскопфом замещение серебром одновалентной меди в тройной координации справедливо для количеств Ag, не достигающих 4 ат. в формуле. Можно отметить, что эта же схема изоморфизма предполагается и для незначительных количеств Au, установленных недавно в блеклых рудах с помощью микронзондовых исследований [47].

Дж.Ф. Рили, впервые обнаруживший изменение зависимости параметра элементарной ячейки от содержания Ag, когда оно составляет приблизительно одну треть от суммарного числа атомов металлов, высказал соображение, что причиной является изменение характера связи [150]. По нашему мнению, подобные изменения более резонно объяснить образованием вакансий, тем более что эта структура, как показано для синтетических блеклых руд, может существовать со значительным количеством дефектов. Можно предположить, что при содержании Ag в тетраэдрите свыше 4 ат. в формуле, оно, подобно меди каркаса, переходит в мобильное состояние в проводниковые ячейки с образованием вакансий в основных позициях в лавесовском полиэдре. В пользу этого предположения свидетельствуют следующие данные: 1) для Ag, так же как для Cu, характерно мобильное состояние в структуре многих соединений — известен целый ряд твердых электролитов (суперионных проводников), где подвижными носителями тока служат катионы Ag [35, 36]; 2) при поверхностных преобразованиях блеклых руд совместно с Cu выносятся и Ag, что подтверждает его миграционную способность в данных соединениях; 3) координация позиций в проводниковых ячейках равна 3, т.е. соответствует характерной для Ag в сульфидных соединениях; 4) проводниковые ячейки (4 позиции на формулу) при характерных для себросодержащих блеклых руд высоких количествах Me^{2+} , согласно предложенной выше кристаллохимической схеме, должны быть вакантны.

ми и могут обеспечить размещение еще четырех атомов серебра. Возможно, именно этим объясняется стабилизация высоких содержаний Ag в блеклых рудах предельно максимальными количествами изоморфных металлов.

В случае справедливости данного предположения при количествах Ag, превышающих 4 ат. в формуле, его возрастание должно сопровождаться не только уменьшением параметра a_0 , что действительно наблюдается, но и уменьшением прочностных характеристик структуры, в том числе микротвердости, температуры плавления и др. Как следствие из этого вытекает: в чистых Ag—Cu—Sb—S-системах блеклые руды с высоким содержанием серебра синтезировать невозможно; для их образования необходимо вводить в систему двухвалентные металлы.

В отношении изоморфных полуметаллов — Bi и Te — микронзондовые исследования также дают дополнительный материал для суждения об их вхождении в структуру блеклых руд и прежде всего о количественных пределах изоморфизма. В "домикронзондовый" период изучения блеклых руд подобные данные отсутствовали. Для висмута иногда подразумевалась полная смесимость с образованием крайнего висмутового члена, что нашло, например, отражение в классификации блеклых руд, предложенной Е.А. Радкевич [75]. В то же время А.С. Поваренных, опираясь на данные химических анализов о максимальных количествах этого элемента в блеклых рудах, считает изоморфизм между As или Sb и Bi ограниченным [71]. Судя по результатам микронзондовых исследований, для теллура можно ожидать существование полной смесимости вплоть до крайней теллуристой блеклой руды, подобной тетраэдриту и теннантиту. Это подтверждается экспериментальными данными Р. Кальбскопфа по синтезу в системе $Cu_{1-2-x}Te_4S_{13}$ [129]. Для Bi имеющийся материал пока позволяет говорить о максимальном пределе его вхождения, близком к 2 ат. в формуле, т.е. таком же, как у двухвалентных изоморфных металлов.

Результаты микронзондовых исследований позволили, кроме того, уточнить положение Te в структуре блеклых руд. Для этого элемента есть две возможности вхождения в блеклые руды: на место серы или на место полуметаллов. Данные анализов свидетельствуют в пользу последней, что уже отмечалось в литературе [66]. Замещение четырехвалентным теллуrom трехвалентных полуметаллов должно приводить к возникновению избыточного заряда. Высказывалось предположение [66], что его компенсация происходит путем образования вакансий. В качестве обоснования указывалось на незначительное уменьшение параметра a_0 по мере увеличения количества теллура в блеклой руде. Однако в таком случае остается необъяснимым установленный микронзондовыми анализами антагонизм между теллуrom и изоморфными двухвалентными металлами. Более вероятно деполяризация за счет восстановления Cu^{3+} до Cu^+ , что и ограничивает, согласно принятой выше кристаллохимической схеме, вхождение двухвалентных металлов в теллуросодержащие блеклые руды. Незначительное уменьшение параметра a_0 с увеличением количества теллура в блеклой руде можно объяснить сравнительно меньшим радиусом Te^{4+} (0,70), чем у Sb^{3+} (0,76)¹.

¹ Ионные радиусы указаны по Аренсу [120].

Помимо рассмотренной кристаллохимической схемы вхождения элементов в структуру блеклых руд и тесно связанного с ней количественного аспекта изоморфизма, представляет интерес его качественный аспект, т.е. степень совершенства. По этому поводу имеются разные точки зрения даже для наиболее широко проявленных и наиболее известных изоморфных замещений полуметаллов As и Sb [49]. Обычно эти изоморфные замещения рассматривались как пример совершенного изоморфизма. В то же время высказывались соображения о его прерывистости. Так, А.А. Годовиков и Н.А. Ильяшева, обобщив данные большого числа наиболее достоверных химических анализов, отметили, что они четко делятся на теннантиты и тетраэдриты и что "под общим названием "блеклые руды" описано несколько изоструктурных минералов с ограниченной взаимной смесимостью" [33].

Неоднозначность отмечается и в фактическом материале — различны данные, полученные на синтетических и природных блеклых рудах. Экспериментальные исследования (см. гл. II) системы Cu—As—Sb—S, проведенные Ф.Д. Люсом с соавторами [135], показали при 350—500°С существование полной смесимости между мышьяковым и сурьмяным членами области гомогенности, описываемой формулой $Cu_{12+x}(As, Sb)_{4+y}S_{13}$, где $0 \leq x \leq 1,99$, $0 \leq y \leq 0,37$. Эта область сопоставима с областью твердых растворов в тройных системах Cu—As—S и Cu—Sb—S, и, так же как в последней, при низких температурах в ней обнаруживается распад, но только в интервале, обогащенном сурьмой. Этот распад происходит в псевдотройной системе Cu—(As, Sb)—S. Следовательно, надо полагать, что в продуктах распада оба полуметалла по-прежнему статистически распределяются по общим позициям. В природных же блеклых рудах, помимо гомогенных членов этого ряда, обнаружены многочисленные примеры прерывистости изоморфизма As—Sb, которая происходит или при постоянных соотношениях основных минералообразующих компонентов (Me, ПMe и S) или сопровождается их изменением. Таким образом, полная совершенная смесимость между сурьмяным и мышьяковым членом блеклых руд безусловно существует, поскольку она установлена экспериментально, однако в природных условиях нередко действуют факторы, приводящие к распаду теннантит-тетраэдритовых твердых растворов.

Аналогичные явления прерывистости установлены в природных блеклых рудах и для изоморфных металлов, хотя при экспериментальных исследованиях растворимости металлов в синтетических образцах в условиях повышенных температур она не отмечалась. Чаще всего прерывистость изоморфизма металлов синхронна с разрывом смесимости полуметаллов, но изредка, как например, в блеклой руде из месторождения Ключевское, они не совпадают (см. гл. V). При синхронном разделении металлов и полуметаллов в блеклых рудах наблюдаются разнообразные корреляционные связи между ними: в одних условиях к фазам, обогащенным определенным полуметаллом, тяготеют одни металлы, в других — другие. Образовавшиеся в результате распада члены иногда отличаются по составу очень незначительно и явных структурных различий не обнаруживают. Следовательно, изоморфизм металлов в природных блеклых рудах в зависимости от условий проявляется или как совершенный, что соответствует экспериментальным данным, или как прерывистый, что

экспериментальными исследованиями соответствующих систем пока не установлено. Поэтому, несмотря на нередко наблюдаемую прерывистость смесимости, рассматривать каждый из разнообразных продуктов распада в качестве самостоятельного минерального вида нецелесообразно.

Основные выводы по изоморфизму в блеклых рудах, полученные при обобщении микронзондовых данных по химизму этих минералов и зависимостей их свойств от состава, сводятся к следующим.

1. Общепринятая концепция изоморфизма замещения двухвалентными металлами одновалентной меди каркаса не подтверждается фактическим материалом. Согласно установленным зависимостям "состав—свойства", а также данным экспериментального изучения систем и результатам микронзондовых исследований природных блеклых руд, предполагается их внедрение в вакансии каркаса. В связи с этим принятый в зарубежной литературе термин "замещенный тетраэдрит" для блеклых руд с существенными количествами изоморфных металлов оказывается лишенным смысловой нагрузки.

2. Для недавно подтвержденных в блеклых рудах небольших количеств свинца возможно его вхождение в структуру этих минералов на место полуметаллов, как это установлено в некоторых сульфосолях.

3. Подтвержденное экспериментально изовалентное замещение $Ag^+ \rightarrow Cu$ в тройной координации в лавесовском полиэдре сохраняется в тетраэдрите лишь до содержаний Ag 4 ат. в формуле. При больших количествах этого элемента предполагается, что он, подобно Cu , переходит в мобильное состояние в проводниковые ячейки с образованием вакансий в основных позициях. Это обосновывается уменьшением параметра a_0 при содержаниях Ag выше указанного количества, а также максимально предельными содержаниями Me^{2+} в высокосеребристых блеклых рудах. Следовательно, в последних можно ожидать ионную проводимость по серебру.

4. При изоморфизме полуметаллов $(Sb, As)^{3+} \rightarrow Te^{4+}$, подтвержденном микронзондовыми исследованиями, предполагается, что компенсация заряда происходит за счет восстановления $Cu^{3+} \rightarrow Cu^+$, что, согласно предложенному механизму вхождения в структуру Me^{2+} , подтверждается антагонизмом Te и двухвалентных металлов в блеклых рудах. Для Bi максимальный предел вхождения в блеклые руды, по данным микронзондовых анализов, пока приближается лишь к 2 ат. в формуле.

5. Степень совершенства изоморфизма (прерывность—непрерывность), даже для основных полуметаллов блеклых руд As и Sb , является функцией условий образования, видимо, в первую очередь температуры.

Многие из этих выводов носят характер предположений и требуют подтверждений дальнейшими исследованиями деталей конституции блеклых руд, в первую очередь рентгеноструктурными и другими физическими методами.

СИСТЕМАТИКА И НОМЕНКЛАТУРА БЛЕКЛЫХ РУД

Исследование блеклых руд ведется на протяжении уже более двухсот лет, однако их систематика все еще недостаточно разработана. До сих пор нет единого мнения по основному вопросу классификации — представляют ли блеклые руды один минеральный вид или совокупность нескольких минералов? Это обусловлено тем, что до сих пор нет четких и единообразных критериев выделения минеральных видов в природных твердых растворах, гомологических упорядочивающихся сериях, а также семействах политипов. Разные точки зрения относительно выделения минеральных видов в природных твердых растворах имеются даже для простейшего случая — двухкомпонентных систем, т.е. изоморфных рядов.

Согласно А.С. Поваренных и Е.К. Лазаренко [73, 52], весь ряд следует рассматривать как один минеральный вид переменного состава, выделяя внутри него условно по составу разновидности. Крайние члены ряда эти авторы трактуют как подвиды или миналы. Более распространена другая точка зрения, когда минеральными видами считаются, наоборот, крайние члены ряда. В этом случае нет согласия относительно промежуточных членов. Комиссия по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества АН СССР (КНМ) рекомендует рассматривать их как разновидности и руководствуется этим в своей деятельности. Условий проведения границ между минеральными видами и разновидностями в таких рядах комиссия не оговаривает.

Высказывались соображения, что этот вопрос вообще не является принципиальным и может решаться в каждом конкретном случае по-разному [27]. В то же время Г.Б. Бокий неоднократно [20, 21] выступал за необходимость единых принципов деления изоморфных рядов на минеральные виды и разновидности; последние он именуется междувидами в отличие от внутривидовых, выделяемых по другим признакам. Следуя предложению А.К. Болдырева, Г.Б. Бокий указывает в качестве границ между видовой разновидностью 25 и 75% содержания каждого компонента изоморфного ряда, т.е. область с отношением компонентов менее 3 : 1. Соответственно в трехкомпонентной системе нижний предел содержаний подчиненных компонентов междувидами разновидностью 16,6%. Еще одна рекомендация записана в решении межотраслевого совещания по определению понятий "минеральный вид" и "разновидность минерального вида", где предлагается двухкомпонентные изоморфные ряды делить на два минеральных вида без разновидностей между ними, считая границей 50% содержания компонентов в двойных системах, 33,3% — в тройных и т. д.

Блеклые руды в справочной и учебной литературе описываются обычно как группа [56, 95, 53, 70] или как серия-ряд [38]. В одних случаях в пределах группы никакого более дробного деления не проводится [70], в других — выделяется два минеральных вида: тетраэдрит и теннантит [56, 38], без уточнения границ между ними¹. При этом обычно отмечает-

¹У Штрунца [95], кроме тетраэдрита и теннантита, этот ряд содержит дополнительно минералы: германит, сульванит, колусит и арсеносульванит.

ся, что наибольшим распространением в природе пользуются смешанные блеклые руды без указания их статуса в классификации и соподчинения с выделенными минеральными видами. При делении блеклых руд на минеральные виды за основу обычно принимался изоморфизм между As и Sb, поскольку только в этом ряду давно известны крайние члены. По содержанию изоморфных элементов, главным образом металлов, различалось большое число разновидностей блеклых руд (даже в тех случаях, когда группа не подразделялась на минеральные виды). Для разновидностей, за всю длительную историю исследования блеклых руд, были предложены многочисленные названия, преимущественно в прошлом веке. Основные из них показаны в табл. 41. Кроме указанных терминов, существует большое количество их синонимов, появившихся в разное время и сведенных в справочники [38, 56]. Нередко эти названия отвечают непроверенным данным или сомнительным химическим определениям смесей минеральных фаз [38, 56]. Отсутствие четких критериев в номенклатуре и систематике блеклых руд привело к тому, что большую часть из введенных названий перестали употреблять.

Предпринимались попытки строгой классификации блеклых руд, т.е. рассматривать весь ряд как один минеральный вид или подразделять его на несколько видов. Так, еще в 1940 г. Е.А. Радкевич при характеристике блеклых руд из месторождений СССР [75] различала в них четыре минеральных вида по доминирующему полуметаллу сульфосоединения в формуле $3(R'_2R'')S \cdot R''_2S_3$: тетраэдрит $3Cu_2S \cdot Sb_2S_3$, теннантит $3Cu_2S \cdot As_2S_3$, смешанная блеклая руда с переменным количеством Sb и As — $3Cu_2S(As, Sb)_2S_3$, аннивит — $3Cu_2S(Sb, As, Bi)_2S_3$. В зависимости от преобладающего металла в составе $(R'_2R'')S$ Е.А. Радкевич указывала следующие основные разновидности: медную блеклую руду (теннантит, тетраэдрит), богатую серебром блеклую руду (сурьмянистая — фрейбергит, мышьяковистая — биннит), богатую цинком блеклую руду (мышьяковистая — зандбергерит или медзянкит), ртутную блеклую руду (сурьмянистая разновидность — швацит). Отмечался также ряд менее распространенных и менее достоверных разновидностей.

Другая точка зрения легла в основу классификации блеклых руд Е.К. Лазаренко. В "Курсе минералогии" [53] он характеризует блеклые руды как один минеральный вид переменного состава, крайними членами которого являются тетраэдрит-сурьмянистая разновидность и теннантит-мышьяковистая разновидность. В более ранней работе, специально посвященной блеклым рудам [51], Е.К. Лазаренко предложил использовать для систематики блеклых руд количественный принцип. Он делил блеклые руды по содержанию, с одной стороны, полуметаллов, с другой — металлов. По первому признаку выделялись три члена ряда: мышьяковистая блеклая руда ($Sb < 1$; $As > 3$), сурьмянистая ($Sb > 3$; $As < 1$) и смешанная ($Sb > 1$; $As < 3$); названия теннантит и тетраэдрит рекомендовались для крайних членов без изоморфных двухвалентных металлов (кроме Cu^{++}). По второму признаку предлагалось различать разновидности трех главных членов в том случае, когда количество изоморфного металла превышает 1 ат. в формуле. При этом Лазаренко считал целесообразным отказаться от собственных наименований и называть разновидности по доминирующему изоморфному металлу — серебристыми, ртутистыми,

Таблица 41

Название основных разновидностей блеклых руд

Изоморфный металл	Тетраэдрит (автор, год)	Теннантит (автор, год)
Zn, Fe и Ag (до нескольких процентов)	Обыкновенный (Д)	Обыкновенный (Д)
Zn	Цинкистый (Д) Zn-содержащий (М)	Цинкистый (Д) Zn-содержащий (М) Зандбергерит (Брейтгаупт, 1866) Цинковая блеклая руда, (М) Медзянкит (Морозевич, 1923)
Fe	Железистый (Д) Ферротетраэдрит (М) Fe-содержащий (М) Коппит (Бехи, 1873)	Железистый (Д) Ферротеннантит (М) Fe-содержащий (М)
Hg	Ртутистый (Д) Ртутьсодержащий (М) Ртутная блеклая руда (Брейтгаупт, 1816; Глокер, 1847) Швацит (Кенгот, 1853)	
Ag	Серебристый (Д) Ag-содержащий (М) Серебряная блеклая руда (Хаусман, 1847)	Серебристый (Д) Ag-содержащий, аргенто-теннантит (М) Биннит (Де Клуазо, 1855)
Ag	Фрейбергерит (Кенгот, 1853)	Фредрицит (Шёгрэн, 1880)
Pb	Свинцовистый (Д) Малиновскит (Раймонди, 1878)	
Ni	Никелистый (Д) Ni-содержащий (М) Фригидит (Дакиарди, 1881) Никелевая блеклая руда (Арцруни, 1884)	
Co	Кобальтистый (Д) Кобальтовая блеклая руда (Зандбергер, 1865)	
Sn	Sn-содержащий (М)	
Bi	Висмутистый (Д)	Висмутистый (Д) Bi-содержащий (М) Аннивит (Браунс, 1854) Висмутовая блеклая руда (Петерсон, 1870)
Te	Te-содержащий (М) Голдфилдит (Рэнсом, 1909)	

Примечание. Д — система минералогии Дэна и др., 1951 [38]; М — справочник "Минералы", 1960 [56].

цинкистыми и т. д. Если содержание ни одного изоморфного металла не достигает требуемой величины, предлагалось именовать такие блеклые руды обыкновенными, соответственно сурьмянистыми, мышьяковистыми и смешанными. В случае, когда два изоморфных элемента отмечаются в количествах, превышающих 1 ат. в формуле, Лазаренко рекомендовал применять двойное название, например, серебристо-цинкистая мышьяковистая блеклая руда и т. д. Медистыми названы блеклые руды, содержащие более 1 ат. Cu^{++} в формуле. Предложения Е.К. Лазаренко по использованию количественного критерия безусловно были значительным шагом вперед в систематике блеклых руд. К сожалению, они не нашли еще полного признания среди минералогов.

Еще один способ условного деления блеклых руд, относящийся в основном к их номенклатуре, был предложен М.С. Сахаровой [78]. Она рекомендовала, сохранив за крайними членами ряда названия теннантит и тетраэдрит, различать блеклые руды промежуточного состава по содержанию тетраэдритовой составляющей и обозначать их соответствующими номерами аналогично тому, как это принято в изоморфном ряду альбит-анортит: № бл. руды = $[\text{атомное количество Sb} / \Sigma \text{атомных количеств (As + Sb)}] \cdot 100$. Кроме того, М.С. Сахарова предлагала выделять разновидности блеклых руд по изоморфным металлам, присутствие которых приводит к изменению размера элементарной ячейки физических свойств минерала, в первую очередь по серебру и по ртути, при содержании каждого из них не менее 1 ат. в формуле. Предложенное М.С. Сахаровой деление блеклых руд удобно и используется при исследовании типоморфизма и зональности распределения блеклых руд в месторождениях. Подобный же принцип иногда применяется для характеристики синтетических мышьяково-сурьмяных блеклых руд [135]. Сходный подход использован Дж. Вю и У. Петерсенем [163] при описании зональности месторождения Касапалка в Перу, где все блеклые руды охарактеризованы по содержанию тетраэдритовой молекулы и наименование "теннантит" заменено названием "мышьяковистый тетраэдрит".

Накопленные данные по блеклым рудам и рекомендации по выделению минеральных видов и разновидностей в изоморфных рядах позволяют провести более детальную систематику этих минералов. Принимая во внимание сложность химизма и широкие взаимозависимые вариации состава и свойств блеклых руд, нецелесообразно рассматривать их как один минеральный вид, а более удобно разделить на несколько видов. Последнее согласуется с указанными выше рекомендациями Комиссии по новым минералам и более широко принято в минералогии. Выделение минеральных видов в блеклых рудах следует, очевидно, основывать прежде всего на изоморфизме полуметаллов как наиболее значимом в этих соединениях и давно используемом для фундаментального деления блеклых руд. Предлагается следовать принципам и критериям КНМ, принятым многими минералогами, и подразделять эти изоморфные ряды блеклых руд на виды — крайние члены изоморфных рядов и разновидности — смешанные блеклые руды промежуточного состава. Последние, согласно рекомендациям Г.Б. Бокия [20, 21], можно именовать междувидовыми разновидностями или подвидами.

Деление изоморфного ряда пополам на два минеральных вида, как это записано в решении межотраслевого совещания [11], для блеклых руд кажется менее приемлемым и противоречит традиционно сложившемуся членению сурьмяно-мышьяковых блеклых руд $Me_{12}(Sb, As)_4S_{13}$ на теннантит, смешанные блеклые руды и тетраэдрит. Такое деление обусловлено существенным различием крайних и промежуточных членов ряда между собой не только по составу, но и по свойствам, в частности по оптическим, что позволяет достаточно хорошо определять их под микроскопом. Границу между видами и разновидностями предлагается проводить, согласно рекомендациям А.К. Болдырева и Г.Б. Бокия, по 25% содержания компонентов, т.е. по 1/4 ряда. Тогда состав минерального вида будет ограничен содержанием 100 – 75%, или соответственно 4–3 ат. в формуле основного компонента, включая последнее значение, а междувидовая разновидность – содержанием менее 75%, т.е. менее 3 ат. в формуле каждого компонента.

Исходя из этих условий в блеклых рудах по числу изоморфных полуметаллов должны различаться 4 минеральных вида, за которыми, очевидно, следует закрепить общепринятые названия: сурьмяная блеклая руда – тетраэдрит $Me_{12}(Sb_{3-4} \dots)S_{13}$, мышьяковая – теннантит $Me_{12}(As_{3-4} \dots)S_{13}$, теллуровая – голдфилдит $Me_{12}(Te_{3-4} \dots)S_{13}$, и висмутовая – аннивит $Me_{12}(Bi_{3-4} \dots)S_{13}$. Выделение последнего минерального вида пока остается проблематичным, поскольку (см. гл. III) максимальное известное содержание Bi в блеклых рудах только приближается к 2 ат. в формуле, т.е. еще далеко до предельного для полуметаллов в этих минералах. Междувидовым разновидностям, следуя рекомендациям КНМ, предлагается давать двойное наименование, например сурьмяно-мышьяковая блеклая руда – или теннантит-тетраэдрит; сурьмяно-теллуровая блеклая руда – тетраэдрит-голдфилдит и т.д. Следует оговориться, однако, что обязательное употребление для прилагательных суффикса – “истый”, которые по аналогии с химической классификацией рекомендует Е.К. Лазаренко [52, 53] для природных соединений, содержащих элементы в низшей степени окисления, нам кажется в случае блеклых руд не обязательным, так как для них вопрос о степени окисления элементов переменной валентности еще не решен окончательно.

Поскольку природные блеклые руды могут содержать в существенных количествах сразу три полуметалла, т.е. представляют собой в этом отношении тройную систему, то для междувидовых разновидностей требуется введение дополнительных условий: в каждом изоморфном ряду междувидовая разновидность должна содержать, по критериям Болдырева–Бокия, не больше 16,6%, т.е. 0,66 ат. в формуле, третьего компонента. Если его количество превышает это значение, т.е. содержания всех трех компонентов высокие, то разновидности следует давать тройное название с помощью прилагательных. Таких разновидностей может быть две: теллуру-мышьяково-сурьмяная блеклая руда (голдфилдит-теннантит-тетраэдрит) и висмuto-мышьяково-сурьмяная (аннивит-теннантит-тетраэдрит)

Помимо изоморфизма полуметаллов, в блеклых рудах существенное значение имеют изоморфные металлы. Из них наиболее значимую количественную роль играет одновалентное серебро, замещающее одновалентную медь в структуре тетраэдрита. Предполагается, что оно может за-

местить всю одновалентную медь, т.е. входить в структуру сурьмяной блеклой руды в количестве до 10 ат. в формуле. Пока что содержание этого металла в тетраэдрите определяется 7 ат. в формуле. Однако, судя по резкому уменьшению параметра элементарной ячейки тетраэдрита, начиная с содержания серебра приблизительно 4 ат. в формуле оно меняет свою позицию в структуре. Эта дает основание рассматривать высоко-серебристый тетраэдрит при количестве серебра, превышающем указанное, также как самостоятельный минеральный вид данной группы, приняв для него одно из старейших и наиболее признанных наименований серебро-содержащих блеклых руд — фрейбергит. Как и в случае полуметаллов, здесь можно выделить междувидовую разновидность — аргентотетраэдрит. Интервал ее состава мы предлагаем ограничить пределами содержания серебра свыше одного и меньше 4 ат. в формуле¹. При количестве серебра меньше одного атома в случае необходимости обратить внимание на содержание этого металла, можно применять определение "серебросодержащая блеклая руда" и рассматривать ее как разновидность.

Изоморфизм двухвалентных металлов, судя по имеющимся данным, ограничен 2 ат. в формуле, т.е. количественно менее значим. Механизм его, как показано в предыдущих главах, не до конца выяснен, и какой-либо структурной индивидуализации блеклых руд в связи с вхождением двухвалентных металлов (например, сверхструктуры) не обнаружено. Максимально предельные или близкие к ним количества этих металлов встречаются почти во всех выделенных минеральных видах (кроме голдфилдита) и междувидовых разновидностях. В связи с этим выделять дополнительные минеральные виды по максимально предельному содержанию двухвалентных металлов нецелесообразно, поскольку это породит номенклатурные трудности. В то же время напрашивается необходимость дополнительно различать блеклые руды с максимальными содержаниями двухвалентных изоморфных металлов. Для этого можно использовать предложенное Г.Б. Бокием понятие внутривидовой разновидности, что поможет отличать данные разновидности от разновидностей, выделяемых в изоморфных рядах между минеральными видами, и таким образом соподчинять их друг с другом.

Судя по аналитическим данным, в максимально предельных количествах (около 2 ат. в формуле) в блеклых рудах встречаются 4 двухвалентных металла: Zn, Fe, Hg и Cd. Вслед за Е.К. Лазаренко мы предлагаем ввести и в этом случае количественный критерий. Внутривидовую разновидность блеклой руды следует выделять лишь тогда, когда содержание одного из указанных элементов превышает 1 ат. в формуле. Судя по формуле блеклых руд, ясно, что в этих количествах может присутствовать лишь один из указанных металлов. Для простоты номенклатуры называть эти разновидности можно путем добавления к наименованию минерального вида названия или символа соответствующего металла, например цинк-тетраэдрит (Zn-тетраэдрит), ферротеннантит (Fe-теннантит) феррофрейбергит (Fe-фрейбергит) и т. д. В качестве равноправ-

¹ При аналогичных содержаниях серебра в мышьяковых блеклых рудах соответствующая разновидность — аргентотеннантит должна, очевидно, рассматриваться как внутривидовая, поскольку член этого ряда, отвечающий фрейбергиту, здесь пока не установлен.

ных синонимов можно использовать устоявшиеся старые названия, например, Zn-теннантит = зандбергеит; Hg-тетраздрит = швацит.

Если подобные высокие содержания двухвалентных изоморфных металлов содержатся в междувидовой разновидности, то для ее характеристики следует вводить соответствующее дополнительное определение, например цинковая висмута-мышьяковая блеклая руда или Zn-теннантит-аннивит и т. д. Если содержание ни одного из изоморфных двухвалентных металлов не достигает необходимой условной величины, а желательно оттенить присутствие какого-либо металла, то можно использовать дополнительное определение, например ртутьсодержащий теннантит, и рассматривать его как название разновидности. Выделение разновидностей особенно имеет смысл для характеристики блеклых руд с незначительными изоморфными примесями редких, считающихся сомнительными, или практически ценных металлов, например свинецсодержащий тетраэдрит, золото-содержащая блеклая руда, оловосодержащая блеклая руда и т. д.

Сделанные предложения относительно выделения минеральных видов, междувидовых разновидностей (подвидов) и внутривидовых разновидностей отражены на схеме (фиг. 33). По этой схеме размещен и аналитический материал в Приложении.

Более высокими по сравнению с видом таксонами систематики, как известно, являются род и семейство. В блеклых рудах на уровне рода можно рассматривать изоморфные ряды, а вся группа должна составлять семейство блеклых руд. Тогда систематика данных минералов будет выглядеть

Семейство — блеклые руды

- Род: I — мышьяково-сурьмяные (теннантит-тетраэдрит)
II — мышьяково-теллуровые (теннантит-голдфилдит)
III — мышьяково-висмутовые (теннантит-аннивит)
IV — сурьмяно-теллуровые (тетраэдрит-голдфилдит)
V — сурьмяно-висмутовые (тетраэдрит-аннивит)
VI — сурьмяно-серебряные (тетраэдрит-фрейбергит)
5 видов: тетраэдрит, теннантит, голдфилдит, аннивит (?), фрейбергит
8 подвидов или междувидовых разновидностей (см. схему, фиг. 33).

Для каждого вида и подвида в рядах с изоморфизмом полуметаллов можно ожидать по 8 внутривидовых разновидностей (4 — по числу изоморфных двухвалентных металлов и 4 — при их сочетании с Ag); для фрейбергита и соответственно аргентотетраэдрита может быть лишь по 4 таких разновидности. Следовательно, общее предполагаемое количество внутривидовых разновидностей — 104.

Согласно имеющимся в нашем распоряжении микронзондовым анализам (~1300) в природе пока обнаружено (табл. 42 и фиг. 33) 5 минеральных видов блеклых руд и 7 междувидовых разновидностей (подвидов): остаются нереализованными из видов — аннивит, а из подвидов — голдфилдит-теннантит. Фрейбергит, а также голдфилдит-тетраэдрит и все подвиды аннивита представлены в природе пока лишь некоторыми внутривидовыми разновидностями: железистыми, цинковыми (для фрейбергита и подвидов аннивита) и серебряно-железистой — для голдфилдита-тетраэдрита. В общей сложности из 104 возможных внутривидовых раз-

новидностей пока в природе установлено 23 (см. схему и табл. 42). Как можно видеть, наиболее представительны по числу анализов следующие внутривидовые разновидности: Zn-теннантит (194 анализа), Zn-теннантит-тетраздрит (181), Zn-тетраздрит (146), Fe-тетраздрит (118) и Fe-фрейбергит (176). Для мышьяковых блеклых руд общее число разновидностей меньше, чем для сурьмяных, в связи с отсутствием серебряных разновидностей. Сочетания изоморфных металлов и полуметаллов в количествах меньших, чем определяющие вид или разновидность, в блеклых рудах гораздо более разнообразны (табл. 42). Возможно, дальнейшее исследование этих минералов существенно дополнит данную номенклатурную схему и внесет в нее коррективы.

ГЛАВА VIII

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА БЛЕКЛЫХ РУД В ПРОЦЕССЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

В литературе неоднократно отмечалось, что поведение блеклых руд в природных гидротермальных системах изучено еще недостаточно. В то же время сложный химический состав этих минералов определяется физико-химическими условиями: составом рудообразующих гидротермальных растворов, температурой, окислительно-восстановительным потенциалом, активностью серы. Поскольку указанные параметры при формировании месторождений обычно меняются и во времени и в пространстве, то исследование закономерностей пространственного изменения состава блеклых руд в пределах рудных тел и месторождений, а также состава разных генераций этих минералов может быть весьма перспективным и заключать в себе ценную информацию об эволюции гидротермальной системы во время рудообразования. Не меньший интерес в связи с этим представляют и реакционные преобразования блеклых руд и прежде всего их разложение.

Для воссоздания условий рудообразования блеклые руды являются поистине уникальным объектом: они пользуются, с одной стороны, широкой распространенностью (максимальной для сульфосолей); с другой, обладают очень значительной изоморфной емкостью (максимальной для сульфидов). И, наконец, минералы такого сложного состава легко реагируют даже на незначительные изменения физико-химической обстановки. Из-за сложного химического состава этих минералов их реакцию на колебания параметров рудообразования очень легко фиксировать с помощью экспрессных аналитических методов, а иногда она наглядно проявляется в результате образования эффектных микроструктур, возникших вследствие неустойчивости блеклых руд.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА БЛЕКЛЫХ РУД В МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

Закономерное изменение химического состава минералов или содержания в них элементов-примесей во времени и в пространстве (первичная зональность) известны во многих месторождениях. Выявление такой зональности представляет большой интерес для выяснения условий образования руд, особенностей геохимического поведения рудообразующих элементов в гидротермальном процессе. Большую роль играет зональность при оценке рудных тел и месторождений [18]. Немаловажное значение для решения этих вопросов имеет изучение блеклых руд. Некоторые попытки в этом направлении уже предпринимались с использованием различных методов, в том числе и рентгено-спектрального микроанализа. Имеющиеся данные свидетельствуют о двух типах зональности химического состава блеклых руд:

1 — на глубине и в центре месторождения или рудных тел развиваются мышьяковые блеклые руды, а ближе к поверхности и на флангах — сурьмяные;

2 — на глубине и в центре месторождения или рудных тел представлены сурьмяные блеклые руды, а в верхних частях и по периферии — мышьяковые.

Наиболее детально зональность химического состава блеклых руд изучена на блеклорудно-сидеритовом месторождении Рудняны (ЧССР), серебро-свинцово-цинковом месторождении Касапалка (Перу), золоторудном месторождении Березовском (Средний Урал), колчеданно-полиметаллическом месторождении Гусляковском (Рудный Алтай). Рассмотрим эти примеры.

Месторождение Рудняны. Более ста лет здесь эксплуатируются сидеритовые руды, а в настоящее время добывается и ртуть. Основной рудный ртутный минерал — ртутьсодержащая блеклая руда, содержание ртути в которой составляет 1–19 вес. %; киноварь имеет подчиненное значение. Месторождение расположено в Спишско-Гемерских рудных горах (Западные Карпаты) в пределах Альпийско-Карпато-Балканской металлогенической провинции. Оруденение представлено сидерит-баритово-сульфидными жилами. Согласно И. Ройковичу [152], район месторождения сложен вулканогенно-осадочно-метаморфическими породами раковицкой свиты. Сидерит-баритово-сульфидные жилы в основном приурочены к графитовым сланцам, филлитам, диабазам, имеющим карбоновый возраст. Минералогия месторождения, особенно жилы Дрождак, наиболее детально изучалась Я.Г. Бернардом [104]. В рудах установлено около 20 гипогенных минералов. Согласно Я.Г. Бернарду, руды месторождения Рудняны сформировались в четыре этапа и семь стадий; образование сульфидов происходило в самостоятельную стадию. Однако эта точка зрения не единственная. Так, И. Ройкович указывает, что Л. Дрнзикова предлагает иную схему стадийности процесса минералообразования на этом месторождении: 1 — сидерито-кварцевая с небольшим количеством сульфидов, 2 — сидерито-баритовая с минералами меди и спекуляритом; 3 — кварцевая; 4 — турмалиновая; 5 — кварц-диккитовая; 6 — киноварная с кварцем и анкеритом.

По Я.Г. Бернарду, блеклые руды выделялись в шестую – сульфидную стадию минерализации и ассоциируются обычно с халькопиритом и пиритом; реже отмечаются вместе с халькозином, борнитом, ковеллином, арсенопиритом, сфалеритом, киноварью, антимонитом, герсдорфитом. И. Ройкович на верхних горизонтах жилы Дрождак в тетраэдрите наблюдал мельчайшие включения висмутита, самородного висмута, стибизонрита.

По данным рентгено-спектрального микроанализа блеклых руд Рудняны, выполненных И. Ройковичем (42 образца) и нами (21 образец), их состав колеблется в следующих пределах: Cu 34,6–46,0; Ag 0,0–0,4; Fe 0,2–5,9; Zn 0,1–4,0; Hg 0,0–19,8; As 2,3–7,4; Sb 14,6–23,9; Bi 0,0–2,3; S 22,2–26,0 вес.%. Преобладающим развитием пользуются ртуть и железосодержащие тетраэдриты. Однако среди анализов, приведенных в работе И. Ройковича [154], один отвечает практически чистому теннантиту: Cu 50,3; As 20,0; Sb 0,2; S 27,3 вес. %.

Впервые на закономерность пространственного изменения состава блеклых руд обратил внимание Я.Г. Бернард [104]. При изучении этих минералов в жиле Дрождак он установил, что содержание серебра, ртути и сурьмы в них с глубиной уменьшается. Рассматривая в целом весь рудный район, Я.Г. Бернард нашел, что тетраэдрит в жилах центральной его части характеризуется меньшими количествами серебра и ртути, чем в жилах внешней зоны.

Позже та же зональность в распределении блеклых руд разного состава на этом месторождении была подтверждена И. Ройковичем на основании микроскопических анализов образцов тетраэдритов, взятых из всех доступных мест жилы. Анализ полученных результатов позволил также дополнить установленную Я.Г. Бернардом зональность данными о распределении железа и цинка: их содержание в блеклых рудах возрастает с глубиной [104].

Месторождение Касапалка. Рудные жилы этого месторождения секут третичные вулканогенные породы и красноцветные слои вблизи гребня Перуанских Анд. Осадочно-вулканогенные породы интенсивно смяты и местами опрокинуты. Основу рудных тел составляют три рудных минерала: сфалерит, галенит и пирит. Менее распространены кварц, халькопирит, блеклые руды, карбонаты и бурнонит; очень редко встречаются арсенопирит, геокронит и гюбнерит; реальгар, аурипигмент, антимонит, сульфосоли свинца и серебра отмечались на верхних горизонтах и по периферии рудных тел. Выделено четыре стадии минералообразования: I – сфалерит-галенит-пиритовая, сформировавшаяся примерно при 370°C; II – халькопирит-пиритовая, отложившаяся при 320°C; III – блеклорудная – примерно при 280°C; IV – кварц-карбонатная, образовавшаяся около 200°C. Продукты I стадии составляют около 75% объема жил, II стадии – около 15%, III и IV стадий – соответственно 10 и 5%. [163].

Дж. Вю и У. Петерсен изучили с помощью рентгеноспектрального микроанализа 75 полированных шлифов от 60 образцов блеклых руд, которые были отобраны из большинства доступных жил. Расстояние между точками взятия проб изменялось от нескольких сантиметров до 50 м и более. В основу выводов положены результаты не менее 10 тыс. точечных анализов, выполненных при шаговом сканировании. Согласно полученным

результатам состав блеклых руд этого месторождения может быть выражен формулой $(\text{Cu}, \text{Ag})_{10+x} (\text{Fe}, \text{Zn})_2 (\text{Sb}, \text{As})_{4+z} \text{S}_{13}$, где $0 < x < 0,5$; $0 < z < 0,15$. Приведенные в работе восемь полных количественных анализов, цитируемых в Приложении (табл. II), показывают колебания содержаний элементов в следующих пределах (в вес. %): Cu 34,90–37,28; Ag 0,10–6,63; Fe 0,81–3,30; Zn 4,35–6,88; Sb 0,20–22,43; As 3,27–19,80; S 24,20–27,92. Авторы говорят о более широких вариациях количеств Zn и Fe в блеклых рудах месторождения: от $(\text{Cu}, \text{Ag})_{10} \text{Fe}_2 (\text{Sb}, \text{As})_4 \text{S}_{13}$ до $(\text{Cu}, \text{Ag})_{10} \text{Zn}_2 (\text{Sb}, \text{As})_4 \text{S}_{13}$, но в большинстве тетраэдритов содержание цинка примерно в три раза больше содержания железа, т.е. их формула $(\text{Cu}, \text{Ag})_{10} \text{Fe}_{0,5} \text{Zn}_{1,5} (\text{Sb}, \text{As})_4 \text{S}_{13}$. Это соотношение варьирует в блеклых рудах, сосуществующих с различными сульфидами. Так, отмечалось повышение содержания железа в блеклой руде на контакте с халькопиритом, причем происходило образование крайней железистой разновидности $(\text{Cu}, \text{Ag})_{10} \text{Fe}_2 (\text{Sb}, \text{As})_4 \text{S}_{13}$ на расстоянии до 50 мкм от границы зерен. Колебаний количеств Fe и Zn на границе с зернами сфалерита не замечено.

Дж. Вю и У. Петерсен [163], так же как и несколько раньше Б.В. Чесноков и В.И. Попова при исследовании зональности состава блеклых руд Березовского месторождения [93], наряду с изучением вариаций химизма этих минералов большое внимание уделили выявлению зависимости "состав–рост кристаллов", что позволило определить эволюцию химизма блеклых руд во времени. Такая зависимость обнаружена для Sb и Ag, для Fe и Zn она не наблюдалась.

На основании этой зависимости Дж. Вю и У. Петерсен установили в пределах месторождения: I – широкую зону, в которой блеклые руды обогащены сурьмой, расположенную в верхней и северной части рудника; II – зону, локализованную в центре месторождения, в которой доминирует теннантит; III – южную зону, в которой блеклая руда также обогащена сурьмой (установлено по одному образцу). Аналогичная зональность выявляется по содержанию серебра в блеклых рудах.

Закономерных вариаций содержания железа и цинка в блеклых рудах в пространстве не замечено.

Результаты исследования, помимо подтверждения известной положительной корреляции между серебром и сурьмой, показали, что на графиках зависимостей серебро–сурьма наклон корреляционных полос систематически изменяется от центральной теннантитовой зоны в сторону краевой тетраэдритовой зоны. Это находит отражение в изменениях коэффициента и величины свободного члена в уравнениях регрессии: $y = 0,1046 + 0,9597x$; $y = 0,6335 + 0,539x + 0,0573x^2$ – для центральной зоны; $y = 0,773 + 6,1022x$ и $y = 0,2005 + 1,2976x + 10,773x^2$ – для тетраэдритовой зоны, где $y = (X_{\text{Ag}}/X_{\text{Cu}}) \cdot 10^2$ и $x = (X_{\text{Sb}}/X_{\text{As}})$.

Шаговое сканирование образцов из промежуточной зоны выявило уменьшение концентраций Ag и Sb в краевых частях зерен, а минераграфические наблюдения свидетельствуют, что теннантит в центральной зоне содержит неправильные зерна тетраэдрита или нарастает на него. Это указывает на то, что тетраэдрит с высоким содержанием Ag и Sb отлагался из растворов раньше теннантита.

Предполагается, что две зоны месторождения, где блеклые руды обогащены Sb и Ag, представляют собой остатки протяженной зоны, которая

окружала со всех сторон центральную теннантитовую зону с малым количеством серебра. Последняя, очевидно, располагалась вблизи центра гидротермальной системы Касапалка. Выявленное зональное распределение блеклых руд зонального состава в жилах Касапалки коррелирует с изменением вмещающих пород и зональностью распределения других минералов и металлов. Эта модель отличается от схемы зональности рассматриваемого месторождения; которая принималась для него в течение последних десятилетий.

Сходная зональность по распределению сурьмы, мышьяка и серебра в блеклых рудах, когда количество сурьмы и серебра возрастает от центральной к периферической зоне, очевидно, существует во многих рудных месторождениях. Так, в районе Парк Сити (штат Юта, США) в блеклой руде содержание Ag и Sb увеличивается по мере удаления от предполагаемого магматического источника [163]. Исследователи черных руд куроко в Японии считают, что теннантит отлагается раньше по сравнению с тетраэдритом и концентрируется на нижних горизонтах рудных тел, тогда как тетраэдрит приурочен к верхним участкам и обогащен серебром. В разных месторождениях этого типа отмечалась одна и та же тенденция — количество Sb и Ag в блеклых рудах постепенно возрастает от лежащего к висячему боку залежи. По мнению ряда исследователей, в этом направлении происходило поступление восходящих растворов во время рудоотложения [82, 168].

В рудном районе Бьютт (штат Монтана, США), как указывают Дж. Вю и У. Петерсен [163], также имеются признаки, позволяющие предполагать приуроченность теннантита к центральной зоне, а серебросодержащего тетраэдрита — к внешней. В этом районе отмечается три зоны: центральная — медная, ассоциирующаяся с аргиллизацией и серицитизацией вмещающих пород; промежуточная — медно-цинковая; внешняя — цинково-марганцевая. Главные сурьмяные и мышьяковые минералы — энаргит (характерен для центральной зоны) и блеклая руда (доминирует в промежуточной зоне). Отношение $Sb/(Sb + As)$ в блеклой руде варьирует от 0 до 0,16, а в энаргите — от 0 до 0,05.

Сурьмяная блеклая руда всегда отмечается в периферической зоне в ассоциации с серебряными блеклыми рудами. Аналогичная зональность, при которой, согласно тем же исследователям, количество сурьмы и серебра в блеклых рудах возрастает с удалением от предполагаемого центра гидротермальной системы, может существовать и во многих других рудных районах (например, район Бингхэм, штат Юта; некоторые горные районы в Перу и др.).

Месторождение Березовское. Это месторождение широко известно благодаря своим "лестничным жилам", названным так еще в прошлом веке. Месторождение расположено в пределах Восточно-Уральского антиклинария. По данным М.Б. Бородаевской и И.С. Рожкова [77], в его геологическом строении принимают участие зеленокаменные породы палеозойского возраста — песчаники, сланцы, туффиты с заключенными в них пластообразными телами серпентинизированных перидотитов и дироксенитов. Породы слагают пологую синклираль, разбитую сбросами и прорванную многочисленными гранитоидными дайками, преимущественно субмеридионального простирания. Последние, по словам М.Б. Бо-

родаевской и И.С. Рожкова [77], составляют яркую отличительную особенность данного месторождения. Н.И. и М.Б. Бородаевскими выделены разные группы жильных гранитоидов, состав которых последовательно менялся во времени: от плагиосиенит-порфиров до плагиогранит-порфиров. Дайки образуют несколько поясов, находящихся в 80–100 м друг от друга. В пределах поясов расстояние между дайками составляет 5–10 метров.

Кварцевые и кварцево-сульфидные золоторудные жилы представлены "лестничными", приуроченными к дайкам и "красичными", локализованными в осадочно-вулканогенных и интрузивных породах. Минеральный состав и тех и других жил сходен: рудные минералы, составляющие лишь 2–10%, представлены в основном пиритом, тетраэдритом, тиллитом, айкинитом, галенитом и халькопиритом; жильные — кварцем, анкеритом, кальцитом и доломитом. Выделяются четыре последовательно образовавшиеся ассоциации: кварцевая, температура формирования которой 370–420°C; кварц-пиритовая, отлагавшаяся при 170–320°C; тетраэдрит-галенит-айкинитовая с золотом, образовавшаяся при 120–160°C и карбонатная — образовавшаяся при 60–120°C.

Изменчивость состава блеклых руд очень детально исследована Б.В. Чесноковым и В.И. Поповой [93] опосредованно через определение параметра a_0 элементарной ячейки этого минерала. Параметр измерялся в пробах, взятых в двух-трех точках кристалла — в центре, на периферии и иногда между этими точками (кристалл предварительно распиливали по плоскости (110) через центр). Для точного и экспрессного определения параметра использовался специально разработанный Б.В. Чесноковым метод с применением камеры РКЭ. Результаты показали, что ядра кристаллов имеют более высокие значения параметра a_0 , чем их периферия. Крупные катионы в блеклых рудах рассматриваемого месторождения не характерны: серебро отмечалось в количествах, не превышающих 1 вес. %, а ртути не была обнаружена. Поэтому авторы основывались на известном еще Ф. Махачки положении — при отсутствии значительных количеств серебра и ртути по параметру a_0 можно судить о содержании Sb и As в блеклых рудах.

Исследование пространственного изменения состава блеклых руд в пределах месторождения Б.В. Чесноков и В.И. Попова сопровождали изучением эволюции состава этих минералов во время их кристаллизации. Были определены параметры элементарной ячейки для тридцати двух кристаллов из друзовых полостей в сульфидно-кварцевых жилах, на основе чего Б.В. Чесноков и В.И. Попова сделали вывод об обогащении сурьмой центральных частей исследованных кристаллов и мышьяком — периферических зон с резким переходом между ними. Последнее определено по одиннадцати пробам, взятым через 2 мм одна от другой от центра к вершине тетраэдра {111}. Авторы этого очень интересного исследования указывают также на меньшую однородность центральных частей кристаллов, обогащенных сурьмой составляющей, по сравнению с краевыми участками, близкими по составу, к теннантиту. Таким образом, в Березовском месторождении однозначно показано уменьшение сурьмянистости блеклых руд по мере их кристаллизации.

В результате этих исследований была впервые установлена эндогенная вертикальная зональность на Березовском месторождении — с глубиной

в составе блеклых руд возрастает содержание тетраэдритовой компоненты. Горизонтальная зональность проявляется в обогащении сурьмой блеклых руд в юго-западных и южных частях рудного поля, а мышьяком (вплоть до чистого теннантита) — его северной и северо-восточной частей. Эта зональность характерна как для "лестничных", так и для "красичных" жил. Авторы отмечают, что та же тенденция — возрастание мышьяковистости блеклых руд в северном направлении — наблюдается в любой отдельной дайке: на один километр среднее значение a_0 уменьшается в северном направлении примерно на 0,020 Å.

Эти выводы очень хорошо обоснованы — авторами проведено систематическое минералогическое картирование с отбором большого количества проб в подземных горных выработках (на глубинах 112—512 м), а также в отвалах действующих и старых шахт.

Установленная зональность состава блеклых руд в пределах всего рудного поля хорошо согласуется с изученной теми же авторами зональностью отдельных кристаллов. На основе выведенной закономерности Б.В. Чесноков и В.И. Попова дают вполне обоснованные практические рекомендации — наличие мышьяковых блеклых руд на поверхности может служить индикатором перспективности этих участков на глубину.

Месторождение Гусляковское. По данным Н.И. Еремина с соавторами [40], оно приурочено к северо-западному окончанию Белоубинского синклинория на Рудном Алтае и находится в верхней части разреза вулканогенной и вулканогенно-осадочной успенской свиты среднедевонского возраста. На месторождении проявлены пиритовая минерализация, сингенетичная вмещающим туфоалевролитам, образовавшаяся хемогенным путем, и наложенное на нее промышленное полиметаллическое оруденение. Полиметаллические руды сложены главным образом сфалеритом, галенитом, халькопиритом и блеклой рудой, в меньшей мере — магнетитом, гематитом, пиротином, халькозином; жильные минералы представлены кварцем, карбонатом, баритом и серицитом. По мнению Н.И. Еремина, полиметаллические руды сформировались в одну стадию, причем кристаллизация блеклой руды происходила одновременно с остальными тремя главными сульфидами. Отложение этой стадии сопровождалось перекристаллизацией раннего пирита. Сплошные и вкрапленные рудные тела в толще туфоалевролитов образуют единую, вертикально залегающую рудную зону без видимых признаков зональности. Блеклая руда присутствует в ней почти повсеместно в виде небольших или крупных выделений.

Н.И. Ереминым с соавторами было проведено микрозондовое исследование тридцати пяти образцов блеклых руд, взятые из поперечного вертикального разреза вкрест этой зоны. Результаты показали, что состав блеклой руды меняется в широких пределах: соотношение Sb и As, выраженное в виде номера блеклой руды $N^{\circ} = \frac{\text{атомное количество Sb} \cdot 100\%}{\text{атомное количество Sb} + \text{As}}$,

варьирует от 12 до 78; содержание Ag колеблется от 0,15 до 5,98 (возрастает с увеличением содержания Sb в блеклых рудах), Zn — от 3,44 до 7,95; Fe — от 1,15 до 4,67. Анализ пространственного распределения исследованных блеклых руд выявил концентрически зональное изменение их состава: существенно сурьмяные блеклые руды локализованы в участках рудных тел с максимальной мощностью в средней части разреза. В

направлении к периферии происходит постепенное увеличение количества As, вследствие чего на верхних и нижних горизонтах зоны и на ее флангах присутствуют существенно мышьяковые блеклые руды. В сторону лежащего бока залежи изменение содержания As возрастает более резко. Аналогичные закономерности обнаружены и в распределении серебра в блеклых рудах. Выявленное изменение состава блеклых руд в контурах однородных по минеральному составу сульфидных залежей приводит к специфической зональности рудных тел, удачно названной Н.И. Ереминым скрытой минералого-геохимической зональностью [39].

Рассмотренные выше примеры показывают, что изменение химического состава блеклых руд, приводящее к возникновению зональности, проявляется главным образом вследствие вариации в этих минералах содержаний мышьяка и сурьмы, а также колебаний содержаний серебра; в меньшей мере обнаруживалось изменение количеств цинка и железа. Обращает на себя внимание различие в пространственном распределении теннантитов и тетраэдритов в разных типах месторождений. В одних — центральная часть сложена сурьмяными разновидностями, а в других — мышьяковыми, хотя последовательность отложения этих разновидностей одинакова: вначале отлагался тетраэдрит, а затем — теннантит.

Большой интерес представляет выяснение причин зонального распределения блеклых руд разного состава. Во всех исследованных месторождениях образование блеклой руды происходило в течение одной стадии. Следовательно, обнаруженная зональность является одностадийной или зональностью отложения, причем в одном случае — прямой зональностью, а во втором — обратной [18].

Рассмотрим факторы, которые могли вызвать изменение химизма блеклых руд в пространстве. По мнению Дж. Вю и У. Петерсена [163], на корреляционную связь Ag и Sb, помимо общеизвестного кристаллохимического фактора (крупный ион Ag^+ предпочтительно входит в тетраэдрит, обладающий большими размерами элементарной ячейки, чем теннантит), определенное влияние оказывает изменение отношения активностей Cu^+ и Ag^+ в гидротермальном растворе. Вариации температуры, очевидно, не имели существенного значения, так как по данным изучения газово-жидких включений градиент температур во время кристаллизации блеклых руд составлял 10–20°С. Поэтому Дж. Вю и У. Петерсен связывают различие в составе блеклых руд с фракционной кристаллизацией по пути следования растворов.

Н.И. Еремин [39, 40] считает, что зональное распределение блеклых руд разного состава обусловлено различной миграционной способностью мышьяка и сурьмы. По его мнению, последний обладает меньшей миграционной способностью, поэтому отлагающаяся блеклая руда по мере удаления обогащается мышьяком. Он рассматривает выявленную зональность как типичную фильтрационную.

Однако, судя по изложенным выше данным, причина зонального размещения блеклых руд разного состава заключается не в собственных свойствах самих элементов, а обуславливается геохимической обстановкой, в которой происходят миграция и отложение рудных компонентов. Здесь уместно вспомнить (см. гл. V) определенное "средство" Sb и As с Fe и Zn, которое вытекает из прямых корреляционных зависимостей.

При изучении микрогетерогенности блеклых руд на колчеданно-полиметаллических и свинцово-цинковых месторождениях была установлена прямая корреляция содержаний As и Fe и содержаний Sb и Fe. В золоторудных месторождениях, наоборот, наблюдалась прямая корреляционная связь между содержаниями сурьмы и железа. Поскольку температурные условия образования блеклых руд в рассматриваемых месторождениях вряд ли претерпели значительные изменения, то можно полагать, что основная причина столь разного поведения мышьяка и сурьмы заключается в вариациях соотношений их активностей в растворах. Последнее может быть вызвано как непосредственным изменением концентраций компонентов (например, за счет образования других минералов, в состав которых входят эти элементы), так и другими факторами, среди которых, по мнению академика Д.С. Коржинского, решающую роль играет изменение кислотности-щелочности растворов.

В общем случае миграционная способность компонентов и отложение минералов определяются многими параметрами: pH, активностью серы, кислорода, хлора и т.д. [55]. И в зависимости от них могут наблюдаться разные типы зональности отложения.

Таким образом, пространственная зональность в распределении блеклых руд разного состава в пределах месторождений является минералогическо-геохимической, нередко скрытой и требующей для ее выявления новейших аналитических методов. Можно полагать, что основную роль в формировании этой зональности играет изоморфная способность блеклых руд, т.е. способность их кристаллической структуры к образованию твердых растворов. Дальнейшее познание особенностей кристаллохимического строения этих минералов и влияния термодинамических параметров на изоморфные замещения может быть ключом к объяснению некоторых особенностей процесса рудообразования, в том числе зональности распределения элементов. Уместно напомнить, что В.И. Вернадский [30] видел один из путей объяснения геохимических парагенезисов элементов в закономерностях образования ими твердых растворов.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА РАЗНЫХ ГЕНЕРАЦИЙ БЛЕКЛЫХ РУД

На месторождениях с длительной историей формирования и сложным вещественным составом блеклые руды могут неоднократно отлагаться в процессе минералообразования в виде разных генераций. Состав этих генераций может изменяться, отражая эволюцию параметров рудообразования, и тем самым служить показателем физико-химических условий гидротермального процесса.

Выявление различий разновозрастных блеклых руд требует очень скрупулезного труда и большой наблюдательности. Исследований подобного рода до сих пор выполнено очень мало. В качестве примера можно привести тщательное изучение блеклых руд, проведенное В.А. Коваленком с соавторами [47] на месторождении Коч-Булак.

Рудное поле Коч-Булак находится в восточной части Кураминского хребта и располагается в пределах одного из сателлитов многоканального палеовулкана центрального типа, сложенного вулканогенными

породами андезит-дацитового и фельзитового составов. Золото-сульфидно-кварцевая минерализация связана с заключительной фазой нижнетриасового кислого вулканизма, протекавшего после формирования крупных батолитоподобных интрузий в средне-верхне-карбоновую магматическую фазу [47]. В пределах рудного поля выделяется несколько рудных зон: секущие крутопадающие жилы, пологие минерализованные зоны и трубообразные тела. По мнению В.А. Коваленкера с соавторами [47], руды трубообразных тел сходны по минеральному составу с молодыми вулканогенными месторождениями Крипл-Крик, Силвертон-Теллурайд, Рошия Монтана и др. Эти рудные тела обладают сложным строением, разнообразными текстурами руд (особенно характерны колломорфно-фестончатые и брекчиевые), повышенным содержанием сульфидов (в среднем 10–15%, в отдельных участках до 50–70%) и разнообразием минерального состава. Наиболее распространенные рудные минералы — пирит и блеклая руда (иногда образует значительные скопления), меньшим развитием пользуются халькопирит, галенит и сфалерит. Кроме того, установлена целая гамма теллуридов золота, серебра и свинца и различные редкие сульфиды и сульфосоли.

Указанными авторами выделяются четыре стадии минерализации: 1 — пирит-серицит-кварцевая, представляющая собой предрудное метасоматическое преобразование; 2 — кварц-пиритовая с тонкодисперсным золотом в метаколлоидном кварце, сформировавшаяся в результате замещения измененных пород и выполнения трещинных полостей; 3 — блеклорудно-теллуридная, в которую отложились теллуриды, сульфиды и сульфосоли, образовавшиеся при замещении и цементации обломков кварц-пиритовых агрегатов ранней продуктивной стадии; 4 — послерудная барит-кварц-карбонатная. Основная масса блеклой руды отложена после кварц-пиритовой стадии. Встречается она во всем вертикальном диапазоне оруденения и находится в ассоциации с разными минералами: кварцем, пиритом, халькопиритом, фаматинитом, галенитом и сфалеритом. В.А. Коваленкером с соавторами выделено пять генераций блеклых руд, различающихся оптическими свойствами, составом и возрастными соотношениями (табл. 43).

Результаты рентгено-спектральных микроанализов блеклых руд из этого месторождения (Приложение, табл. IX, XV–XX) показали присутствие в них заметных количеств необычных для этих минералов элементов: теллура, малых количеств свинца, золота и висмута. Содержание всех компонентов блеклых руд значительно колеблется, причем наиболее сильно количество полуметаллов и двухвалентных металлов: железа и цинка. В отношении полуметаллов блеклые руды на месторождении представлены промежуточными членами двух изоморфных серий: тетраэдрита-голдфилдита и теннантита-тетраэдрита. Как видно из таблиц, от ранних генераций к поздним возрастает сурьмянистость и содержание цинка при уменьшении железа. Последнее согласуется с понижением отношения Fe/Zn в ряду последовательно кристаллизующихся минералов. В частности, в сфалерите, ассоциирующемся с пятой генерацией блеклой руды, Fe почти отсутствует (0,0n–0,1n%).

Интересно подчеркнуть, что, несмотря на уменьшение содержаний Ag и Te от ранних генераций к поздним, поздняя блеклая руда ассоциируется

Таблица 43

Характеристика разных генераций (I-V) блеклых руд месторождения Коч-Булак (по Коваленкеру и др. [48])

Оптические свойства, состав, возрастные соотношения	I	II	III	IV	V
Оттенок в отраженном свете	Розово-лиловый	Серая с коричневым оттенком	Зеленоватый	Более темный зеленовато-серый	Не указан
Характер выделений	Заключен в блеклой руде II, нередко сростается с фаматинитом	Включает блеклую руду I	Тонкие прожилки, секущие блеклую руду I и II и фаматинит	Слагает периферические участки блеклорудных выделений ранних генераций	Ассоциируется с халькопиритом, галенитом, сфалеритом, иногда с самородным золотом; сечет висмутин, калаверит, сильванит
Мелкие включения в блеклой руде	Сильванит, эмплектит, курамит	Скопления мелких зерен гессита, алтанта, халькопирита, реже золота, халькостибита и колораданта	Халькостибит, кварц, халькопирит, муссонит	Халькостибит, бурнонит, метакристаллы пирита	Не указаны
Среднее (%) содержание тетраэдрической составляющей	45	69	74	77	92
$\frac{Sb}{Sb + As + Fe} \cdot 100$					
Соотношение Fe и Zn	Fe > Zn	Fe > Zn	Fe ≈ Zn	Fe < Zn	Fe < Zn
Изменение содержания	Te, Ag, Au	Уменьшается от ранних генераций к поздним			

с собственными минералами этих элементов: гесситом и петцитом. Таким образом, происходит изменение формы нахождения Ag и Te в поздних блеклорудных ассоциациях. По мнению В.А. Коваленкера, это вызвано изменением условий минералообразования, в частности, окислительно-восстановительными и кислотно-щелочными свойствами растворов. В качестве доказательства изменения окислительно-восстановительной обстановки он указывает степень окисления сурьмы и теллура. Сначала в блеклорудно-теллуридную стадию Sb присутствует в минералах в виде Sb^{5+} в фаматините, а теллур — в виде Te^{4+} в голдфилдите, позже Sb представлена как Sb^{3+} в тетраэдрите и халькостибите и Sb^{2-} — в сурьмосодержащем пирите, а Te — как анион Te^{2-} — в теллуридах золота, серебра и других металлов. Все это свидетельствует о более восстановительных условиях к концу процесса минералообразования.

Таким образом, блеклая руда из месторождения Коч-Булак, являющаяся главным образом минералом третьей стадии минерализации, характеризуется широкими вариациями состава, закономерно меняю-

щимися во времени — от ранних генераций к поздним происходит уменьшение содержания Ag, Fe, Te, и Au и увеличение роли Zn и Sb. Состав блеклой руды и ее ассоциации позволяют судить об изменении окислительно-восстановительных условий в сторону более восстановительных.

РЕАКЦИОННЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ БЛЕКЛЫХ РУД

Как говорилось выше, с генетических позиций реакционные преобразования блеклых руд интересны прежде всего тем, что они представляют собой реакцию этих минералов на изменение условий равновесия. Подобные преобразования теннантита и тетраэдрита довольно хорошо известны. Наибольшее внимание обычно привлекали очень эффективные структуры разложения блеклых руд. Они неоднократно описаны в литературе, но до сих пор еще недостаточно изучены, особенно химизм этого явления.

Несколько примеров разложения блеклых руд приводятся П. Рамдормом [74, 149]. В месторождениях Болиден и Сулительма (Швеция) он наблюдал разложение богатого железом теннантита на ассоциацию арсенипирита и пирротина с остаточной блеклой рудой. Тетраэдрит, по его данным, разлагается с образованием мирмекитоподобных сростаний пирротина и гудмундита. Такой же пирротин-гудмундитовый агрегат был обнаружен при разложении сурьмяной блеклой руды в полиметаллическом месторождении Южное (Южное Приморье) Н.С. Бортниковым с соавторами [25].

Иные минеральные новообразования в результате распада блеклых руд указаны А.Д. Генкиным [32]. Он описал в пирит-халькопиритовых рудах с подчиненным количеством сфалерита замещение теннантита агрегатом арсенипирита, халькопирита, сфалерита с реликтовой блеклой рудой. Сходная ассоциация установлена А.С. Тарантовым и К.С. Гаврилиной [84] в разложившихся блеклых рудах Зырянского полиметаллического месторождения на Рудном Алтае. Основными рудными минералами в этом месторождении являются пирит, сфалерит, халькопирит и галенит, а сами блеклые руды и арсенипирит встречаются в подчиненном количестве. Интересно, что в результате разложения блеклых руд образуются почти все те же рудные минералы, за исключением пирита. Кроме того, дополнительно образуется самородное серебро.

Использование электронного микронзонда для исследования гипогенного разложения блеклых руд позволило получить новые данные. Впервые этот метод был применен при изучении рассматриваемого явления Х.А. Беспяевым с соавторами [16]. Объектами их исследования служили тетраэдрит, блеклая руда смешанного состава, теннантит и продукты их разложения в рудах месторождений из Рудного Алтая: Зырянского, Березовского, Белоусовского, Тишинского и др. Блеклые руды в них обычно наблюдались в виде мелких (0,01–0,06 мм) выделений в галените или на его границе с другими минералами в сплошных и вкрапленных полиметаллических рудах. Более крупные (0,1–1,0 мм) зерна блеклых руд встречены в поздних кварц-сульфидных жилах. Согласно Х.А. Беспяеву с соавторами, начальная температура отложения полиметаллических руд здесь около 400°С и давление — 1000–1400 атм. Блеклые руды на

чинали выделяться после пирита и закончили кристаллизацию после сфалерита, но до отложения основной массы остальных минералов — халькопирита, галенита, арсенопирита, пирротина, сульфосолей серебра, электрума, кальцита, барита и хлоритов.

Состав блеклых руд изменяется в широких пределах. Характерно присутствие в них заметных количеств цинка и железа, реже серебра (особенно в поздних кварц-сульфидных жилах). Разложение блеклых руд в рудах указанных месторождений наблюдается лишь локально в сплошных и вкрапленных типах, обычно же эти минералы сохраняются, особенно в поздних кварц-сульфидных жилах. Разложение отмечалось преимущественно на средних горизонтах в эндоконтактах рудных залежей, но наблюдалось и в других местах: на глубине и вблизи поверхности, в зальбандах и центральных частях, а также на выклинивании рудных тел. Авторы подчеркивают, что каких-либо признаков наложения поздней минерализации или хрупкой и пластической деформации минеральных агрегатов в таких участках не проявляется.

В зависимости от состава блеклых руд при их разложении на алтайских месторождениях возникают разные новообразованные минеральные агрегаты. Среди продуктов разложения тетраэдрита чаще всего наблюдаются пирротин, самородная сурьма, халькопирит, реже — арсенопирит, миаргирит, пираргирит, полибазит, бурнонит, гудмундит; а теннантита — арсенопирит, халькопирит, галенит, электрум, сфалерит. Иногда в агрегатах, образовавшихся по крупным зернам теннантита, отмечались мельчайшие зерна (0,001—0,005 мм) блеклой руды. Как правило, разложение затрагивает только отдельные участки зерен.

Обычно оно развивается по периферии выделений блеклой руды, а также возле трещин и включений; изредка — в центре зерен при сохранении неразложившейся краевой части. Последний случай Х.А. Беспаяв с соавторами рассматривают как распад твердых растворов и отмечают обеднение новообразованной ассоциации минералами. Она состоит лишь из трех минералов: халькопирита, пирротина и арсенопирита (при распаде теннантита; при разложении тетраэдрита вместо арсенопирита присутствует самородная сурьма).

Сканирование зерен блеклых руд с помощью рентгеноспектрального микроанализатора вблизи и вдали от участков разложения выявило интересные детали: оказалось, что состав блеклой руды на контакте с продуктами разложения даже в пределах одного зерна существенно изменяется. Интересно, что изменение химического состава блеклых руд не всегда происходит одинаково. Например, при разложении серебросодержащего теннантита на контакте с новообразованной ассоциацией из него выносились медь и мышьяк, а содержание сурьмы, серебра и в меньшей степени серы и цинка увеличивалось. Железо в одних случаях выносилось, в других — привносилось. При разложении серебросодержащих сурьмяных блеклых руд из них выносились в основном серебро и сурьма, реже — железо.

Нами совместно с профессором А. Мукерджи, К. Басу (Индия) и Н.С. Бортниковым изучено реакционное преобразование блеклых руд из докембрийского полиметаллического месторождения Раджпура-Дариба (Раджастан, Индия). Для этой цели широко использовался метод рент-

геноспектрального микроанализа. В результате в рудах этого месторождения обнаружены разнообразные реакционные микроструктуры агрегатов минералов, в строении которых принимают участие теннантит или тетраэдрит.

Месторождение Раджпура-Дариба приурочено к полиметаллическому рудному поясу, протягивающемуся на 17 км в пределах докембрийского щита Раджастан в северо-западной части Индии. Стратиформные рудные залежи локализованы в высокометаморфизованных докембрийских породах карбонатно-черносланцевой фации, которые, в свою очередь, находятся в окружении мигматитового комплекса. Существование до-, син- и посттектонической минерализации (различные метаморфические силикатные минералы) дает возможность охарактеризовать соотношение между различными периодами деформаций и региональным метаморфизмом.

Единственное рудное тело, разрабатываемое в настоящее время, — Главная залежь Раджпура-Дариба — согласная крутопогружающаяся линза. В ее строении проявляется поперечная зональность: от подошвы вверх следуют медная, свинцово-цинковая и цинково-железная зоны. Так называемая Геокронитовая зона, обогащенная серебром, сурьмой и мышьяком, выделяется в юго-восточной части свинцово-цинковой зоны.

В пределах месторождения установлены две фации руд, различающихся условиями залегания, минеральным составом и химическими особенностями. Ранняя фация слагает согласные с вмещающими породами рудные тела. Минеральный состав ее прост: главные минералы — пирит, сфалерит, галенит и халькопирит; второстепенные — арсенопирит, блеклая руда и пирротин. Характерной особенностью этих руд является ритмично-полосчатая текстура. Более поздняя фация руд представлена линзами, залежами неправильной формы, гнездами, "сегрегационными" жилами, занимающими секущее положение по отношению к складчатости вмещающих пород. Главный рудный минерал этой фации — галенит, реже встречаются халькопирит и пирротин. Характерной особенностью минерального состава этих рудных тел является широкое развитие в них сульфосолей, среди которых наиболее обычны — геокронит, блеклая руда, овихит, реже встречаются диафорит, менегинит, бурнонит и некоторые другие.

Блеклые руды тесно ассоциируют с галенитом, сфалеритом, халькопиритом, арсенопиритом, пиритом. Они наблюдались в виде округлых или эллипсоидальных зерен, изолированных включений в галените. Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа по соотношению полуметаллов состав блеклых руд рассматриваемого месторождения изменяется в широких пределах (Приложение, табл. II, XIX, ан.391—393, 1263—1267) — от почти чистого тетраэдрита до почти крайнего теннантита. Из одновалентных металлов в них постоянно присутствует серебро, количество которого сильно варьирует: от 0,9 до 33 вес.%. Из двухвалентных металлов, как правило, железо резко преобладает над цинком. В этом месторождении обнаружена описанная выше свинецсодержащая разновидность блеклой руды. Блеклые руды разного состава нередко пространственно разобщены, но иногда сменяют друг друга во времени.

Под микроскопом наблюдались следующие реакционные структуры с участием блеклых руд: структуры разложения, приконтактовые каемки и грубомирмекитовые сростания. Кроме того, отмечались прожилки позднего теннантита, метасоматически развивающиеся по ранней блеклой руде.

Наиболее эффектными и широко распространенными являются микро-структуры, образовавшиеся в результате разложения блеклых руд (тип Ia, табл. 44). Во всех наблюдавшихся случаях разложению подвергнуты центральные части округлых зерен блеклых руд. Нам удалось проследить эволюцию возникновения структур рассматриваемого типа. На ранней стадии наблюдаются облакообразные агрегаты новообразованных минералов, где отдельные индивиды различимы лишь при очень большом увеличении. На последующих ступенях происходит укрупнение минералов — продуктов распада и в результате возникают ориентированные мирмекитовидные структуры, сложенные арсенопиритом, халькопиритом, сфалеритом и вновь образованной блеклой руды (фототабл. VI). Описанный тип структур возникает при разложении тетраэдрита. При реакционном преобразовании теннантита формируются тонкие метасоматические прожилки зонально-симметричного строения (тип Ib), которые в центре сложены блеклой рудой другого состава, а окаймляются тонкими полосками халькопирита (фототабл. VII).

В результате селективной реакции блеклой руды с галенитом образуются каемки мирмекитового строения, сложенные бурнонитом и халькопиритом (тип II, фототабл. VIII). Следует подчеркнуть, что такие каемки наблюдались только на контакте тетраэдрита и галенита: если зерна тетраэдрита полностью окружены галенитом, то и реакционная кайма окружает все зерно, следуя его контуру; если же зерно неполностью заключено в галените, то кайма возникает лишь исключительно на контакте этих минералов. Грубомирмекитовые структуры блеклая руда смешанного состава образует с галенитом, самородным мышьяком и бурнонит-зелигманитовым твердым раствором (тип III). Эти микро-структуры иногда видны в полированных шлифах невооруженным глазом и, по образному выражению П. Рамдора, напоминают ходы личинок древесных червей. Одинаковая оптическая ориентировка двойников бурнонита прослеживается на достаточно больших площадях подобных агрегатов, даже в участках, которые непосредственно друг с другом не соприкасаются и разделены зернами других минералов.

Результаты рентгеноспектральных микроанализов блеклых руд описанных микроструктур приведены в Приложении (табл. II и XIX), а их пересчеты на формулу — в табл. 44. Как можно видеть, в типе Ia микро-структур состав неразложившейся блеклой руды отвечает серебросодержащему тетраэдриту с заметным количеством мышьяка (более 1 ат. As в формуле) с резким преобладанием железа над цинком. Новообразованная блеклая руда по сравнению с первичной характеризуется более высокими содержаниями Sb, Ag и более низким — As (около 0,2 ат. в формуле), менее заметно уменьшение в них количеств Cu и Zn. Содержание Fe сохраняется приблизительно постоянным. Это подтверждается также картинками площадного сканирования в характеристическом рентгеновском излучении (фототабл. VI).

Таблица 44

Изменение химизма блеклых руд в процессе их разложения (при расчете на 13 атомов S)

Тип микроструктуры	Характеристика анализируемой блеклой руды	Cu	Ag	Fe	Zn	Sb	As
Ia	Неразложённая матрица	9,83	0,60	1,64	0,74	3,20	1,15
		9,85	0,61	1,72	0,55	3,26	1,09
	Новообразованная блеклая руда из мirmekитовых агрегатов	9,40	1,18	1,85	0,54	4,35	0,17
		9,30	1,10	1,94	0,50	4,21	0,26
Iб	Неизменная матрица	10,24	0,18	1,17	0,72	0,36	3,76
		10,43	0,14	1,30	0,69	0,37	3,80
	Метасоматический прожилок	12,43	0,13	0,11	0,18	0,45	3,82
II	Pb-тетраэдрит, окруженный каймой бурнонита и халькопирита	7,77	3,17	1,60	0,47	4,24	0,47
		7,57	3,08	1,60	0,43	3,88	0,69
III	Грубомirmekитовые сростания галенита, блеклой руды, мышьяка и бурнонита-зелигманита	10,05	0,22	1,19	0,52	1,36	3,40
		10,08	0,19	1,15	0,56	0,89	3,48
		9,98	0,25	1,24	0,38	0,77	3,32

В микроструктуре типа Iб ранняя блеклая руда (матрица) по составу соответствует почти крайнему мышьяковому члену (содержание сурьмы составляет около 0,35 атомов в формуле) с меньшим количеством Ag и менее значительным преобладанием Fe над Zn по сравнению с тетраэдритом, описанным выше. В метасоматической блеклой руде количество полуметаллов, а также серебра не меняется, но зато резко уменьшается содержание железа и цинка.

В остальных типах микроструктур блеклую руду представляет свинецсодержащий тетраэдрит (тип II) и серебросодержащая сурьяно-мышьяковая блеклая руда (тип III). И в том и в другом случае Fe преобладает над Zn примерно в 2–3 раза. Необычная особенность химизма фрейбергита, находящегося в окружении галенита, — заметная примесь свинца, не содержащаяся в блеклых рудах из других минеральных ассоциаций.

Рассмотрим генетическое значение и возможные механизмы образования рассмотренных выше микроструктур. Наиболее интенсивно проявленная на месторождении Раджура-Дариба микроструктура, образованная в результате разложения блеклых руд, хорошо известна в литературе, и механизмы возникновения этих структур неоднократно дискутировались. Опубликованные по этому вопросу данные суммированы в табл. 45. Сопоставление полученных результатов с имеющимися позволяет особо отметить, что в месторождении Раджура-Дариба новообразованная

Характеристика процесса разложения блеклых руд из разных месторождений

Разложение тетраэдрита				Разложение теннантита			
Ассоциация новообразованных минералов	Химия процесса, причина разложения	Месторождение	Источник	Ассоциация новообразованных минералов	Химия процесса, причина разложения	Месторождение	Источник
Арсенопирит, халькопирит, сфалерит, блеклая руда	Изменение активности S	Раджпура-Дариба (Индия)	Авторы	Халькопирит, блеклая руда	Изменение активности S и Cu	Раджпура-Дариба (Индия)	Авторы
Пирротин (или халькопирит), гудмундит	Перераспределение элементов при метаморфизме	Якобсбакен, Норвегия	[74]	Арсенопирит, халькопирит, сфалерит (блеклая руда)	Привнос Fe, вынос Cu. Изменение окислительно-восстановительного потенциала	Не указано	[32]
				То же	Перераспределение компонентов при метаморфизме	Болиден, Сулительма (Швеция)	[74]
Пирротин, халькопирит, гудмундит (самородная сурьма)	Изменение окислительно-восстановительных условий	Южное (Южное Приморье)	[25]	То же	Вывос Cu, As, привнос Sb, As (S, Zn)	Зырянское (Рудный Алтай)	[16]
Пирротин, халькопирит, самородная сурьма (незначительные количества сфалерита, гудмундита)	Вывос Ag, Sb. Повышение восстановительного потенциала и активности S, Fe, As, Cu, Sb	Зырянское (Рудный Алтай)	[16]	Арсенопирит, халькопирит, сфалерит, галенит, самородное серебро	Перераспределение компонентов при охлаждении	То же	[84]
Арсенопирит, сфалерит, тетраэдрит	Изменение температуры и давления	Холоднинское, Забайкалье	[94]				

ассоциация арсенопирит + халькопирит + сфалерит образуется при разложении сурьмяной блеклой руды, тогда как ранее наблюдалось образование такой ассоциации по теннантиту. Следует также отметить, что блеклая руда в составе ассоциации — продуктов распада, не является, очевидно, реликтовой, а кристаллизовалась вместе с арсенопиритом и халькопиритом, тем не менее состав ее становится еще более сурьмянистым. На это указывают описанные выше последовательные ступени разложения — от криптокристаллических агрегатов через мелко-, среднезернистые до крупнозернистых сростаний. Интересно, что сходное изменение состава блеклой руды, правда, не в самой структуре, а вблизи нее, было установлено Беспаяевым с соавторами в Зырянском месторождении на Рудном Алтае [16]. Это позволяет сделать вывод, что в соответствии с изменением условий равновесия в блеклых рудах может происходить локальное перераспределение элементов как путем диффузии, так и путем перекристаллизации. При этом часть компонентов, входивших в состав блеклых руд, может освободиться с образованием самостоятельных минералов.

Возникает вопрос, какое изменение физико-химических параметров приводит к неравновесности блеклых руд и вызывает их разложение? По этому поводу высказывались самые разнообразные мнения. Согласно П. Рамдору [74], разложение блеклых руд происходит без существенного изменения баланса вещества под действием давления. А. Д. Генкин [32] и А. Г. Бетехтин [17] основную причину неустойчивости блеклых руд видят в изменении восстановительных свойств остаточных растворов. Обосновывают они это восстановлением мышьяка от трехвалентного катиона в теннантите до одновалентного аниона в арсенопирите. По свидетельству А. Д. Генкина, элементарный количественный подсчет вновь образованных минералов показывает, что процесс сопровождался привнесением железа и выносом меди. Еще одна точка зрения высказана А. С. Тарантовым и К. С. Гаврилиной [84]. Они считают, что разложение блеклых руд происходило в результате изменения температуры и сводилось к обособлению изоморфных примесей (железа и цинка) с образованием самостоятельных минералов вследствие уменьшения изоморфной емкости блеклых руд. В отличие от А. Г. Бетехтина и А. Д. Генкина они полагают, что окислительно-восстановительный потенциал в процессе разложения блеклых руд оставался неизменным, поскольку восстановление одних элементов (трехвалентного катиона мышьяка в теннантите до трехвалентного аниона мышьяка в арсенопирите) сопровождается окислением других (железа от двухвалентного в теннантите до трехвалентного в арсенопирите), хотя количественного подсчета выделяемых и присоединяемых электронов в реакции они не приводят.

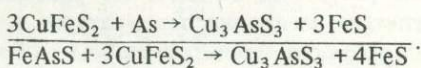
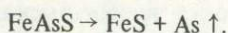
Согласно Х. А. Беспаяеву с соавторами [16], подобные реакции протекали в восстановительных условиях при сравнительно высокой активности в остаточных растворах S, Fe, As, Cu, Sb и Ag. Локальное разложение сульфосолей они объясняют неустойчивостью их кристаллических структур и достаточно высокой температурой остаточного межзернового раствора, неравновесного с твердыми фазами. Температурный интервал разложения блеклых руд на алтайских месторождениях, по их данным, составляет 200–270°С (оценен с учетом данных П. Бартона и Б. Скиннера

[6] для не содержащего мышьяк пираргирита и самородного висмута, образовавшихся при разложении сульфосолей) и 270–300°С — по температуре распада твердого раствора пирротина в халькопирите.

Недавно факт приуроченности разложения блеклых руд к метаморфизованным рудам подчеркнула Т.Н. Шадлун [94], описывая его в метаморфизованных осадочно-гидротермальных рудах Холоднинского месторождения в Северном Прибайкалье. Действительно, это явление наиболее широко распространено в метаморфизованных рудах. В частности, к этому типу руд относятся алтайские колчеданные месторождения и месторождение Раджура-Дариба. На этом основании можно считать, что разложение блеклых руд происходило при метаморфизме руд.

Однако против этого свидетельствуют, например, опыты М.С. Сахаровой и Н.А. Калиткиной [80] по нагреванию полированных шлифов руд, содержащих халькопирит и арсенопирит. Предварительно изученные аншлифы нагревали в закаленных невакуированных кварцевых ампулах в тигельных и трубчатых электропечах, а также в нагревательной камере высокотемпературного микроскопа, после чего наблюдали реакционные взаимодействия. В результате установлено, что при повышенных температурах халькопирит и арсенопирит реагируют между собой главным образом за счет взаимодействия халькопирита с парами мышьяка, выделяющимися из арсенопирита при его диссоциации с превращением в пирротин. На это указывает широко проявленное замещение халькопирита теннантитом вне участков соприкосновения халькопирита с арсенопиритом, а также специально проведенный нагрев пространственно разобщенных арсенопирита и халькопирита.

Образование теннантита, по мнению М.С. Сахаровой и Н.А. Калиткиной, протекает по следующей реакции:

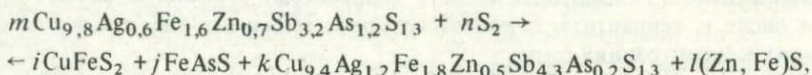


При нагреве без добавления серы образование теннантита происходило при температурах начиная с 350°С. В насыщенных парах серы — при несколько более высокой температуре (400°С) и после более продолжительного нагревания шлифов образовывался энаргит. Интенсивность замещения халькопирита теннантитом возрастала с повышением температуры, а при постоянной температуре — с увеличением времени нагревания. В насыщенных парах S и As или только As теннантит был получен при более высоких температурах — 500 и 580°С соответственно.

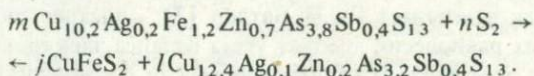
Таким образом, формирование теннантита за счет реакционного взаимодействия халькопирита с арсенопиритом, точнее с высвободившимся из него мышьяком, может происходить при термальном метаморфизме, на что указывали и авторы исследования, и может служить индикатором этого процесса. Следовательно, обратные соотношения — образование ассоциации арсенопирит + халькопирит из теннантита, очевидно, должно исключать термическое взаимодействие и больше свидетельствует в пользу понижения температуры.

Таким образом, обычно исследователи принимают, что разложение блеклых руд протекает при участии остаточных растворов в связи с их неравновесностью по отношению к ранее образованным твердым фазам. Однако в качестве причин, вызвавших неустойчивость этих минералов, предполагались изменения различных физико-химических факторов: давления, температуры, окислительно-восстановительного потенциала.

Более информативным в этом плане может оказаться рассмотрение схематических реакций, связывающих состав первоначальных и конечных продуктов. Покажем это на примере микроструктур из Раджпура-Дариба. Процесс замещения тетраэдрита агрегатом новообразованных минералов (тип Ia микроструктур) может быть представлен в виде следующей схематической реакции:



а замещение блеклой руды теннантитово-халькопиритовым прожилком можно записать так:



Без количественного подсчета новообразованных фаз нельзя точно учесть баланс вещества и уравнивать представленные выше реакции. Однако даже в таком виде они позволяют выяснить некоторые интересные детали.

При разложении тетраэдрита происходит следующее.

1. Вместо блеклой руды, содержащей всего несколько процентов Fe, образуется ассоциация минералов железа: арсенопирит, халькопирит и железосодержащий сфалерит. Следовательно, подобное преобразование обусловлено повышением активности железа.

2. Несмотря на обильное развитие в новообразованной ассоциации арсенопирита — минерала мышьяка, во вновь кристаллизующуюся блеклую руду этот элемент входит в меньших количествах, чем его содержалось в первичном минерале. Следовательно, происходит перераспределение мышьяка между минералами с обособлением его в виде самостоятельного минерала — сульфида. Очевидно, то же относится, может быть в меньшей степени, и к другому элементу — меди.

3. Вместо блеклой руды образуется ассоциация сульфидов, характеризующаяся гораздо более высоким валовым содержанием серы. Это позволяет определенно говорить о повышении ее активности.

В отношении химизма замещения теннантита (микроструктура типа Ib) можно сделать следующие выводы.

1. Образование сульфида меди — халькопирита — и повышение содержания меди в новообразованной блеклой руде безусловно свидетельствует о повышении активности этого компонента.

2. Поскольку появление сульфида железа — халькопирита — в данном случае сопровождается уменьшением количества этого элемента в поздней метасоматической блеклой руде, то можно говорить о перераспределении этого металла между минералами.

3. Так как и здесь происходит образование ассоциации сульфидов, характеризующейся большим валовым содержанием серы, активность этого компонента также должна повыситься.

Таким образом, если поведение металлов в двух рассмотренных примерах различно, то роль серы одинакова. Анализ опубликованных данных (табл. 45) также показывает, что разложение блеклых руд разного состава в различных месторождениях, протекало с образованием ассоциаций, более богатых серой, чем протоминерал, и по существу было процессом сульфидизации. И, вероятно, можно сделать вывод, что повышение активности серы является основным фактором, обусловившим неустойчивость блеклых руд. В пользу этого свидетельствуют также экспериментальные данные А.М. Година и Дж. Дайка [120], изучавших условия синтеза сульфосолей меди с мышьяком, сурьмой и висмутом, в том числе и теннантита, согласно которым теннантит образовывался при низких концентрациях серы.

Относительно влияния окислительно-восстановительных условий на рассматриваемое явление, очевидно, можно согласиться с мнением А.С. Тарантова и К.С. Гаврилиной [84], что они вряд ли играли существенную роль. Кроме того, как указывает Дж.Н. Батлер [7], описание окислительно-восстановительных равновесий требует учета баланса электронов, участвующих в реакции, в том числе и равновесий между соединениями, находящимися в растворах. Для природных условий решение этой задачи сложно и подчас неопределенно.

Таким образом, даже немногочисленные исследования эволюции состава блеклых руд в пространстве и во времени, а также преобразования этих минералов свидетельствуют об их чувствительности к колебаниям физико-химических параметров рудообразования, состава рудообразующего раствора, и при дальнейшем накоплении экспериментального материала эти минералы могут стать хорошими индикаторами условий минералоотложения.

ГЛАВА IX

О ТИПОМОРФНЫХ ОСОБЕННОСТЯХ БЛЕКЛЫХ РУД

Блеклые руды довольно широко распространены во многих типах гидротермальных месторождений и, как минералы сложного состава с большой изоморфной емкостью могут реагировать на вариации генетических условий. На это неоднократно обращали внимание исследователи, которые делали попытки выявить зависимость химизма этих минералов от условий образования.

Впервые на связь разных блеклых руд с определенными типами месторождений указала Е.А. Радкевич [75]. Рассмотрев данные химических анализов блеклых руд разных типов месторождений и различных регионов Советского Союза, она пришла к заключению, что для каждого района и даже для каждого металлогенического цикла данного района можно

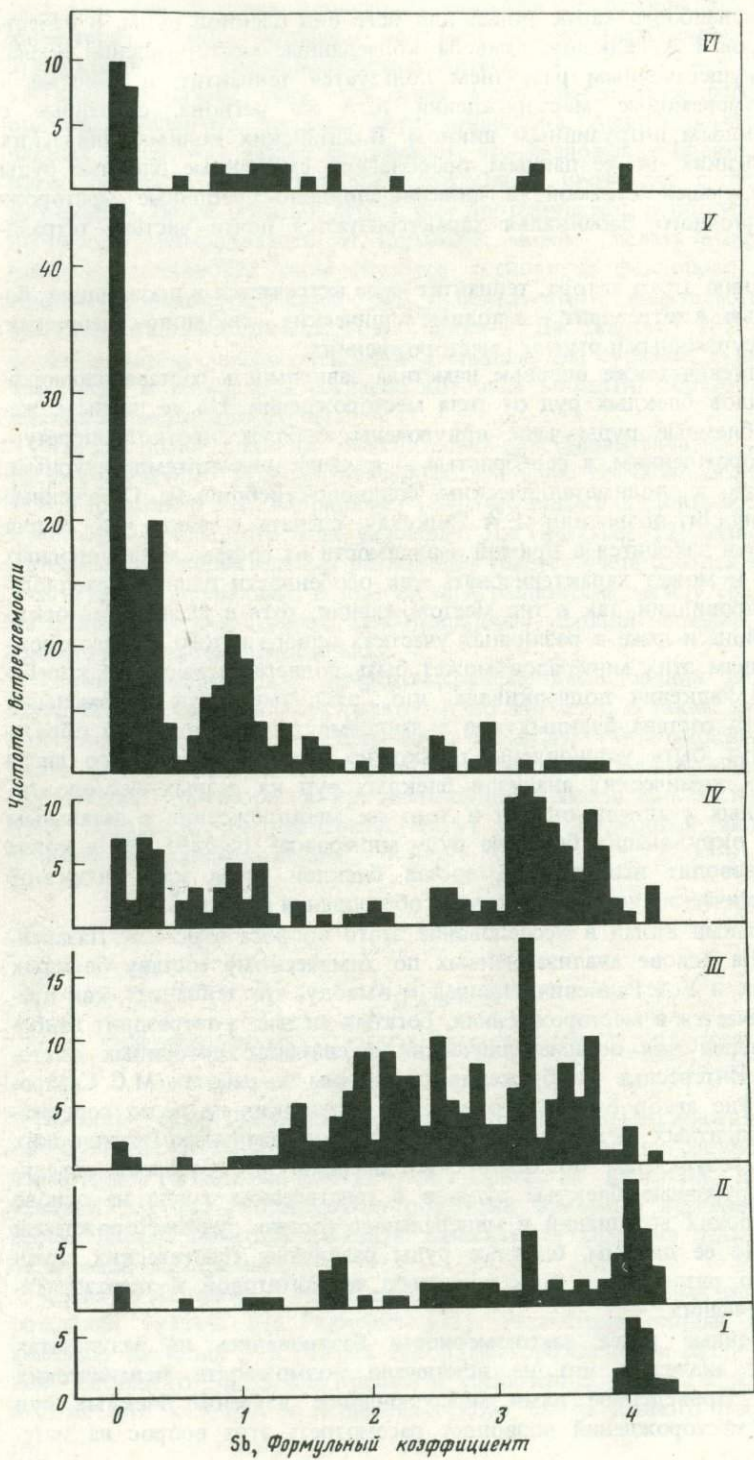
установить наиболее характерный для него вид блеклой руды. В качестве примеров Е.А. Радкевич привела колчеданные месторождения Урала, где преимущественным развитием пользуется теннантит, и золотые и золото-вольфрамовые месторождения того же региона, связанные с более молодым интрузивным циклом. В алтайских полиметаллических месторождениях, по ее данным, преобладают смешанные блеклые руды с доминирующей сурьмой, а цинково-свинцово-серебряные месторождения Восточного Забайкалья характеризуются почти чистым тетраэдритом.

По мнению этого автора, теннантит чаще встречается в провинциях, богатых медью, а тетраэдрит — в полиметаллических, свинцово-серебряных, а также в сурьмяных и ртутных месторождениях.

Е.А. Радкевич также впервые наметила зависимость состава изоморфных металлов блеклых руд от типа месторождений. По ее данным, железистые блеклые руды чаще приурочены к более высокотемпературным месторождениям, а серебристые — к менее высокотемпературным, в частности к полиметаллическим свинцово-серебряным. Отмеченные закономерности позволили Е.А. Радкевич сделать вывод, что состав блеклых руд находится в прямой зависимости от состава металлоносных растворов и может характеризовать как особенности данной металлогенической провинции, так и тип месторождения, хотя в разных месторождениях района и даже в различных участках одного и того же месторождения химизм этих минералов может быть подвержен местным колебаниям. Е.А. Радкевич подчеркивала, что "закономерности в изменении химического состава блеклых руд в зависимости от условий их образования могут быть установлены только на основании большого числа тщательных химических анализов блеклых руд из разных месторождений и разных участков одного и того же месторождения с детальным изучением окружающих блеклую руду минералов" (с. 524). Это в конце концов позволит использовать состав блеклой руды как индикатор физико-химических условий в момент образования минерала.

Значительный вклад в исследование этого вопроса внес Е.К. Лазаренко [51]. На основе анализа данных по химическому составу блеклых руд он, как и Е.А. Радкевич, пришел к выводу, что теннантит, как правило, встречается в месторождениях, богатых медью, а тетраэдрит наиболее характерен для полиметаллических и свинцово-серебряных месторождений. Интересные соображения приведены в работах М.С. Сахаровой [79], где автор отмечает изменение в широких пределах содержания двухвалентных металлов для блеклых руд различных генетических типов. По результатам 60 химических анализов М.С. Сахарова объединила рассмотренные блеклые руды в 6 генетических групп на основе парагенетических ассоциаций и минерального состава руд месторождений в целом. По ее данным, блеклые руды различных генетических групп существенно различаются по содержанию теннантитовой и тетраэдритовой составляющих.

Установленные ранее закономерности базировались на результатах химических анализов, что не исключало возможности механических включений. Проведенное нами микрозондовое изучение блеклых руд из разных месторождений позволяет рассмотреть этот вопрос на мате-



Ф и г. 34. Соотношения теннантитовой и тетраэдритовой составляющих для месторождений различных генетических типов

I — оловорудные, II — полиметаллические, III — ртутные, IV — золоторудные, V — медноколчеданные, VI — кобальтовые

риале, гарантирующем от случайных ошибок, связанных с загрязнением анализированных образцов.

Изученные нами образцы блеклых руд представляют 62 месторождения различных генетических типов. По вещественному составу большая часть из них может быть отнесена к 6 группам: медно-колчеданным, ртутным, свинцово-цинковым, золоторудным, кобальтовым и оловорудным. Наиболее полно представлены первые четыре группы месторождений.

Результаты микронзондовых анализов показали, что наряду с Cu, As, Sb, S в блеклых рудах почти всех месторождений, за редким исключением, присутствуют Zn и Fe. Из остальных двухвалентных металлов в составе блеклых руд некоторых месторождений существенную роль играет Hg, из одновалентных — Ag, гораздо реже отмечаются Bi и Te. Обработка данных показала, что изменчивость состава блеклых руд в разных типах месторождений проявляется: а) в вариации количественных соотношений As и Sb; б) в качественном составе металлов (Me); в) в количественном соотношении разных металлов, в частности, в вариациях отношения $Me^+ : Me^{++}$; г) в разных сочетаниях металлов и полуметаллов; д) в характере микронеоднородности (фиг. 34). В некоторых месторождениях блеклые руды имеют специфический набор особенностей, которые, таким образом, становятся типоморфными.

В табл. 46—50 охарактеризован состав блеклых руд выделенных групп месторождений. Блеклые руды прежде всего разделены по соотношению полуметаллов на существенно мышьяковые ($As \geq 2$ ат. в формуле) и на существенно сурьмяные ($Sb \geq 2$ ат. в формуле), а они, в свою очередь, делятся по содержанию наиболее типичных изоморфных элементов — Fe и Zn. Указаны также средние содержания (в вес.%) дополнительных элементов: Ag, Hg, Te, Co, Cd, Bi и иногда отношение Me^+ / Me^{++} . Рассмотрим блеклые руды каждой группы месторождений.

ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Блеклые руды этой группы месторождений в основном существенно сурьмяные ($Sb > 2$ ат. в формуле, табл. 46), за исключением образцов из месторождений Жайрем и Тепар (Казахстан), среди которых отмечаются как тетраэдриты, так и теннантиты (фиг.). Отношение содержания $Sb : As$ составляет $2,97 : 1,10^1$. Наиболее типичный дополнительный элемент — Ag.

Среди месторождений рассматриваемой группы, согласно классификации В.И. Смирнова и др. [77], различаются: серебряно-свинцовые, кол-

¹ Здесь и далее это отношение указано по результатам всех микронзондовых анализов блеклых руд рассматриваемой группы месторождений.

Таблица 46

Состав бледных руд полиметаллических месторождений (по результатам 68 анализов)

Тип месторождения	Месторождение	As ≥ 2 ат. в формуле		Sb ≥ 2 ат. в формуле		Дополнительные элементы (средние содержания, вес. %)			
		Fe	Zn	Fe	Zn	Ag	Hg	Bi	Cd
Серебряно-свинцовые	Канджол, Ср. Азия	-	-	++*	+++	5,86	0,13	-	-
	Лашкерек " "	-	-	+	+++	4,46	-	-	-
	Южное, Приморье	-	-	+++	+	27,37	-	0,04	-
	Усть-Теремки, Восточное Забайкалье	-	-	+	+++	0,97	-	-	-
	Мангазейское, Якутия	-	-	+	+++	23,00	-	-	-
	Булатское " "	-	-	+++	+	22,72	-	-	-
	Верхне-Менкеченское " "	-	-	++	++	29,92	-	-	-
	Пршибрам, Чехословакия	-	-	+	+++	0,50	2,13	-	-
	Тары-Экан, Средняя Азия	-	-	+	+++	0,33	-	-	-
Яхимов, Чехословакия	-	-	++	+++	0,38	-	-	-	
Колчедано-полиметаллические	Жайрем, КазССР	++	++	++	+++	0,25	-	-	-
Свинцово-цинковые (жильные)	Батна-Орес, Алжир	-	-	++	++	0,29	3,87	0,06	0,05
	Маффуда, там же	-	-	++	+	0,32	5,64	0,05	0,01
	Маджарово, Болгария	-	-	-	+++	14,37	-	-	-
	Вранчице, Чехословакия	-	-	+	+++	0,50	-	-	-
	Тепар, Средняя Азия	+	+++	-	-	0,95	4,78	-	-

*Здесь и далее условные обозначения: -- нет; + - мало (до 0,5 ат. в формуле); ++ - средние (0,5-1,0 ат. в формуле); +++ - много (> 1 ат. в формуле).

чеданно-полиметаллические и жильные свинцово-цинковые. В серебряно-свинцовых месторождениях распространены Ag-содержащие сурьмяные блеклые руды, различающиеся по содержаниям теннантитовой составляющей, соотношениям Fe и Zn, а также по количеству Ag. Наибольшая концентрация серебра отмечается в блеклых рудах месторождений с широко проявленной сульфосольной минерализацией (Южное, Мангазейское, Булатское, Верхне-Менкеченское); в рудах этих месторождений наблюдаются сульфoантимониты Pb и Ag и сульфoантимониты Pb. Сходным типом минерализации характеризуется и месторождение Усть-Теремки, в котором Д.А. Тимофеевским [85] установлены блеклые руды с высоким содержанием Ag. Относительно высокое содержание в рудообразующих растворах висмута при формировании месторождения Тары-Экан привело к образованию висмутовой блеклой руды с большим количеством серебра, не имеющей аналогов в других месторождениях. На Тары-Экане она встречается только в карбонат-айкинит-халькопиритовом парагенезисе; блеклые руды в сфалерит-галенитовой ассоциации характеризуются отсутствием Bi и малыми концентрациями Ag [54].

Характерной особенностью блеклых руд полиметаллических месторождений является их зональность (фиг. 1, в, д), она отмечалась в образцах из Тары-Экана, Яхимова и Жайрема.

РТУТНЫЕ И РТУТЬСОДЕРЖАЩИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Блеклые руды этих месторождений в основном сурьмяные (табл. 47; фиг. 34), но с большей долей теннантитовой составляющей ($Sb:As = 2,51:1,62$). Из дополнительных элементов во всех блеклых рудах в разных количествах присутствует Hg; содержание Ag невелико.

Месторождения объединены в несколько типов: монометалльные ртутные, ртутно-сурьмяно-мышьяковые, ртутно-блеклорудные, блеклорудно-сидеритовые. Блеклые руды в них различаются соотношениями полуметаллов, а также Fe и Zn; различны в них и содержания Hg. Так, шваццты (Hg-теннантиты, Hg-теннантиты-тетраэдриты и Hg-тетраэдриты по предлагаемой номенклатуре) типоморфны для монометалльных ртутных и некоторых ртутно-блеклорудных месторождений, а также для ртутно-сурьмяно-мышьяковых руд. В месторождениях ртутно-сурьмяно-мышьяковых блеклые руды различаются по составу дополнительных элементов; они содержат или Cd (Хайдаркан, Чаувай) или Bi (Рудняны, Мрачай, Мария Бая, Гельница). Для блеклых руд этих месторождений характерна мелкопятнистая неоднородность.

ЗОЛОТОРУДНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В золоторудных месторождениях (табл. 48) средний состав проанализированных блеклых руд отвечает теннантиту-тетраэдриту ($Sb + Te$): $As = 2,29:1,82$. В зависимости от формационной принадлежности и минерального типа месторождений, а также минеральной ассоциации состав блеклых руд (фиг. 34) заметно меняется. Обогащенные мышьяком блеклые руды характерны для месторождений с широко развитой минеральной ассоциацией блеклой руды с арсенипиритом при отсутствии сурьмяных минералов (на Березовском месторождении отношение $Sb:As =$

Таблица 47

Состав блеклых руд ртутных месторождений (по результатам 160 анализов)

Тип месторождения	Месторождения	As \geq 2 ат. в формуле		Sb \geq 2 ат. в формуле		Дополнительные элементы (средние содержания, вес. %)			
		Fe	Zn	Fe	Zn	Hg	Ag	Cd	Bi
Монометалльные ртутные	Сахалинское, Кавказ	-	-	+	++	11,18	0,06	-	-
	Теорлиг-Хая, Тува	-	-	+	-	20,73	0,07	-	-
Ртутно-сурьмяно-мышьяковые	Хайдаркан, Ср. Азия	-	+++	-	+++	9,97	0,33	0,15	-
	Чаувай " "	-	+++	-	+++	10,36	0,43	0,35	-
Ртутно-блеклорудные	Кульпольней, Чукотка	+	+	+	+	19,44	0,22	-	-
	Арг, Средняя Азия	-	-	++	+++	6,80	0,29	-	-
	Рудняны, Чехословакия	-	-	+, ++	+	11,29	0,14	0,01	0,60
	Швац, Австрия	+, ++	+++	+, ++	+++	3,82	0,40	-	-
	Ябука-Фоча, ФНРЮ	-	-	+	+	16,16	0,20	-	-
	Мрачай " "	-	-	+++	+	4,82	0,30	-	0,37
	Яиче " "	-	-	++	++	6,90	-	-	-
	Бригслег, Австрия	++	+++	++	+++	0,75	0,47	-	-
	Клайд-Фокс, Канада	-	-	+++	++	2,49	0,28	-	-
	Блеклорудно-сидеритовые с Hg	Мария Бая, ЧССР	-	-	+++	++	1,36	0,66	-
Гельница " "		-	-	+++	++	1,87	0,23	-	0,49
Нижна Слана " "		-	-	+++	++	0,68	1,68	-	-
Словинка " "		-	-	+++	++	0,62	1,18	-	-

Таблица 48

Состав блеклых руд золоторудных месторождений (по результатам 136 анализов)

Формация	Минеральный тип	Минеральная ассоциация	Месторождение	As ≥ 2 ат. в формуле		Sb ≥ 2 ат. в формуле		Дополнительные элементы (средние содержания, вес. %)					Me ⁺ /Me ⁺⁺
				Fe	Zn	Fe	Zn	Ag	Bi	Te	Sn	Hg	
Малые глубины	Убого сульфидные	Пираргирит + сульфосоли As, Sb, S	Балей	-	-	++	+++	8,12	0,21	-	-	-	4,98
	Малосульфидные	Теллуриды Au, Ag	Коч-Булак	-	-	+	+++	0,69	-	8,20	0,25	-	5,09-10,48
Средние глубины	Умеренно сульфидные (сульфидов 10-15%)	Пирит + арсенопирит + Bi-сульфосоли	Березовское	++	+++	-	-	0,44	0,22	-	-	-	5,41
	То же	Пирит + Pb-Bi + сульфосоли	Средний Голготай, Восточное Забайкалье	-	-	+++	++	-	-	-	-	-	5,12
	"	Пирит + арсенопирит + сульфоантимониты Ag, Pb + галенит + сфалерит	Нежданинское, Якурия	-	-	++	+++	19,66	-	-	-	-	5,19
	"	Пирит + арсенопирит	Ключевское	-	-	+++	+	0,06	-	-	-	1,44	8,36

Таблица 49

Состав блеклых руд медных месторождений (по результатам 185 анализов)

Тип месторождений	Месторождения	As > 2 ат. в формуле		Sb > 2 ат. в формуле	
		Fe	Zn	Fe	
Колчеданные залежи (пирит-халькопиритовые) Южного Урала	Октябрьское	++	+++	-	
	Им. XIX партсъезда,	+	+++	-	
	Учалы	++, +++	+++ , +	-	
	Гайское	+	+++	-	
	Майское	+	+++	-	
	Таш-Тау	+	+++	-	
	Сибай	-	-	+	
	Комсомольское	+	+++	-	
Жильные (борнит-халькопирит-халькозиновые)	Успенский рудник,	+	+++	-	
	Казахстан				
	Сухарихинское,	+, ++	+, ++	-	
	Игаркский р-н				

= 0,93:3,11). Блеклые руды с большим содержанием Ag отмечаются в рудах месторождений, характеризующихся ассоциацией блеклой руды с Ag-сульфосолями (Восточное Забайкалье, Якутия). Те- и Sn-содержащие блеклые руды встречаются в ассоциации с теллуридами Au и Ag и Sn-содержащими минералами (Коч-Булак). Вi присутствует в блеклых рудах, ассоциирующихся с Вi-сульфосолями (Березовское).

Блеклые руды некоторых золоторудных месторождений характеризуются необычным соотношением одно- и двухвалентных металлов, отклоняющимся от теоретического. Так, блеклые руды месторождений Ключевское и Коч-Булак имеют резкий дефицит двухвалентных металлов: $Me^+ : Me^{++} = 8,36$ вместо теоретического значения, равного 5 (для образцов из месторождения Ключевское) и от 5,09 до 10,48, т.е. до почти полного отсутствия двухвалентных металлов в блеклых рудах Коч-Булака. Характерной особенностью блеклых руд некоторых месторождений является их зональность (месторождения Балей, Ключевское, Коч-Булак, см. гл. V).

МЕДНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Блеклые руды данных месторождений в основном теннантиты (фиг. 34) с отношением Sb:As — 0,74:3,28 и высоким содержанием Zn (табл. 49). Месторождения этой группы представлены двумя типами: I — колчеданные залежи, в составе которых резко преобладает пирит, а в подчиненных количествах встречаются халькопирит, сфалерит, блеклые руды, борнит и другие минералы; II — медные жильные месторождения с преимущественным распространением борнит-халькопирит-халькозиновых руд и подчиненным развитием сфалерита, пирита, блеклых руд, галенита и пирротина.

Sb > 2 ат. в формуле	Дополнительные элементы (средние содержания, вес. %)					Me ⁺ : Me ²⁺
	Zn	Ag	Hg	Te	Cd	
—	0,46	—	—	—	—	5,32
—	0,0	—	—	0,07	—	4,92
—	0,28	—	—	—	—	5,66
—	0,13	—	—	0,28	—	5,29
—	0,10	—	—	—	—	4,95
—	—	—	—	—	—	4,92
+++	2,01	—	—	—	—	5,01
—	0,32	—	—	—	—	5,07
+++	0,12	—	0,05	—	—	4,92
—	0,02	—	—	—	—	6,14
—	0,03	—	—	—	0,30	10,11

Блеклые руды колчеданных месторождений очень близки по составу и представлены в основном цинк-теннантитам с отношением As:Sb = 3,15:0,90; тетраэдриты отмечены только на месторождениях Сибай и Узельга. Незначительно варьируют содержания Fe и Ag. В образцах из месторождений имени XIX Партсъезда и Гайского в небольших количествах присутствует Te, а в блеклых рудах из Узельги — Hg. Отношение одно- и двухвалентных металлов для рассматриваемых блеклых руд близко к теоретическому (5); некоторое увеличение его установлено в образцах из месторождения Учалы (5,66).

В медных жильных месторождениях присутствуют исключительно теннантиты (отношение As:Sb = 3,89:0,07), в составе которых Zn также преобладает над Fe. Характерная их особенность — дефицит двухвалентных металлов и диффузионная неоднородность зерен блеклых руд с каемками вдоль трещин и на контактах с другими минералами. Такие каемки обогащены медью и обеднены двухвалентными металлами (Fe, Zn). Из дополнительных элементов, кроме Ag, в блеклых рудах Суухаринского месторождения отмечается Cd.

КОБАЛЬТОВЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В рассматриваемых месторождениях встречены как теннантиты, так и тетраэдриты; среднее отношение — Sb:As = 2,86:1,05 (табл. 50; фиг.34). Исследовались образцы из собственно кобальтовых и комплексно кобальтовых месторождений с Ag-Bi-Cu-минерализацией. Первые характеризуются теннантитовым составом (Sb:As = 0,38:3,49), во-вторых присутствуют мышьяковые и сурьмяные блеклые руды, причем последние преобладают (Sb:As = 2,30:1,69). Как в первом, так и во втором типе руд в большинстве анализированных образцов блеклых руд отмечен Co

Состав блеклых руд оловорудных и кобальтовых месторождений (по результатам 15 и 37 анализов соответственно)

Тип месторождения	Месторождения	As ≥ 2 ат. в формуле		Sb ≥ 2 ат. в формуле
		Fe	Zn	Fe
Оловорудные	Эге-Хайское, Якутия			+++
	Улахан-Эгеляхское			+++
Кобальтовые : собственно ко- бальтовые	Оюкхемское, Тува	++	++	
	Узунойское "	+	++	
	Кызылоюкское "	+	+++	
Комплексные с Ag-Bi-Cu-минерализацией	Мугунбуренское "	+++	+	+++
	Кааттайгинское, "			+
	Серилигское "	+++	+	

(0,0л и 0,л вес.%). В блеклых рудах собственно колчеданных месторождений отмечаются Ag обычно в малых количествах, а в серебро-висмут-медных рудах в этих минералах присутствует Bi. Отношение Me^+/Me^{2+} в блеклых рудах I типа месторождений 7,67, т.е. заметно выше теоретического, а II типа — 4,97.

ОЛОВОРУДНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Блеклые руды месторождений олова исследованы наименее полно: изучены образцы из двух типичных оловорудных месторождений (Эге-Хая и Улахан-Эгелях) и выполнено всего 15 анализов (табл. 50). По составу исследованные образцы однотипны и являются аргенти-тетраэдритами ($Sb:As = 4,10:0,07$) (фиг. 34). Из всех проанализированных образцов они наиболее богаты серебром (Ag до 36,58 вес.%). В небольших количествах в образцах из месторождений Эге-Хая отмечена примесь Hg (до 0,35 вес.%). Отношение Me^+/Me^{2+} отвечает теоретическому.

Проведенные исследования показали, что блеклые руды — минералы сложного состава с большой способностью к изоморфным замещениям — действительно чутко реагируют на изменение генетических условий. Следовательно, их химизм может иметь то же значение для суждения о составе минералообразующих растворов и геохимическом поведении элементов в процессе формирования руд, что и парагенетические ассоциации минералов. Так, обогащенные ртутью блеклых руд из свинцово-цинковых месторождений, серебром — из свинцово-серебряных и некоторых золоторудных месторождений, железом — из блеклорудно-сидеритовых — свидетельствует о высокой активности соответствующих элементов в рудообразующих растворах. Преобладание цинка над железом в теннантитах южноуральских колчеданных месторождений при значительной роли процессов метасоматоза в формировании этих руд,

Sb \geq 2 ат. в формуле	Дополнительные элементы (средние содержания, вес. %)					Me ⁺ : Me ²⁺
	Zn	Ag	Mg	Te	Cd	
+		25,02	0,14	-	-	
+		24,67	-	-	-	5,01
		-	-	0,04	-	
		0,25	-	0,24	-	7,67
		0,47	-	-	-	
+		16,03	-	-	1,10	
+++		0,35	-	0,04	0,43	4,97
		0,23	-	-	1,68	

видимо, отражает разное геохимическое поведение данных элементов в процессе рудоотложения — большую геохимическую подвижность железа по сравнению с цинком. Присутствие незначительных примесей некоторых элементов в блеклых рудах ряда месторождений одного региона (например, кадмия в блеклых рудах ртутных месторождений Средней Азии) может быть обусловлено геохимической спецификой этого региона.

Таким образом, блеклые руды месторождений разного типа различаются между собой по ряду признаков. Не исключено, что при детальном исследовании блеклых руд отдельных месторождений будут внесены коррективы в предложенную схему. Пока сложные системы, соответствующие природным блеклым рудам, экспериментально не изучены, давать генетическое толкование установленных различий затруднительно. Однако даже из приведенного описания можно с большой степенью вероятности делать заключения о принадлежности изучаемых блеклых руд к тем или иным типам месторождений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования блеклых руд современными методами (прежде всего локальным рентгеноспектральным, рентгеновским и экспериментальным изучением блеклорудных систем) позволяют констатировать следующее.

1. Блеклые руды относятся к нестехиометрическим соединениям с переменным соотношением основных формулообразующих групп компонентов — металлов, полуметаллов и серы и, таким образом, не являются исключением из остальных сульфосолей, для которых принадлежность к подобному типу соединений доказывалась неоднократно. Область гомогенности блеклых руд в системе $Me-PMe-S$ протягивается приблизительно от $Me_{12}PMe_4S_{13}$ до $Me_{14}PMe_4S_{13}$ и при изменении условий распадается на несмешивающиеся фазы, находящиеся между собой в закономерных (зональные блеклые руды) и не закономерных сростаниях (пятнистые, мозаичные и другие микроструктуры).

Среднеарифметическая формула, выведенная на основании 1300 микророндовых анализов, близка к формуле $Me_{12}PMe_4S_{13}$, принимаемой в настоящее время большинством исследователей.

2. Синтетический тетраэдрит представляет собой усложненный твердый раствор внедрения — избыточная против общепринятой формулы блеклых руд медь входит в пустоты (проводниковые ячейки), где движется, не закрепляясь. Это внедрение сопровождается переходом части меди каркаса в те же проводниковые ячейки в мобильное состояние и соответственно образованием в каркасе вакансий. Максимальное число таких вакансий равно двум на формулу блеклых руд.

3. При экспериментальных исследованиях системы $Cu-Sb-S$ в области составов, отвечающей классической формуле руд (с 12 атомами серы), установлены соединения, структурно отличающиеся от тетраэдрита. Одно из них открыто в природе в качестве нового минерального вида — скинерита Cu_3SbS_3 .

4. В составе природных блеклых руд, по данным приблизительно 1300 микророндовых анализов, помимо основных компонентов — Cu , Sb , As и S , установлено 12 элементов (в порядке уменьшения распространенности): Zn , Fe , Ag , Hg , Bi , Cd , Te , Sn , Co , Pb , Au , Mn . Максимальное количество двухвалентных металлов ограничено 2 ат. в формуле (изредка несколько выше). Содержание серебра может достигать 10 ат. в формуле.

5. Свойства блеклых руд в зависимости от состава закономерно меняются. Параметр элементарной ячейки возрастает при увеличении числа

атомов меди в формуле в "чистых" медистых блеклых рудах, а также при вхождении в их структуру изоморфных металлов, в том числе меньших по размеру атома меди. Последнее сопровождается увеличением микро-твердости, а также температуры плавления.

Вхождение серебра в структуру блеклых руд до 4 ат. в формуле вызывает увеличение параметра элементарной ячейки; при дальнейшем возрастании количества серебра параметр a_0 уменьшается.

Величина отражения блеклых руд связана с составом многофункциональной зависимостью.

6. Установленные зависимости "состав—свойство" противоречат имеющимся представлениям об изоморфном замещении двухвалентными металлами меди в структуре блеклых руд. С этими зависимостями согласуется новая кристаллохимическая модель изоморфизма двухвалентных металлов в блеклых рудах, предложенная с учетом кристаллохимических данных об области гомогенности синтетического тетраэдрита. Согласно этой модели двухвалентные металлы прежде всего заполняют вакансии каркаса с соответствующей компенсацией заряда за счет удаления одновалентной мобильной меди из проводниковых ячеек. Максимальное количество изоморфных двухвалентных металлов в блеклых рудах, равное 2 ат. в формуле, определяется числом вакансий в каркасе.

Серебро в количестве до 4 ат. в формуле замещает медь в лавесовском полиэдре. Предполагается, что при более высоком содержании серебра оно, подобно меди каркаса, переходит в мобильное состояние в проводниковые ячейки. Теллур на первом этапе изучения голдфилдита вводился в формулу как элемент, изоморфно замещающий серу. Установленные корреляционные зависимости однозначно указывают на его вхождение в группу полуметаллов.

7. Несмотря на длительную историю исследования блеклых руд систематика этих минералов разработана недостаточно. На основе новой кристаллохимической модели изоморфизма и существующих рекомендаций по выделению минеральных видов и разновидностей в изоморфных рядах предлагается подразделять ряды блеклых руд с изоморфизмом полуметаллов на виды — крайние члены изоморфных рядов (с содержанием определяющего полуметалла 4—3 ат. на формулу) и подвиды или междувидовые разновидности — блеклые руды промежуточного состава. Среди первых — теннантит $Me_{12}(As_{3-4} \dots)S_{13}$, тетраэдрит $Me_{12}(Sb_{3-4} \dots)S_{13}$, голдфилдит $Me_{12}(Te_{3-4} \dots)S_{13}$ и не встреченный еще в природе анвивит $Me_{12}(Bi_{3-4} \dots)S_{13}$. Подвидам (междувидовым разновидностям) предлагается давать двойные названия, например теннантит-тетраэдрит, а в тройной системе — тройное (при содержании трех полуметаллов выше 0,66 ат. в формуле). Пятый минеральный вид — фрейбергит выделяется при содержании Ag выше 4 ат. в формуле. При количестве двухвалентного изоморфного металла более 1 ат. в формуле предлагается различать внутривидовую разновидность, которую рационально называть по изоморфному металлу, например Fe-тетраэдрит или ферротетраэдрит и т.д. В качестве более высоких таксонов — рода и семейства можно рассматривать соответственно изоморфный ряд или группу.

8. Блеклые руды могут служить источником ценной информации о физико-химических условиях минералообразования, поскольку как

минералы сложного состава они легко реагируют на их вариации. В месторождениях с широко развитой блеклорудной минерализацией изменение факторов минералообразования в пространстве приводит к скрытой минералого-геохимической зональности по блеклым рудам: состав этих минералов закономерно меняется в пределах рудных тел или месторождения в направлении от центра к периферии и (или) от глубоких горизонтов к верхним. Установлены разные типы подобной зональности.

Вариации физико-химических условий во времени находят отражение: 1) в закономерном изменении состава разных генераций блеклых руд; 2) в распаде блеклорудных твердых растворов, т.е. в перераспределении компонентов блеклых руд в изменившихся условиях; 3) в разложении блеклых руд — появлении вместо них ассоциаций минералов, устойчивых в новой обстановке (обычно с изменением валового состава).

Разнообразие изменений блеклых руд в пространстве и во времени в разных месторождениях свидетельствует о разнообразии условий их образования и может быть полезным для воссоздания этих условий.

9. Блеклые руды некоторых типов месторождений имеют характерный набор признаков (отношение As:Sb, качественный состав изоморфных металлов, их количественные соотношения, разные сочетания металлов и полуметаллов, разный тип микрогетерогенности и др.), которые, таким образом, могут рассматриваться в качестве типоморфных.

10. Изучение блеклых руд с привлечением современных методов решило ряд проблем, связанных с их конституцией. В то же время возникают новые вопросы, которые требуют дальнейшего исследования. К ним прежде всего относится выяснение физико-химических факторов, обуславливающих существование области гомогенности природных блеклых руд в системе Me—PMe—S при наличии изоморфных металлов и ее распад. Нуждается в проверке и уточнении предлагаемая модель изоморфизма металлов в блеклых рудах. Представляет интерес дальнейшее изучение и выяснение причин скрытой минералого-геохимической зональности по блеклым рудам, разных типов их микрогетерогенности и разложения, а также дальнейшее определение типоморфных признаков данных минералов в разных типах месторождений. Во многом этому может помочь экспериментальное исследование блеклорудных систем в условиях, приближающихся к природным, с учетом таких физико-химических факторов, как активность компонентов, окислительно-восстановительный потенциал, кислотность-щелочность растворов и давление.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Авилов А.С., Имамов Р.М., Мурадян Л.Р.* Электронографические исследования некоторых фаз в системе $Cd-Sb-S$. — *Кристаллография*, 1970, т. 15, вып. 4, с. 716–719.
2. *Алиев А.А.* К неоднородности некоторых минералов в колчеданно-полиметаллических рудах южного склона Большого Кавказа (в пределах Азербайджана). — *Изв. АН АзССР. Науки о Земле*, 1977, № 5, с. 78–88.
3. *Андреева М.Г., Посева Т.Н.* Неоднородность состава блеклой руды Балейского месторождения. — В кн.: *Новое в минералогических исследованиях*. М.: ВИМС, 1976, с. 149–153.
4. *Андреевко В.С., Бородаев Ю.С., Щибрик В.И.* Неоднородность состава блеклых руд месторождения Жайрем. — *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, 1974, № 7, с. 89–95.
5. *Атанасов В.А.* Бисмутов теннантит от стратиформените медно-оловоцинкове находища в западна Стара Планина. — *Сборник доклади Голиш. ВМГИ*, 1977–78. София, 1978, т. 24, с. 50–60.
6. *Бартон П.Б., Скиллер Б.Дж.* Устойчивость сульфидных минералов. — В кн.: *Геохимия гидротермальных месторождений*. М.: Мир, 1970, с. 221–285.
7. *Батлер Дж.Н.* Ионные равновесия: (Мат. аспект). Л.: Химия, 1973, с. 448.
8. *Белов Н.В.* Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Изд-во АН СССР, 1947, с. 182.
9. *Белов Н.В.* Очерки по структурной минералогии. III. — *Минерал. сб. Львов. геол. о-ва*, 1952, № 6, с. 21–34.
10. *Белов Н.В.* Очерки по структурной минералогии. XVI. — *Минерал. сб. Львов. гос. ун-та*, 1965, вып. 1, № 19, с. 3–9.
11. *Белов Н.В.* Межотраслевое координационное совещание по определению понятий "минеральный вид" и "разновидность минерального вида" (пос. Черноголовка Московской области, 14–16 ноября 1979 г.). — *Минерал. журн.* 1980, № 4, с. 103–104.
12. *Белов Н.В., Победимская Е.А.* Ковеллин (кломманит) — халькозин (акантит, пиромейерит, борнит) — блеклые руды. — *Кристаллография*, 1968, т. 13, № 6, с. 969–975.
13. *Белов Н.В., Победимская Е.А.* Очерки по структурной минералогии. XXIV. — *Минерал. сб. Львов. гос. ун-та*, 1973, № 27, вып. 1, с. 3–9.
14. *Берман Ю.С., Ботова М.М., Сандомирская С.М.* Блеклые руды кайнозойского Au-Ag-месторождения. — *Тр. ЦНИГРИ*, 1979, вып. 149, с. 43–49.
15. *Берштейн П.С., Бочек Л.И.* К вопросу о диагностике рудных минералов по спектрам отражения. — *Тр. ЦНИГРИ*, 1974, вып. 112, с. 3–11.
16. *Беспяев Х.А., Пронин А.П., Слюсарев А.П.* Об устойчивости сульфоселей на полиметаллических месторождениях Рудного Алтая. — *Изв. АН КазССР. Сер. геол.*, 1971, № 1, с. 48–55.
17. *Бетехтин А.Г.* Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования. — В кн.: *Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях*. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 125–275.
18. *Билибин Ю.А.* К вопросу о вертикальной зональности рудных месторождений. — *Зап. Весоюз. минерал. о-ва*. 1951, ч. 80, вып. 2, сер. 2, с. 81–87.

19. Бирке Л.С. Рентгеновский микроанализ с помощью электронного зонда. М.: Metallургия, 1966.
20. Бокий Г.Б. Определение понятия минерального вида. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1974, вып. 6, с. 735–739.
21. Бокий Г.Б. К вопросу об определении основных понятий минералогии. — В кн.: Основные понятия минералогии. Киев: Наук. думка, 1978, с. 11–16.
22. Болдырева М.М., Бородаев Ю.С. Цинкисто-висмутитовый тетраэдрит. — Новая разновидность блеклых руд. — Докл. АН СССР, 1973, т. 212, № 6, с. 1424–1425.
23. Бородаев Ю.С. Электроннозондовый рентгеноспектральный микроанализ. — В кн.: Лабораторные методы исследования минералов, руд и пород. М.: Изд-во МГУ, 1975, с. 7–80.
24. Боронихин В.А., Цепин А.И. Программа, универсальная для расчета поправок и статистической обработки результатов текущих измерений при количественном рентгеноспектральном микроанализе "Пума". — В кн.: Аппаратура и методы рентгеноспектрального анализа: Сб. СКБРА. Л., 1980, вып. 23, с. 204–207.
25. Бортников Н.С., Бородаев Ю.С., Вьяльсов Л.Н., Мозгова Н.Н. Редкие минералы сурьмы и их парагенезисы в рудах месторождения Южное (Тетюхинский район, Южное Приморье). — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1975, вып. 25, с. 3–13.
26. Брэгг У., Кларингбулл Г.К. Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967. 392 с.
27. Булах А.Г. К принципам определения понятий "минерал" и "минеральный вид" и разработки номенклатуры минералов. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1977, вып. 6, с. 725–729.
28. Васильев В.И., Лаврентьев Ю.Г. Ртутьсодержащие теннантиты. — Докл. АН СССР, 1974, т. 218, № 3.
29. Васильев В.И., Лаврентьев Ю.Г. Блеклые руды ртутных месторождений. — Геология и геофизика, 1977, № 3, с. 56–63.
30. Вернадский В.И. Парагенезис химических элементов в земной коре. — Избранные сочинения. М.: Изд-во АН СССР, 1954, т. 1, с. 395–410.
31. Вьяльсов Л.Н. Методы и приборы для измерения отражательной способности рудных минералов: Автореф. канд. геол.-мин. наук. М.: ИГЕМ АН СССР, 1970. 26 с.
32. Генкин А.Д. Явления разложения рудных минералов. — В кн.: Текстуры и структуры руд. М.: Госгеолтехиздат, 1958, с. 242–258.
33. Годовиков А.А., Ильяшева Н.А. Сурьмяный аналог виттихенита — новая фаза системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$. — Докл. АН СССР, 1970, т. 190, № 4, с. 929–931.
34. Годовиков А.А., Ильяшева Н.А. Особенности химического состава блеклых руд. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1972, № 5, с. 72–83.
35. Гуревич Ю.Я. Твердые электролиты. — Вестн. АН СССР, 1980, № 3, с. 92–99.
36. Гуревич Ю.Я. Суперионные проводники. М.: Знание, 1980. 64 с.
37. Душин-Барковский Р.Л., Клиентова Г.Н., Попова В.С. О форме вхождения цинка в блеклые руды. — Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 2, с. 427–429.
38. Дэна Дж., Дэна Э.С., Пылач Ч. и др. Система минералогии. М.: Изд-во иностр. лит., 1951, т. 1, п/т 1, с. 608.
39. Еремин Н.И. Скрытая минералогическая зональность колчеданных рудных тел. — Геология руд. месторождений, 1977, № 6, с. 39–55.
40. Еремин Н.И., Золотарев В.Г., Сорokinский М.Г. Эндогенная зональность сфалеритовой и теннантит-тетраэдритовой минерализации рудных тел Гусяковского месторождения на Рудном Алтае. — Геология руд. месторождений, 1975, № 1, с. 58–63.
41. Ильяшева Н.А. Исследование диаграммы состояния системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{S}$ и химический состав тетраэдритов: Автореф. дис. ..., канд. геол.-мин. наук, Новосибирск, 1972.
42. Индолов Л.Н., Невойса Г.Г., Брызгалов И.А. Новые данные о составе сурьмяных блеклых руд и изоморфизме меди и серебра. — Докл. АН СССР, 1971, т. 199, № 5, с. 1146–1149.

43. *Индолов Л.Н., Невойс Г.Г., Парикова З.Ф.* и др. Новые данные о блеклых рудах и вопросы изоморфизма серебра и меди. — В кн.: Минералогия эндогенных месторождений Якутии. Новосибирск: Наука, 1974, с. 109—119.
44. *Казаченко В.Т., Чубаров В.М.* Золото-серебряная минерализация в марганцовистых и железистых метасоматитах. — Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 3, с. 707—709.
45. *Каплунник Л.Н.* Кристаллические структуры минералов великита, акташита, швацита, Fe-теннантита, галхаита, линдстремита-крупкита и синтетической Pb, Sn-сульфосоли: Автореф. дис. канд. ... геол. мин. наук. М., МГУ, 1978, с. 25.
46. *Каплунник Л.Н., Победимская Е.А., Белов Н.В.* Кристаллическая структура галхаита $HgAsS_2$. — Докл. АН СССР, 1975, т. 225, № 3, с. 561—653.
47. *Коваленкер В.А., Гришина Н.В.* О золотосодержащей блеклой руде. — В кн.: Сульфосоли, платиновые минералы и рудная микроскопия. М.: Наука, 1980, с. 75—83.
48. *Коваленкер В.А., Тронева Н.В., Добронищенко В.В.* Особенности состава главных рудообразующих минералов трубообразных рудных тел Кочбулакского месторождения. — В кн.: Методы исследования рудообразующих минералов и их парагенезисов. М.: Наука, 1980, с. 140—164.
49. *Костов И.* К вопросу об изоморфизме среди минералов сульфосолой. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1957, вып. 3, с. 336—342.
50. *Кочеткова К.В.* Минералогия колчеданных свинцово-цинковых руд Озерного месторождения (Западное Забайкалье). — В кн.: Вопросы генезиса стратиформных свинцово-цинковых месторождений Сибири. Новосибирск: Наука, 1977, с. 118—180.
51. *Лазаренко Е.К.* О блеклых рудах. — Минерал. сб. Львов. геол. о-ва, 1956, № 10, с. 172—211.
52. *Лазаренко Е.К.* Таксономические категории минералогии. — В кн.: Основные понятия минералогии. Киев: Наук. думка, 1978, с. 16—29.
53. *Лазаренко Е.К.* Курс минералогии. М.: Высш. школа, 1971. 608 с.
54. *Лурье Л.М., Цепин А.И., Вяльсов Л.Н.* Особенности состава блеклых руд месторождения Тары-Экан (Восточный Карамазар, Средняя Азия). — Геология руд. месторождений, 1975, № 6, с. 65—70.
55. *Маракушев А.А., Безмен Н.И., Сорокин В.И.* Миграционная способность металлов и образование рудных ореолов. — Геология руд. месторождений, 1971, т. 13, № 2, с. 3—29.
56. Минералы. М.: АН СССР, 1960, т. Т. 1. 618 с.
57. *Митряева Н.М.* Минералогия барито-цинково-свинцовых руд месторождения Атаусуйского района. Алма-Ата: Наука, 1979. 219 с.
58. *Мозгова Н.Н.* Об изоморфизме в сульфиде и их аналогах. — В кн.: Изоморфизм в минералах. М.: Наука, 1975, с. 86—113.
59. *Мозгова Н.Н.* Закономерные микрократания как характерный признак гомологических рядов сульфосолой. — В кн.: Геохимия, минералогия, петрография. М.: Наука, 1976, с. 222—223.
60. *Мозгова Н.Н.* Об изоморфизме в сульфосолях. — В кн.: Кристаллохимические аспекты изоморфизма. Киев: Наук. думка, 1976, с. 103—111.
61. *Мозгова Н.Н.* Проблемы номенклатуры сульфосолой в связи с их нестехиометрией и гомологическими рядами. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1977, ч. 106, вып. 2, с. 201—214.
62. *Мозгова Н.Н.* Нестехиометрия и гомологические ряды сульфосолой. — Минерал. журн. 1979, т. 1, № 1, с. 93—98.
63. *Мозгова Н.Н., Цепин А.И., Озерова Н.А.* О мышьяковистом шваците. — Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 2, с. 439—442.
64. *Мозгова Н.Н., Цепин А.И., Озерова Н.А.* и др. Ртутьсодержащие блеклые руды. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1979, ч. 108, вып. 4, с. 437—453.
65. Нестехиометрические соединения/ Под ред. Л. Манделькорна. М.: Химия, 1973. 607 с.
66. *Новгородова М.И., Цепин А.И., Дмитриева М.Т.* Новый изоморфный ряд в группе блеклых руд. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1978, ч. 107, вып. 1, с. 100—110.

67. *Озерова Н.А., Мозгова Н.Н., Целин А.И., Копытин В.И.* О швацтовом типе ртутного оруденения на Чукотке. — Геология руд. месторождений, 1978, № 4, с. 56–69.
68. *Паулинг Л.* Природа химической связи. М.: Госхимиздат, 1947. 439 с.
69. *Петровская Н.В., Андреева М.Г.* Минералогические особенности Ключевского золоторудного месторождения (Восточное Забайкалье). — Тр. ЦНИГРИ, 1958, вып. 25, с. 32–66.
70. *Поваренных А.С.* Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев: Наук. думка, 1966. 545 с.
71. *Поваренных О.С.* Про ізоморфні заміщення в тетраедриті. — Доп. Акад. УРСР, 1965, № 8, с. 1082–1084.
72. *Поваренных А.С.* Основные черты кристаллохимии минералов меди и серебра. — В кн.: Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования. Л.: Наука, 1967, с. 77–95.
73. *Поваренных А.С.* Основные понятия современной минералогии. — В кн.: Основные понятия минералогии. Киев: Наук. думка, 1978, с. 8–11.
74. *Рамдор П.* Рудные минералы и их сростания. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, 1132 с.
75. *Радкевич Е.А.* Блеклые руды. — В кн.: Минералы СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1940. Т. 2. 497 с.
76. *Рудашевский Н.С., Григорьев Д.П., Иоффе П.А.* О природе неоднородности химического состава блеклых руд. — Докл. АН СССР, 1978, т. 243, № 6, с. 1542–1545.
77. Рудные месторождения СССР: В 3-х т./Под ред. В.И. Смирнова. М.: Недра, 1974. Т. 2. 392 с.; Т. 3. 472 с.
78. *Сахарова М.С.* Основные вопросы изоморфизма и генезиса блеклых руд. — Геология руд. месторождений, 1956, № 1, с. 23–40.
79. *Сахарова М.С.* О зависимости химического состава блеклых руд от условий рудообразования. — В кн.: Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов. М.: Наука, с. 109–118.
80. *Сахарова М.С., Калиткина Н.А.* Исследование процесса образования теннангита и энаргита при нагревании халькопирит-арсенопиритовых руд. — Вестн. МГУ. Сер. 4, Геология, 1970, № 6, с. 50–58.
81. *Сергеева Нат.Е., Шатагин Н.Н.* О висмутовой минерализации на Юбилейно-Снегирихинском месторождении (Рудный Алтай). — Докл. АН СССР, 1980, т. 252, № 4, с. 959–962.
82. *Смирнов В.И., Бородаев Ю.С., Старостин В.И.* Колчеданные руды и месторождения Японии. — Геология руд. месторождений, 1968, № 1, с. 17–31.
83. Соединения переменного состава./ Под. ред. Б.Ф. Ормонта. Л.: Химия, 1969. 515 с.
84. *Тарантов А.С., Гаврилина К.С.* О разложении блеклых руд с образованием арсенопирита и халькопирита. — В кн.: Методы изучения вещественного состава и его применение. Новосибирск: Наука, 1969, с. 104–111.
85. *Тимофеевский Д.А.* О первой находке в СССР фрейбергита с высоким содержанием серебра. — Докл. АН СССР, 1967, т. 176, № 6, с. 1388–1391.
86. *Тронева Н.В., Целин А.И.* К вопросу методического обеспечения надежности результатов микрозондовых исследований минералов. — В кн.: Эксперимент в области технического минералообразования. М.: Наука, 1975, с. 51–59.
87. *Целин А.И.* Методика количественного определения химического состава минеральных фаз, трудноиндицируемых при точечном микрозондовом анализе. — В кн.: Новое в минералогических исследованиях. М.: ВИМС, 1976, с. 195–198.
88. *Целин А.И., Боронихин В.А.* Программа НР-1 обработки данных для ЭКВМ при количественном рентгеноспектральном микроанализе. — Информ. лист. ГОСИТИ, 1977, № 737–77.
89. *Целин А.И., Новгородова М.И., Дмитриева М.Т.* Голдфилдит — первая находка в СССР. — Докл. АН СССР, 1977, т. 234, № 3, с. 189–192.
90. *Целин А.И., Боронихин В.А.* Программа НР-1 статистической обработки результатов измерений и расчета поправок при количественном рентгеноспектральном микроанализе для ЭКВМ "Hewlett-Packard-9830" с ограниченной памятью. —

- Труды ЦНИГРИ, 1978, вып. 135.
91. *Ценин А.И., Мозгова Н.Н., Бортыков Н.С., Вяльсов Л.Н.* О цинк-содержащих блеклых рудах. — Докл. АН СССР, 1979, т. 247, № 1, с. 208–212.
 92. *Чвилева Т.Н.* Влияние примесей на оптические и некоторые другие свойства блеклых руд. — В кн.: Исследования в области рудной минералогии. М.: Наука, 1973, с. 67–76.
 93. *Чесноков Б.В., Попова В.И.* Вариации химического состава блеклых руд Березовского золоторудного месторождения. — Тр. Свердл. горн. ин-та., 1972, вып. 86, с. 73–83.
 94. *Шадлун Т.Н.* Текстуры руд как показатели условий формирования минеральных парагенезисов в различных типах стратиформных свинцово-цинковых месторождений. — В кн.: Методы исследования рудообразующих сульфидов и их парагенезисов. М.: Наука, 1980, с. 110–126.
 95. *Штрунц Х.* Минералогические таблицы. М.: Госгортехиздат, 1962. 532 с.
 96. *Шуй Р.Т.* Полупроводниковые рудные минералы. Л.: Недра, 1979. 288 с.
 97. *Юшкин Н.П.* Новая кадмиевая разновидность тетраэдрита. — Докл. АН СССР, 1978, т. 242, № 2, с. 246–249.
 98. *Atanasov V.A.* Argentinian mercurian tetrahedrite, a new variety from the Chiprovist ore deposit, Western Stara-Planina mountains, Bulgaria. — Miner. Mag., 1975, vol. 40, N 311, p. 233–237.
 99. *Araya R.A., Bowles J.F., Simpson P.R.* Relationships between composition and reflectance in the tennantite-tetrahedrite series of El Teniente ore deposit, Chile. — N. Jb. Miner. Monatsh., 1977, H. 10, S. 467–482.
 100. *Ahrens L.* The use of ionisation potentials. — Geochim. et cosmochim. acta, 1952, vol. 2, N 3.
 101. *Basu K., Bortnykov N., Mookherjee A.* et al. Rare minerals from Rajpura-Dariba, Rajasthan, India. III: Plumbian tetrahedrite. — N. Jb. Miner. Abh., 1981, Bd. 141, H. 3, p. 280–289.
 102. *Bernard J.H.* O isomorfnih zastupovani prvku ve scupine tetrahedritu. — Rozpr. ČSAV, 1957, sv. 67, N 3, s. 1–3.
 103. *Bernard J.H., Hak J.* Stribrem bonaty tetrahedrite z Kutne Horu, Stare Vozice a Pribram. — Cas. miner. a geol., 1960, N 1, s. 1–9.
 104. *Bernard J.H.* Mineralogic und Geochemie der Siderit-Schweferspatgänge mit Sulfiden im Gebiet von Rudnany (Tschechoslowakey). — In: Geol. Ustav Dionyza Stura. Bratislava, 1961. 222 p.
 105. *Berry L.Y., Thompson R.M.* X-ray powder date for ore minerals. The Peacock Atlas. — Geol. Soc. Amer. Mem., 85. New York, 1962, p. 281.
 106. *Berry L.G.* Recent advances in sulfide mineralogy. — Amer. Miner., 1965, vol. 50, N 3/4, p. 301–313.
 107. *Bishop A.C., Criddle A.J., Clark A.M.* Plumbian tennantite from Sark, Channel Islands. — Miner. Mag., 1977, vol. 41, N 317, p. 59–63.
 108. *Bouska V.* Zmena mrizkove konstanty Hg tetrahedritu vïvem ruzneho chemickeho slozeni. — Vyzkum nerostu tetrahedritove skupiny 11. — Rozpr. ČSAV, 1956, sv. 66, s. 13.
 109. *Cambi L., Elli M.* Processi idrotermali. Sintesi di solfosali da ossidi di metalli e metalloidi. — Note II-Cupro-solfoantimoniti Chimica e ind., 1965, vol. 47, N 2, p. 136–147.
 110. *Cech F., Hak J.* Tetrahedrite high in silver, zinc and cadmium from Jihlava, Czechoslovakia. — Čas. Miner. a geol., 1979, sv. 24, N 1, s. 83–87.
 111. *Charlat M., Levy C.* Substitutions multiples dans la série tennantite-tetrahedrite. — Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr., 1974, vol. 97, p. 241–250.
 112. *Charlat M., Levy C.* Influence des principales substitutions sur les parametre cristallin dans la série tennantite-tetrahedrite. — Ibid., 1975, vol. 98, N 2/3, p. 152–158.
 113. *Charlat M., Levy C.* Influence des principales substitutions sur les propriétés optiques dans la série tennantite-tetrahedrite. — Ibid., 1976, vol. 99, N 1, p. 29–37.
 114. *Chen T.T., Dutrizac J.E., Owens D.R., Laflamme J.H.G.* Accelerated tarnishing of some chalcopyrite and tennantite specimens. — Canad. Miner., 1980, vol. 18, pt. 2, p. 173–181.
 115. *Divajkovic V., Nowacki N.* Die Kristallstruktur von Galchait $Hg_{0,76}(Cu, Zn)_{0,24} 12Tl_{0,96}(AsS)_8$. — Ztschr.

- Kristallogr., 1975, Bd. 142, N 7, S. 262–270.
116. *Doelter C.* Handbuch der Mineralchemie. Dresden; Leipzig, 1926. Bd. 4.
 117. *Edenharter A., Koto K., Nowacki W.* Über Pearceit, Polybasit und Binnit. – N.Jb. Miner. Monatsh., 1971, H. 8, S. 337–341.
 118. *Fleischer M., Burns R.G., Carri L.J.* et al. New mineral names. – Amer. Miner., 1979, vol. 64, N 11/12, p. 1329–1334.
 119. *Frenzel G., Ottemann J., Manhal Al-Tabaqchali, Nuber B.* The Calabona copper ore deposit of Alghero, Sardinia. – N. Jb. Miner., 1975, H. 2, S. 107–155.
 120. *Gaudin A.M., Dicke G.* The pyrosynthesis, microscope study and iridescent filming of sulphide compounds of copper with arsenic, antimony and bismuth. – Econ. Geol., vol. 34, N 2, p. 214–232.
 121. *Gregorio F., Zattanzi P., Tanelli Q.* Garvellite, FeSbBiS_4 , a new mineral from the Cu-Fe deposit of Valle del Frigido in the Apuane Alps, Northern Tuscany, Italy. – Miner. Mag., 1979, vol. 43, p. 99–102.
 122. *Goldschmidt W.M.* Atlas der Krystallformen. Heidelberg, 1916. Bd. III.
 123. *Hak J., Tupper W.M.* Silver rich tetrahedrite and associated sulphides from New Columet deposit, Quebec, Canada. – Vestnik Ustredniho ustavu geol., 1979, vol. 54, N 5, p. 267–276.
 124. *Hall A.J.* Substitution of Cu by Zn, Fe and Ag in synthetic tetrahedrite. – Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr., 1972, vol. 95, p. 583–594.
 125. *Hall A.J., Cervelle B., Levy C.* The effect of substitution of Cu by Zn, Fe and Ag on the optical properties of synthetic tetrahedrite, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. – Ibid., 1974, vol. 97, N 1, p. 18–26.
 126. *Hintze C.* Handbuch der Mineralogie. Lipsia, 1904.
 127. *Kalbskopf R.* Die Koordination des Quecksilbers in Schwazit. – Tschermaks miner. und. petrogr. Mitt., 1971, Bd. 16, S. 173–175.
 128. *Kalbskopf R.* Strukturverfeinerung des Freibergits. – Ibid., 1972, Bd. 18, S. 147–155.
 129. *Kalbskopf R.* Synthese und kristallstruktur von $\text{Cu}_{12-x}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ dem Tellurendglied der Fahlerze. – Ibid., 1974, Bd. 21, S. 1–10.
 130. *Karup-Møller S., Makovicky E.* Skinerite, Cu_3SbS_3 , a new sulfosalt from the Ilimaussaq alkaline intrusion, South Greenland. – Amer. Miner., 1974, vol. 59, N 9/10, p. 889–895.
 131. *Kaspar P.* Beitrag zum Studium der Mikrohärte von Hg-tetraedriten. – N.Jb. Miner. Monatsh., 1970, H. 1, S. 30.
 132. *Kawai S., Ito Y., Kiriyaama R.* Magnetic susceptibility, Mössbauer effect and conductivity in sphalerite and tetrahedrite. – J. Miner. Soc. Jap., 1972, vol. 10, p. 487–488.
 133. *Kretschmer Q.* Analysis and Chemische Zusammenstendung der Fahlerz. – J. Kristallogr., 1911, Bd. 48.
 134. *Levy C.* Contribution à la minéralogie des sulfures de suivre du type Cu_3XS_4 : Theses à la fac. des sci. de l'Univ. de Paris. – Mém. Bur. rech. géol. et minières, 1966, sér. A 4652, N 5499, p. 1585.
 135. *Luce F.D., Tuttle C.L., Skinner B.J.* Studies of sulfosalts of copper. V. Phase and phase relation in the system Cu-Sb-As-S between 350° and 500°C. – Econ. Geol., 1977, vol. 72, p. 271–289.
 136. *Machatscki F.* Rrätzionmessungen der Gitterkonstanten verschiedener Fahlerze. Formel und Structur verselben. – Ztschr. Kristallogr., 1928, Bd. 68, H. 1, S. 204.
 137. *Machatschki T.* Formel und Kristallstruktur des Tetrahedrites. – Norsk. geol. tidsskr., 1928, Bd. 10, 23.
 138. *Makovicky E., Skinner B.J.* Crystal structure of synthetic tetrahedrites $\text{Cu}_{12+b}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ and $\text{Cu}_{14-b}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. – N.Jb. Miner. Monatsh., 1976, N 3, S. 141–143.
 139. *Makovicky E., Skinner B.J.* Studies of the sulfosalts of copper. VII. Crystal structures of the exsolution products $\text{Cu}_{12,3}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ and $\text{Cu}_{13,8}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ of unsubstituted synthetic tetrahedrite. – Canad. Miner., 1979, vol. 17, pt. 3, p. 619–633.
 140. *Maske S., Skinner B.J.* Studies of the sulphosalts of copper. I. Phases and phase relations in the system Cu-As-S. – Econ. Geol. 1971, vol. 66, N 6, p. 901–918.
 141. *McAllister J.F., Flores H.W., Ruiz C.F.* Quicksilver deposits of Chile. – US Geol. Surv. Bull., 1950, 964-F, p. 361–400.

142. *Mozgova N.N.* Regular micro-intergrowths as a characteristic feature of homologous series of sulphosalts. — In: 25th Inter. Geol. Congr.: Abstr. — Mineralogy, 1976, vol. 2, sect. 14.
143. *Nakai I., Sugitani Y., Niwa Y., Nagashima Y.* Application of Z-ray photoelectron spectra for copper ore minerals. — Abstr. Annu. Meet. Miner. Soc. Jap., 1976, vol. 101, B41.
144. *Nakamura Y., Sugaki A., Shima H., Kitakaze A.* The phase relations in the Cu-Fe-Sb-S system (II). — Tetrahedrite-bornite solid solution. — J. Jap. Assoc. Miner., Petrol., Econ. Geol., 1974, vol. 69, p. 42.
145. *Nash J.T.* Geochemical studies in the Park City District. II. Sulfide mineralogy and minor-element chemistry, Mayflower mine. — Econ. Geol., 1975, vol. 70, N 6, p. 1038–1049.
146. *Oen I.S., Burke E.A.I.J., Kieft C.* Bismuthian tennantite from Mangualde, Portugal. — N.Jb. Miner., 1973, H. 1, S. 43–46.
147. *Patrick R.A.D.* Microprobe analyses of cadmium-rich tetrahedrites from Tyndrum, Perthshire, Scotland. — Miner. Mag., 1978, vol. 42, N 322, p. 286–288.
148. *Pauling L., Neuman E.W.* The crystal structure of binnite (Cu₂Fe)₁₂As₄S₁₃, and the chemical composition and structure of the tetrahedrite group. — Ztschr. Kristallogr., 1934, vol. 88, 55, p. 54–62.
149. *Ramdohr P.* Die Erzminerale und ihre Verwachsungen, B., 1975.
150. *Riley J.F.* The tetrahedrite-freibergite series, with reference to the Mount Isa Pb-Zn-Ag orebody. — Miner. Deposita, 1974, vol. 9, N 2, p. 117–124.
151. *Roikovic J.* Silver mineralization at Great Bear Lake, Canada. — Geol. Carpath., 1973, vol. 2, 24, p. 325–338.
152. *Roikovic I., Kristin J.* Dependence of some physical properties of tetrahedrites on their chemical composition in the Rudnany deposit. — Geol. zb., 1978, vol. 29, p. 295–306.
153. *Sandecki J., Amcoff O.* On the occurrence of silver-rich tetrahedrite at Garpenberg Norra, Central Sweden. — N. Jb. Miner. Abh., 1981, vol. 141, N 3, S. 324–340.
154. *Shimada N., Hirowatari F.* Argentinian tetrahedrites from the Taishu-Shigekuma mine, Tsushima Island. — Jap. Miner. J., 1972, vol. 7, N 1, p. 77–87.
155. *Skinner B.J., Luce F.D., Makovicky E.* Studies of the sulfosalts of copper, III. Phases and phase relations in the system Cu-Sb-S. — Econ. Geol., 1972, vol. 67, N 7, p. 924–938.
156. *Springer G.* Mineralogical applications of the electron probe microanalyser. — In: Proc. 5th Intern. Congr. of X-ray Opt. and Microanal.: Springer-Verl., 1969, p. 424–431.
157. *Springer G.* Electronprobe analyses of tetrahedrite. — N. Jb. Miner. Monatsh., 1969, H. 1, p. 24–32.
158. *Tatsuka K., Morimoto N.* Composition variation and polymorphism of tetrahedrite in the Cu-Sb-S system below 400°C. — Amer. Miner., 1973, vol. 58, p. 425–434.
159. *Tatsuka K., Morimoto N.* Tetrahedrite stability relations in the Cu-Sb-S system. — Econ. Geol., 1977, vol. 72, N 2, p. 258–270.
160. *Tatsuka K., Morimoto N.* Tetrahedrite stability relation in the Cu-Sb-S system. — Amer. Miner., 1977, vol. 62, p. 1101–1109.
161. *Thompson R.M.* Goldfieldite: tellurian tetrahedrite. — Univ. Toronto Stud. Geol. ser., 1946, N 50.
162. *White J.S.* Tennantite-tetrahedrite from Naica, Chihuahua Mexico. — Miner. Rec., 1972, vol. 3, p. 115–119.
163. *Wu J., Petersen U.* Geochemistry of tetrahedrite and mineral zoning of Casapalca, Peru. — Econ. Geol., 1972, vol. 72, N 6, p. 993–1016.
164. *Wuensch B.J.* Confirmation of the crystal structure of tetrahedrite, Cu₁₂Sb₄S₁₃. — Science, 1963, vol. 141, p. 804–805.
165. *Wuensch B.J.* The crystal structure of tetrahedrite, Cu₁₂Sb₄S₁₃. — Ztschr. Kristallogr., 1964, vol. 119, pt 5/6, p. 437–453.
166. *Wuensch B.J., Takeuchi Y., Nowacki W.* Refinement of the crystal structure of binnite, Cu₁₂As₄S₁₃. — Ibid., 1966, 123, p. 1–20.
167. *Wuensch B.J.* Superstructures in sulfide minerals. Modulated structures. — Amer. Inst. Phys. Conf. Proc., 1980, vol. 58, p. 337–354.
168. *Yui S.* Heterogeneity within a single of minerals of the tennantite-tetrahedrite series. — Soc. Mining Japan, 1971, Spec. Iss. 2.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблицы I—XX

РЕЗУЛЬТАТЫ
РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА БЛЕКЛЫХ РУД

Таблица I

Обычные блеклые руды

Анализ	Содержание, вес. %						Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn			
Теннантит (As ≥ 3 ат.)									
1	19,3	1,2	51,2	28,2	—	—	99,9	Гуанако, Чили	Шпрингер [156]
2	19,3	1,2	50,7	28,2	—	—	99,4	" "	"
3	19,4	1,3	50,3	28,4	0,4	—	99,8	Риоха, Аргентина	"
4	19,47	0,41	50,82	26,19	1,03	1,69	99,61	Сухарихинское, Игарский р-н	Авторы
5	18,52	1,44	47,45	28,74	2,32	2,77	101,15	Оюкхемское, Тува	"
6	19,60	0,86	46,44	28,95	3,74	2,69	102,28	" "	"
7	19,15	1,35	46,07	28,54	3,54	2,81	101,46	" "	"
Fe-теннантит (Fe ≥ 1 ат.)									
8	19,9	0,14	42,7	29,5	7,07	—	99,31	Ак-Таш, Горный Алтай	Васильев, Лаврентьев [28]
9	18,4	2,6	43,1	28,1	7,0	—	99,6	Лаураны, Боливия	Шпрингер [157]
10	20,8	0,22	43,3	29,4	6,44	0,56	100,72	Ховуаксинское, Тува	Рудашевский и др. [76]
11	19,5	0,84	43,7	28,4	6,44	0,60	99,48	" "	"
12	20,2	—	44,3	27,7	6,2	—	98,4	Риоха, Аргентина	Шпрингер [157]
13	20,00	0,20	50,30	27,30	5,80	0,10	103,70	Рудняны, Чехословакия	Ройкович, Кришгин [152]
14	19,9	3,51	41,9	28,4	5,78	—	99,49	Ак-Таш, Горный Алтай	Васильев, Лаврентьев [28]

15	20,04	0,72	45,88	27,47	5,67	0,57	100,35	Учалы, Южный Урал	Авторы
16	18,9	2,2	42,3	28,5	5,6	1,9	99,4	Сулительма, Норвегия	Шпрингер [157]
17	18,86	2,63	45,12	28,02	5,51	0,63	100,77	Учалы, Южный Урал	Авторы
18	19,63	0,68	43,03	27,80	5,23	3,29	99,66	Барсучий Лог, там же	"
19	20,7	-	46,2	28,8	5,2	-	100,9	Тревисейн, Англия	Шарль, Леви [112]
20	20,35	0,01	46,73	28,78	5,00	0,51	101,38	Эль-Теньенте, Чили	Арайа и др. [99]
21	19,77	0,91	43,32	28,50	4,90	3,50	100,90	Барсучий Лог, Южный Урал	Авторы
22	19,8	-	47,1	28,6	4,9	-	100,4	Тревисейн, Англия	Шарль, Леви [112]
23	16,94	5,33	41,89	27,56	4,71	3,95	101,08	Учалы, Южный Урал	Авторы
24	20,7	-	46,6	27,7	4,4	0,1	99,8	Тревисейн, Англия	Шарль, Леви [112]
25	19,36	1,83	43,97	28,53	4,19	4,16	102,04	Узельга, Южный Урал	Авторы
26	18,86	2,65	43,61	27,56	4,00	4,15	100,83	Учалы, там же	"
27	18,57	3,12	43,85	28,17	3,89	4,37	101,97	Узельга, там же	"
28	18,96	1,46	46,41	28,66	3,89	2,80	102,18	Оюкхемское, Тува	"
29	18,34	3,06	44,14	27,88	3,87	4,03	101,32	Учалы, Южный Урал	"
30	18,40	3,51	43,79	28,20	3,87	4,10	101,87	Узельга, там же	"
31	18,53	1,51	45,89	28,75	3,86	2,81	101,35	Оюкхемское, Тува	"
32	20,29	0,07	46,92	27,39	3,78	1,80	100,25	Сухарихинское, Игарский р-н	"
33	20,00	0,81	46,37	26,92	3,73	1,98	99,81	Там же	"
34	20,29	0,04	45,34	28,42	3,70	2,81	100,62	Эль-Теньенте, Чили	Арайа и др. [99]
<i>Zn-теннантит (Zn > 1 ат.)</i>									
35	15,9	6,5	41,9	27,2	0,5	8,6	100,6	Жайрем, Казахстан	Андреевко и др. [4]
36	19,88	0,61	43,95	28,18	1,00	8,56	102,18	Гайское, Южный Урал	Авторы
37	15,5	7,0	41,6	26,3	0,4	8,5	99,3	Жайрем, Казахстан	Андреевко и др. [4]
38	19,8	0,5	42,7	28,5	0,1	8,5	100,1	Цумеб, Намибия	Шпрингер [157]
39	18,1	3,3	41,7	27,7	-	8,3	99,1	Церро де Паско, Перу	"
40	12,7	11,1	41,1	26,7	0,5	8,2	100,3	Жайрем, Казахстан	Андреевко и др. [4]
41	19,7	0,8	42,9	28,2	0,2	8,1	99,9	Риоха, Аргентина	Шпрингер [157]
42	19,58	0,96	44,06	28,21	1,38	8,10	102,29	Гайское, Южный Урал	Авторы
43	19,64	1,05	43,90	28,69	1,94	7,97	103,18	" " "	"
44	15,19	7,77	41,65	26,86	0,89	7,94	100,30	Им. XIX партсъезда, там же	"
45	17,93	3,03	41,95	26,39	1,11	7,82	98,23	Там же	"
46	18,19	2,68	42,55	27,34	1,14	7,61	99,51	"	"
47	16,60	6,03	41,92	28,20	0,95	7,57	101,27	"	"

Таблица I (продолжение)

Анализ	Содержание, вес. %						Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn			
48	17,54	3,73	42,12	28,46	1,05	7,51	100,41	Им. XIX партсъезда, там же	Авторы
49	18,10	2,76	42,82	27,61	1,54	7,32	100,16	Узельга, там же	"
50	19,73	0,14	42,95	28,88	1,24	7,30	100,24	Им. XIX партсъезда, там же	"
51	15,38	7,37	41,93	28,27	1,16	7,22	101,33	Гайское, там же	"
52	14,83	8,00	41,53	28,18	1,15	7,22	100,91	"	"
53	18,67	2,46	42,83	27,30	1,88	7,19	100,33	Узельга, там же	"
54	19,49	0,49	43,64	26,96	1,83	7,13	99,54	Майское, там же	"
55	19,37	0,68	43,06	29,34	1,60	7,10	101,15	Гайское, там же	"
56	17,72	2,97	42,82	27,01	2,02	7,08	99,62	Узельга, там же	"
57	18,73	2,07	43,33	27,83	1,89	7,05	100,95	Им. XIX партсъезда, там же	"
58	19,68	1,49	44,25	28,16	1,98	6,95	102,51	Там же	"
59	19,23	1,66	43,11	28,24	1,85	6,88	100,97	Подольское, там же	"
60	19,08	0,65	42,13	28,13	1,86	6,87	98,76	Тары-Экан, Средняя Азия	"
61	19,12	0,40	42,62	29,36	1,64	6,85	99,99	Гайское, Южный Урал	"
62	17,91	2,94	42,54	29,50	1,71	6,84	101,55	Им. XIX партсъезда, там же	"
63	19,51	0,48	42,13	28,12	1,61	6,71	98,57	Гайское, там же	"
64	18,80	1,20	42,79	28,80	1,84	6,63	100,06	Барсучий Лог, там же	"
65	18,81	2,18	42,10	27,72	2,23	6,61	99,65	Им. XIX партсъезда, там же	"
66	15,82	7,50	43,10	26,90	1,59	6,57	101,48	Узельга, там же	"
67	18,25	1,84	42,26	28,95	1,96	6,57	99,83	Им. XIX партсъезда, там же	"
68	17,76	4,28	42,75	27,71	1,83	6,55	100,88	Учалы, там же	"
69	16,02	6,11	43,33	24,98	1,75	6,45	98,64	Узельга, там же	"
70	15,92	6,26	42,97	26,96	1,67	6,42	100,20	Там же	"
71	15,56	7,28	43,08	25,48	1,83	6,32	99,55	"	"
72	14,14	9,07	43,41	26,41	1,98	6,30	101,31	Учалы, там же	"
73	20,05	0,17	44,13	25,39	2,27	6,18	98,19	Узельга, там же	"
74	14,18	9,42	42,38	26,35	1,94	6,10	100,37	Учалы, там же	"
75	16,98	5,39	43,25	27,61	1,85	6,05	100,13	"	"

76	17,33	6,61	40,77	27,16	2,17	6,01	100,05	Учалы, там же	Авторы
77	15,92	7,11	42,67	26,66	2,64	5,96	100,96	Узельга, там же	"
78	19,54	1,17	44,06	26,34	2,08	5,90	99,09	"	"
79	19,97	0,43	44,38	26,92	2,27	5,82	99,82	"	"
80	18,60	2,09	43,00	27,83	3,09	5,80	100,37	"	"
81	19,06	1,21	42,92	27,82	2,40	5,64	99,05	Им. XIX партсъезда, там же	"
82	18,62	2,48	43,04	27,78	2,96	5,61	100,50	Узельга, там же	"
83	20,11	0,84	44,09	28,71	2,99	5,53	102,27	"	"
84	19,92	0,95	43,54	28,44	3,01	5,52	101,39	"	"
85	17,38	4,07	43,97	27,53	2,71	5,51	101,17	"	"
86	16,48	6,08	41,56	27,48	3,11	5,45	100,17	"	"
87	19,96	0,52	43,85	26,84	3,11	5,43	99,71	"	"
88	19,51	0,94	44,28	26,21	2,96	5,41	99,31	"	"
89	14,97	7,87	40,91	29,14	3,29	5,39	101,57	"	"
90	16,52	5,35	42,43	27,72	3,04	5,38	100,44	"	"
91	14,79	8,26	41,09	27,87	3,33	5,37	100,71	"	"
92	18,60	2,83	42,30	28,35	3,37	5,20	100,65	"	"
93	18,60	2,46	42,99	27,37	3,50	5,20	100,12	"	"
94	19,52	1,18	43,33	28,45	3,45	5,10	101,13	"	"
95	20,15	0,80	43,91	27,16	3,71	5,09	100,82	"	"
96	20,04	0,70	43,48	28,08	3,39	5,06	100,75	"	"
97	20,25	0,37	44,19	27,80	2,93	4,97	100,50	Березовское, Средний Урал	"
98	19,13	1,98	42,48	27,10	3,77	4,86	99,33	Узельга, Южный Урал	"
99	19,86	0,84	43,74	28,57	3,35	4,65	101,01	Березовское, Средний Урал	"
100	19,77	1,16	44,08	28,77	3,43	4,64	101,86	Там же	"
101	18,47	3,12	43,42	27,15	3,54	4,35	100,05	Учалы, Южный Урал	"

Тетраэдриты (Sb > 3 ат.)

Fe-тетраэдрит (Fe ≥ 1 ат.; Sb > 3 ат.)

102	—	31,0	36,2	25,2	7,0	0,8	100,2	Карелия	Бородаев (личное сообщение)
103	—	29,6	38,6	25,0	6,9	—	100,1	Сейняйоки, Финляндия	Бородаев (личное сообщение)
104	3,90	18,30	43,40	25,70	5,80	0,70	97,80	Рудняны, Чехословакия	Ройкович, Криштин [152]

Таблица I (окончание)

Анализ	Содержание, вес. %						Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn			
105	—	31,3	39,1	25,0	5,5	1,7	102,6	Сейняйоки, Финляндия	Бородаев и др. (личное сообщение)
106	—	30,3	38,8	25,9	5,2	2,0	102,2	" "	То же
107	< 0,1	27,5	37,1	25,6	4,8	2,4	97,4	Беши, Япония	Юи [168]
108	3,50	26,48	39,46	25,39	4,73	2,40	101,96	Голготай, Восточное Забайкалье	Авторы
109	4,39	24,91	39,75	25,63	4,66	2,46	101,80	Там же	"
110	4,4	21,9	39,3	25,2	4,4	—	99,4	Коттербах, Чехословакия	Шпрингер [157]
111	4,41	24,78	39,64	25,75	4,01	3,32	101,91	Голготай, Восточное Забайкалье	Авторы
112	1,1	24,5	43,1	26,3	3,7	—	98,7	Калабона, о. Сардиния	Френцель и др. [119]
<i>Zn-тетраэдрит (Zn > 1 ат.)</i>									
113	—	28,8	38,1	25,2	—	7,4	99,5	Грюнау, ФРГ	Шпрингер [157]
114	0,5	29,3	38,7	26,3	0,5	6,9	102,2	Хорхаузен, ФРГ	Шарль, Леви [112]
115	0,3	29,3	38,6	25,4	0,6	6,8	101,0	" "	"
116	0,4	29,1	38,8	26,2	0,6	6,8	101,9	" "	"
117	—	28,9	37,9	24,9	0,7	6,8	99,2	" "	Шпрингер [157]
118	< 0,1	25,0	35,9	24,2	1,4	5,9	92,4	Беши, Япония	Юи [168]
119	2,4	25,0	37,8	25,6	3,0	4,4	98,2	Рио Тинто, Испания	Шпрингер [157]
120	1,5	27,7	39,8	26,0	1,8	4,2	101,7	Хердоф, ФРГ	Шарль, Леви [112]
121	< 0,1	27,1	38,1	25,4	3,5	4,1	98,2	Беши, Япония	Юи [168]
<i>Теннантит-тетраэдрит</i>									
122	14,28	7,83	44,05	27,85	3,36	3,92	101,29	Оюкхемское, Тува	Авторы
123	12,91	8,74	45,24	27,65	2,59	3,87	101,00	" "	"

Fe-теннантит-тетраздрит (Fe > 1 ат.)									
124	13,33	9,82	43,34	26,54	4,76	0,87	98,66	Учалы, Южный Урал	Авторы
125	12,74	12,03	42,46	27,54	4,74	0,83	100,34	Там же	"
126	13,12	11,48	42,93	26,39	4,71	0,86	99,49	"	"
127	5,00	18,90	46,00	24,00	4,60	0,60	99,10	Рудняны, Чехословакия	Ройкович, Криштин [152]
128	12,9	10,1	42,4	27,1	4,3	2,1	99,0	Музайа, Алжир	Шарль, Леви [112]
129	14,34	9,05	41,80	27,57	4,20	4,83	101,79	Учалы, Южный Урал	Авторы
130	12,90	10,00	42,50	27,20	4,2	2,1	98,9	Музайа, Алжир	Шарль, Леви [112]
131	13,0	9,9	42,4	27,4	4,2	2,2	99,1	" "	"
132	13,5	10,0	44,8	27,5	3,7	-	99,5	Хуаррон, Перу	Шпрингер [157]
Zn-теннантит-тетраздрит									
133	13,69	11,04	41,81	27,38	2,12	6,17	102,20	Узельга, Южный Урал	Авторы
134	12,23	13,03	39,86	28,04	2,88	5,74	101,80	Там же	"
135	13,34	10,80	40,83	27,53	3,02	5,71	101,24	"	"
136	5,6	21,3	38,8	26,0	2,5	5,2	99,4	Рудник Вильгельм, ФРГ	Шпрингер [157]

Таблица II
Блеклые руды с Ag

Анализ	Содержание, вес. %							Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag			
Фрейбергиты (Ag > 3,7 ат. в формуле)										
Fe-фрейбергит (Fe > 1 ат.; Ag > 3,7 ат.)										
137	0,14	26,93	13,17	19,43	5,94	-	36,58	102,19	Эге-Хайское, Якутия	Авторы
138	0,3	25,2	12,6	19,6	4,7	1,0	36,4	100,0	Карпенберг Норра, Швеция	Сандецки, Амкоф [153]
139	0,02	26,79	13,24	19,76	6,23	-	36,01	102,05	Эге-Хайское, Якутия	Авторы
140	0,50	25,10	12,40	21,80	4,10	0,60	36,00	100,50	Маунт-Айза, Австралия	Рили [150]
141	0,2	26,6	13,2	19,8	5,0	1,1	34,5	100,4	Карпенберг Норра, Швеция	Сандецки, Амкоф [153]
142	0,1	26,8	13,7	19,8	4,4	1,7	34,1	100,5	Там же	"

Таблица II (продолжение)

Анализ	Содержание, вес. %							Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag			
143	—	24,80	16,40	21,30	5,70	0,50	33,80	102,50	Маунт-Айза, Австралия	Рили [150]
144	0,60	26,20	12,60	21,70	5,30	0,10	33,50	100,00	" "	"
145	0,3	26,1	14,3	20,0	4,6	1,3	33,3	99,9	Карпенберг Норра, Швеция	Санецки, Амкоф [153]
146	0,40	25,40	13,30	20,40	5,40	1,00	33,20	99,10	Маунт-Айза, Австралия	Рили [150]
147	—	27,00	14,6	18,0	5,6	1,6	33,2	100,0	Безымянное, Якутия	Индолев и др. [43]
148	0,30	26,50	13,00	21,00	3,80	1,10	33,00	99,40	Маунт-Айза, Австралия	Рили [150]
149	—	26,6	14,2	20,0	5,1	1,3	32,9	100,7	Карпенберг Норра, Швеция	Санецки, Амкоф [153]
150	0,32	25,92	16,05	20,77	4,95	—	32,51	100,52	Загадка, Верхоянье	Авторы
151	0,30	26,40	14,00	21,90	4,50	0,70	32,30	100,10	Маунт-Айза, Австралия	Рили [150]
152	0,2	26,7	15,1	20,4	4,7	1,2	31,9	100,2	Карпенберг Норра, Швеция	Санецки, Амкоф [153]
153	1,20	25,90	13,50	21,90	4,20	1,10	31,00	98,80	Маунт-Айза, Австралия	Рили [150]
154	—	27,25	17,39	22,13	5,62	—	30,82	103,21	Загадка, Верхоянье	Авторы
155	—	26,92	16,63	21,48	5,53	0,51	30,58	101,65	Южное, Южное Приморье	Казаченко и др. [44]
156	0,30	27,10	15,20	22,60	4,80	1,00	29,50	100,50	Маунт-Айза, Австралия	Рили [150]
157	0,60	24,80	16,90	21,90	5,30	0,50	29,50	99,50	" "	"
158	—	27,0	16,8	20,7	4,8	1,1	29,1	99,6	Карпенберг Норра, Швеция	Санецки, Амкоф [153]
159	—	28,16	19,52	22,46	3,63	0,54	28,58	102,89	Южное, Южное Приморье	Казаченко и др. [44]
160	—	27,1	17,6	20,9	5,3	1,1	28,2	100,3	Карпенберг Норра, Швеция	Санецки, Амкоф [153]
161	0,07	27,56	19,43	21,85	5,06	—	27,82	101,79	Загадка, Верхоянье	Авторы
162	1,5	24,8	18,0	21,3	5,1	1,3	27,8	100,6	Карпенберг Норра, Швеция	Санецки, Амкоф [153]
163	1,7	25,3	18,7	21,0	4,6	1,7	26,8	100,1	Там же	"
164	0,40	26,40	17,70	22,30	5,40	0,90	26,20	99,30	Маунт-Айза, Австралия	Рили [150]
165	0,05	28,08	20,52	21,85	5,11	—	25,81	101,42	Загадка, Верхоянье	Авторы
166	0,50	26,40	17,40	22,50	5,30	2,00	25,60	99,70	Маунт-Айза, Австралия	Рили [150]
167	—	25,29	21,06	21,72	3,81	—	25,20	97,08	Южное, Южное Приморье	Казаченко и др. [44]
168	0,70	26,40	18,20	21,80	5,60	1,20	25,00	99,90	Маунт-Айза, Австралия	Рили [150]
169	—	25,50	21,00	21,80	4,70	0,50	24,70	98,20	" "	"
170	—	27,66	21,63	20,93	5,35	0,82	24,69	101,08	Нью-Колумет, Канада	Хак и др. [123]

171	-	27,74	21,39	22,44	5,14	-	24,58	101,29	Загадка, Верхояне	Авторы
172	-	26,10	22,60	21,20	5,10	0,60	24,40	100,00	Маунт-Айза, Австралия	Рили [150]
173	-	26,20	22,50	23,10	5,30	0,70	24,40	102,20	" "	"
174	-	28,31	21,92	21,51	5,34	0,73	23,31	101,12	Нью Колумет, Канада	Хак и др. [123]
175	0,50	26,60	19,80	22,80	5,10	0,80	24,30	99,90	Маунт-Айза, Австралия	Рили [150]
176	-	26,91	21,59	23,04	3,79	0,10	23,88	99,31	Южное, Южное Приморье	Казаченко и др. [44]
177	0,09	28,34	22,04	22,67	5,35	0,92	23,33	102,74	Эге-Хайское, Якутия	"
178	-	28,00	20,40	21,80	5,50	0,80	23,20	99,70	Маунт-Айза, Австралия	Рили [150]
179	-	27,62	21,37	20,06	4,53	0,94	23,11	97,63	Нью-Колумет, Канада	Хак и др. [123]
180	-	27,80	21,56	21,14	5,16	0,90	23,11	99,68	" "	"
181	-	28,56	22,05	22,12	5,39	0,88	22,82	101,82	" "	"
182	0,13	27,15	21,47	22,52	4,75	1,38	22,76	100,16	Булатское, Якутия	"
183	0,04	27,04	21,61	22,96	4,68	1,31	22,75	100,39	" "	Авторы
184	0,50	26,80	19,60	23,40	5,00	0,70	22,70	98,70	Маунт-Айза, Австралия	Рили [150]
185	0,02	27,32	21,47	22,65	4,92	1,21	22,66	100,25	Булатское, Якутия	Авторы
186	-	28,37	21,76	22,76	5,62	0,87	22,61	101,99	Нью Колумет, Канада	Хак и др. [123]
187	0,30	26,00	19,90	23,50	5,50	1,50	22,60	99,30	Маунт-Айза, Австралия	Рили [150]
188	-	27,69	22,35	22,27	4,95	0,59	22,58	100,43	Южное, Южное Приморье	Казаченко и др. [44]
189	-	27,52	22,16	22,16	3,90	0,15	22,41	98,30	Там же	"
190	-	28,17	21,85	21,15	5,18	0,75	22,03	99,13	Нью-Колумет, Канада	Хак и др. [123]
191	0,61	27,03	21,15	22,29	5,85	0,55	22,03	99,51	Южное, Южное Приморье	Авторы
192	0,5	27,1	22,5	22,0	3,1	3,3	21,7	100,2	Карпенберг Норра, Швеция	Сандецки, Амкоф [153]

Zn-фрейбергит (Zn > 1 ат.; Ag > 3,7 ат.)

193	0,31	26,01	15,48	20,54	0,12	6,54	32,80	101,80	Мангазейское, Якутия	Авторы
194	0,45	27,70	16,65	20,84	2,56	3,75	31,04	102,99	Верхне-Менкеченское, Якутия	"
195	0,09	26,09	17,66	21,03	0,35	6,41	29,66	101,29	Мангазейское, Якутия	"
196	0,28	25,42	17,02	20,38	0,74	5,85	29,63	99,32	" "	"
197	0,07	26,29	16,70	20,14	0,38	6,20	29,37	99,15	" "	"
198	0,77	25,44	18,25	20,79	2,78	3,48	28,80	100,31	Верхне-Менкеченское, Якутия	"

Ag-тетраздрит

Ag-Fe-тетраздрит (1 ат. < Ag < 3,7 ат.; Fe > 1 ат.)

199	-	28,15	24,68	22,75	3,77	0,16	21,41	100,92	Южное, Южное Приморье	Казаченко и др. [44]
200	-	29,3	22,6	19,8	5,6	1,2	21,2	99,7	Безымянное, Якутия	Индолев и др. [43]

Таблица II (продолжение)

Анализ	Содержание, вес. %							Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag			
201	0,53	27,55	22,95	21,91	4,04	2,31	20,71	100,0	Таишу-Шигекума, Япония	Шимада, Хироватару [154]
202	0,24	28,11	23,92	22,64	5,50	0,96	20,58	101,95	Эге-Хайское, Якутия	Авторы
203	0,50	27,30	21,30	23,70	5,50	1,00	20,30	99,60	Маунт-Айза, Австралия	Рили [150]
204	4,1	20,8	24,0	23,5	3,0	3,1	20,1	98,6	Невада, США	Шарль, Леви [112]
205	0,47	28,09	24,19	22,71	5,27	0,96	19,93	101,62	Эге-Хайское, Якутия	Авторы
206	0,04	28,66	24,42	22,10	3,97	2,40	18,42	100,01	Таишу-Шигекума, Япония	Шимада, Хироватару [154]
207	0,50	26,70	23,90	23,20	5,70	0,90	18,40	99,30	Маунт-Айза, Австралия	Рили [150]
208	—	28,53	25,67	22,79	3,54	0,16	17,73	98,42	Южное, Южное Приморье	Казаченко и др. [44]
209	—	29,1	25,96	22,2	4,24	2,25	16,70	100,45	Таишу-Шигекума, Япония	Шимада, Хироватару [154]
210	4,20	23,16	27,08	23,62	4,34	1,00	16,65	100,05	Балей, Восточное Забайкалье	Авторы
211	4,17	22,42	27,55	23,93	4,90	1,06	16,64	100,67	Там же	"
212	0,75	27,06	25,71	22,74	5,84	0,27	16,57	98,94	"	"
213	—	28,54	28,50	24,18	3,74	0,29	16,51	101,76	Южное, Южное Приморье	"
214	0,5	26,8	26,5	23,9	3,5	0,8	16,4	100,4	Церро-Рико, Боливия	Шарль, Леви [112]
215	—	28,06	25,35	23,45	5,60	0,50	16,03	98,93	Южное, Южное Приморье	Казаченко и др. [44]
216	0,4	26,9	26,6	23,6	3,3	3,0	15,6	99,4	Уанчака, Боливия	Шарль, Леви [112]
217	4,14	22,75	27,35	22,84	5,09	1,01	16,34	99,52	Балей, Восточное Забайкалье	Авторы
218	—	28,10	27,35	22,23	3,42	0,46	16,26	97,82	Южное, Южное Приморье	Казаченко и др. [44]
219	0,5	26,8	26,7	23,9	3,3	0,7	16,0	100,1	Церро-Рико, Боливия	Шарль, Леви [112]
220	0,4	26,7	26,2	23,4	3,5	2,8	16,0	99,0	Уанчака, Боливия	"
221	0,1	29,2	26,33	22,5	3,75	2,85	15,96	100,69	Таишу-Шигекума, Япония	Шимада, Хироватару [154]
222	0,4	26,5	26,4	23,8	3,2	0,9	15,9	99,2	Церро-Рико, Боливия	Шарль, Леви [112]
223	0,5	26,6	26,4	23,4	2,7	3,8	15,8	99,2	Уанчака, Боливия	Шарль, Леви [112]

224	0,4	28,8	26,83	22,7	3,97	2,65	15,45	100,80	Таишу-Шигекума, Япония	Шимада, Хироватару [154]
225	3,57	24,00	28,99	23,25	4,74	0,83	14,67	100,05	Балей, Восточное Забайкалье	Авторы
226	0,4	27,3	28,2	23,4	3,7	2,3	13,9	99,2	Пулакайо, Боливия	Шарль, Леви [112]
227	0,3	27,2	28,3	23,8	3,4	2,3	13,8	99,1	" "	"
228	0,3	27,4	28,5	23,7	5,1	0,7	13,6	99,3	" "	"
229	0,3	27,4	28,4	24,0	4,4	1,5	13,6	99,6	" "	"
230	0,3	27,4	28,0	23,9	4,3	1,6	13,6	99,1	" "	"
231	0,5	27,4	28,9	24,0	3,4	2,6	13,5	100,3	" "	"
232	1,15	27,01	26,65	24,24	3,39	3,36	13,50	99,27	Не указано	Берман и др. [14]
233	0,28	27,34	29,65	22,36	7,78	2,88	11,59	101,88	Балей, Восточное Забайкалье	Авторы
234	—	28,4	30,5	24,6	5,1	1,7	10,9	101,2	Пулакайо, Боливия	Шпрингер [157]
235	0,8	27,6	30,9	23,6	4,5	2,7	9,6	99,9	Карпенберг Норра, Швеция	Санецки, Амкоф [153]
236	1,1	27,2	31,7	24,0	4,5	2,6	8,8	99,8	Там же	"
237	0,96	24,52	32,49	25,41	4,02	2,98	8,77	99,15	Эль-Теньенте, Чили	Арайа и др. [99]
238	0,78	24,64	32,77	24,97	4,15	2,88	8,61	98,80	" "	"
239	1,05	24,43	32,89	25,42	4,22	2,85	8,22	99,08	" "	"
240	0,09	30,64	33,08	22,67	3,87	3,18	6,48	100,01	Таишу-Шигекума, Япония	Шимада, Хироватару [154]
241	0,1	30,90	33,03	23,2	3,94	3,14	6,26	100,57	" "	"
<i>Ag-Zn-тетраэдрит (1 ат. < Ag < 3,7 ат.; Zn > 1 ат.)</i>										
242	0,40	27,30	22,70	21,50	1,30	6,20	21,80	101,20	Грейт Бир Лейк, Канада	Ройкович [151]
243	0,50	27,60	22,40	21,10	1,30	6,20	21,40	100,50	Там же	"
244	1,20	27,20	22,90	21,80	1,30	5,80	21,00	101,20	"	"
245	3,5	21,1	23,8	23,1	2,9	3,3	20,7	98,4	Невада, США	Шарль, Леви [112]
246	3,2	21,9	23,6	23,3	2,5	3,8	20,6	98,9	" "	"
247	2,13	25,15	24,58	21,68	2,97	3,89	20,09	100,50	Нежданенское, Якутия	Авторы
248	—	27,62	23,61	22,63	3,56	0,15	20,06	97,64	Южное, Южное Приморье	Казаченко и др. [44]
249	1,66	26,00	24,74	23,25	1,83	5,16	19,77	102,41	Нежданенское, Якутия	Авторы
250	1,77	26,02	25,05	22,93	1,98	4,92	19,72	102,39	" "	"
251	—	26,1	23,5	23,2	—	6,4	19,6	98,8	Бестюбе, Казахстан	Митряева и др. [57]
252	1,65	25,85	25,06	22,80	2,00	4,88	19,50	101,74	Нежданенское, Якутия	Авторы

Таблица II (продолжение)

Анализ	Содержание, вес. %							Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag			
253	1,22	27,72	24,99	23,00	1,15	5,65	17,67	101,41	Нежданенское, Якутия	Авторы
254	0,5	26,9	27,4	23,8	2,0	4,4	15,5	100,5	Пулакайо, Боливия	Шарль, Леви [112]
255	0,5	26,7	27,5	23,6	2,8	3,4	15,4	99,9	" "	"
256	0,7	26,6	27,5	23,7	2,6	3,6	15,3	100,0	" "	"
257	0,23	28,20	26,82	23,27	0,25	6,58	14,78	100,13	Мангазейское, Якутия	Авторы
258	—	29,08	28,41	23,08	—	6,96	14,37	101,90	Маджарово, Болгария	"
259	2,84	24,39	27,61	23,74	1,09	5,29	14,28	99,24	Не указано	Берман и др. [14]
260	0,27	26,45	27,62	23,51	0,35	8,10	13,97	100,27	"	"
261	3,03	24,58	28,68	23,11	0,98	5,55	13,72	99,65	"	"
262	0,15	28,44	29,06	23,23	0,80	6,28	12,74	100,70	Мангазейское, Якутия	Авторы
263	0,3	26,8	29,6	24,0	2,2	4,4	12,6	99,9	Лакапиукаса, Боливия	Шарль, Леви [112]
264	0,9	26,6	29,0	23,6	2,7	4,3	12,5	99,60	Пулакайо, там же	"
265	0,6	26,8	29,4	23,5	2,8	3,5	12,3	98,9	Лакапиукаса, там же	"
266	0,4	27,0	29,3	23,8	2,2	4,3	12,3	99,3	"	"
267	2,10	26,20	28,10	24,80	3,10	4,10	12,10	100,50	Не указано	Берман и др. [14]
268	0,05	28,41	28,82	23,92	0,31	6,61	11,99	100,11	Мангазейское, Якутия	Авторы
269	0,3	29,6	29,58	22,9	3,54	3,57	11,27	100,76	Таишу-Шигекума, Япония	Шимада, Хироватару [155]
270	—	28,0	29,8	24,3	0,6	6,5	11,0	100,2	Уанчака, Боливия	Шпрингер [157]
271	1,4	21,7	30,4	23,6	0,5	6,7	10,7	95,0	Косака, Япония	Юи [168]
272	0,17	30,04	30,04	24,66	2,83	3,55	9,64	100,9	Балей, Восточное Забайкалье	Авторы
273	3,05	25,55	33,18	24,57	0,39	6,98	8,91	102,63	Пчелояд, Болгария	"
274	1,64	27,18	31,38	23,39	3,05	3,29	7,86	97,79	Балей, Восточное Забайкалье	"
275	4,25	22,48	34,70	24,60	3,26	4,43	6,63	100,36	Касапалка, Перу	Вю, Петерсен [163]
276	3,27	23,85	34,72	24,20	0,81	6,72	6,52	100,09	" "	"

Ag-теннантит-тетраэдрит

Ag-Fe-теннантит-тетраэдрит (1 ат. < Ag < 3,7 ат. в формуле: Fe ≥ 1 ат.)

277	12,32	10,78	33,73	26,23	5,54	0,77	10,51	99,88	Балей, Восточное Забайкалье	Авторы
278	6,7	19,2	33,4	25,2	4,6	2,6	7,8	99,6	Карпенберг Норра, Швеция	Сандеци, Амкоф [153]
279	13,77	8,79	36,38	26,93	5,58	0,57	5,78	97,80	Балей, Восточное Забайкалье	Авторы
280	7,7	16,9	36,4	26,1	5,7	0,9	5,0	98,7	Персберг, Чехословакия	Шарль, Леви [112]
281	7,2	18,0	35,8	26,1	5,4	0,9	4,8	98,2	" "	"
282	7,6	17,1	36,6	26,2	5,9	1,0	4,8	99,2	" "	"

Ag-Zn-теннантит-тетраэдрит (1 ат. < Ag < 3,7; Zn ≥ 1 ат.)

283	4,1	20,8	32,8	25,1	0,7	7,9	6,0	97,3	Косака, Япония	Юи [168]
284	5,54	20,75	34,90	24,63	0,84	6,88	5,80	99,35	Касапалка, Перу	Вю, Петерсен [163]
285	6,24	20,81	35,87	25,00	0,37	7,14	5,30	100,73	Пчелояд, Болгария	Авторы
286	6,4	17,5	34,8	25,6	0,8	7,1	4,7	96,8	Косака, Япония	Юи [168]

Ag-содержащий теннантит (Ag < 1 ат.)

Ag > 1 вес. %

287	18,21	2,32	48,2	27,0	2,84	-	1,12	99,7	Мэйфлауэр, США	Нэш [145]
-----	-------	------	------	------	------	---	------	------	----------------	-----------

Ag < 1 вес. %

288	19,65	0,56	44,19	28,91	3,41	4,41	0,84	101,97	Березовское, Средний Урал	Авторы
289	19,07	1,64	43,18	28,57	3,26	4,29	0,61	100,62	Там же	"

Ag-содержащий Fe-теннантит (Fe ≥ 1 ат.)

290	15,08	8,19	41,60	28,08	4,39	3,82	0,73	100,89	Учалы, Южный Урал	Авторы
291	18,76	3,06	42,95	28,05	3,96	3,57	0,44	100,79	Березовское, Средний Урал	"
292	18,90	2,75	42,80	27,37	4,05	3,54	0,37	99,78	Там же	"
293	18,54	3,19	44,18	28,55	3,97	3,54	0,36	102,33	"	"
294	18,62	3,23	42,92	27,45	3,99	3,54	0,32	100,07	"	"
295	18,81	2,39	43,13	28,06	4,10	4,30	0,32	101,11	Барсучий Лог, Южный Урал	"
296	19,57	0,93	43,27	28,89	5,59	3,71	0,23	102,19	Там же	"
297	19,68	0,80	43,51	28,93	5,34	3,26	0,22	101,74	"	"
298	19,10	0,93	43,92	29,48	5,27	3,21	0,18	102,09	"	"
299	19,64	2,16	43,85	26,57	4,19	3,66	0,15	100,22	Березовское, Средний Урал	"

Таблица II (продолжение)

Анализ	Содержание, вес. %							Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag			
300	19,49	2,12	43,86	25,96	4,14	3,63	0,13	99,33	Березовское, Средний Урал	Авторы
301	17,34	4,57	43,41	27,21	4,01	2,93	0,12	99,59	Жайрем, Казахстан	"
302	19,18	2,27	44,38	26,40	4,12	3,74	0,11	100,20	Березовское, Средний Урал	"
303	20,07	0,54	43,34	28,29	5,14	3,57	0,10	101,05	Барсучий Лог, Южный Урал	"
304	20,9	0,1	41,9	27,5	4,1	4,7	0,1	99,3	Жайрем, Казахстан	Митряева и др. [57]
305	19,86	0,26	43,84	27,26	4,18	2,86	0,09	98,35	" "	"
306	18,71	2,45	42,95	28,20	4,07	4,70	0,05	101,13	Барсучий Лог, Южный Урал	Авторы
307	19,62	0,68	43,16	29,18	4,95	3,34	0,05	100,98	Там же	"
308	18,58	2,56	42,77	28,21	5,04	3,47	0,02	100,65	"	"
309	19,58	0,97	43,60	28,32	4,97	3,37	0,02	100,83	"	"
Ag-содержащий Zn-тенинит ($Ag < 1 ат.$; $Zn \geq 1 ат.$)										
Ag > 1 вес. %										
310	17,86	3,92	40,97	27,04	1,94	5,47	1,99	99,19	Не указано	Берман и др. [14]
311	15,76	6,60	40,63	27,49	1,19	4,87	1,82	100,27	"	"
312	20,06	0,35	42,30	27,56	2,20	5,90	1,64	100,01	"	"
313	18,78	0,41	40,51	28,31	3,28	5,15	1,27	97,71	"	"
314	20,25	0,35	43,00	28,56	3,28	4,77	1,13	101,35	Отокумпу, Финляндия	Авторы
315	11,8	12,7	41,1	27,0	0,64	6,93	1,01	101,18	Каньон Бингем, США	Рудашевский и др. [76]
316	20,32	0,37	43,17	28,81	3,12	4,78	1,01	101,58	Отокумпу, Финляндия	Авторы
Ag < 1 вес. %										
317	19,29	0,62	42,98	28,22	3,39	4,42	0,98	99,89	Березовское, Средний Урал	"
318	18,25	3,46	42,61	26,89	1,74	5,96	0,82	99,73	Барсучий Лог, Южный Урал	"
319	17,88	3,89	42,56	26,68	2,08	6,07	0,80	99,96	Там же	"
320	18,45	3,04	42,44	26,94	2,13	5,81	0,66	99,47	"	"
321	19,47	0,66	43,8	26,9	0,72	7,24	0,66	98,8	Мэйфлауер, США	Нэш [145]
322	16,23	7,31	40,33	27,36	2,38	5,20	0,65	99,46	Учалы, Южный Урал	Авторы
323	18,4	3,5	41,3	27,4	1,1	7,4	0,6	99,5	Шаканаи, Япония	Юи [168]
324	19,09	2,45	43,36	27,87	1,91	6,45	0,54	101,67	Березовское, Средний Урал	Авторы
325	17,93	4,18	43,20	27,91	1,70	6,69	0,54	102,15	Там же	"
326	17,51	4,59	43,45	27,86	1,80	6,61	0,49	102,31	"	"
327	15,86	6,82	42,22	25,83	3,24	4,47	0,46	98,90	Октябрьское, Южный Урал	"
328	16,95	5,71	42,78	27,52	2,68	5,43	0,42	101,50	Березовское, Средний Урал	"
329	17,08	5,43	42,24	27,49	2,75	5,40	0,42	100,81	Там же	"
330	17,31	5,07	42,85	27,07	2,63	5,61	0,40	100,96	"	"
331	15,85	7,18	42,03	28,11	2,45	5,69	0,39	101,77	"	"
332	15,40	7,73	42,26	28,83	2,36	5,96	0,39	102,93	"	"
333	15,65	7,46	41,53	27,89	2,84	5,33	0,38	101,09	"	"
334	17,26	5,16	42,96	27,08	1,53	7,05	0,34	101,38	Им. XIX партсъезда, Южный Урал	"
335	18,75	-	43,48	28,70	0,99	5,68	0,34	97,94	Кызылюкское, Тува	"
336	16,84	5,46	43,01	26,59	1,79	6,69	0,33	100,71	Комсомольское, Южный Урал	"
337	18,12	3,11	42,66	26,89	1,64	6,78	0,32	99,52	Там же	"
338	18,8	1,44	43,3	27,6	0,87	7,12	0,32	98,45	Каньон Бингем, США	Рудашевский и др. [76]
339	15,82	7,32	41,87	28,17	1,57	6,87	0,30	101,92	Эль-Теньенте, Чили	Арайа и др. [99]
340	17,98	4,04	43,35	25,97	1,84	6,67	0,30	100,15	Комсомольское, Южный Урал	Авторы
341	18,12	0,85	44,41	28,46	0,12	7,20	0,29	99,45	Гайское, там же	"
342	18,04	0,88	44,53	27,47	0,38	7,03	0,29	98,62	Гайское, Южный Урал	"
343	18,12	0,87	44,34	28,36	0,12	7,23	0,26	99,42	Там же	"
344	18,09	3,43	42,30	28,52	1,28	7,38	0,26	101,26	Эль-Теньенте, Чили	Арайа и др. [99]
345	15,56	6,84	42,12	28,13	1,47	7,19	0,25	101,56	"	"
346	16,53	4,14	42,56	28,03	1,43	6,60	0,24	99,53	"	"
347	18,54	0,81	44,97	27,47	0,11	7,30	0,24	99,44	Гайское, Южный Урал	Авторы
348	18,94	2,44	43,64	28,56	3,38	4,82	0,24	102,02	Барсучий Лог, там же	"
349	18,68	3,09	44,17	27,35	1,58	6,70	0,23	101,79	Березовское, Средний Урал	"
350	15,55	7,20	41,93	27,08	1,79	5,58	0,22	99,35	Не указано	Берман и др. [14]
351	15,39	7,48	42,25	26,45	1,36	7,17	0,21	100,32	Им. XIX партсъезда, Южный Урал	Авторы
352	16,78	6,67	42,01	27,82	1,14	7,23	0,17	101,82	Эль-Теньенте, Чили	Арайа и др. [99]
353	14,78	5,31	41,45	27,98	1,33	7,27	0,17	98,29	"	"

Таблица II (продолжение)

Анализ	Содержание, вес. %							Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag			
354	17,27	5,21	41,97	27,31	1,56	7,15	0,17	100,64	Им. XIX партсъезда, Южный Урал	Авторы
355	19,52	1,09	44,17	28,55	0,34	8,59	0,17	102,44	Майское, там же	"
356	19,10	0,95	43,31	26,96	0,20	8,60	0,16	99,28	"	"
357	17,97	3,85	42,26	28,02	1,50	6,21	0,15	99,96	Эль-Геньенте, Чили	Арая и др. [99]
358	15,23	8,23	42,75	25,98	1,38	7,20	0,15	100,91	Им. XIX партсъезда, Южный Урал	Авторы
359	14,98	7,92	42,89	26,37	1,48	7,13	0,15	100,92	Там же	"
360	18,75	2,72	43,00	27,14	1,43	7,27	0,15	100,45	Березовское, Средний Урал	"
361	19,26	2,45	44,36	27,73	1,63	6,63	0,15	102,20	Там же	"
362	15,57	7,08	42,28	26,77	1,29	7,21	0,13	100,32	Узельга, Южный Урал	"
363	19,80	0,20	43,70	27,92	1,44	6,85	0,11	100,03	Касапалка, Перу	Вю. Петерсен [168]
364	19,56	0,44	43,53	27,85	1,45	6,75	0,10	99,67	"	"
365	19,33	1,10	43,33	28,45	0,50	8,61	0,09	101,41	Майское, Южный Урал	Авторы
366	19,24	0,64	42,30	28,79	2,04	6,38	0,07	99,46	Барсучий Лог, там же	"
367	15,22	7,10	41,34	27,36	0,88	8,04	0,06	100,00	Узельга, там же	"
368	15,11	6,92	40,60	28,57	3,14	6,14	0,05	100,53	Барсучий Лог, там же	"
369	15,09	6,84	40,71	28,33	3,13	6,13	0,05	100,28	"	"
370	14,95	6,79	40,79	28,36	3,54	5,91	0,05	100,39	"	"
371	18,84	2,81	43,29	27,94	1,80	6,63	0,05	101,36	Подольское, там же	"
372	18,27	3,57	42,90	27,98	1,66	6,72	0,05	101,15	"	"
373	18,13	3,29	43,09	27,57	1,47	7,14	0,03	100,72	Узельга, Южный Урал	"
374	18,25	3,32	44,92	28,29	1,25	6,08	0,03	102,15	Успенский рудник, Казахстан	"
375	18,47	2,98	44,50	29,14	1,26	6,04	0,02	102,40	Там же	"
376	18,63	3,03	44,89	28,87	1,33	5,85	0,02	102,63	"	"
377	17,57	3,74	42,13	28,48	2,04	6,58	0,02	100,56	Учалы, Южный Урал	"
378	17,87	4,13	42,80	28,41	2,01	6,37	0,02	101,61	"	"

379	14,90	8,01	43,18	25,65	0,88	7,53	0,02	100,17	Узельга, там же	Авторы
380	16,22	6,64	42,16	29,24	2,64	5,55	0,02	102,47	"	"
381	19,17	1,70	42,54	28,17	3,66	5,01	0,02	100,26	"	"
382	18,70	1,38	42,86	28,60	1,72	6,64	0,02	99,92	Барсучий Лог, там же	"

Ag-содержащий тетраэдрит (Ag < 1 ат.)

Ag-содержащий Fe-тетраэдрит (Ag < 1 ат.; Fe ≥ 1 ат.; Sb ≥ 3 ат.)

Ag > 1 вес. %

383	0,1	29,3	33,2	24,1	6,1	0,8	6,0	99,8	Карпенберг Норра, Швеция	Сандецки, Амкоф [153]
384	0,22	30,49	33,18	23,0	4,05	3,24	5,84	100,02	Таишу-Шигекума, Япония	Шимада, Хироватари [154]
385	1,2	26,9	33,7	24,9	5,8	0,8	5,4	98,7	Чокайя, Боливия	Шпрингер [157]
386	1,5	27,4	34,3	24,3	4,4	2,8	5,2	100,0	Карпенберг Норра, Швеция	Сандецки, Амкоф [153]
387	—	29,5	35,6	24,4	6,1	0,7	3,2	99,3	Там же	"
388	18,9	1,03	40,5	28,1	5,92	1,60	3,52	99,57	Ховуаксинское, Тува	Рудашевский и др. [76]
389	—	29,3	37,6	25,5	3,40	3,20	2,90	101,90	Маунт-Айза, Австралия	Рили [150]
390	1,0	27,7	36,3	24,9	5,0	2,1	2,7	99,7	Убинас, Боливия	Шпрингер [157]
391	17,28	7,19	42,53	27,88	4,32	2,33	1,62	103,15	Раджпура-Дариба, Индия	Авторы
392	16,62	7,15	41,72	27,23	4,34	2,22	1,52	100,80	"	"
393	17,03	7,04	41,88	27,24	4,21	2,38	1,31	101,09	"	"
394	18,18	1,08	40,14	28,63	5,00	4,74	1,25	99,02	Не указано	Берман и др. [14]
395	16,0	5,4	40,3	28,1	5,0	4,4	1,0	100,2	Озерное, Западное Забайкалье	Кочеткова [50]

Ag < 1 вес. %

396	0,40	28,80	37,20	25,50	3,70	3,50	0,50	99,60	Маунт-Айза, Австралия	Рили [150]
397	2,70	26,09	39,24	24,29	6,51	0,45	0,45	99,28	Балей, Восточное Забайкалье	Авторы
398	1,78	28,25	38,33	25,18	6,30	0,45	0,45	100,29	Там же	"
399	1,70	26,70	37,80	25,50	3,70	3,90	0,40	99,70	Маунт-Айза, Австралия	Рили [150]
400	4,34	24,10	38,73	25,36	6,17	0,08	0,35	99,13	Балей, Восточное Забайкалье	Авторы
401	7,6	18,0	42,4	27,7	4,0	1,5	0,1	101,3	Шолмонок, Чехословакия	Шарль, Леви [112]

Таблица II (продолжение)

Анализ	Содержание, вес. %							Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag			
Ag-содержащий Zn-тетраэдрит (Ag < 1 ат.; Zn ≥ 1 ат.)										
Ag > 1 вес. %										
402	4,48	22,43	35,26	24,64	3,30	4,35	6,32	100,78	Касапалка, Перу	Вю, Петерсен [163]
403	1,6	24,2	34,9	24,8	0,8	7,0	5,6	97,9	Читозе, Япония	Юи [168]
404	0,21	30,36	35,34	24,55	1,07	6,11	5,26	102,90	Лашкерек, Средняя Азия	Авторы
405	2,98	25,12	32,79	25,31	0,38	8,30	5,21	100,09	Алмалык, там же	"
406	2,6	22,6	34,6	24,9	0,8	6,9	5,0	97,3	Читозе, Япония	Юи [168]
407	0,39	29,96	35,75	24,88	1,23	6,24	4,63	103,09	Лашкерек, Средняя Азия	Авторы
408	—	29,2	37,7	23,6	2,0	5,4	4,4	192,3	Жайрем, Казахстан	Андрсенко и др. [4]
409	0,66	29,34	36,17	24,50	1,14	6,10	4,11	102,02	Лашкерек, Средняя Азия	Авторы
410	0,66	29,43	36,43	25,13	1,23	5,98	3,85	102,72	Там же	"
411	0,61	30,02	35,0	23,31	2,89	4,41	3,76	100,0	Таишу-Шигекума, Япония	Шимада, Хироватару [154]
412	2,3	26,6	38,1	24,3	2,2	5,0	3,6	102,1	Жайрем, Средняя Азия	Андрсенко и др. [4]
413	3,1	25,0	38,6	24,1	2,9	4,2	3,3	101,2	Там же	"
414	1,6	26,3	36,4	24,6	0,7	6,7	3,0	99,3	Капник, Румыния	Шарль, Леви [112]
415	1,5	26,2	35,7	24,5	0,7	6,7	2,8	98,1	" "	"
416	3,1	24,9	37,3	25,4	1,6	5,7	2,6	100,6	Херод-Фут-Майн, Англия	"
417	4,2	23,0	39,6	24,7	2,6	4,9	2,5	101,5	Жайрем, Казахстан	Андрсенко и др. [4]
418	2,17	26,75	35,38	25,63	0,81	7,12	2,47	100,33	Не известно	Авторы
419	3,0	24,6	36,2	25,5	0,6	7,1	2,4	99,6	Капник, Румыния	Шарль, Леви [112]
420	0,7	27,8	36,6	25,4	2,5	4,6	2,4	100,0	Бу Эль Фесца, Алжир	"
421	0,7	27,9	37,0	25,0	2,4	4,6	2,4	100,0	Там же	"
422	0,8	27,8	37,3	25,2	2,5	4,5	2,4	100,5	"	"
423	3,0	25,4	37,7	25,4	1,5	6,0	2,3	101,3	"	"
424	4,0	23,4	37,7	25,8	1,8	5,5	2,2	100,4	"	"
425	1,7	26,5	37,7	24,9	1,2	6,0	1,6	99,6	Будьюдун, Алжир	"
426	5,4	22,4	39,5	24,3	0,7	7,4	1,5	101,2	Жайрем, Казахстан	Митряева и др. [57]
427	1,5	26,9	38,0	25,2	1,1	6,1	1,5	100,3	Будьюдун, Алжир	Шарль, Леви [112]
428	1,2	27,6	37,7	24,9	1,0	6,2	1,4	100,0	" "	"
429	4,34	24,47	38,90	24,86	0,70	7,03	1,29	101,59	Алмалык, Средняя Азия	Авторы
430	1,5	27,3	37,9	25,2	1,9	5,5	1,2	100,5	Рудник Мулин, Швейцария	Шпрингер [157]
431	3,57	25,02	38,41	25,03	0,88	6,71	1,18	100,79	Усть-Теремки, Восточное Забайкалье	Авторы
432	2,70	26,73	38,34	24,70	0,27	7,46	1,15	101,35	Алмалык, Средняя Азия	"
433	4,08	24,52	38,91	24,71	0,28	7,42	1,10	101,02	Там же	"
434	4,46	24,52	37,79	25,75	1,00	6,52	1,10	101,14	Усть-Теремки, Восточное Забайкалье	"
435	3,35	25,62	38,12	25,65	0,83	6,85	1,09	101,51	Там же	"
436	0,3	28,9	37,1	25,5	3,3	4,0	1,0	100,1	Рудник Венцель, ФРГ	Шпрингер [157]
Ag < 1 вес. %										
437	2,64	28,81	35,24	28,21	0,45	6,87	0,87	103,10	Узельга, Южный Урал	Авторы
438	2,48	27,30	38,54	24,43	0,82	6,74	0,83	101,14	Алмалык, Средняя Азия	"
439	3,75	26,35	37,58	25,82	0,55	7,26	0,81	102,14	Узельга, Южный Урал	"
440	3,1	23,4	41,9	25,3	2,0	4,1	0,8	100,6	Калабона, о. Сардиния	Френцель и др. [119]
441	3,21	26,80	37,75	24,93	0,53	7,23	0,78	101,23	Узельга, Южный Урал	Авторы
442	1,95	28,64	37,62	25,19	0,41	7,41	0,76	102,16	Там же	"
443	0,50	31,72	37,56	25,50	0,40	6,98	0,72	103,37	Березовское, Средний Урал	"
444	4,15	24,51	38,49	25,32	1,62	6,34	0,71	101,13	Учалы, Южный Урал	"
445	2,4	26,1	38,5	25,5	0,5	7,1	0,7	100,8	Лез Ашеш, Алжир	Шарль, Леви [112]
446	0,27	30,21	36,86	24,90	0,08	7,64	0,66	100,64	Вранчице, Чехословакия	Авторы
447	1,03	29,50	37,76	24,16	1,04	6,43	0,63	100,55	Алмалык, Средняя Азия	"
448	4,35	25,05	39,35	25,63	0,47	7,42	0,60	102,87	Им. XIX партсъезда, Южный Урал	"
449	2,2	26,3	38,8	25,3	0,5	7,2	0,6	100,9	Лез Ашеш, Алжир	Шарль, Леви [112]
450	3,9	23,4	39,7	25,9	0,4	6,1	0,6	100,0	Нагиаг, Румыния	"
451	4,6	22,7	39,3	25,8	0,3	5,6	0,6	99,1	" "	"
452	0,97	27,29	36,82	24,44	1,10	7,02	0,59	98,23	Тары-Экан, Средняя Азия	Авторы
453	1,06	29,76	38,04	24,25	0,38	7,18	0,58	101,25	Алмалык, Средняя Азия	"
454	1,96	28,10	38,45	23,35	0,34	7,42	0,53	100,15	Там же	"

Т а б л и ц а II (продолжение)

Анализ	Содержание, вес.%							Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag			
455	1,10	29,53	38,51	23,86	0,44	7,21	0,46	101,11	Алмалык, Средняя Азия	Авторы
456	1,83	28,43	38,24	23,88	0,22	7,49	0,42	100,51	"	"
457	2,6	25,4	39,1	25,5	0,5	7,1	0,4	100,6	Лез Ашеш, Алжир	Шарль, Леви [112]
458	0,3	29,1	39,0	25,1	0,9	6,5	0,4	101,3	Хорхаузен, ФРГ	"
459	0,3	29,1	39,2	25,0	1,0	6,4	0,4	101,4	" "	"
460	4,19	23,32	40,39	25,86	2,17	4,61	0,36	100,90	Жайрем, Казахстан	Авторы
461	3,72	24,57	40,16	24,86	1,97	4,96	0,36	100,60	" "	"
462	3,15	25,74	39,70	25,46	2,08	4,85	0,36	101,34	" "	"
463	0,37	30,02	37,11	24,70	0,27	7,46	0,35	100,27	Вранчице, Чехословакия	"
464	3,99	24,77	40,53	25,46	2,22	4,70	0,33	102,00	Жайрем, Казахстан	"
465	0,3	29,3	39,7	25,1	0,8	6,6	0,3	102,1	Хорхаузен, ФРГ	Шарль, Леви [112]
466	3,82	24,60	40,12	25,16	1,97	4,82	0,29	100,78	Жайрем, Казахстан	Авторы
467	3,81	25,46	38,96	25,99	2,80	4,59	0,28	101,89	Коч-Булак, Средняя Азия	"
468	0,6	29,0	38,4	25,6	0,5	6,5	0,2	100,8	Эро, Франция	Шарль, Леви [112]
469	2,7	25,4	39,2	25,7	0,8	6,3	0,2	100,3	" "	"
470	2,2	26,0	38,6	25,7	1,2	5,5	0,2	100,8	Бени Азум, Алжир	"
471	2,4	25,7	38,7	25,3	2,6	4,3	0,2	99,2	Южн. Буже, Франция	"
472	3,9	23,5	38,9	25,5	2,9	4,2	0,2	99,1	" "	"
473	3,1	24,3	38,7	25,2	3,0	4,0	0,2	98,6	" "	"
474	2,81	26,63	38,21	25,86	0,28	7,61	0,19	101,59	Узельга, Южный Урал	Авторы
475	1,05	28,45	37,85	25,97	0,80	6,90	0,12	101,14	Тары-Экан, Средняя Азия	"
Ag-содержащий теннантит-тетраэдрит (Ag < 1 ат.; Sb < 3 ат.; As < 3 ат.)										
476	11,6	12,2	41,8	27,6	3,6	3,7	0,5	101,0	Березовское, Средний Урал	Шарль, Леви [112]
477	11,7	12,1	42,2	27,5	3,6	3,5	0,4	101,0	Там же	"
478	11,9	11,9	42,0	27,3	3,6	3,6	0,4	100,7	"	"
479	8,28	17,48	41,10	25,80	2,81	3,99	0,29	99,75	Жайрем, Казахстан	Авторы
480	10,99	13,97	41,61	26,39	3,13	3,84	0,23	100,16	" "	"

481	14,11	8,97	42,07	26,61	3,47	3,46	0,21	98,90	Жайрем, Казахстан	Авторы
482	11,38	13,75	42,40	26,55	2,98	3,93	0,20	101,19	" "	"
483	14,34	8,76	43,00	27,31	3,41	3,56	0,19	100,57	" "	"
484	11,29	12,99	41,97	26,01	3,17	3,56	0,13	99,12	" "	"

Ag-содержащий Fe-теннантит-тетраэдрит (Ag < 1 ат.; Fe > 1 ат.)

Ag > 1 вес. %

485	7,4	19,1	37,2	25,4	4,1	2,6	3,0	98,8	Карпенберг Норра, Швеция	Сандецки, Амкоф [153]
486	8,0	18,6	37,5	25,6	3,3	2,0	2,6	98,6	" "	"
487	6,9	19,9	37,4	25,4	4,4	2,8	2,6	99,3	" "	"
488	7,8	19,0	38,1	25,5	4,6	2,4	2,4	99,7	" "	"

Ag < 1 вес. %

489	14,29	8,73	40,51	25,71	4,13	3,72	0,74	97,83	Учалы, Южный Урал	Авторы
490	7,1	18,6	39,2	25,3	4,5	2,4	0,5	97,6	Пеликан	Шарль, Леви [112]
491	7,2	18,5	39,5	26,2	4,4	2,4	0,4	98,6	"	"
492	7,1	18,5	39,7	26,1	4,2	2,4	0,4	98,4	"	"
493	5,78	22,39	40,41	26,02	4,63	1,55	0,37	101,15	Коч-Булак, Средняя Азия	Авторы
494	6,90	20,99	41,09	26,76	4,24	1,43	0,31	101,72	Там же	"
495	7,34	19,82	39,88	25,64	6,05	—	0,27	99,00	Балей, Восточное Забайкалье	"
496	10,0	13,7	42,6	27,1	4,0	1,7	0,2	99,3	Музайя, Алжир	Шарль, Леви [112]
497	9,7	14,1	42,2	27,2	3,9	1,7	0,2	99,0	" "	"
498	9,5	14,1	42,8	27,3	3,7	1,8	0,2	99,3	" "	"
499	10,30	15,43	44,86	26,21	4,50	—	0,15	101,45	Коч-Булак, Средняя Азия	Авторы
500	8,5	16,4	42,5	28,0	3,8	1,9	0,1	101,2	Шолмонок, Чехословакия	Шарль, Леви [112]
501	6,8	18,9	42,1	26,7	3,6	1,9	0,1	100,1	" "	"
502	5,30	20,80	42,60	25,30	5,60	0,80	0,10	100,50	Рудняны, Чехословакия	Ройкович, Криштин [152]

Ag-содержащий Zn-теннантит-тетраэдрит (Ag < 1 ат.; Zn > 1 ат.)

Ag > 1 вес. %

503	5,2	19,2	36,2	25,3	1,0	6,9	3,5	97,3	Читозе, Япония	Юи [168]
504	10,8	12,4	37,2	26,0	не опр.	7,71	3,36	97,5	Мэйфлауер, США	Нэш [145]
505	4,75	21,97	37,28	25,06	1,55	6,20	3,30	101,10	Касапалка, Перу	Вю, Петерсен [163]
506	4,57	21,99	36,96	24,91	1,53	6,07	3,19	99,22	" "	"

Таблица II (продолжение)

Анализ	Содержание, вес. %							Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag			
507	7,6	19,1	38,1	26,0	2,1	5,4	3,1	100,4	Озерное, Западное Забайкалье	Кочеткова [50]
508	5,62	20,3	37,2	25,7	0,36	7,94	2,88	100,0	Мэйфлауер, США	Нэш [145]
509	5,67	22,57	38,20	25,03	1,09	6,81	2,36	101,73	Сибай, Южный Урал	Авторы
510	6,56	21,05	37,21	25,29	1,01	6,72	2,23	100,06	Там же	"
511	7,45	19,70	38,82	25,39	1,20	6,81	2,04	101,41	"	"
512	12,46	12,34	39,65	26,31	1,64	5,19	1,81	99,40	Не указано	Берман и др. [14]
513	9,35	16,28	39,62	26,01	1,64	5,18	1,80	99,88	"	"
514	7,30	19,09	39,57	25,80	1,23	4,91	1,75	99,65	"	"
515	9,61	17,05	39,49	26,90	1,75	5,91	1,72	102,43	Учалы, Южный Урал	Авторы
516	10,70	14,59	38,54	26,71	1,77	4,48	1,55	98,50	Не указано	Берман и др. [14]
517	10,82	13,43	41,23	26,47	2,11	4,20	1,52	99,78	"	"
518	10,75	14,77	39,33	25,65	1,42	6,66	1,40	99,99	Сибай, Южный Урал	Авторы
519	10,74	13,23	40,92	25,43	1,48	5,44	1,31	98,55	Не указано	Берман и др. [14]
520	13,46	9,90	40,80	27,07	1,92	4,76	1,27	99,24	"	"
521	11,57	13,86	40,04	26,21	1,99	5,77	1,27	100,71	Учалы, Южный Урал	Авторы
522	10,40	13,10	40,24	26,33	1,69	5,08	1,25	98,09	Не указано	Берман и др. [14]
523	8,34	18,72	39,44	26,52	1,87	5,45	1,22	101,56	Злата, Болгария	Авторы
524	12,67	12,16	41,20	26,91	2,11	5,68	1,12	101,85	Учалы, Южный Урал	"
525	13,0	12,0	41,0	25,8	1,5	6,5	1,1	100,1	Бестюбе, Казахстан	Митряева и др. [57]
526	13,5	10,6	40,0	26,8	1,0	7,6	1,1	100,6	Хаканан, Япония	Юи [168]
527	6,8	19,6	39,0	26,7	0,7	7,3	1,1	101,2	Гуанако, Чили	Шпрингер [157]
528	6,03	21,90	39,31	25,14	0,94	6,81	1,07	101,20	Алмалык, Средняя Азия	Авторы
529	11,07	12,36	40,91	27,03	1,58	4,93	1,15	99,77*	Не указано	Берман и др. [14]
Ag < 1 вес. %										
530	4,94	22,61	38,68	24,12	1,49	6,40	0,83	99,07	Учалы, Южный Урал	Авторы
531	7,35	19,78	38,89	26,77	1,04	6,46	0,79	101,08	Березовское, Средний Урал	"

* В том числе 0,58 Se.

532	5,96	21,69	39,11	25,11	1,43	6,04	0,72	100,06	Учалы, Южный Урал	Авторы
533	6,8	19,4	39,0	25,3	0,4	7,8	0,7	99,4	Жайрем, Казахстан	Андрсенко и др. [4]
534	5,82	22,25	38,13	25,37	0,59	7,31	0,65	100,12	Узельга, Южный Урал	Авторы
535	7,34	20,57	38,59	27,09	0,65	7,27	0,61	102,11	Там же	"
536	12,2	10,9	44,9	26,9	0,8	4,6	0,6	100,9	Калабона, о. Сардиния	Френцель и др. [119]
537	5,95	22,32	38,68	25,87	0,61	7,35	0,55	101,32	Узельга, Южный Урал	Авторы
538	12,76	12,59	40,65	27,06	1,36	6,06	0,55	101,03	Эль-Теньенте, Чили	Шарль, Леви [112]
539	4,87	23,39	38,82	25,42	1,75	6,04	0,54	100,83	Учалы, Южный Урал	Авторы
540	14,56	9,13	42,21	26,74	3,11	4,63	0,52	100,90	Там же	"
541	11,52	13,89	40,65	26,88	1,28	6,64	0,51	101,37	Эль-Теньенте, Чили	Арайа и др. [99]
542	12,40	11,20	40,90	25,10	2,70	7,10	0,50	99,90	Не указано	Берман и др. [14]
543	9,91	13,92	39,62	27,04	1,13	7,31	0,49	99,42	Эль-Теньенте, Чили	Арайа и др. [99]
544	6,11	22,86	40,06	25,65	0,67	7,17	0,49	100,23	Узельга, Южный Урал	Авторы
545	13,25	11,45	40,38	25,34	1,68	6,88	0,49	99,47	Алмалык, Средняя Азия	"
546	13,71	11,19	39,79	25,48	1,66	6,46	0,49	98,78	Там же	"
547	11,34	13,84	40,45	27,15	1,67	6,04	0,49	100,97	Усть-Теремки, Восточное Забайкалье	"
548	14,66	9,08	42,26	27,00	3,04	4,68	0,49	101,22	Березовское, Средний Урал	"
549	7,87	19,64	39,56	25,91	0,86	7,23	0,47	101,54	Узельга, Южный Урал	"
550	13,48	10,44	41,72	25,37	2,54	5,12	0,47	99,14	Октябрьское, там же	"
551	5,07	23,70	38,87	25,02	0,50	7,53	0,42	101,11	Им. XIX партсъезда, там же	"
552	5,58	22,46	39,06	25,96	2,07	5,58	0,42	101,14	Яхимов, Чехословакия	"
553	7,0	19,5	41,3	25,9	2,2	4,5	0,4	100,8	Жайрем, Казахстан	Андрсенко и др. [4]
554	6,8	19,3	41,3	25,9	2,2	5,3	0,4	101,2	Аверон, Франция	Шарль, Леви [112]
555	9,53	16,88	40,51	25,27	1,16	7,49	0,39	101,23	Узельга, Южный Урал	Авторы
556	5,81	21,98	39,35	26,21	2,05	5,63	0,39	101,43	Яхимов, Чехословакия	"
557	12,70	9,43	40,65	27,62	1,60	6,65	0,37	99,02	Эль-Теньенте, Чили	Арайа и др. [99]
558	14,2	7,9	44,0	26,8	0,61	7,9	0,36	101,8	Мэйфлауер, США	Нэш [145]
559	13,62	10,69	41,20	26,65	0,78	7,51	0,36	100,81	Гайское, Южный Урал	Авторы
560	7,70	19,08	40,20	27,00	2,34	5,39	0,36	102,06	Яхимов, Чехословакия	"
561	7,06	20,28	39,74	26,53	2,25	5,55	0,35	101,77	"	"
562	12,45	12,49	40,89	27,17	1,17	7,14	0,35	101,66	Эль-Теньенте, Чили	Арайа и др. [99]
563	14,25	9,48	41,43	27,68	1,05	7,34	0,32	101,55	Гайское, Южный Урал	Авторы

Таблица II (окончание)

Анализ	Содержание, вес. %							Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag			
564	13,53	10,67	41,54	26,77	0,84	7,42	0,30	101,07	Гайское, Южный Урал	Авторы
565	12,3	11,0	41,8	27,7	0,5	5,3	0,3	98,9	Нагиаг, Румыния	Шарль, Леви [112]
566	8,5	16,3	42,5	26,5	2,5	4,8	0,3	101,4	Аверон, Франция	"
567	8,7	16,5	41,8	26,4	2,5	4,8	0,3	101,0	"	"
568	6,63	20,19	40,97	25,90	2,42	4,58	0,30	100,98	Жайрем, Казахстан	Авторы
569	7,48	19,56	41,24	25,89	2,45	4,48	0,28	101,38	"	"
570	10,35	15,45	40,86	25,47	0,62	7,55	0,27	100,57	Подольское, Южный Урал	"
571	9,94	16,14	40,54	25,48	0,78	7,15	0,27	100,30	Им. XIX партсъезда, там же	"
572	6,59	20,50	40,35	25,32	2,53	4,47	0,26	100,02	Жайрем, Казахстан	"
573	5,92	21,56	41,08	25,92	2,51	4,27	0,26	101,52	"	"
574	9,27	16,45	41,14	25,87	2,91	4,11	0,26	100,01	"	"
575	6,56	20,79	40,55	25,70	2,62	4,06	0,26	100,54	"	"
576	9,66	15,02	41,39	26,24	2,90	4,28	0,25	99,74	"	"
577	10,73	14,97	41,26	25,63	0,70	7,35	0,24	100,88	Подольское, Южный Урал	"
578	13,97	9,57	42,25	26,67	1,24	7,18	0,23	101,12	Им. XIX партсъезда, там же	"
579	13,84	9,59	41,91	24,79	1,31	7,71	0,22	99,37	Там же	"
580	12,53	12,30	41,98	26,35	0,99	7,46	0,21	101,81	Узельга, там же	"
581	14,80	8,62	41,87	26,78	1,32	7,20	0,20	100,79	Им. XIX партсъезда, там же	"
582	14,72	8,66	42,52	26,81	1,35	7,06	0,19	101,31	Там же	"
583	11,30	14,01	40,49	26,30	0,64	7,30	0,18	100,22	Подольское, там же	"
584	13,28	11,30	41,83	26,46	1,08	6,95	0,13	101,03	Им. XIX партсъезда, там же	"
585	5,7	21,0	40,2	26,4	0,8	6,4	0,1	100,6	Эро, Франция	Шарль, Леви [112]
586	10,1	13,9	40,5	26,9	2,3	5,6	0,1	99,4	Чангоа, Испания	"
587	10,0	14,3	39,8	26,4	2,3	5,4	0,1	98,3	"	"
588	10,5	13,3	40,4	26,9	2,3	5,4	0,1	98,9	"	"
589	13,07	10,50	42,24	26,48	0,82	7,63	0,08	100,82	Узельга, Южный Урал	Авторы

Таблица III

Блеклые руды с Hg

Анализ	Содержание, вес. %							Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Hg			
Hg-блеклые руды (Hg ≥ 1 ат.)										
Hg-теннантит (Hg ≥ 1 ат.; As ≥ 3 ат.)										
590	14,6	3,69	35,2	24,4	0,15	0,28	21,8	100,12	Чазадыр, Тува	Васильев и др. [28]
591	16,96	0,93	36,92	24,39	0,11	0,18	21,59	101,08	Кульпольней, Чукотка	Авторы
592	17,62	0,70	37,10	24,91	0,04	0,24	21,49	102,10	"	"
593	13,3	5,13	35,5	23,8	0,16	0,25	21,4	99,54	Чазадыр, Тува	Васильев и др. [28]
594	14,0	4,28	35,6	24,2	0,18	0,34	21,2	99,80	"	"
595	12,8	6,48	35,6	23,2	0,40	0,31	20,9	99,69	"	"
596	13,4	6,26	35,6	23,2	0,31	0,48	20,7	99,95	"	"
597	16,0	3,1	39,0	24,3	1,6	0,2	15,6	99,8	Чаган-Узун, Горный Алтай	"
Hg-тетраэдрит (Hg ≥ 1 ат.; Sb ≥ 3 ат.)										
598	0,45	25,4	33,2	20,7	0,09	0,18	20,7	100,72	Курумду-Айры, Горный Алтай	Васильев и др. [28]
599	0,16	25,2	31,9	21,4	0,03	0,51	20,3	99,50	Таджилу, там же	"
600	0,83	24,8	33,5	20,4	—	—	20,1	99,63	Курумду-Айры, там же	"
601	1,03	20,6	34,6	23,6	0,93	1,36	18,0	100,12	Ак-Таш, там же	"
602	1,20	24,2	36,6	20,3	—	—	17,8	100,10	Курумду-Айры, там же	"
603	—	24,4	35,6	22,2	—	—	17,7	99,90	"	"
604	0,60	24,4	36,0	20,6	—	—	17,6	99,2	"	"
605	1,71	19,7	36,2	23,1	1,54	1,32	16,3	99,87	Ак-Таш, там же	"
606	—	24,8	37,3	23,2	1,77	1,02	13,2	101,29	"	"
Hg-теннантит-тетраэдрит (Hg ≥ 1 ат.; As < 3 ат.; Sb < 3 ат.)										
607	11,31	10,14	35,85	23,88	0,21	0,35	19,99	101,73	Кульпольней, Чукотка	Авторы
608	5,64	17,5	34,3	23,1	0,27	0,24	19,7	100,75	Ак-Таш, Горный Алтай	Васильев и др. [28]
609	5,21	18,05	33,35	21,24	0,04	0,43	19,62	97,94	Кульпольней, Чукотка	Авторы

Таблица III (окончание)

Анализ	Содержание, вес. %							Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Hg			
610	9,98	11,37	35,37	23,29	0,20	0,51	19,54	100,28	Кульпольней, Чукотка	Авторы
611	5,37	18,32	35,58	21,59	0,03	0,35	19,30	100,54	" "	"
612	7,60	16,90	34,41	22,81	0,67	0,38	18,15	100,92	" "	"
613	8,66	13,5	35,8	23,7	0,07	2,09	16,20	100,02	Кокури, Горный Алтай	Васильев и др. [28]
614	7,97	14,3	35,7	23,4	0,07	2,23	16,1	99,77	Там же	"
615	4,80	16,40	39,20	24,40	0,70	0,40	15,70	101,60	Рудняны, Чехословакия	Ройкович, Криштин [152]
616	9,76	12,0	36,1	24,5	0,09	2,67	14,7	99,82	Джылкыдал, Горный Алтай	Васильев и др. [28]
617	9,20	12,6	36,0	24,5	0,10	2,95	14,5	99,85	Там же	"
Hg-содержащие блеклые руды (Hg < 1 ат.)										
<i>Hg-содержащий теннантит (Hg < 1 ат.; As ≥ 3 ат.)</i>										
618	17,4	1,0	40,1	25,5	1,6	1,8	11,8	99,2	Чаган-Узун, Горный Алтай	Васильев и др. [28]
<i>Hg-содержащий тетраэдрит (Hg < 1 ат.; Sb ≥ 3 ат.)</i>										
619	—	25,6	36,6	23,7	1,44	2,66	8,77	98,77	Ак-Таш, Горный Алтай	Васильев и др. [28]
620	1,30	26,60	39,00	23,70	2,30	2,10	6,90	101,90	Яиче, Югославия	Авторы
621	1,0	27,7	39,3	25,1	1,9	3,0	2,1	100,1	Хердоф, ФРГ	Шарль, Леви [112]
622	1,1	28,1	39,7	25,8	2,1	3,5	1,3	101,6	"	"
<i>Hg-содержащий теннантит-тетраэдрит (Hg < 1 ат.; Sb < 3 ат.; As < 3 ат.)</i>										
623	9,7	12,6	38,3	25,1	0,10	3,40	11,7	100,90	Джылкыдал, Горный Алтай	Васильев и др. [28]
624	6,5	18,5	37,4	24,7	2,7	1,4	9,6	100,8	Розенау, Чехословакия	Шпрингер [157]
625	4,6	21,7	39,4	25,3	2,8	1,3	4,8	99,9	Церро-Альгароббо, Чили	"
626	7,7	17,8	39,3	26,2	3,4	2,8	3,0	100,2	Шварц, Австрия	"
627	6,7	18,6	41,9	25,8	3,4	0,3	2,6	99,3	Адрар, Алжир	Шарль, Леви [112]
628	5,40	18,50	43,90	24,30	2,40	0,60	0,90	96,20	Рудняны, Чехословакия	Ройкович, Криштин [152]
<i>Hg-содержащий Zn-тетраэдрит (Hg < 1 ат.; Zn ≥ 1 ат.)</i>										
629	—	26,2	36,5	23,5	0,42	3,74	9,89	100,25	Ак-Таш, Горный Алтай	Васильев и др. [28]
630	—	25,7	36,9	23,4	1,03	3,76	8,77	99,56	Там же	"
631	0,94	24,2	37,3	24,2	0,60	4,96	7,23	99,43	"	"
<i>Hg-содержащий Fe-теннантит-тетраэдрит (Hg < 1 ат.; Fe ≥ 1 ат.)</i>										
632	6,7	18,9	41,8	25,9	3,6	0,1	3,5	100,5	Адрар, Алжир	Шарль, Леви [112]
633	7,0	18,3	42,0	25,9	3,5	0,1	3,4	100,2	"	"
634	7,1	18,9	41,5	26,0	3,5	0,1	3,0	100,1	Вади Берд, там же	"
635	6,7	19,0	41,7	26,3	3,6	0,1	3,0	100,3	Там же	"
636	7,4	17,8	41,6	26,1	3,6	0,3	2,9	99,8	"	"
637	8,3	16,8	42,2	26,1	3,8	0,1	1,6	98,9	Вади Итера, там же	"
638	8,3	16,7	42,0	26,5	3,9	—	1,5	98,9	Там же	"
639	8,1	16,9	42,1	26,1	3,9	—	1,4	93,5	"	"
<i>Hg-содержащий Fe-теннантит (Hg < 1 ат.; Fe ≥ 1 ат.)</i>										
640	15,9	6,41	42,3	27,4	5,13	—	2,33	99,47	Ак-Таш, Горный Алтай	Васильев и др. [28]
<i>Hg-содержащий Fe-тетраэдрит (Hg < 1 ат.; Fe ≥ 1 ат.)</i>										
641	0,96	28,81	38,49	24,60	4,20	2,20	1,02	100,28	Воси, Китай	Авторы
642	0,76	29,69	38,37	25,00	4,21	2,55	0,37	100,95	" "	"
643	0,60	29,87	38,74	24,58	4,42	2,20	0,25	100,66	" "	"
<i>(Hg)-содержащий Zn-теннантит-тетраэдрит (Hg < 1 ат.; Zn ≥ 1 ат.)</i>										
644	14,58	8,17	41,42	26,61	1,41	7,36	0,54	100,09	Учалы, Южный Урал	Авторы
645	14,57	8,16	41,41	26,58	1,40	7,36	0,54	100,02	Узельга, там же	"
646	13,82	9,65	41,11	27,48	1,59	7,35	0,39	101,39	" "	"
647	14,13	8,82	41,16	28,25	1,00	8,07	0,30	101,73	" "	"
648	14,42	8,28	41,39	27,47	0,97	7,84	0,30	100,67	" "	"
<i>(Hg)-содержащий Zn-теннантит</i>										
649	19,54	0,38	42,67	27,87	1,06	7,27	0,41	99,20	Биллекчанское, Тува	Авторы
650	19,89	0,31	42,70	28,77	1,02	7,29	0,32	100,30	" "	"

Таблица IV

Блеклые руды с Ag и Hg

Анализ	Содержание, вес. %								Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag	Hg			
Hg-блеклые руды (Hg > 1 ат.)											
<i>(Ag)-содержащий Hg-теннантит (Hg > 1 ат.)</i>											
651	17,57	0,47	36,93	25,42	0,07	0,21	0,04	21,35	102,06	Кульпольней, Чукотка	Авторы
652	17,2	3,5	37,8	24,5	1,9	1,1	0,6	12,9	99,5	Бестюбе, Казахстан	Митряева и др. [57]
653	16,9	2,0	41,8	23,0	1,1	1,9	0,6	12,9	100,2	" "	"
<i>(Ag)-содержащий Hg-тетраэдрит (Hg > 1 ат.)</i>											
654	3,20	21,56	34,11	23,09	0,42	—	0,10	20,46	102,94	Терлиг-Хая, Тува	Авторы
655	1,76	23,89	33,22	22,01	0,11	0,33	0,05	19,67	101,04	Кульпольней, Чукотка	"
656	2,08	23,63	33,23	20,92	0,09	0,43	0,10	19,35	99,83	" "	"
657	3,83	22,86	32,08	19,03	1,37	0,63	0,36	18,59	98,75	Канчоч, Средняя Азия	"
658	1,30	25,5	33,3	22,4	0,03	0,10	0,40	18,6	101,6	Орлиная Гора, Горный Алтай	Васильев и др. [28]
659	3,15	21,4	33,0	22,1	0,09	1,02	0,39	18,4	99,55	Там же	"
660	0,80	24,5	32,8	23,8	0,03	1,10	0,90	18,1	102,00	Сараса, Горный Алтай	"
661	3,02	22,97	34,15	22,35	0,22	0,51	0,24	17,81	101,27	Кульпольней, Чукотка	Авторы
662	4,23	21,76	34,01	23,26	0,28	0,62	0,12	17,56	101,84	" "	"
663	2,82	23,43	34,29	22,80	0,23	0,70	0,12	17,38	101,77	" "	"
664	1,60	24,66	34,65	22,67	0,85	0,75	0,21	16,47	101,86	Ябука-Фоча, Югославия	"
665	2,01	23,82	35,22	23,01	0,89	0,91	0,19	16,14	102,19	" "	"
666	1,91	23,67	34,94	22,15	0,83	0,87	0,19	16,05	100,61	" "	"
667	1,99	23,81	34,78	22,77	0,87	0,88	0,21	15,97	101,28	" "	"
668	4,00	20,1	35,6	23,1	0,1	2,6	0,3	13,2	99,0	Ла Саярилла, Чили	Шарль, Леви [112]
669	1,5	24,8	35,0	22,5	0,1	3,2	0,2	12,4	99,7	" "	"
670	—	28,04	33,97	22,52	1,38	2,34	0,06	11,18	99,47	Сахалинское, Кавказ	Авторы

(Ag) -содержащий Hg-тениантит-тетраэдрит (Hg > 1 ат.)

671	10,5	10,4	35,1	23,3	0,14	0,25	0,58	21,4	100,67	Тюте, Горный Алтай	Васильев и др. [28]
672	11,3	8,55	34,5	23,8	0,14	0,23	0,59	20,1	100,21	Там же	"
673	4,20	19,57	33,61	21,96	0,10	—	0,05	20,99	100,48	Терлиг-Хая, Тува	Авторы
674	10,16	11,79	35,01	23,84	0,06	0,39	0,05	20,69	101,99	Кульпольней, Чукотка	"
675	11,40	9,75	35,53	23,97	0,05	0,64	0,02	20,67	102,03	" "	"
676	4,99	18,3	34,3	22,1	0,25	0,38	0,32	20,5	101,14	Терлиг-Хая, Тува	Васильев и др. [28]
677	6,43	17,23	34,77	21,25	0,13	0,45	0,11	20,43	100,80	Кульпольней, Чукотка	Авторы
678	11,85	8,53	36,44	21,85	0,18	0,48	0,14	20,42	99,89	" "	"
679	5,16	18,71	34,68	20,87	0,13	0,51	0,15	20,19	100,40	" "	"
680	11,51	9,34	36,51	22,15	0,22	0,47	0,14	20,18	100,52	" "	"
681	8,69	13,09	35,79	21,94	0,11	0,61	0,07	20,14	100,44	" "	"
682	11,31	9,83	35,45	24,08	0,35	0,54	0,02	20,00	101,58	" "	"
683	10,66	10,68	36,08	22,38	0,17	0,41	0,08	19,99	100,45	" "	"
684	8,30	14,26	35,35	23,04	0,15	0,46	0,11	19,94	101,61	" "	"
685	11,19	9,53	35,03	23,80	0,24	0,49	0,02	19,84	101,14	" "	"
686	5,20	18,20	34,60	22,80	0,40	0,30	0,30	19,80	101,80	Рудняны, Чехословакия	Ройкович, Криштин [152]
687	11,32	9,96	35,75	24,05	0,30	0,45	0,07	19,77	101,67	Кульпольней, Чукотка	Авторы
688	10,64	10,74	35,66	23,46	0,27	0,54	0,02	19,73	101,06	" "	"
689	5,16	18,0	34,1	22,6	0,11	1,03	1,03	18,4	100,43	Орлиная Гора, Горный Алтай	Васильев и др. [28]
690	7,04	14,7	35,1	23,2	0,56	0,48	0,23	18,4	99,6	Отсалар, Тува	"
691	7,97	13,5	35,4	23,6	0,62	0,45	0,25	18,0	99,79	" "	"
692	5,31	18,94	33,16	19,43	0,61	1,61	0,30	16,58	95,94	Кончоч, Средняя Азия	Авторы
693	5,84	17,90	34,8	22,9	1,48	1,09	0,20	14,8	99,01	Терлиг-Хая, Тува	Васильев и др. [28]
694	5,37	19,36	32,15	22,62	0,11	2,32	4,59	13,96	100,48	Кульпольней, Чукотка	Авторы
695	4,8	18,8	35,2	23,2	0,2	1,4	0,2	13,3	97,0	Ла Саярилла, Чили	Шарль, Леви [112]
696	6,0	17,7	37,3	24,1	1,9	2,2	0,10	11,7	99,5	Рудняны, Чехословакия	"

Hg-содержащие блеклые руды (Hg < 1 ат.)

Hg (Ag) -содержащий тениантит-тетраэдрит (Hg < 1 ат.)

697	5,8	17,6	36,8	24,3	1,8	2,1	0,1	11,5	98,8	Рудняны, Чехословакия	Шарль, Леви [112]
698	5,8	17,9	37,6	24,4	2,0	2,1	0,1	10,5	99,1	" "	"
699	11,42	12,38	38,52	24,38	2,23	2,99	0,28	9,26	101,46	Кончоч, Средняя Азия	Авторы

Анализ	Содержание, вес. %								Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag	Hg			
700	13,76	8,81	39,09	25,07	2,54	3,00	0,17	8,91	101,35	Кончоч, Средняя Азия	Авторы
701	8,78	16,34	38,22	24,02	1,45	3,26	0,27	7,35	99,69	"	"
702	4,5	21,6	37,9	25,2	2,2	3,0	0,2	5,3	99,9	Тизи Ала, Алжир	Шарль, Леви [112]
703	5,1	21,1	38,2	25,1	2,2	2,9	0,2	5,3	100,6	Там же	"
704	4,9	21,0	38,5	25,2	2,1	3,4	0,2	4,9	100,2	"	"
705	5,2	21,5	41,4	26,0	3,3	0,8	0,1	1,1	99,6	Киф Дардя, там же	Шарль, Леви [112]
<i>Hg (Ag)-содержащий Zn-теннантит-тетраэдрит (Hg < 1 ат.; Zn > 1 ат.)</i>											
706	8,91	16,17	39,95	25,61	0,92	4,24	0,57	8,21	104,58	Швац, Австрия	Авторы
707	9,48	13,81	38,57	24,52	0,95	4,09	0,46	8,21	100,09	"	"
708	8,40	15,70	38,00	23,90	-	5,10	0,20	8,10	99,40	Хайдаркан, Средняя Азия	"
709	8,70	16,27	39,58	24,17	0,94	4,19	0,58	8,04	103,01	Швац, Австрия	Авторы
710	12,53	12,57	40,56	26,04	1,66	4,45	0,87	4,87	103,56	Тешар, Средняя Азия	"
711	5,06	23,22	39,29	24,83	2,58	4,49	0,23	1,46	101,06	Кончоч, там же	"
712	9,01	16,91	41,36	25,41	1,88	4,80	0,59	1,00	100,96	Бригслег, Австрия	"
<i>Hg (Ag)-содержащий теннантит (Hg < 1 ат.)</i>											
713	15,8	4,5	42,9	25,8	0,2	3,8	0,4	8,3	101,7	Валиско	Шарль, Леви [112]
714	16,5	3,6	42,5	26,2	0,3	3,8	0,3	6,7	99,9	"	"
715	17,2	2,8	42,1	26,6	0,3	3,8	0,3	5,2	98,3	"	"
<i>Hg (Ag)-содержащий тетраэдрит (Hg < 1 ат.)</i>											
716	2,2	24,6	36,3	24,1	2,5	1,3	0,7	8,1	99,8	Азери Кенбила, Алжир	Шарль, Леви [112]
717	1,8	25,3	35,8	23,9	2,3	1,4	0,6	7,9	99,0	Там же	"
718	2,3	24,1	35,2	24,0	2,4	1,4	0,6	7,6	98,6	"	"
719	3,29	23,6	36,7	24,7	1,90	3,46	0,51	6,11	100,27	Терлиг-Хая, Тува	Васильев и др. [28]
720	3,28	23,4	36,6	25,0	1,82	3,68	0,47	5,75	100,00	"	"
721	3,24	23,7	37,2	24,8	1,84	3,85	0,47	5,35	100,45	"	"
722	4,4	22,9	38,9	26,2	3,4	2,1	0,3	2,9	101,1	Адрар Талиуин, Алжир	Шарль, Леви [112]
723	4,12	24,25	39,26	25,22	3,33	2,90	0,35	2,61	102,04	Клайд-Фокс, Канада	Авторы
724	4,14	24,05	39,52	25,29	3,41	2,89	0,29	2,46	102,05	Клайд-Фокс, Канада	Авторы
725	3,76	25,71	41,01	25,43	2,85	1,65	0,11	1,68	102,20	Ключевское, Восточное Забайкалье	"
726	2,91	28,22	39,98	26,63	2,73	1,39	0,02	1,29	103,17	Там же	"
727	3,55	25,05	41,23	24,78	3,26	0,72	0,01	1,17	99,77	"	"
<i>Hg (Ag)-содержащий Zn-тетраэдрит (Hg < 1 ат.; Zn > 1 ат.)</i>											
728	4,88	23,75	34,73	20,12	1,95	4,11	0,29	7,31	97,14	Кончоч, Средняя Азия	Авторы
729	3,73	24,15	37,58	21,13	2,26	4,09	0,26	3,51	96,70	Там же	"
730	2,06	27,31	37,84	24,00	2,21	4,60	0,35	1,40	99,77	"	"
731	3,3	21,8	38,6	25,8	1,8	5,6	0,4	1,3	98,6	Жайрем, Казахстан	Митряева и др. [57]
732	1,8	26,3	38,5	24,8	1,4	5,2	0,2	1,2	99,4	Бени Азум, Алжир	Шарль, Леви [112]
<i>Hg (Ag)-содержащий Fe-тетраэдрит (Hg < 1 ат.; Fe > 1 ат.)</i>											
733	2,60	17,90	43,80	25,00	3,60	0,60	0,10	3,60	97,20	Рудняны, Чехословакия	Ройкович, Криштин [152]
734	4,3	22,1	38,7	25,5	3,5	2,1	0,3	2,9	99,4	Адрар Талиуин, Алжир	Шарль, Леви [112]
735	2,50	22,80	35,70	25,40	4,40	1,50	0,30	2,70	95,30	Рудняны, Чехословакия	Ройкович, Криштин [152]
736	4,06	24,28	39,39	25,29	3,48	2,85	0,23	2,53	102,11	Клайд-Фокс, Канада	Авторы
737	4,13	23,98	39,07	25,34	3,46	2,86	0,27	2,52	101,63	"	"
738	4,16	24,08	39,04	25,21	3,47	2,89	0,23	2,51	101,59	"	"
739	4,06	24,83	39,55	25,78	3,49	2,87	0,40	2,50	103,48	"	"
740	4,07	24,38	38,71	25,46	3,46	2,89	0,27	2,50	101,74	"	"
741	4,12	23,82	39,14	25,06	3,47	2,92	0,27	2,48	101,28	"	"
742	4,14	24,34	39,28	25,36	3,51	2,85	0,43	2,44	102,35	"	"
743	4,04	24,61	39,38	25,28	3,43	2,85	0,21	2,45	102,25	"	"
744	4,06	24,08	39,22	25,33	3,45	2,87	0,27	2,41	101,69	"	"
745	1,6	26,5	40,1	24,6	3,4	0,5	0,1	2,4	99,1	Тидергунт, Алжир	Шарль, Леви [112]
746	4,2	22,8	39,4	25,6	3,5	2,1	0,3	2,4	100,3	Адрар Талиуин, Алжир	"
747	4,18	24,47	38,97	25,62	3,52	2,83	0,34	2,40	102,33	Клайд-Фокс, Канада	Авторы
748	4,09	23,96	38,91	25,51	3,51	2,90	0,24	2,38	101,50	"	"
749	4,04	24,36	38,93	25,19	3,47	2,82	0,21	2,57	101,59	"	"
750	4,20	24,35	39,21	25,12	3,47	2,91	0,21	2,36	101,83	"	"
751	4,79	23,90	39,03	26,01	3,71	2,94	0,25	2,34	102,97	"	"

Таблица IV (продолжение)

Анализ	Содержание, вес. %								Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag	Hg			
752	4,09	24,34	39,28	25,06	3,61	2,76	0,29	2,25	101,68	Клайд-Фокс, Канада	Авторы
753	0,43	28,41	37,97	24,34	4,75	1,12	0,53	2,24	99,79	Пршибрам, Чехословакия	"
754	2,82	26,26	39,29	23,81	4,82	1,20	0,14	2,20	100,54	Рудняны, там же	"
755	0,61	28,67	37,69	24,75	4,92	1,10	0,50	2,12	100,36	Пршибрам, там же	"
756	2,4	25,5	40,1	25,2	3,5	0,4	0,1	2,1	99,3	Тадергунт, Алжир	Шарль, Леви [112]
757	1,7	26,8	40,0	24,9	3,4	0,4	0,1	2,1	99,4	" "	"
758	1,12	27,91	38,00	24,55	4,94	1,16	0,47	2,04	100,19	Пршибрам, Чехословакия	Авторы
759	4,57	23,99	41,19	25,70	3,42	0,04	0,06	1,95	100,92	Ключевское, Восточное Забайкалье	"
760	4,00	25,29	41,90	26,41	3,71	0,12	0,11	1,81	103,35	Там же	"
761	3,52	26,04	40,52	25,51	3,53	-	0,09	1,73	100,94	"	"
762	5,16	23,41	41,38	24,89	3,38	0,41	0,06	1,58	100,27	"	"
763	3,38	25,54	41,49	25,06	3,40	0,56	0,03	1,50	100,96	"	"
764	3,89	24,88	41,85	25,38	3,47	0,68	0,06	1,47	101,68	"	"
765	2,89	25,00	39,29	24,20	4,68	1,98	0,21	1,30	99,55	Словинка, Чехословакия	"
766	2,54	25,09	38,66	24,44	4,69	2,20	0,26	1,10	98,98	" "	"
767	3,99	25,72	42,20	26,56	3,61	0,81	0,11	1,07	104,07	Ключевское, Восточное Забайкалье	"
Ag ≈ Hg											
Ag-Hg-тетраэдрит (1 ат. < Ag < 3,7 ат.; Hg ≥ 1 ат.)											
768	2,75	21,00	21,30	21,60	-	0,61	16,90	18,30	102,46	Чипровцы, Болгария	Атанасов [98]
769	2,57	20,80	22,70	21,20	-	0,55	16,00	18,70	102,52	" "	"
770	2,77	20,60	22,60	21,20	-	0,54	15,70	18,90	102,31	" "	"
Ag ≥ Hg											
(Hg)-содержащий Fe-фрейбергит (Ag > 3,7 ат.; Fe ≥ 1 ат.; Hg < 1 ат.)											
771	1,93	25,60	15,75	21,74	5,66	0,27	30,58	0,27	101,80	Эге-Хайское, Якутия	Авторы
772	1,27	25,43	15,89	20,83	5,77	0,06	30,24	0,34	99,83	" "	"
773	0,07	27,11	20,65	22,58	5,12	0,88	24,15	0,09	100,65	Улахан-Эгеляхское, там же	"
774	0,11	27,26	21,76	22,39	5,39	0,90	22,60	0,29	100,70	Эге-Хайское, там же	Авторы
775	0,08	27,32	21,78	23,11	6,12	0,92	22,51	0,51	101,99	" "	"
776	-	26,73	21,53	22,31	5,61	0,85	22,44	0,20	99,67	" "	"
(Hg)-содержащий Ag-Fe-тетраэдрит (1 ат. < Ag < 3,7 ат.; Fe ≥ 1 ат.; Hg < 1 ат.)											
777	0,34	27,58	22,04	22,72	5,17	0,98	21,44	0,10	100,37	Эге-Хайское, Якутия	"
778	-	28,38	24,16	22,67	5,41	1,02	21,42	0,02	103,08	Улахан-Эгеляхское, там же	"
779	0,05	27,34	23,88	22,57	5,38	0,90	20,89	0,03	101,04	" "	"
780	0,03	27,18	24,65	22,99	5,48	0,91	20,86	0,04	102,14	" "	"
781	0,01	27,47	24,13	22,76	3,73	2,69	20,17	0,13	101,09	Громада, там же	"
782	2,64	26,37	22,45	22,67	4,86	2,25	19,38	0,44	101,06	" "	"
Ag (Hg)-содержащий Fe-теннантит-тетраэдрит (Ag < 1 ат.; Fe ≥ 1 ат.)											
783	13,7	8,25	37,1	27,3	5,30	1,85	6,59	0,07	100,16	Фалу-Груфва, Швеция	Рудашевский и др. [76]
784	5,3	21,6	30,7	24,5	3,8	1,1	2,4	0,1	99,5	Тиссимиран, Алжир	Шарль, Леви [112]
785	5,5	31,3	41,0	26,1	4,0	0,4	2,1	0,1	100,3	" "	"
786	5,9	20,7	40,8	26,4	4,0	0,5	2,1	0,2	100,6	" "	"
787	6,2	19,0	39,8	26,3	4,3	1,7	1,7	0,3	99,3	Сибирь	"
788	6,1	19,6	40,0	26,2	4,3	1,6	1,7	0,3	99,8	"	"
789	6,4	19,0	40,3	26,3	4,3	1,6	1,6	0,3	99,8	"	"
790	6,20	19,90	39,20	25,70	5,30	1,30	1,40	0,10	99,10	Рудняны, Чехословакия	Ройкович, Криштин [152]
791	6,30	20,90	39,40	25,80	4,90	1,70	1,30	0,20	100,50	" "	"
792	5,12	23,78	42,34	26,59	3,64	0,36	1,25	0,03	103,11	Ключевское, Восточное Забайкалье	Авторы
793	5,50	21,20	39,20	25,50	5,40	1,20	1,20	0,20	99,40	Рудняны, Чехословакия	Ройкович, Криштин [152]
794	14,44	9,52	44,72	28,96	4,84	0,10	1,14	0,07	103,79	Ключевское, Восточное Забайкалье	Авторы
Ag (Hg)-содержащий Zn-теннантит-тетраэдрит (Ag < 1 ат.; Zn ≥ 1 ат.)											
795	13,8	10,7	39,3	26,4	3,0	5,4	2,5	0,4	101,5	Ушкатын, Казахстан	Митряева и др. [57]
796	4,9	21,3	38,9	25,4	2,9	4,1	1,9	0,1	99,5	Долина Аннивер, Франция	Шарль, Леви [112]
797	5,0	21,5	38,6	25,8	2,9	4,2	1,8	0,1	99,9	Там же	"

Таблица IV (продолжение)

Анализ	Содержание, вес. %								Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag	Hg			
798	5,0	22,0	37,4	26,8	2,9	4,1	1,8	0,1	100,1	Долина Анниверс, Франция	Шарль, Леви [112]
799	10,5	14,5	36,7	25,8	4,4	6,2	1,5	0,4	100,4	Ушкатын I, Казахстан	Митряева и др. [57]
Ag (Hg)-содержащий Zn-тетраэдрит (Ag < 1 ат.; Zn ≥ 1 ат.)											
800	2,34	26,72	34,63	24,41	2,61	4,38	6,08	0,08	101,25	Канджол, Средняя Азия	Авторы
801	2,88	26,36	34,98	24,88	2,70	4,32	5,81	0,15	102,09	Там же	"
802	2,92	26,88	34,36	24,81	2,70	4,21	5,70	0,16	101,74	"	"
803	3,8	22,6	35,6	26,1	-	7,5	5,0	0,3	101,2	Жайрем, Казахстан	Митряева и др. [57]
804	1,2	24,3	36,1	25,6	3,0	4,8	3,8	0,6	99,4	Ушкатын, там же	"
805	0,6	25,8	38,6	23,9	0,9	7,3	1,8	0,6	99,5	Жайрем, там же	"
806	2,1	26,9	37,9	25,8	2,4	4,3	1,3	0,4	101,1	Тизи н'Тага, Алжир	Шарль, Леви [112]
807	0,14	31,55	36,89	25,28	0,44	6,88	1,21	0,08	102,48	Березовское, Средний Урал	Авторы
808	1,6	27,1	38,1	24,9	2,6	4,0	1,2	0,7	100,2	Тизи н'Тага, Алжир	Шарль, Леви [112]
809	2,2	26,5	38,4	25,8	2,4	4,3	1,1	0,3	101,1	" "	"
810	2,1	27,5	36,1	25,5	0,6	7,2	1,0	0,7	100,7	Ушкатын, Казахстан	Митряева и др. [57]
Ag (Hg)-содержащий Fe-тетраэдрит (Ag < 1 ат.; Fe ≥ 1 ат.)											
811	0,63	29,97	37,62	23,75	4,02	2,52	1,79	0,83	101,13	Нижна Слана, Чехословакия	Авторы
812	0,56	29,97	37,72	24,46	3,88	2,43	1,70	0,73	101,45	Там же	"
813	0,64	30,19	38,69	24,17	3,90	2,67	1,55	0,50	102,31	"	"
Ag (Hg)-содержащий тетраэдрит (Ag < 1 ат.)											
814	1,8	27,1	38,4	25,2	3,0	3,4	1,5	0,5	100,9	Ла Россиньоль, Франция	Шарль, Леви [112]
815	1,9	26,6	38,6	25,0	2,9	3,6	1,3	0,5	100,4	Невада, США	"
816	1,7	27,9	37,7	25,1	3,1	3,4	1,3	0,3	100,5	Ла Россиньоль, Франция	"
817	2,7	25,6	39,2	26,0	3,4	3,0	1,0	0,2	100,1	Кабриер, там же	"
Ag < 1 вес. %; Hg < 1 вес. %											
Теннантит											
(Ag, Hg)-содержащий теннантит											
818	18,54	2,08	43,56	27,79	3,25	4,33	0,34	0,07	99,96	Березовское, Средний Урал	Авторы
(Ag, Hg)-содержащий Fe-теннантит (Fe ≥ 1 ат.)											
819	17,32	4,36	41,60	24,62	7,07	0,73	0,04	0,07	95,81	Словинка, Чехословакия	Авторы
Тетраэдрит											
(Ag, Hg)-содержащий Zn-тетраэдрит (Zn ≥ 1 ат.)											
820	2,7	25,0	39,5	25,5	2,0	4,8	0,6	0,2	100,3	Кабриер, Франция	Шарль, Леви [112]
821	2,4	25,7	38,5	25,2	1,0	6,0	0,1	0,8	99,6	Бени Азрум, Алжир	"
822	2,33	28,10	39,09	24,76	2,17	5,31	0,32	0,10	102,18	Кончоч, Средняя Азия	Авторы
823	3,49	26,06	38,50	24,70	2,14	5,10	0,32	0,37	100,68	Там же	"
(Ag, Hg)-содержащий Fe-тетраэдрит (Fe ≥ 1 ат.)											
824	2,2	26,6	41,3	25,6	3,6	0,2	0,1	0,9	100,5	Табатор, Алжир	Шарль, Леви [112]
825	1,8	26,8	41,8	25,5	4,0	0,2	0,1	0,8	101,0	" "	"
826	2,2	26,4	42,1	25,6	3,7	0,2	0,1	0,6	100,9	" "	"
827	2,84	25,64	40,98	25,04	4,50	2,18	0,25	0,46	101,89	Словинка, Чехословакия	Авторы
828	2,24	27,07	39,40	24,31	4,90	2,25	0,18	0,46	100,81	" "	"
829	4,3	23,2	39,1	25,9	4,3	2,2	0,8	0,2	100,0	Букдема Эль Маден, Алжир	Шарль, Леви [112]
830	4,1	23,8	39,5	26,0	3,8	2,3	0,8	0,2	100,5	Там же	"
(Ag, Hg)-содержащий тетраэдрит											
831	2,3	25,9	40,3	25,3	3,2	2,5	0,7	0,2	100,4	Кабриер, Франция	Шарль, Леви [112]
Теннантит-тетраэдрит											
(Ag, Hg)-содержащий теннантит-тетраэдрит											
832	5,4	21,3	41,7	25,6	3,4	0,8	0,1	0,8	99,1	Киф Дардья, Алжир	Шарль, Леви [112]
833	5,4	20,8	41,9	25,7	3,3	0,7	0,2	0,8	98,8	" "	"
834	12,80	11,60	42,31	26,40	2,49	4,09	0,38	0,63	100,70	Бригслег, Австрия	Авторы
835	12,84	11,18	42,33	25,66	2,55	4,07	0,36	0,61	99,60	" "	"
836	9,4	15,4	40,9	26,6	2,3	4,1	0,5	0,8	100,0	Шварц, там же	"
837	9,8	14,6	41,7	26,3	2,5	3,9	0,4	0,6	99,8	" "	Шарль, Леви [112]
838	10,4	13,8	41,1	26,5	2,5	3,9	0,3	0,5	99,0	" "	"
839	7,5	18,1	40,4	26,9	2,8	3,7	0,9	0,5	100,8	Тене, Алжир	"
840	8,8	16,1	40,8	26,6	3,0	3,4	0,8	0,4	99,7	" "	"
841	8,0	17,4	40,8	26,4	2,7	3,8	0,7	0,3	99,9	" "	"

Таблица IV (окончание)

Анализ	Содержание, вес. %									Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag	Hg				
(Ag, Hg)-содержащий Fe-теннантит-тетраэдрит (Fe > 1 ат.)												
842	5,1	21,2	39,2	25,8	5,0	1,0	0,9	0,1	98,3	Коттербах, Чехословакия	Шарль, Леви [112]	
843	15,07	8,47	45,56	28,80	4,83	-	0,72	0,03	103,48	Ключевское, Восточное Забайкалье	Авторы	
844	4,9	21,3	39,3	25,8	5,1	1,0	0,6	0,1	98,1	Коттербах, Чехословакия	Шарль, Леви [112]	
845	4,9	21,5	39,1	26,9	5,0	1,0	0,6	0,2	99,2	" "	"	
846	9,7	14,2	42,7	27,3	3,9	1,7	0,5	0,1	100,1	Таунар, Алжир	"	
847	5,57	21,50	40,49	23,89	5,03	1,88	0,48	0,17	99,01	Словинка, Чехословакия	Авторы	
848	5,55	21,34	40,33	24,24	5,16	1,83	0,46	0,12	99,03	" "	"	
849	9,8	14,5	42,6	26,6	3,8	1,8	0,4	0,1	99,6	Таунар, Алжир	Шарль, Леви [112]	
850	9,5	14,6	42,7	27,5	3,9	1,7	0,3	0,1	100,3	" "	"	
851	6,8	20,0	41,8	27,1	4,7	1,0	0,3	0,2	101,8	Бени-Акиль, там же	"	
852	5,5	21,4	41,8	25,7	3,7	1,6	0,2	0,2	100,1	" "	"	
853	4,8	22,1	39,5	26,2	4,3	2,0	0,1	0,9	99,9	Букдема Эль Маден, там же	"	
854	5,1	21,6	41,6	26,0	3,9	1,4	-	0,2	99,9	Бени-Акиль, там же	"	
(Ag, Hg)-содержащий Zn-теннантит-тетраэдрит (Zn > 1 ат.)												
855	10,15	15,26	41,12	25,93	2,38	4,44	0,47	0,92	100,68	Бригслег, Австрия	Авторы	
856	8,92	17,12	41,16	26,18	2,13	4,50	0,53	0,87	101,40	" "	"	
857	11,08	13,82	42,25	26,23	2,22	4,57	0,44	0,85	101,46	" "	"	
858	9,40	17,26	41,08	27,14	1,88	4,71	0,55	0,79	102,81	" "	"	
859	9,87	16,04	41,00	25,05	2,30	4,31	0,49	0,75	99,82	" "	"	
860	10,91	14,37	41,32	27,17	2,20	4,53	0,42	0,75	101,68	" "	"	
861	10,14	15,49	41,74	25,99	2,30	4,29	0,48	0,75	101,17	" "	"	
862	10,72	14,20	41,64	25,76	2,46	4,23	0,42	0,74	100,16	" "	"	
863	10,36	14,58	41,90	25,99	2,53	4,27	0,48	0,73	100,84	" "	"	
864	10,79	14,45	41,87	26,12	2,24	4,44	0,44	0,73	101,06	" "	"	
865	10,09	15,39	41,62	25,88	2,18	4,47	0,40	0,70	100,74	" "	"	
866	8,69	17,44	41,01	25,79	2,09	4,62	0,57	0,70	100,91	" "	"	
867	10,63	14,61	41,89	25,89	2,31	4,42	0,43	0,54	100,70	Бригслег, Австрия	Авторы	
868	7,7	18,0	40,1	26,0	1,7	5,4	0,9	0,3	100,1	Фраммон	Шарль, Леви [112]	
869	7,7	17,8	40,4	26,6	1,8	5,3	0,9	0,3	100,8	" "	"	
870	8,4	16,5	40,0	26,2	2,0	5,1	0,8	0,4	99,4	" "	"	
871	11,72	13,10	41,14	27,04	2,10	6,05	0,04	0,02	101,21	Узельга, Южный Урал	Авторы	

Таблица V

Блеклые руды с Hg, Ag и Cd

Анализ	Содержание, вес. %									Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag	Hg	Cd			
Hg > (Ag, Cd)												
(Ag, Cd)-содержащий Hg-теннантит-тетраэдрит (Hg > 1 ат.)												
872	10,05	11,55	34,84	23,16	0,36	1,73	-	15,53	0,12	97,34	Кульпольней, Чукотка	Авторы
873	6,28	18,19	36,86	23,01	0,04	2,47	0,34	15,13	0,19	102,51	Хайдаркан, Средняя Азия	"
874	7,22	17,57	36,91	23,79	-	2,83	0,36	14,17	0,17	103,02	Хайдаркан, там же	"
875	7,83	16,39	36,66	23,71	-	2,85	0,29	14,10	0,17	101,70	" "	"
876	9,19	16,90	35,41	24,27	-	3,44	0,38	13,61	0,16	103,36	" "	"
877	8,04	15,44	34,48	23,38	-	3,46	0,42	13,26	0,18	98,66	" "	"
878	8,16	15,72	36,83	23,35	0,01	3,50	0,26	13,00	0,19	101,02	" "	"
879	7,39	16,63	37,44	23,55	0,02	4,02	0,38	12,45	0,45	102,33	Чаувай, там же	"
Hg (Ag, Cd)-содержащий теннантит-тетраэдрит (Hg < 1 ат.)												
880	8,43	16,72	36,06	25,17	-	3,71	0,33	11,79	0,19	102,40	Хайдаркан, там же	Авторы
Hg (Ag, Cd)-содержащий Zn-теннантит-тетраэдрит (Hg < 1 ат.; Zn > 1 ат.)												
881	7,56	16,72	37,55	23,94	0,02	4,14	0,36	11,04	0,43	101,77	Чаувай, Средняя Азия	Авторы
882	6,76	18,00	36,65	24,19	0,01	4,12	0,46	11,13	0,38	101,72	Там же	"
883	9,13	14,62	37,28	24,57	-	4,42	0,36	10,28	0,14	100,79	Хайдаркан, там же	"
884	7,26	17,27	37,99	25,64	-	5,11	0,47	9,70	0,13	103,60	" "	"
885	9,46	14,35	36,96	24,74	0,02	4,72	0,31	9,68	0,28	100,52	Чаувай, там же	"

Таблица V (окончание)

Анализ	Содержание, вес. %									Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag	Hg	Cd			
886	8,07	15,36	36,08	23,01	—	4,22	0,84	9,45	0,25	97,27	Чаувай, там же	Авторы
887	9,49	14,56	39,38	26,23	—	4,97	0,30	9,03	0,21	104,17	Хайдаркан, там же	"
888	6,88	18,29	37,18	24,34	0,02	5,45	0,22	8,68	0,13	101,18	" "	"
889	7,22	17,80	37,24	23,94	0,03	5,25	0,25	8,67	0,13	100,53	" "	"
890	6,86	18,33	37,47	24,43	0,01	5,45	0,36	8,26	0,17	101,35	" "	"
891	9,67	14,24	38,51	24,62	0,02	5,39	0,30	8,42	0,29	101,46	Чаувай, там же	"
892	6,63	18,80	37,51	24,69	0,02	5,35	0,38	8,40	0,17	101,95	Хайдаркан, там же	"
893	8,56	15,95	37,62	24,21	0,02	5,48	0,35	8,40	0,14	100,73	" "	"
894	7,93	16,63	37,73	24,08	—	5,22	0,27	8,12	0,15	100,13	" "	"
895	8,54	15,86	38,53	24,52	—	5,15	0,33	8,10	0,19	101,23	Хайдаркан, Средняя Азия	"
896	6,76	18,59	37,56	24,67	—	5,75	0,38	7,62	0,07	101,41	Там же	"
897	6,72	18,33	37,27	24,17	0,02	5,65	0,42	7,46	0,13	100,17	"	"
898	13,47	8,15	39,30	25,38	0,02	5,76	0,36	7,35	0,14	99,93	"	"
899	7,28	19,27	37,62	25,59	0,80	5,36	0,85	5,16	0,02	101,95	Тепар, там же	"
900	12,96	12,95	39,49	26,65	1,41	4,84	0,89	4,62	0,03	103,83	" "	"
901	11,54	13,35	38,90	25,96	1,55	4,53	1,14	4,24	0,04	101,25	" "	"
902	9,46	16,63	40,95	25,72	2,27	4,59	0,44	0,57	0,03	100,66	Швап. Австрия	"
<i>Hg (Ag, Cd)-содержащий тетраэдрит (Hg < 1 ат.)</i>												
903	3,28	23,57	35,79	22,75	0,01	3,91	0,35	11,81	0,12	101,59	Хайдаркан, Средняя Азия	Авторы
<i>Hg (Ag, Cd)-содержащий Fe-тетраэдрит (Hg < 1 ат.: Fe ≥ 1 ат.)</i>												
904	4,68	23,45	38,82	25,83	3,69	2,93	0,25	2,66	0,02	102,33	Клайд-Фокс, Канада	Авторы
905	4,61	23,74	37,63	25,57	3,67	2,96	0,27	2,65	0,02	101,12	" "	"
906	4,97	23,90	38,11	25,80	3,75	2,91	0,28	2,58	0,02	102,32	" "	"
907	1,15	28,99	38,51	24,99	4,73	2,23	0,18	0,50	0,05	101,33	Воси, Китай	"
<i>Hg (Ag, Cd)-содержащий Zn-тетраэдрит (Hg < 1 ат.: Zn ≥ 1 ат.)</i>												
908	3,10	24,37	37,81	23,92	0,02	5,58	0,28	6,86	0,07	102,01	Хайдаркан, Средняя Азия	Авторы

Hg < (Ag + Cd)

Hg, Ag, Cd-содержащий Zn-тетраэдрит (Hg < 1 ат.; Ag < 1 ат.; Cd < 1 ат.; Zn > 1 ат.)

909 3,63 23,30 37,50 25,1 — 6,10 0,75 1,54 1,61 100,73 о. Новая Земля Юшкин [97]

Hg, Ag, Cd-содержащий Zn-теннантит-тетраэдрит (Hg < 1 ат.; Ag < 1 ат.; Cd < 1 ат.; Zn > 1 ат.)

910 5,46 21,70 38,40 25,1 — 6,18 0,63 2,11 1,58 101,16 о. Новая Земля Юшкин [97]

Т а б л и ц а VI

Блеклые руды с Hg(Ag, Cd и Bi)

Анализ	Содержание, вес. %										Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag	Hg	Cd	Bi			
Тетраэдрит													
Hg (Ag, Cd, Bi)-содержащий тетраэдрит (Hg < 1 ат.)													
911	0,80	29,19	37,52	24,19	3,04	2,20	0,26	5,81	0,25	0,04	103,30	Воси, Китай	Авторы
912	4,40	23,15	39,21	23,42	2,37	1,58	0,32	5,64	0,05	0,01	100,15	Маффуда, Алжир	"
Hg (Ag, Cd, Bi)-содержащий Fe-тетраэдрит (Hg < 1 ат.; Fe > 1 ат.)													
913	3,16	24,72	39,16	24,27	3,65	2,98	0,29	2,77	0,05	0,03	101,08	Клайд-Фокс, Канада	Авторы
914	3,65	22,82	41,31	24,49	3,54	1,10	0,12	2,46	0,05	1,36	100,90	Рудняны, Чехословакия	"
915	1,55	27,46	37,86	25,10	4,57	2,14	0,66	1,43	0,05	0,17	100,99	Мария Баня, там же	"
916	2,05	26,84	38,16	24,88	4,64	2,14	0,70	1,34	0,02	0,09	100,86	" "	"
917	0,84	29,11	38,49	24,78	3,48	3,54	0,27	1,06	0,02	0,36	101,85	Гельница, там же	"
Теннантит-тетраэдрит													
Hg (Ag, Cd, Bi)-содержащий теннантит-тетраэдрит (Hg < 1 ат.)													
918	4,95	21,96	37,18	25,52	2,26	1,55	0,13	10,76	0,02	0,74	105,07	Рудняны, Чехословакия	Авторы
919	5,44	20,92	37,34	25,31	2,53	1,44	0,07	9,68	0,05	0,37	103,15	" "	"
920	6,35	19,73	37,61	25,74	2,41	1,53	0,50	9,38	0,03	0,53	103,81	" "	"
921	4,67	21,31	39,41	24,51	2,22	3,90	0,29	3,87	0,05	0,06	100,29	Батна-Оресс, Алжир	"

Таблица VI (окончание)

Анализ	Содержание, вес. %										Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag	Hg	Cd	Bi			
<i>Hg (Ag, Cd, Bi)-содержащий Fe-теннантит-тетраэдрит (Hg < 1 ат.; Fe > 1 ат.)</i>													
922	5,01	21,58	37,67	25,80	3,74	1,51	0,11	9,09	0,03	0,34	104,88	Рудняны, Чехословакия	Авторы
923	6,36	20,86	38,61	25,76	3,44	1,38	0,07	5,82	0,02	0,47	102,79	" "	"
924	6,12	19,54	40,01	27,22	4,59	2,53	0,20	0,69	0,02	0,54	101,46	Гельница, там же	"
<i>Hg (Ag, Cd, Bi)-содержащий Zn-теннантит-тетраэдрит (Hg < 1 ат.; Zn > 1 ат.)</i>													
925	10,42	15,14	41,08	26,42	2,31	4,70	0,16	0,59	0,20	0,02	101,04	Швац, Австрия	Авторы

Таблица VII

Блеклые руды с Cd

Анализ	Содержание, вес. %										Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag	Cd	другие*				
с Cd и Ag (Ag > 1 вес. %)													
<i>Cd-блеклые руды</i>													
<i>Ag-Cd-тетраэдрит (Cd > 1 ат.; 1 ат. < Ag < 3,7 ат.)</i>													
926	1,12	27,14	30,41	22,42	0,34	0,07	6,00	11,70	0,38	99,58	Тиндрум, Англия	Патрик [147]	
927	0,04	26,67	22,53	22,20	1,40	0,40	17,80	8,31	0,60	99,95	" "	"	
928	-	26,27	23,19	22,61	1,23	0,13	17,21	7,60	0,63	98,87	" "	"	
929	-	26,63	22,48	22,31	4,05	0,17	16,18	7,31	0,69	99,82	" "	"	
<i>Cd-содержащие блеклые руды</i>													
<i>Cd-содержащий Ag-тетраэдрит (Cd < 1 ат.; 1 ат. < Ag < 3,7 ат.)</i>													
930	0,05	27,16	22,99	22,06	1,20	2,67	19,05	5,19	0,43	100,80	Хайдаркан, Средняя Азия	Авторы	
931	0,02	26,52	22,96	21,75	0,46	2,63	18,75	5,19	0,57	98,85	Там же	"	
932	0,06	27,10	23,78	22,45	1,03	2,67	17,05	5,12	0,48	99,74	"	"	

Cd-содержащий Ag-Fe-тетраэдрит (Cd < 1 ат.; 1 ат. ≤ Ag < 3,7 ат.; Fe ≥ 1 ат.)												
933	-	27,55	24,84	22,48	4,85	0,07	15,91	1,70	0,90	98,30	Хайдаркан, Средняя Азия	Авторы
934	-	27,14	23,56	22,00	3,59	1,57	19,00	1,34	0,77	98,97	Там же	"
935	-	27,14	25,23	22,35	3,75	1,78	18,24	0,69	0,52	99,70	"	"
Cd-содержащий Fe-фрейбергит (Cd < 1 ат.; Ag ≥ 3,7 ат.; Fe ≥ 1 ат.)												
936	-	26,95	16,22	21,04	4,08	0,67	29,11	2,31	0,44	100,82	Тиндрум, Англия	Патрик [147]
937	1,42	26,18	14,04	20,48	4,91	0,21	30,89	1,23	0,57	99,93	"	"
938	1,25	26,33	13,21	19,57	5,17	2,00	34,27	0,77	-	102,57	Хайдаркан, Средняя Азия	Авторы
939	1,46	26,66	13,36	18,01	4,98	1,16	33,57	0,77	-	99,97	Там же	"
940	1,51	26,81	13,85	20,00	5,01	1,47	33,10	0,72	-	102,47	"	"
941	1,15	25,97	12,46	19,80	4,75	1,91	36,16	0,61	-	102,81	"	"
(Cd)-содержащий Zn-фрейбергит (Ag ≥ 3,7 ат.; Zn ≥ 1 ат.)												
942	0,25	27,41	17,41	21,04	2,01	4,02	26,37	0,40	0,41	99,32	Тиндрум, Англия	Патрик [147]
943	0,06	27,32	20,34	22,24	1,64	4,66	21,96	0,32	0,41	98,95	"	"
(Cd)-содержащий Ag-Zn-тетраэдрит (1 ат. ≤ Ag < 3,7 ат.; Zn ≥ 1 ат.)												
944	1,73	27,44	30,90	24,18	1,88	5,17	9,21	0,46	-	100,97	Джилава, Чехословакия	Чех, Хак [110]
945	1,80	28,41	31,24	24,20	1,76	5,43	8,70	0,38	-	101,92	"	"
946	1,95	27,99	31,16	24,18	1,73	5,47	8,81	0,36	-	101,65	"	"
947	1,86	27,73	31,33	24,16	1,92	5,38	9,19	0,36	-	101,93	"	"
948	0,03	29,17	30,91	23,42	0,26	6,66	8,08	0,34	0,40	99,27	Тиндрум, Англия	Патрик [147]
949	0,22	27,98	29,44	23,43	0,25	6,61	9,88	0,25	0,90	98,96	"	"
Ag(Cd)-содержащий Zn-теннантит-тетраэдрит (Ag < 1 ат.; Zn ≥ 1 ат.)												
950	14,57	7,74	42,95	28,16	2,87	5,02	1,50	0,10	-	102,90	Березовское, Средний Урал	Авторы
Ag < 1 вес. %												
(Cd, Ag)-содержащий теннантит												
951	20,85	-	46,08	27,37	3,21	2,54	0,02	0,54	-	100,61	Сухарихинское, Игарский р-н	Авторы
952	20,43	0,52	46,22	27,27	3,04	2,63	0,02	0,48	-	100,60	Там же	"
953	29,32	0,01	48,61	27,11	1,14	2,27	0,02	0,43	-	99,90	"	"

*Другие: Au, Ni, Co, Mn, Pb, Hg и Bi.

Таблица VII (окончание)

Анализ	Содержание, вес. %									Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag	Cd	другие*			
954	19,71	0,29	50,81	27,19	0,57	2,05	0,23	0,43		100,27	Сухарихинское, Игарский р-н	Авторы
955	19,34	0,21	50,50	27,12	0,54	2,05	0,16	0,40		100,33	"	"
956	20,10	0,40	50,17	28,17	0,87	1,74	0,03	0,36		101,95	"	"
957	20,06	0,40	48,05	27,46	2,17	1,75	0,03	0,36		100,27	"	"
958	20,26	0,37	48,37	28,36	1,75	1,69	0,03	0,35		101,17	"	"
959	19,82	0,48	49,85	28,59	0,75	1,75	0,07	0,35		101,64	"	"
960	19,81	0,47	49,33	28,44	1,35	1,67	0,07	0,35		101,49	"	"
961	20,28	0,38	49,71	28,74	0,76	1,75	0,03	0,35		102,00	"	"
962	20,32	0,43	49,34	28,49	1,34	1,72	0,02	0,31		101,96	"	"
963	20,29	0,43	46,85	28,01	3,26	1,78	0,02	0,31		100,95	"	"
(Cd, Ag)-содержащий Zn-теннантит (Zn > 1 ат.)												
964	20,27	—	42,50	25,73	2,22	6,32	0,02	0,40		97,46	Сухарихинское, Игарский р-н	Авторы
965	14,16	7,53	39,88	25,59	0,03	5,98	0,28	0,17		101,06	Хайдаркан, Средняя Азия	"
966	15,22	6,90	42,57	26,45	2,84	4,99	0,62	0,15		99,74	Березовское, Средний Урал	"
967	15,44	6,92	42,79	27,33	2,47	5,36	0,48	0,14		100,93	Там же	"
968	14,89	7,75	42,65	27,33	2,65	5,29	0,69	0,14		101,39	"	"
969	15,80	6,38	42,99	27,15	2,74	5,10	0,43	0,10		100,68	"	"
970	18,74	1,95	43,81	24,16	3,25	4,31	0,25	0,08		96,54	"	"
(Cd, Ag)-содержащий Fe-теннантит (Fe > 1 ат.)												
971	19,83	1,26	45,51	27,27	3,96	2,80	0,22	0,08		100,93	Оюкхемское, Тува	Авторы
(Cd, Ag)-содержащий Zn-теннантит-тетраэдрит (Zn > 1 ат.)												
972	13,91	8,74	42,01	26,44	2,47	5,33	0,49	0,17		99,56	Березовское, Средний Урал	Авторы
973	14,31	8,13	42,49	26,89	2,37	5,44	0,52	0,16		100,33	Там же	"
974	13,46	8,91	42,92	27,34	2,44	5,41	0,54	0,13		101,13	"	"
975	14,32	7,53	43,09	26,86	2,37	5,38	0,44	0,08		100,07	"	"

Без Ag

Cd-содержащий Zn-теннантит (Cd < 1 ат.; Zn ≥ 1 ат.)

976	20,19	0,03	43,27	28,10	1,40	7,27	—	0,42	100,68	Сухарихинское, Игарский р-н	Авторы
977	20,39	0,03	43,33	28,82	1,21	7,24	—	0,37	101,39	Там же	"
978	19,75	0,35	43,32	28,64	1,52	8,19	—	0,37	102,14	"	"
979	19,66	0,07	43,42	27,78	1,42	7,84	—	0,31	100,50	"	"
980	18,17	0,45	43,27	28,02	2,13	7,67	—	0,25	99,96	"	"
981	18,89	0,37	44,23	28,11	1,99	6,98	—	0,25	100,81	"	"

Cd-содержащий Fe-теннантит (Cd < 1 ат.; Fe ≥ 1 ат.)

982	19,40	0,20	43,56	28,35	5,88	2,43	—	0,04	99,86	Сухарихинское, Игарский р-н	Авторы
983	19,28	0,54	43,86	29,03	5,86	2,50	—	0,04	101,11	Там же	"

Cd-содержащий Zn-тетраэдрит (Cd < 1 ат.; Zn ≥ 1 ат.)

984	4,54	23,10	38,10	25,1	—	5,82	—	1,79	97,95	о. Новая Земля	Юшкин [97]
-----	------	-------	-------	------	---	------	---	------	-------	----------------	------------

Таблица VIII

Блеклые руды с Co, Ag (не > 0, n вес.%) и Bi

Анализ	Содержание, вес. %									Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag	Co	Bi			

Co, Ag-содержащие блеклые руды

Co, Ag-содержащий теннантит

985	19,75	1,11	47,57	28,46	1,56	2,75	0,41	0,25	—	101,86	Узунойское, Тува	Авторы
986	20,24	0,09	47,33	27,77	1,64	2,65	0,39	0,24	—	100,35	" "	"
987	20,00	0,23	48,20	27,79	1,63	2,59	0,15	0,23	—	100,82	" "	"
988	19,74	0,35	48,11	28,40	1,70	2,79	0,26	0,23	—	101,58	" "	"
989	16,61	4,58	46,66	28,00	1,57	3,14	0,18	0,22	—	100,96	" "	"
990	20,39	—	47,98	28,13	1,65	2,64	0,15	0,22	—	101,16	" "	"
991	20,33	0,52	49,14	27,62	2,27	0,88	0,17	0,04	—	100,97	Милено, Югославия	"
992	20,18	0,50	48,29	28,37	2,81	0,96	0,21	0,03	—	101,35	" "	"
993	19,96	0,36	47,28	27,74	2,30	1,00	0,13	0,02	—	98,79	" "	"

Таблица VIII (окончание)

Анализ	Содержание, вес. %									Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag	Co	Bi			
994	15,45	7,94	46,04	26,82	2,55	1,17	0,24	0,02	—	100,23	Мильено, Югославия	Авторы
995	20,41	0,39	47,90	28,34	3,04	2,12	0,07	0,02	—	101,29	" "	"
<i>(Co, Ag) -содержащий теннантит-тетраэдрит</i>												
996	13,27	9,92	45,03	27,34	1,47	3,96	0,18	0,24	—	101,41	Узунойское, Тува	Авторы
997	13,63	10,97	45,22	27,11	2,92	1,47	0,24	0,06	—	101,62	Мильено, Югославия	"
998	9,87	15,56	43,75	25,99	3,22	1,58	0,30	0,04	—	100,31	" "	"
999	10,01	15,34	43,76	25,83	3,23	1,66	0,26	0,03	—	100,12	" "	"
1000	10,65	15,10	45,12	26,77	2,48	1,50	0,32	0,03	—	101,97	" "	"
1001	11,96	13,09	44,34	26,44	2,69	1,48	0,25	0,02	—	100,27	" "	"
1002	11,92	12,66	44,90	26,64	2,66	1,47	0,27	0,03	—	100,55	" "	"
<i>(Co, Ag, Bi) -содержащий теннантит</i>												
1003	19,49	1,50	45,10	27,74	3,44	3,09	0,47	0,07	0,73	101,63	Оюкхемское, Тува	Авторы
1004	19,58	1,28	46,50	27,96	3,25	2,83	0,49	0,06	0,28	102,23	" "	"
1005	19,37	0,75	46,37	28,07	3,23	2,64	0,44	0,07	0,09	101,03	" "	"
1006	18,53	0,76	47,84	28,29	2,35	2,60	0,44	0,07	0,09	100,97	" "	"
<i>(Co, Ag, Bi) -содержащий Zn-тетраэдрит (Zn > 1 ат.)</i>												
1007	3,85	24,87	38,53	25,24	1,52	5,78	0,43	0,04	0,31	100,57	Кааттайгинское, Тува	Авторы
1008	3,84	24,88	38,44	25,39	1,92	5,35	0,43	0,04	0,31	100,60	" "	"
1009	4,13	24,52	37,82	25,20	0,20	7,67	0,38	0,01	0,60	100,83	" "	"
<i>(Co, Ag, Bi) -содержащий теннантит-тетраэдрит (Bi < 0,66 ат.)</i>												
1010	11,12	10,78	42,60	25,98	2,20	4,48	0,65	0,08	1,68	99,17	Оюкхемское, Тува	Авторы
1011	13,46	9,76	42,60	26,69	3,35	4,24	0,65	0,08	1,68	102,51	" "	"
1012	13,68	7,21	44,71	27,01	2,30	3,88	0,66	0,07	2,11	101,63	" "	"
<i>(Co, Ag, Bi) -содержащий Zn-теннантит (Zn > 1 ат.)</i>												
1013	14,74	6,89	41,57	27,21	0,60	8,15	0,23	0,03	0,15	99,57	Кааттайгинское, Тува	Авторы
<i>(Co, Ag, Bi) -содержащий Zn-теннантит-тетраэдрит (Zn > 1 ат.)</i>												
1014	8,48	16,76	39,28	25,77	0,23	7,90	0,28	0,07	0,78	99,57	Кааттайгинское, Тува	Авторы

Таблица IX
Блеклые руды с Sn и Ag

Анализ	Содержание, вес. %								Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag	Sn			
(Ag, Sn)-содержащий тетраэдрит											
1015	0,66	32,08	37,51	26,98	3,28	3,58	0,59	0,17	100,86	Коч-Булак, Средняя Азия	Коваленкер и др. [48]
1016	0,36	32,05	37,11	27,16	2,64	4,05	0,37	0,14	103,89	Там же	"
1017	0,54	30,32	29,65	24,48	1,82	1,07	0,14	0,04	98,07	"	"
(Sn) Ag-содержащий Fe-тетраэдрит (Fe > 1 ат.)											
1018	1,58	29,86	36,77	24,21	3,48	3,16	0,29	0,16	99,50	Коч-Булак, Средняя Азия	Коваленкер и др. [48]
1019	4,80	24,05	37,56	25,22	3,98	4,08	1,17	0,15	100,98	Там же	"
1020	4,57	23,85	38,39	25,38	4,67	2,25	1,00	0,12	100,22	"	"
1021	2,67	26,77	39,16	25,14	3,48	3,42	0,36	0,09	101,09	"	"
1022	5,03	17,74	37,89	24,68	8,07	5,00	0,33	0,06	98,81	"	"
1023	4,87	24,02	39,21	26,58	3,66	3,29	0,33	0,04	102,00	"	"
(Ag, Sn)-содержащий Zn-тетраэдрит (Zn > 1 ат.)											
1024	2,77	26,05	39,99	24,99	3,26	4,02	0,03	0,11	101,23	Коч-Булак, Средняя Азия	Коваленкер и др. [48]
1025	4,12	24,78	38,82	27,61	1,85	5,53	—	0,09	102,87	Там же	"
1026	2,85	26,64	38,24	24,91	1,05	6,63	0,12	0,09	100,53	"	"
1027	1,92	28,04	36,15	25,76	2,68	6,35	0,36	0,07	101,84	"	"
1028	3,73	34,97	38,28	26,66	2,36	5,81	0,17	0,06	102,03	"	"
1029	4,37	24,97	37,61	25,88	2,14	5,31	0,26	0,06	100,60	"	"
1030	2,26	26,02	39,37	24,80	2,10	4,43	0,26	0,06	99,30	"	"
(Ag, Sn)-содержащий теннантит-тетраэдрит											
1031	1065	15,10	45,12	26,77	2,48	1,50	0,32	0,03	101,97	Мильено, Югославия	Авторы
(Ag, Sn)-содержащий, Zn-теннантит-тетраэдрит (Zn > 1 ат.)											
1032	8,46	25,12	37,59	23,82	1,73	6,28	0,20	0,04	103,37	Коч-Булак, Средняя Азия	Коваленкер и др. [48]
1033	5,39	22,79	39,66	25,51	2,45	4,92	0,12	0,09	100,92	Там же	"

Таблица X
Блеклые руды с Bi

Анализ	Содержание, вес. %							Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Bi			
<i>Zn-аннивит-тетраэдрит (Zn > 1 ат.; Bi > 1 ат.; Sb > 1 ат.)</i>										
1034	—	16,7	35,9	22,7	—	7,3	19,7	102,3	Перевальное, Средняя Азия	Болдырева и др. [22]
1035	—	13,3	36,2	23,6	—	7,6	18,0	98,7	Там же	"
<i>Zn-аннивит-тениантит (Zn > 1 ат.; Bi > 1 ат.; As > 1 ат.)</i>										
1036	12,0	2,1	38,9	26,3	2,5	4,8	15,9	102,5	Виттихен, ФРГ	Шпрингер [157]
1037	12,0	1,64	38,4	26,8	0,33	6,62	14,1	99,89	Седмочисленцы, Болгария	Атанасов [5]
1038	12,7	2,00	38,5	27,1	0,43	6,68	13,6	101,01	Там же	"
1039	12,5	1,82	38,5	27,0	0,46	6,85	13,3	100,43	"	"
1040	12,9	1,78	38,9	27,4	0,47	6,76	12,3	100,51	"	"
<i>Fe-аннивит-тениантит (Fe > 1 ат.; Bi > 1 ат.; As > 1 ат.)</i>										
1041	12,9	1,8	39,2	25,1	6,1	0,8	12,5	98,4	Виттихен, ФРГ	Шпрингер [157]
Bi < 0,66 ат. в формуле										
<i>Bi-содержащий Zn-тениантит (Zn > 1 ат.; Bi < 0,66 ат.)</i>										
Bi > 1 вес. %										
1042	15,63	1,92	39,78	27,15	1,99	7,38	6,28	100,13	Юбилейно-Снегирихинское, Алтай	Сергеева и др. [81]
1043	16,95	3,10	40,73	27,02	0,65	8,67	3,62	100,74	Там же	"
1044	14,83	7,82	41,90	26,10	0,86	7,59	1,59	100,69	"	"
Bi < 1 вес. %										
1045	18,43	2,41	43,85	25,05	1,19	7,75	0,18	98,86	Узельга, Южный Урал	Авторы
1046	19,16	1,48	43,34	27,24	2,50	6,58	0,12	100,42	Им. XIX партсъезда, Там же	"

Bi-содержащий Fe-теннантит ($Fe > 1 \text{ ат.}$, $Bi < 0,66 \text{ ат.}$)

Bi > 1 вес. %

1047	13,5	5,55	40,4	26,8	4,45	2,95	6,45	100,10	Мангуальде, Португалия	Оен и др. [146]
Bi < 1 вес. %										
1048	20,0	—	43,1	28,3	6,48	0,60	0,83	99,31	Ховуаксинское, Тува	Рудашевский и др. [76]
1049	16,8	4,52	43,0	28,7	5,98	0,76	0,29	100,05	"	"

Таблица XI
Блеклые руды с Bi и Ag

Анализ	Содержание, вес. %								Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag	Bi			
Bi > 1 ат. в формуле											
(Ag)-содержащий Zn-аннивит-теннантит ($Ag < 1 \text{ ат.}$; $Zn > 1 \text{ ат.}$; $Bi > 1 \text{ ат.}$; $As > 1 \text{ ат.}$)											
1050	13,16	2,00	37,80	23,23	1,13	6,33	0,50	16,74	100,89	Юбилейно-Снегирихинское, Алтай	Сергеева и др. [81]
1051	14,70	3,30	37,88	24,99	1,41	6,52	0,52	11,63	100,95	Там же	"
1052	16,06	2,47	36,38	26,44	3,03	5,67	0,34	9,67	100,06	"	"
Bi > 0,66 ат. в формуле											
(Ag)-содержащий Zn-аннивит-тетраэдрит-теннантит ($Ag < 1 \text{ ат.}$; $Zn > 1 \text{ ат.}$; $Bi > 0,66 \text{ ат.}$; $Sb > 0,66 \text{ ат.}$; $As > 0,66 \text{ ат.}$)											
1053	5,94	8,18	32,04	22,28	—	6,39	5,69	18,23	98,75	Тары-Экан, Средняя Азия	Авторы
Bi < 0,66 ат. в формуле											
Bi > Ag											
Bi(Ag)-содержащий Zn-теннантит ($Zn > 1 \text{ ат.}$; $Bi < 0,66 \text{ ат.}$)											
1054	18,40	0,12	43,96	28,38	0,83	6,24	0,61	4,15	102,69	Кызылджское, Тува	Авторы

Таблица XI (окончание)

Анализ	Содержание, вес. %								Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag	Bi			
<i>Bi(Ag)-содержащий Fe-теннантит-тетраэдрит (Ag < 1 ат.; Fe > 1 ат.; Bi < 0,66 ат.)</i>											
1055	7,62	15,4	39,2	25,5	3,48	2,82	1,59	5,33	100,94	Аннафирталь, Швейцария	Рудашевский и др. [76]
1056	12,49	9,22	39,81	27,08	6,15	0,97	1,66	3,13	100,51	Мугунбуренское, Тува	Авторы
1057	13,70	9,41	42,71	27,69	6,56	1,34	0,23	1,64	103,28	Серилигское, Тува	"
1058	12,39	10,96	42,37	27,34	6,36	1,51	0,23	1,63	102,79	"	"
1059	11,78	12,18	42,01	27,46	6,11	1,82	0,23	1,63	103,22	"	"
1060	10,73	13,98	41,32	27,48	5,66	2,00	0,23	1,63	103,03	"	"
1061	10,74	13,86	41,67	27,46	5,91	2,04	0,24	1,63	103,55	Серилигское, Тува	Авторы
<i>Bi(Ag)-содержащий теннантит-тетраэдрит (Ag < 1 ат.; Bi < 0,66 ат.)</i>											
1062	9,74	15,26	42,81	24,15	2,96	2,97	0,48	2,05	100,42	Березовское, Средний Урал	Авторы
1063	9,34	15,72	42,49	24,35	2,84	3,25	0,1	1,79	100,09	Там же	"
1064	10,67	13,70	42,99	24,20	2,99	2,92	0,40	1,67	99,54	"	"
1065	11,67	12,77	43,44	24,17	3,08	2,80	0,43	1,40	99,76	"	"
<i>Bi(Ag)-содержащий Zn-теннантит-тетраэдрит (Ag < 1 ат.; Zn > 1 ат.; Bi < 0,66 ат.)</i>											
1066	12,05	11,59	41,92	27,62	2,05	5,65	0,53	1,58	102,99	Березовское, Средний Урал	Авторы
<i>Bi(Ag)-содержащий теннантит (Bi < 0,66 ат.; As > 3 ат.)</i>											
1067	20,57	-	43,91	28,17	3,97	4,01	0,18	0,89	101,70	Березовское, Средний Урал	Авторы
1068	20,44	0,01	43,50	27,59	4,05	3,95	0,13	0,85	100,52	Там же	"
1069	20,66	0,01	44,34	27,84	3,71	4,28	0,13	0,68	101,65	"	"
<i>Bi ≈ Ag</i>											
<i>Ag-Bi-содержащий Zn-тетраэдрит (Ag < 1 ат.; Bi < 0,66 ат.)</i>											
1070	1,70	20,90	31,90	22,80	-	6,50	6,90	6,70	97,40	Тары-Экан, Средняя Азия	Авторы
1071	1,89	22,32	32,09	22,68	-	6,85	6,67	6,38	98,88	Там же	"

Ag > Bi

(Bi) -содержащий Fe-фрейбергит (Ag > 3,7 ат.; Fe > 1 ат.; Bi < 0,66 ат.)

1072	0,06	26,49	16,57	21,60	5,61	0,62	30,59	0,03	101,57	Южное, Южное Приморье	Авторы
1073	0,61	21,69	19,44	20,61	5,15	0,53	29,50	0,08	97,61	Там же	"
1074	0,1	27,9	21,33	21,0	4,30	2,08	23,85	0,1	100,66	Таишу-Шигекума, Япония	Шимада, Хироватари [154]
1075	0,2	27,6	21,08	21,2	4,20	2,08	23,81	0,1	100,27	"	"
1076	0,03	26,88	21,60	21,79	5,38	0,92	23,65	0,14	100,39	Мугунбуренское, Тува	Авторы
1077	0,03	27,64	22,85	23,01	5,57	1,02	22,79	0,04	102,95	"	"

(Bi) -содержащий Ag-тетраэдрит (1 ат. < Ag < 3,7 ат.)

1078	1,04	25,67	26,98	22,20	2,83	3,50	13,93	0,07	96,22	Балей, Восточное Забайкалье	Авторы
1079	4,11	23,56	33,97	24,44	3,19	3,37	5,32	0,14	98,10	Там же	"

(Bi) -содержащий Ag-Zn-тетраэдрит (1 ат. < Ag < 3,7 ат.; Zn > 1 ат.)

1080	1,16	26,78	31,56	24,01	2,22	6,13	8,99	0,66	101,55	Балей, Восточное Забайкалье	Авторы
1081	1,43	24,82	31,55	21,77	2,45	5,82	8,06	0,41	96,31	Там же	"
1082	3,40	23,66	33,20	24,08	3,26	5,91	7,01	0,21	100,73	"	"
1083	3,02	23,71	33,25	23,53	2,82	5,95	6,99	0,72	99,99	"	"
1084	3,41	21,95	32,68	21,92	3,20	5,75	6,81	0,27	95,99	"	"
1085	3,78	22,48	34,51	22,83	2,89	6,21	6,52	0,49	99,71	"	"
1086	3,19	23,32	34,26	22,90	3,47	5,89	6,41	0,52	99,96	"	"

Ag-(Bi) -содержащий Zn-тетраэдрит (Ag < 1 ат.; Zn > 1 ат.)

1087	3,47	23,36	34,84	23,41	2,69	6,05	5,79	0,64	100,25	Балей, Восточное Забайкалье	Авторы
1088	3,26	23,28	34,91	22,93	2,97	6,03	5,78	0,81	99,96	Там же	"
1089	4,27	22,93	34,47	24,62	2,70	4,09	4,88	0,45	98,41	"	"
1090	4,28	22,21	34,68	23,90	2,84	3,90	4,85	0,28	96,94	"	"
1091	2,50	26,07	34,80	24,64	1,18	6,28	3,62	0,26	99,35	Маджарово, Болгария	
1092	0,7	29,6	35,35	23,4	2,29	5,15	3,49	0,1	100,08	Таишу-Шигекума, Япония	Шимада, Хироватари [154]
1093	3,96	24,32	40,02	24,62	0,37	8,01	0,27	0,09	101,65	Узельга, Южный Урал	Авторы

Ag(Bi) -содержащий Zn-теннантит-тетраэдрит (Ag < 1 ат.; Zn > 1 ат.)

1094	4,93	21,57	35,19	22,90	0,43	6,99	5,35	0,20	97,56	Пчелояд, Болгария	Авторы
1095	8,48	17,50	39,07	26,57	2,08	5,22	1,18	0,14	100,24	Злата, там же	"

Таблица XII
Блеклые руды с Hg и Bi

Анализ	Содержание, вес. %								Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Hg	Bi			
Hg > Bi											
<i>Bi-содержащий Hg-теннантит-тетраэдрит (Hg > 1 ат.; Bi < 0,66 ат.)</i>											
1096	5,10	16,10	39,80	24,70	0,50	0,40	16,10	1,20	103,90	Рудняны, Чехословакия	Ройкович, Криштин [152]
1097	4,20	19,20	41,00	24,00	1,20	0,50	13,50	0,40	101,00	"	"
1098	4,70	18,70	39,60	23,00	1,40	0,60	13,10	0,40	101,50	"	"
1099	3,90	17,60	41,00	24,50	1,60	0,30	12,70	0,20	101,80	"	"
<i>Hg-Bi-содержащий теннантит-тетраэдрит (Hg < 1 ат.; Bi < 0,66 ат.)</i>											
1100	4,70	18,40	41,30	22,30	1,20	0,30	11,00	2,30	101,70	Рудняны, Чехословакия	Ройкович, Криштин [152]
1101	4,40	21,20	41,70	23,30	3,10	1,10	7,10	0,10	101,90	"	"
<i>Hg-Bi-содержащий Zn-теннантит-тетраэдрит (Hg < 1 ат.; Zn > 1 ат.; Bi < 0,66 ат.)</i>											
1102	4,10	19,00	40,90	22,70	1,10	4,00	10,50	1,00	103,30	Рудняны, Чехословакия	Ройкович, Криштин [152]
<i>Hg-Bi-содержащий Fe-тетраэдрит (Hg < 1 ат.; Fe > 1 ат.; Bi < 0,66 ат.)</i>											
1103	3,20	21,70	40,60	22,30	3,80	0,30	7,50	1,50	100,90	Рудняны, Чехословакия	Ройкович, Криштин [152]
1104	5,20	14,60	44,40	26,00	5,20	0,40	0,70	0,40	96,90	"	"
Bi > Hg											
<i>Bi(Hg)-содержащий Fe-теннантит-тетраэдрит (Hg < 1 ат.; Fe > 1 ат.; Bi < 0,66 ат.)</i>											
1105	7,45	11,7	37,5	25,4	4,79	1,90	0,39	11,6	100,73	Ховуаксинское, Тува	Рудашевский и др. [76]
1106	8,22	15,4	39,7	25,9	5,61	1,14	0,12	4,00	100,09	"	"
<i>Bi(Hg)-содержащий теннантит-тетраэдрит (Hg < 1 ат.; Bi < 0,66 ат.)</i>											
1107	4,61	19,8	40,1	25,1	3,40	2,59	0,36	6,31	102,27	Ховуаксинское, Тува	Рудашевский и др. [76]

Таблица XIII
Блеклые руды с Hg, Ag и Bi

Анализ	Содержание, вес. %									Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag	Hg	Bi			
Hg > (Ag, Bi)												
<i>Bi(Ag) -содержащий Hg-тетраэдрит (Hg > 1 ат.; Bi < 0,66 ат.)</i>												
1108	3,00	21,40	37,60	22,20	0,20	0,20	0,20	18,50	1,00	104,30	Рудняны, Чехословакия	Ройкович, Криштин [152]
<i>Bi(Ag) -содержащий Hg-геннантит-тетраэдрит (Ag < 1 ат.; Hg > 1 ат.; Bi < 0,66 ат.)</i>												
1109	5,80	17,50	34,90	23,70	0,50	0,50	0,30	18,70	1,00	102,90	Рудняны, Чехословакия	Ройкович, Криштин [152]
1110	7,30	16,70	35,60	23,70	0,40	0,50	0,20	18,70	0,70	103,80	"	"
1111	6,90	16,30	35,20	24,10	0,90	0,40	0,20	18,60	0,60	103,20	"	"
1112	4,88	18,69	35,16	22,25	0,85	0,32	0,08	18,29	0,62	101,14	"	"
1113	6,80	17,00	35,60	23,70	0,60	0,50	0,20	17,70	0,70	102,80	"	Авторы Ройкович, Криштин [152]
1114	6,12	17,41	35,28	23,00	1,02	0,36	0,07	17,68	0,57	101,24	"	Авторы
1115	5,93	17,94	35,54	22,84	1,04	0,29	0,08	17,50	0,64	101,80	"	"
1116	5,50	18,01	35,43	22,70	1,01	0,30	0,07	17,46	0,69	101,17	"	"
1117	3,10	14,70	38,80	24,10	0,30	0,40	0,20	17,40	1,40	100,40	"	Ройкович, Криштин [152]
1118	6,50	17,20	35,40	24,90	1,60	0,50	0,10	17,00	0,70	103,90	"	"
1119	7,60	17,20	35,70	24,80	0,80	1,60	1,10	16,30	1,50	105,30	"	"
1120	4,00	19,80	37,60	24,00	0,80	0,60	0,20	15,40	1,20	103,60	"	"
1121	5,00	17,00	40,10	22,70	1,20	0,40	0,10	13,10	2,10	101,70	"	"
1122	7,40	16,80	37,40	24,50	2,50	0,40	0,10	11,70	1,60	102,40	"	"
1123	4,70	17,60	40,40	23,00	2,00	0,70	0,10	11,60	1,70	101,80	"	"
<i>Hg(Ag, Bi) -содержащий тетраэдрит (Ag < 1 ат.; Hg < 1 ат.; Bi < 0,66 ат.)</i>												
1124	2,70	23,90	36,00	24,70	1,80	1,60	0,20	9,40	0,20	100,50	Рудняны, Чехословакия	Ройкович, Криштин [152]

Анализ	Содержание, вес. %									Сумма	Месторождение	Источник данных	
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag	Hg	Bi				
	<i>Hg(Ag, Bi) -содержащий Fe-тетраэдрит (Ag < 1 ат.; Hg < 1 ат.; Fe > 1 ат.; Bi < 0,66 ат.)</i>												
1125	3,00	22,80	35,80	24,50	3,30	0,40	0,30	11,00	0,70	101,80	Рудняны, Чехословакия	Ройкович, Криштин [152]	
1126	4,46	22,74	39,58	23,30	3,73	0,15	0,30	4,82	0,37	99,45	Мрачай, там же	Авторы	
1127	1,93	26,82	37,85	23,76	3,49	1,94	0,19	4,23	0,48	100,69	Рудняны, там же	"	
1128	2,30	23,70	37,60	25,00	4,50	1,10	0,10	4,00	0,90	99,20	" "	Ройкович, Криштин [152]	
1129	4,46	23,51	41,28	23,73	3,49	0,64	0,14	2,72	1,24	101,21	" "	Авторы	
1130	4,08	23,94	41,74	24,85	3,71	0,72	0,13	2,55	1,84	103,56	" "	Авторы	
1131	3,78	23,99	41,05	23,82	4,03	0,92	2,03	2,52	1,67	103,81	" "	"	
1132	1,48	28,07	38,04	24,65	4,60	2,12	0,76	2,08	0,09	101,89	Мария Баня, там же	"	
1133	4,59	24,15	41,96	24,56	4,19	0,71	0,14	1,86	0,95	103,11	Рудняны, там же	"	
1134	4,48	23,78	41,04	24,33	4,12	0,85	0,20	1,63	0,33	100,76	" "	"	
1135	2,37	26,84	38,75	24,58	4,78	2,12	0,63	1,46	0,08	101,61	Мария Баня, там же	"	
1136	2,23	26,78	38,52	25,10	4,67	2,03	0,55	1,41	0,05	101,34	" "	"	
1137	0,70	27,45	38,16	24,72	3,78	3,19	0,34	1,26	0,64	100,24	Гельница, там же	"	
1138	0,76	27,73	38,60	24,78	3,42	3,57	0,23	0,97	0,54	100,60	" "	"	
1139	2,07	26,28	38,56	24,85	4,32	2,05	0,65	0,96	0,12	99,86	Мария Баня, там же	"	
1140	1,47	27,83	38,42	25,13	4,56	2,18	0,65	0,86	0,08	101,18	" "	"	
	<i>Hg(Ag, Bi) -содержащий Zn-тетраэдрит (Hg < 1 ат.; Zn > 1 ат.; Bi < 0,66 ат.)</i>												
1141	4,5	23,2	36,6	25,7	1,0	4,9	0,3	1,3	0,6	99,0	Ушкатын III, Казахстан	Митряева и др. [57]	

Hg-Bi(Ag) -содержащий теннантит-тетраэдрит (Hg < 1 ат.; Bi < 0,66 ат.)

1142	3,20	19,90	39,70	24,50	0,80	0,20	0,10	11,40	1,50	101,30	Рудняны, Чехословакия	Ройкович, Криштин [152]
1143	5,02	19,20	37,08	23,76	2,38	1,35	0,18	10,54	0,70	100,21	" "	Авторы
1144	4,84	19,42	37,48	24,04	2,26	1,41	0,15	10,25	0,53	100,38	" "	"
1145	5,02	19,46	37,08	23,62	2,31	1,57	0,18	9,96	0,50	99,70	" "	"
1146	5,80	21,02	37,66	25,34	2,59	1,38	0,09	9,13	0,39	103,40	" "	"
1147	6,40	16,60	37,80	23,90	2,50	1,10	0,40	8,70	1,50	98,90	" "	Ройкович, Криштин [152]

Hg-Bi(Ag) -содержащий Fe-теннантит-тетраэдрит (Hg < 1 ат.; Fe > 1 ат.; Bi < 0,66 ат.)

1148	6,90	17,00	38,10	25,60	3,90	1,20	0,20	7,00	0,70	100,60	Рудняны, Чехословакия	Ройкович, Криштин [152]
1149	5,00	20,60	38,30	24,20	4,20	1,30	0,10	5,30	0,50	99,50	" "	"
1150	6,80	18,50	38,50	24,80	2,80	1,20	-	4,00	0,90	99,50	" "	"
1151	6,99	19,85	38,94	24,65	4,87	0,87	0,14	2,71	1,90	100,92	" "	Авторы
1152	7,72	18,61	39,07	24,85	5,14	0,99	0,24	2,43	1,99	101,04	" "	"
1153	5,10	18,80	43,70	23,30	5,40	0,10	0,10	2,20	0,60	100,30	" "	Ройкович, Криштин [152]
1154	7,49	19,32	38,96	24,51	5,23	0,89	0,13	1,77	2,61	100,91	" "	Авторы
1155	6,14	21,04	40,04	24,28	5,47	0,81	0,11	1,63	0,30	99,82	" "	"
1156	6,15	21,33	41,55	24,96	4,30	0,79	0,13	1,45	0,47	101,13	" "	"
1157	5,98	21,80	41,74	24,63	4,58	0,63	0,11	1,42	0,70	101,59	" "	"
1158	6,59	20,09	39,30	25,21	4,70	1,24	0,13	1,25	2,54	101,05	" "	"
1159	4,99	18,91	40,21	26,38	4,95	2,35	0,14	0,74	0,29	98,96	Гельница, там же	"
1160	6,51	20,05	40,46	27,15	4,49	2,56	0,18	0,51	0,59	102,50	" "	"

Hg(Ag, Bi) -содержащий Zn-теннантит-тетраэдрит (Hg < 1 ат.; Ag < 1 ат.; Zn > 1 ат.; Bi < 0,66 ат.)

1161	7,40	16,4	37,4	24,6	-	4,57	0,21	8,51	0,45	99,54	Хайдаркан, Средняя Азия	Рудашевский и др. [76]
1162	10,33	15,50	41,40	25,76	2,52	4,51	0,24	0,61	0,06	100,93	Швац, Австрия	Авторы
1163	10,44	15,02	41,63	26,42	2,44	4,51	0,32	0,54	0,05	101,37	" "	"

Анализ	Содержание, вес. %									Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag	Hg	Bi			
<i>Ag > Bi(Ag)</i>												
<i>(Hg, Bi) -содержащий Ag-Fe-тетраэдрит (1 ат. > Ag > 3,7 ат.; Fe ≥ 1 ат.; Hg < 1 ат.; Bi < 0,66 ат.)</i>												
1164	3,23	22,6	25,2	23,9	4,61	2,04	18,8	0,26	0,14	100,78	Фалу-Груфва, Швеция	Рудашевский и др. [76]
<i>Hg(Bi) -содержащий Ag-Zn-тетраэдрит (1 ат. > Ag < 3,7; Hg < 1 ат.; Zn > 1 ат.)</i>												
1165	4,2	23,0	27,6	26,2	0,5	7,3	11,0	0,9	0,4	101,1	Бестюбе, Казахстан	Митряева и др. [57]
1166	1,6	25,9	31,3	22,4	1,8	7,2	8,5	1,8	0,5	101,0	Жайрем, там же	"
<i>Ag-Hg-Bi-содержащий Fe-тетраэдрит (Ag < 1 ат.; Hg < 1 ат.; Fe ≥ 1 ат.; Bi < 0,66 ат.)</i>												
1167	5,60	21,96	40,57	24,05	4,54	0,70	3,13	1,17	1,54	103,26	Рудняны, Чехосло- вакия	Авторы
1168	2,0	27,1	36,1	26,5	3,5	4,0	1,9	0,7	0,2	101,6	Ушкатын I, Казах- стан	Митряева и др. [57]
<i>Ag(Hg, Bi) -содержащий Zn-теннантит (Ag < 1 ат.; Hg < 1 ат.; Zn > 1 ат.; Bi < 0,66 ат.)</i>												
1169	14,1	9,1	38,5	25,7	0,1	8,2	2,9	0,6	0,5	99,7	Жайрем, Казахстан	Митряева и др. [57]
<i>Ag(Hg, Bi) -содержащий Zn-тетраэдрит (Ag < 1 ат.; Hg < 1 ат.; Zn > 1 ат.; Bi < 0,66 ат.)</i>												
1170	3,9	19,7	36,8	26,7	0,6	6,5	2,8	0,9	0,4	98,3	Бестюбе, Казахстан	Митряева и др. [57]

Таблица XIV

Блеклые руды с Те

Анализ	Содержание, вес. %								Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag	Te			
Голдфилдит (Te ≥ 3 ат.)											
1171	8,10	1,30	47,60	26,00	—	—	—	17,00	100,00	Бьютт, США	Шпрингер [157]
Голдфилдит-теннантит-тетраэдрит (Te ≥ 0,66 ат.; As ≥ 0,66 ат.; Sb ≥ 0,66 ат.)											
1172	3,0	9,9	47,1	25,9	0,3	—	—	15,2	101,4	Калабона, о. Сардиния	Френцель и др. [119]
1173	1,66	11,63	45,96	26,33	0,05	0,11	—	14,98	100,42	Коч-Булак Средняя Азия	Авторы
Те-содержащий Zn-теннантит-тетраэдрит (Zn > 1 ат.; Te < 0,66 ат.)											
1174	11,2	9,8	41,9	26,8	—	6,8	—	4,2	100,7	Бьютт, США	Шпрингер [157]
1175	5,87	21,10	40,38	25,58	0,64	6,59	—	0,76	100,92	о. Кунашир	Авторы
(Те)-содержащий Zn-теннантит (Zn > 1 ат.)											
1176	17,88	2,11	43,36	27,29	1,00	7,89	—	0,92	100,44	Таш-Тау, Южный Урал	Авторы
1177	14,84	7,72	42,08	27,14	1,98	7,34	—	0,50	101,59	Узельга, там же	"
1178	18,67	1,05	44,24	28,03	0,72	8,41	—	0,44	101,56	Им. XIX партсъезда, там же	"
1179	15,52	7,25	42,15	27,80	1,23	7,36	—	0,37	101,66	Узельга, там же	"
1180	15,49	8,01	42,52	27,07	1,12	7,31	—	0,37	101,90	"	"
1181	16,51	5,86	41,72	28,31	1,70	7,31	—	0,37	101,77	"	"
1182	19,41	0,80	44,32	26,88	0,58	8,83	—	0,28	101,10	Им. XIX партсъезда, там же	"
1183	18,87	1,13	43,95	28,96	0,39	8,55	—	0,26	102,11	Там же	"
1184	19,52	0,69	44,26	28,36	0,51	8,73	—	0,23	102,30	"	"
1185	19,35	0,92	44,00	27,21	0,54	8,71	—	0,21	100,94	"	"
1186	20,11	0,10	43,94	28,17	3,76	4,80	—	0,02	100,90	Узельга, там же	"

Таблица XV
Блеклые руды с Те и Ag

Анализ	Содержание, вес. %								Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag	Te			
Ag < 1 вес. %											
(Ag)-содержащий голдфилдит (Te > 3 ат.)											
1187	2,31	6,32	44,36	25,25	0,29	—	0,94	23,69	103,16	Коч-Булак, Средняя Азия	Авторы
1188	2,60	5,23	44,49	24,34	0,31	—	0,71	23,06	100,74	Там же	"
1189	2,88	6,87	44,93	25,32	0,17	—	0,60	21,76	102,53	"	"
1190	2,54	7,97	44,82	25,63	0,82	—	0,20	19,11	101,09	"	"
1191	4,65	7,93	45,98	25,36	0,06	0,05	0,86	16,79	101,68	"	"
1192	4,90	7,76	47,68	24,54	0,04	—	0,06	16,32	101,30	"	"
1193	2,90	11,00	46,68	24,98	0,10	0,16	0,09	15,57	101,48	"	"
(Ag)-содержащий голдфилдит-теннантит-тетраэдрит (Te > 0,66 ат.; As > 0,66 ат.; Sb > 0,66 ат.)											
1194	7,09	5,08	46,54	25,13	0,04	0,76	0,30	15,59	100,53	о. Кунашир, Курилы	Авторы
1195	2,93	9,06	44,63	25,70	2,22	0,15	0,52	15,50	100,71	Коч-Булак, Средняя Азия	Авторы
1196	5,38	6,71	46,41	24,62	0,13	0,58	0,56	15,45	99,84	о. Кунашир, Курилы	Авторы
1197	3,96	10,99	47,04	24,59	0,65	—	0,21	14,51	101,88	"	"
1198	5,41	7,80	46,06	24,86	0,04	1,02	0,09	14,04	99,32	"	"
1199	2,80	12,88	44,94	25,57	0,33	0,29	0,18	14,04	101,03	Коч-Булак, Средняя Азия	"
1200	2,53	14,26	41,80	23,79	0,25	1,12	0,26	12,49	96,50	Там же	"
1201	—	17,00	44,17	25,06	0,98	1,00	0,48	12,10	100,86	"	Коваленкер и др. [48]
1202	2,64	15,29	45,41	25,39	0,37	1,62	0,15	11,48	102,35	"	Авторы
1203	3,15	16,35	44,46	25,44	1,25	1,05	0,26	9,41	101,37	"	"
1204	6,44	12,58	43,91	26,72	0,65	3,37	0,25	8,41	102,33	"	"
1205	3,56	17,55	43,02	24,32	1,47	1,50	0,21	7,61	99,24	"	"
1206	2,76	17,86	42,59	24,56	1,35	1,64	0,09	7,49	98,34	"	"

Te (Ag) -содержащий Zn-теннантит-тетраэдрит (Te < 0,66 ат.; Zn > 1 ат.)											
1207	5,30	15,85	43,48	25,44	0,32	4,23	0,25	6,83	101,70	Коч-Булак, Средняя Азия	Авторы
1208	10,50	14,89	41,03	26,77	0,64	6,78	0,42	1,23	101,81	Персенк, Болгария	"
1209	9,83	15,42	40,77	26,77	0,60	6,84	0,14	1,13	101,50	"	"
1210	6,10	20,58	40,93	25,65	0,23	7,52	0,03	0,79	101,83	о. Кунашир, Курилы	"
1211	9,19	16,83	41,13	26,85	0,38	6,99	0,16	0,33	101,86	Коч-Булак, Средняя Азия	"
1212	7,80	19,21	39,44	25,61	1,68	6,38	0,06	0,14	100,32	Узельга, Южный Урал	"
1213	14,70	10,58	40,14	26,71	1,58	7,08	0,33	0,04	101,16	Алмалык, Средняя Азия	"
(Ag, Te) -содержащий Fe-теннантит-тетраэдрит (Fe > 1 ат.; Te < 0,66 ат.)											
1214	7,60	18,69	40,26	25,92	5,14	2,47	0,66	0,24	100,98	Коч-Булак, Средняя Азия	Коваленкер и др. [48]
1215	14,28	10,02	41,96	27,67	6,78	0,21	0,26	0,03	101,21	Там же	Авторы
1216	14,84	9,30	41,99	28,00	6,98	-	0,18	0,02	101,31	"	"
Te, (Ag) -содержащий Zn-тетраэдрит (Te < 0,66 ат.; Zn > 1 ат.)											
1217	2,75	24,84	40,84	24,17	0,55	0,56	0,15	1,87	100,73	Коч-Булак, Средняя Азия	Авторы
1218	2,69	25,57	40,46	24,33	0,60	5,71	0,14	1,45	100,95	Там же	"
1219	3,50	25,02	40,17	25,43	2,29	4,41	0,37	0,42	101,61	"	"
1220	7,52	20,73	39,94	25,58	1,33	6,59	0,06	0,18	102,93	Узельга, Южный Урал	"
1221	2,35	28,00	39,18	25,31	2,05	5,19	0,52	0,03	102,63	Коч-Булак, Средняя Азия	"
1222	2,68	27,53	38,87	25,34	1,22	5,46	0,26	0,02	101,37	Там же	"
1223	3,50	25,03	38,93	25,21	1,14	6,39	0,23	0,1	100,59	"	"
(Ag, Te) -содержащий Zn-теннантит (Zn > 1 ат.)											
1224	16,83	2,81	41,90	27,74	2,43	7,19	0,38	0,82	100,12	Не указано	Берман и др. [14]
1225	18,82	1,94	43,59	27,63	0,17	8,46	0,08	0,44	101,13	Гайское, Южный Урал	Авторы
1226	18,94	1,97	44,22	28,70	0,23	8,29	0,15	0,43	102,93	Там же	"
1227	19,27	1,88	43,37	28,81	0,32	8,27	0,10	0,37	102,39	"	"
1228	15,85	6,42	42,40	27,42	1,35	6,63	0,23	0,31	100,41	о. Кунашир, Курилы	"
1229	18,42	2,37	42,89	27,83	1,69	6,58	0,07	0,27	100,12	"	"
1230	18,20	3,23	43,64	27,76	2,84	5,81	0,01	0,19	101,69	Узельга, Южный Урал	"

Таблица XV (окончание)

Анализ	Содержание, вес. %								Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag	Te			
1231	15,59	6,94	41,90	27,79	2,85	5,36	0,01	0,12	100,56	Узельга, Южный Урал	Авторы
1232	19,39	1,67	43,69	27,91	1,68	6,98	0,05	0,11	101,48	о. Кунашир, Курилы	"
1233	17,55	3,67	42,33	27,41	3,26	5,04	0,02	0,10	98,38	Узельга, Южный Урал	"
1234	20,22	0,06	44,23	27,43	3,44	5,09	0,03	0,07	100,56	Там же	"
1235	18,73	1,45	42,65	29,45	3,38	4,82	0,03	0,09	100,60	"	"
Ag > 1 вес. %											
Ag-содержащий <i>голдфилдит</i> (Ag < 1 ат.; Te > 3 ат.)											
1236	1,28	7,15	42,98	24,52	0,39	0,06	1,03	22,21	99,62	Коч-Булак, Средняя Азия	Авторы
1237	2,21	5,40	44,41	24,41	0,45	—	1,49	24,09	102,56	Там же	"
Ag-Fe-голдфилдит-теннантит-тетраэдрит (1 ат. < Ag < 3,7 ат.; Fe > 1 ат.; Te > 0,66 ат.; As > 0,66 ат.; Sb > 0,66 ат.)											
1238	3,01	10,40	37,49	22,15	5,40	1,05	6,34	12,81	98,65	Коч-Булак, Средняя Азия	Авторы
1239	3,23	10,66	36,53	22,19	5,44	1,28	7,81	12,55	99,69	Там же	"
Ag-Te-содержащий <i>Zn-теннантит-тетраэдрит</i>											
1240	6,2	16,7	39,6	26,7	3,3	4,3	2,1	1,9	100,8	Калабона, о. Сардиния	Френцель и др. [119]
1241	12,76	10,57	41,12	27,80	0,18	7,28	1,18	0,99	101,88	Персенк, Болгария	Авторы
1242	12,14	12,16	40,67	27,23	0,58	7,06	1,10	0,67	101,61	"	"
1243	9,21	14,68	34,55	25,77	1,58	6,12	8,16	0,16	100,23	Не указано	Берман и др. [14]
Ag(Te)-содержащий <i>Zn-тетраэдрит</i> (Ag < 1 ат.; Zn > 1 ат.)											
1244	1,64	28,87	38,05	25,17	1,31	6,32	1,30	0,01	102,67	Коч-Булак, Средняя Азия	Авторы
Ag(Te)-содержащий <i>Fe-тетраэдрит</i> (Ag < 1 ат.; Fe > 1 ат.)											
1245	—	30,5	32,17	23,4	3,69	3,24	7,49	0,1	100,49	Таишу-Шигекума, Япония	Шимада, Хироватари [154]

Таблица XVI

Блеклые руды с Sn, Te и Ag

Анализ	Содержание, вес. %									Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag	Te	Sn			
Sn > Te												
Sn(Ag, Te)-содержащий теннантит-тетраэдрит (Sn < 1 ат.)												
1246	7,43	19,25	43,65	25,72	2,39	0,13	0,18	0,69	2,95	102,39	Коч-Булак, Средняя Азия	Авторы
1247	6,52	21,13	42,79	25,46	2,56	0,15	0,26	0,21	2,81	101,89	Там же	"
1248	6,68	20,77	43,08	25,70	2,95	0,19	0,23	0,19	2,42	102,21	"	"
Sn(Ag, Te)-содержащий Fe-теннантит-тетраэдрит (Sn < 1 ат.; Fe ≥ 1 ат.)												
1249	7,24	19,95	42,99	26,12	4,01	0,23	0,20	0,07	1,58	102,39	Коч-Булак, Средняя Азия	Авторы
1250	7,66	19,70	41,13	26,29	5,76	0,70	0,08	0,19	0,43	101,94	Там же	"
1251	5,49	21,73	38,46	24,86	4,31	3,79	0,81	0,06	0,22	99,82	"	Коваленкер и др. [48]
Te > Sn												
Te(Ag, Sn)-содержащий Fe-тетраэдрит (Te < 0,66 ат.; Fe ≥ 1 ат.)												
1252	2,85	24,90	40,45	25,87	3,97	2,42	0,15	1,50	0,09	102,17	Коч-Булак, Средняя Азия	Коваленкер и др. [48]
Te(Ag, Sn)-содержащий Zn-тетраэдрит (Te < 0,66 ат.; Zn ≥ 1 ат.)												
1253	2,64	25,36	39,13	25,70	0,90	5,24	0,36	1,34	0,06	100,74	Коч-Булак, Средняя Азия	Коваленкер и др. [48]

Таблица XVII
Блеклые руды с Sn, Ag, Te и Bi

Анализ	Содержание, вес. %										Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag	Sn	Bi	Te			
(Ag, Sn, Bi) -содержащий Fe-тетраэдрит (Fe > 1 ат.)													
1254	2,86	26,35	36,06	24,99	3,83	2,59	0,33	0,10	0,09	-	97,17	Коч-Булак, Средняя Азия	Коваленкер и др. [48]
(Ag, Sn, Bi, Te)-содержащий Zn-тетраэдрит (Zn > 1 ат.)													
1255	2,12	26,29	39,13	25,32	1,19	5,62	0,21	0,07	0,42	0,52	100,90	Коч-Булак, Средняя Азия	Коваленкер и др. [48]

Таблица XVIII
Блеклые руды с Te, Bi и Ag

Анализ	Содержание, вес. %										Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag	Bi	Te				
(Ag, Bi) -содержащий голдфилдит (Te > 3 ат.)													
1256	3,25	9,44	45,39	25,52	0,20	0,20	0,02	0,80	15,48		100,30	Коч-Булак, Средняя Азия	Коваленкер и др. [48]
Te (Ag, Bi) -содержащий Zn-тегнантит (Te < 0,66 ат.; Zn > 1 ат.)													
1257	17,74	1,82	42,08	28,86	0,21	7,87	0,14	0,38	1,13		100,03	Гайское, Южный Урал	Авторы
1258	17,59	1,82	42,78	27,70	0,50	7,85	0,25	0,27	1,08		99,84	Там же	"
1259	17,49	2,15	42,29	29,37	0,21	7,81	0,51	0,19	0,98		101,00	"	"
1260	17,52	2,75	42,41	29,06	0,25	8,03	0,24	0,27	0,66		101,19	"	"
1261	17,82	2,52	42,67	28,90	0,20	8,05	0,08	0,32	0,45		101,01	"	"

Таблица XIX
Блеклыс руды с РЬ

Анализ	Содержание, вес. %										Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag	Pb	Sn	Te			
с РЬ и Ag													
<i>Pb-Ag-содержащий теннантит-тетраэдрит (Pb < 1 ат.; Ag < 1 ат.; As < 3 ат.; Sb < 3 ат.)</i>													
1262	12,53	11,03	39,58	26,27	1,29	2,27	2,60	4,64	-	-	100,21	Сарк, Нормандские о-ва	Бишоп и др. [107]
<i>Pb-содержащий Fe-фрейбергит (Fe > 1 ат.; Ag > 3,7 ат.)</i>													
1263	-	26,41	16,99	21,46	5,04	-	28,71	1,93	-	-	100,54	Раджпура-Дариба, Индия	Авторы [104]
1264	-	25,99	14,57	20,79	5,15	-	33,27	0,96	-	-	100,73	Там же	"
<i>Pb-содержащий Ag-Fe-тетраэдрит (1 ат. < Ag < 3,7 ат.; Fe > 1 ат.; Sb > 3 ат.)</i>													
1265	1,29	27,12	22,54	21,73	5,49	0,90	20,07	1,88	-	-	101,02	Раджпура-Дариба, Индия	Авторы [104]
1266	1,95	27,22	26,06	22,00	4,72	1,63	18,04	0,95	-	-	102,47	Там же	"
1267	2,78	25,42	25,88	22,42	4,82	1,53	17,90	0,92	-	-	101,67	"	"
<i>(Pb)-содержащий Ag-Zn-теннантит-тетраэдрит (1 ат. < Ag < 3,7 ат.; Zn > 1 ат.; Sb < 3 ат.; As < 3 ат.)</i>													
1268	9,47	14,16	29,0	25,7	He опр.	6,82	16,14	0,16	-	-	101,3	Мэйфлауэр, США Нэш	[145]
<i>(Pb)Ag-содержащий Zn-теннантит-тетраэдрит (Ag < 1 ат.; Zn > 1 ат.)</i>													
1269	11,0	12,3	38,9	26,3	0,16	8,05	4,07	0,29	-	-	101,0	Мэйфлауэр, США	Нэш [145]
1270	10,0	13,6	40,8	26,1	He опр.	8,15	2,86	0,22	-	-	97,5	"	"

Таблица XIX (окончание)

Анализ	Содержание, вес. %										Сумма	Месторождение	Источник данных	
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag	Pb						
	(Pb, Ag) -содержащий Zn-тетраэдрит ($Zn \geq 1$ ат.; $Sb \geq 3$ ат.)													
1271	1,95	27,81	38,45	24,90	1,58	5,94	0,05	0,22	-	-	100,90	Коч-Булак, Средняя Азия	Коваленкер и др. [48]	
	с Pb (Te)													
	Pb(Ag, Te)-содержащий Zn-теннантит ($Zn \geq 1$ ат.; $As \geq 3$ ат.)													
1272	17,50	3,37	42,26	28,16	0,28	8,25	0,78	1,25	-	0,10	101,95	Учалы, Южный Урал	Авторы	
1273	17,03	3,29	42,24	27,93	0,68	7,91	1,00	0,89	-	0,10	101,07	Там же	"	
1274	17,68	3,26	41,88	29,54	0,63	7,96	0,97	0,32	-	0,10	102,34	"	"	
	(Pb, Sn, Te)-содержащий тетраэдрит ($Sb \geq 3$ ат.)													
1275	0,71	24,32	46,88	27,12	0,13	1,13	-	0,41	0,10	0,39	101,19	Коч-Булак, Средняя Азия	Коваленкер и др. [48]	
	(Pb, Ag, Sn, Te)-содержащий Zn-тетраэдрит ($Zn \geq 1$ ат.; $Sb \geq 3$ ат.)													
1276	1,68	27,23	39,17	23,75	1,31	5,69	0,39	0,21	0,13	0,51	100,09	Коч-Булак, Средняя Азия	Коваленкер и др. [48]	
	(Pb, Ag, Sn, Te)-содержащий теннантит-тетраэдрит ($As < 3$ ат.; $Sb < 3$ ат.)													
1277	8,49	17,66	43,48	26,10	3,42	0,18	0,07	0,17	0,10	0,57	100,24	Коч-Булак, Средняя Азия	Коваленкер и др. [48]	

Таблица XX
Блеклые руды с Au

Анализ	Содержание, вес. %												Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag	Au	Pb	Sn	Bi	Te			
Без Те															
Au-содержащий Zn-тетраэдрит ($Zn \geq 1 \text{ ат.}$)															
1278	4,39	23,73	37,86	24,17	2,13	5,28	0,05	1,46	-	-	-	-	99,07	Таджикистан	Авторы
1279	2,95	26,43	36,43	24,66	2,26	5,27	-	1,44	-	-	-	-	99,44	"	"
(Au, Sn)-содержащий Fe-тетраэдрит ($Fe \geq 1 \text{ ат.}; Sb \geq 3 \text{ ат.}$)															
1280	4,37	23,77	39,34	23,94	4,10	2,56	-	0,26	-	0,09	-	-	99,70	Коч-Булак, Средняя Азия	Коваленкер и др. [48]
(Au, Sn)-содержащий Zn-тетраэдрит ($Zn \geq 1 \text{ ат.}; Sb \geq 3 \text{ ат.}$)															
1281	3,82	23,93	32,42	24,36	3,07	8,17	0,48	0,25	-	0,09	-	-	97,10	Коч-Булак, Средняя Азия	Коваленкер и др. [48]
(Au, Sn)-содержащий Zn-теннантит-тетраэдрит ($Zn \geq 1 \text{ ат.}; Sb < 3 \text{ ат.}; As < 3 \text{ ат.}$)															
1282	6,70	19,69	38,53	25,61	1,67	5,42	-	0,24	-	0,24	-	-	98,10	Коч-Булак, Средняя Азия	Коваленкер и др. [48]
(Au, Pb, Sn)-содержащий Zn-тетраэдрит ($Zn \geq 1 \text{ ат.}; Sb \geq 3 \text{ ат.}$)															
1283	1,51	25,70	37,78	24,01	2,40	5,85	0,80	0,08	0,68	0,09	-	-	100,70	Коч-Булак, Средняя Азия	Коваленкер и др. [48]
с Au и Te															
Au(Sn)-содержащий голдфилдит-тетраэдрит ($Fe \geq 1 \text{ ат.}; Sb \geq 1 \text{ ат.}; As < 0,66 \text{ ат.}$)															
1284	3,10	11,98	42,55	24,91	1,08	0,64	-	1,69	-	0,04	-	14,71	100,70	Коч-Булак, Средняя Азия	Коваленкер и др. [48]
1285	2,43	11,35	43,94	24,90	0,45	0,37	-	0,72	-	0,04	-	14,71	98,91	Там же	"
1286	3,59	10,22	42,53	24,90	2,60	0,78	0,05	2,26	-	0,03	-	14,62	101,57	"	"
1287	1,67	13,46	44,85	25,57	1,18	0,22	0,52	0,12	-	0,04	-	14,77	102,14	"	"

Таблица XX (окончание)

Анализ	Содержание, вес. %												Сумма	Месторождение	Источник данных
	As	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag	Au	Pb	Sn	Bi	Te			
<i>Au(Sn) -содержащий Ag-Fe-голдфилдит-тетраздрит</i>															
<i>(1 ат. < Ag < 3,7 ат.; Fe > 1 ат.; Te > 1 ат.; Sb > 1 ат.)</i>															
1288	2,46	11,70	30,05	20,08	7,24	1,64	12,92	0,72	—	0,11	0,87	11,17	98,96	Коч-Булак, Средняя Азия	Коваленкер и др. [48]
1289	3,35	9,73	34,91	22,90	6,63	1,09	8,14	0,58	—	0,27	—	13,03	100,63	Там же	"
<i>Au(Sn) -содержащий Ag-Fe-голдфилдит-теннантит-тетраздрит</i>															
<i>(1 ат. < Ag < 3,7 ат.; Fe > 1 ат.; Te > 0,66 ат.; As > 0,66 ат.; Sb > 0,66 ат.)</i>															
1290	2,72	11,40	36,59	23,32	4,68	1,14	7,76	0,15	—	—	—	13,48	101,26	Коч-Булак, Средняя Азия	Коваленкер и др. [48]
<i>(Au, Ag, Sn, Te) -содержащий Fe-тетраздрит (Fe > 1 ат.; Sb > 3 ат.)</i>															
1291	3,98	25,08	38,64	26,07	4,21	2,73	0,62	0,12	—	0,09	—	0,26	101,80	Коч-Булак, Средняя Азия	Коваленкер и др. [48]
<i>(Au, Ag, Pb, Bi) -содержащий голдфилдит (Te > 3 ат.)</i>															
1292	2,27	11,66	43,15	24,39	1,06	0,24	0,03	1,03	0,21	—	0,81	15,47	100,32	Коч-Булак, Средняя Азия	Коваленкер и др. [48]
<i>(Au, Ag, Pb, Sn) Te-содержащий Fe-теннантит-тетраздрит (Fe > 1 ат.; Te < 0,66 ат.)</i>															
1293	4,99	17,00	39,82	24,73	4,10	2,32	1,29	0,30	0,28	0,04	—	6,21	101,08	Коч-Булак, Средняя Азия	Коваленкер и др. [48]
<i>(Au, Ag, Pb, Te, Bi) -содержащий Zn-теннантит-тетраздрит (Zn > 1 ат.)</i>															
1294	5,96	23,17	39,28	25,25	2,14	5,39	0,05	0,30	0,18	—	0,07	0,11	101,95	Коч-Булак, Средняя Азия	Коваленкер и др. [48]

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
Глава I	
СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О БЛЕКЛЫХ РУДАХ	5
Общая характеристика блеклых руд	5
Состояние изученности химии и строения блеклых руд	8
Глава II	
НЕСТЕХИОМЕТРИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ БЛЕКЛЫХ РУД	16
Основные признаки нестехиометрических соединений	16
Экспериментальные исследования синтетических блеклых руд и родственных им соединений	17
Глава III	
ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ БЛЕКЛЫХ РУД	36
Условия измерения блеклых руд и некоторые особенности их поведения под электронным микронзондом	37
Краевой эффект	38
Флюоресцентное возбуждение элементов на контакте блеклой руды с другими элементами	39
Поведение минерала под зондом	43
Вариации химического состава блеклых руд	46
Основные элементы блеклых руд и формулоопределяющие группы элементов	46
Изоморфные элементы блеклых руд	61
Глава IV	
ВЗАИМОСВЯЗЬ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СОСТАВА БЛЕКЛЫХ РУД . .	86
Зависимость параметра элементарной ячейки от состава блеклых руд	86
Оптические свойства блеклых руд	100
Влияние различных элементов на форму кривой дисперсии отражения	104
Влияние различных элементов на абсолютное значение коэффициентов отражения	109
Полуколичественная оценка состава минерала по его спектру отражения	116
Глава V	
НЕОДНОРОДНОСТЬ БЛЕКЛЫХ РУД	118
Глава VI	
ОСОБЕННОСТИ ИЗОМОРФИЗМА В БЛЕКЛЫХ РУДАХ	153
Глава VII	
СИСТЕМАТИКА И НОМЕНКЛАТУРА БЛЕКЛЫХ РУД	165

Глава VIII

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА БЛЕКЛЫХ РУД В ПРОЦЕССЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ	174
Закономерности пространственного изменения состава блеклых руд в месторождениях	175
Изменение состава разных генераций блеклых руд	182
Реакционные преобразования блеклых руд	185

Глава IX

О ТИПОМОРФНЫХ ОСОБЕННОСТЯХ БЛЕКЛЫХ РУД	194
Полиметаллические месторождения	197
Ртутные и ртутьсодержащие месторождения	199
Золоторудные месторождения	199
Медные месторождения	202
Кобальтовые месторождения	203
Оловорудные месторождения	204
 ЗАКЛЮЧЕНИЕ	 206
 ЛИТЕРАТУРА	 209
 ПРИЛОЖЕНИЕ	 216

Надежда Николаевна Мозгова, Анатолий Иванович Целин

БЛЕКЛЫЕ РУДЫ

(особенности химического состава и свойств)

*Утверждено к печати Институтом геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии АН СССР*

Редактор *Л.М. Бекасова*. Художественный редактор *И.Ю. Нестерова*
Технический редактор *Г.И. Астахова*. Корректор *З.Д. Алексеева*

ИБ № 24131

Подписано к печати 14.04.83. Т — 09307. Формат 60x90 1/16. Бумага офсетная № 1
Печать офсетная, Усл.печ.л. 17,5 + 0,8 вкл. Усл. кр.-отт. 18,6. Уч.-изд.л. 23,0
Тираж 700 экз. Тип. зак. 229. Цена 3р. 60к.

Издательство "Наука", 117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90
Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

Зр. 60 к.

3936



Издательство «Наука»