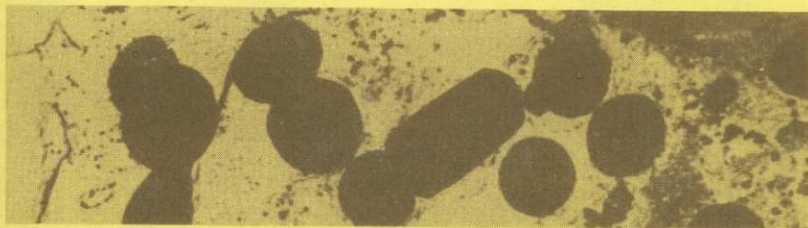
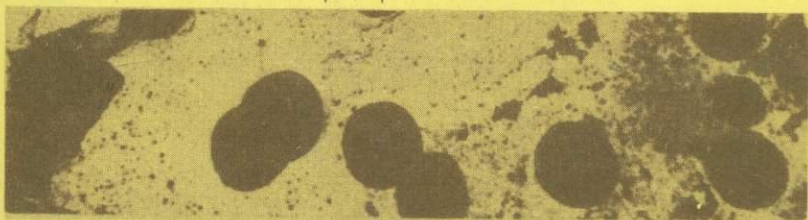


АКАДЕМИЯ НАУК СССР

МИНЕРАЛОГИЯ



РУДНЫХ



МЕСТОРОЖДЕНИЙ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
МОСКОВСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ВСЕСОЮЗНОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

МИНЕРАЛОГИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ



ИЗДАТЕЛЬСТВО "НАУКА"
Москва 1983



3972

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
МОСКОВСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТА НЕФТЕГЕОХИМИИ И
ГЕОХИМИИ

МИНЕРАЛОГИЯ

ВУДНД

Рассматриваются вопросы минералогии преимущественно новых типов рудных месторождений. Охарактеризованы недавно выявленные минеральные ассоциации — уранотил-цеолитовая, диксит-берtrandитовая, гидростаннатная, криолитовая и редкоземельная, связанные с полевошпатовыми метасоматитами. Приводятся особенности состава и свойств ряда минералов. Излагаются методические подходы к минералого-технологическому картированию.

Редакционная коллегия:

А.И. Гинзбург (отв. ред.), С.В. Малинко, Л.Н. Яхонтова

ПРЕДИСЛОВИЕ

Последние годы характеризуются бурным развитием минералогических исследований, что связано с гигантским размахом геологоразведочных работ, необходимостью детального изучения минерального состава открываемых рудопроявлений и месторождений, а также с теми новыми возможностями расшифровки условий образования минералов, которые открываются при применении современных физических методов исследования вещества. Особый интерес для практики представляет изучение минералогии новых типов рудных месторождений. Этому вопросу в основном и посвящена данная книга, подготовленная Московским отделением Всесоюзного минералогического общества. Результаты исследований, представленные в большей части статей сборника, были доложены и обсуждены на годичной сессии Московского отделения Всесоюзного минералогического общества в ноябре 1980 г.

В первом разделе книги характеризуются недавно выявленные минеральные ассоциации, которые ранее рассматривались как необычайно редкие, экзотические, а в настоящее время оказались достаточно широко распространенными. К ним относятся уранопил-цеолитовая, диксит-бертрандитовая, серебряно-сульфидная, связанная с гидротермально-вулканогенными образованиями, а также алюмофторидная (томсенолит-криолитовая) и редкоземельная, характерные для некоторых зон приразломных полевошпатовых метасоматитов; приводится описание недавно установленных минеральных форм олова и новых типов оловянных руд. Результаты исследований, освещенных в этих статьях, приводят авторов к новым минералогическим критериям поисков и оценки месторождений различных видов минерального сырья. В этом же разделе излагаются некоторые вопросы генезиса рудных жил выполнения.

Во втором разделе книги приводятся результаты изучения особенностей состава и свойств ряда рудных минералов, в частности количественные связи между химическим составом и физическими их свойствами. Показано как применение современных методов исследования — электронной микроскопии, мессбауэровской и магнитной спектроскопии — позволяет

выявлять многие ранее неизвестные детали внутреннего строения рудных минералов и объяснить многие свойства этих минералов. Ряд статей посвящен вопросам изучения форм нахождения элементов-примесей в тантало-ниобатах, особенностям состава и строения некоторых рудных минералов — молибденита, колумбита-танталита, иксиолита, магнетита, циркона и др. Впервые описаны две фазы калийсодержащего сульфида — халькопирито- и сфалеритоподобные; приведены результаты изучения некоторых редко встречаемых минеральных видов.

Третий раздел книги охватывает вопросы технологической минералогии — нового быстро растущего направления, развивающегося на стыке минералогии и технологии минерального сырья. В нем излагаются методические приемы минералого-технологического картирования рудных объектов и приводятся результаты изучения направленного изменения свойств минералов под воздействием ультразвукового облучения и обжига.

Актуальность вопросов, рассматриваемых в книге, их научная и практическая значимость привлекут внимание широкого круга специалистов, работающих в области изучения, поисков и оценки рудных месторождений.

А.И. Гинзбург

МИНЕРАЛОГИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И ИХ ГЕНЕЗИС

УДК. 553.495:549.67+549.68

А.А. ЧЕРНИКОВ, В.П. ЗЕНЧЕНКО, И.В. ШИВТОРОВ

АССОЦИАЦИЯ МИНЕРАЛОВ УРАНИЛА С ЦЕОЛИТАМИ В НОВОМ ТИПЕ ПОЛИГЕННЫХ УРАНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

К настоящему времени многочисленными геологическими и экспериментальными исследованиями установлены условия образования цеолитов при гидротермальном метаморфизме горных пород. В частности, выявлено, что они кристаллизуются из щелочных и нейтральных растворов при низких и средних температурах и давлениях. В ряде случаев цеолитизированные породы тяготеют к участкам дегазации растворов и прослеживаются на всю глубину, вскрываемую скважинами (до 1400 м от современной поверхности). Отмечается также смена с глубиной цеолитизированных пород пропилитизированными [8, 11, 6, 10, 9]. Однако связь цеолитизации с рудообразованием практически не изучена.

Первые очень краткие данные о цеолитах в урановых рудопроявлениях третичного гранита Швейцарских Альп приводит Х. Хирши [15–17]. Нахождение цеолитов в рудных месторождениях описывалось В. Линдгреном [7], который считал их характерными для некоторых месторождений самородного серебра и меди. А.Г. Бетехтин [2] отмечал, что цеолиты нередко появляются в месторождениях сульфидного типа. М. Долежал с соавторами [4] отмечают присутствие стильбита (десмина) в минеральных ассоциациях Чешского массива. В.Е. Бойцов и Я. Легиерски ([3] выделяют настуран-цеолитовый комплекс, являющийся, возможно, результатом регенерации кальцит-настурановой ассоциации, которая преобладает в изученных этими авторами гидротермальных месторождениях. В связи с рыхлой кристаллической структурой цеолитов описаны явления сорбции ими значительных количеств урана, до 1% в минеральных видах гейландит-клиноптилолитовой группы из рудного поля Тоно в Японии [5].

О.В. Андреева и В.А. Головин [1] описали пластовый цеолит-гидро-слюдисто-монтмориллонитовый тип аргиллизитов во впадинах, выполненных осадочно-вулканогенными образованиями. Аргиллизиты, формирующиеся вблизи жильного уранового оруденения, содержат переотложенные руды с регенерированным коффинитом и настураном. В удалении от жильных руд те же аргиллизиты не несут повышенных концентраций урана.

Таким образом, в описанных случаях урановая минерализация или наложена на цеолитовую, или является регенерированной и играет под-

чиненную роль по отношению к другим урановорудным комплексам.

Авторы настоящей статьи изучили ряд месторождений и рудопроявлений, в которых урановые минералы развиты только в крутопадающих ($80-90^\circ$, реже $60-70^\circ$) зонах интенсивной цеолитизации верхнеюрских гипабиссальных гранитоидов. Слабее в рудных зонах проявлена монтмориллонитизация пород. Кроме того, в описываемом типе проявлений урановые минералы на всю глубину вскрытия руд (до 750 м от современной поверхности) представлены главным образом β -уранотилом, в меньших количествах отмечаются уранофан и отенит. Некоторая доля урана сорбирована цеолитами и монтмориллонитом, и лишь в реликтах или как новообразование обнаруживаются в основном с помощью электронного микроскопа настуран и кбффинит. Это первый пример в отечественной и мировой практике прослеживания от поверхности до такой глубины типичных минералов зоны окисления и формирования цеолит- β -уранотилловых руд.

Геологическое строение и состав гипогенных минеральных комплексов. Район с цеолит- β -уранотилловой минерализацией занимает осевую часть сводового поднятия, преимущественно со среднегорным и высокогорным рельефом. Урановое оруденение приурочено к центральным частям верхнеюрских лейкократовых гранитных массивов, которые локализируются в узлах пересечения северо-восточных и субширотных зон глубинных разломов. Массивы обладают концентрически-зональным строением, что выражено в постепенном замещении гнейсов, амфиболитов и других пород, расположенных по периферии массивов, порфиробластическими крупнозернистыми биотитовыми гранитами, которые к центральной части интрузии переходят в лейкократовые биотитсодержащие разновидности. Среди последних выделяется несколько фаз — крупнозернистые граниты (первая), мелкозернистые гранит-порфиры (вторая) и дайковый комплекс — аплиты, пегматиты, диоритовые порфиры (третья). Рудоконтролирующими структурами являются трещины второго и более высокого порядков. Некоторые проявления находятся в узлах сочленения крутопадающих разломов меридионального и северо-восточного простирания, наложенных на более ранние пологие тектонические зоны. Граниты обогащены редкими металлами, и с ними связаны проявления Sn—W—Ta—Nb оруденения, иногда с Mo и Be. Это наложило определенный отпечаток на характер околорудных изменений и проявлений минеральных комплексов на урановых месторождениях.

Минеральные ассоциации, предшествующие урановому оруденению, включают кварц-альбититовый, грейзеновый и кварц-сульфидный комплексы. Альбитизация и грейзенизация гранитов характеризуют наиболее ранний высокотемпературный пневмолит-гидротермальный этап минералообразования. Альбитизация имеет площадное распространение, но проявлена она не везде интенсивно. В результате альбитизации происходит замещение калиевого полевого шпата шахматным альбитом и выделение небольшого количества новообразованного кварца.

В процессе площадной грейзенизации происходит замещение биотита мусковитом, а во внешнем ореоле грейзеновых зон — хлоритом.

Обычно грейзенизация проявляется наиболее интенсивно по периферии массивов лейкократовых гранитов, но в ряде случаев — в их центральной

части. С грейзенизацией и жильными обособлениями кварца связаны рудопоявления и месторождения Sn, W, Mo, Be, Ta, Nb.

Гидротермальный этап начался с образования сульфидно-кварцевых жил и прожилков. В их составе, кроме кварца, как правило, отмечаются мелковкрапленный пирит, хлорит, гидрослюда, иногда арсенопирит, реже халькопирит, галенит и самородное серебро. Формирование минералов данной стадии сопровождается гидрослюдизацией вмещающих пород. В пределах урановых рудных тел сульфидно-кварцевая минеральная ассоциация проявлена крайне слабо.

Собственно урановорудный гидротермальный процесс может быть охарактеризован лишь фрагментарно, так как рудные тела в рудопоявлениях района интенсивно гипергенно изменены. К настоящему времени встречены настурансодержащие кварц-апатитовые и апатитовые жилы, реликты настуран-коффинит-кремнистых образований и гуммитовые прожилки, а также кремнисто-монтмориллонит-цеолитовые брекчи и метасоматиты с минералами уранила, реликтами настурана и коффинита.

Кварц-апатитовые и апатитовые прожилки мощностью от 0,5 до 10 см состоят главным образом из карбонат-апатита (курскит, франколит). Неравномерно, но всегда в подчиненном количестве в них отмечаются кварц и глинистые минералы, в количестве менее 1% встречаются настуран I, пирит, гематит, иногда полевой шпат, гидрослюда, биотит. В апатите из поверхностных горных выработок обнаружены отенит, гидроксиды железа, оксид марганца, кальцит, иногда сабугалит. Помимо определенных минералов, в апатите всегда фиксируется тонкорассеянный уран, обнаруживаемый по равномерному рассеянию треков — следов пробега α -частиц. Этот уран, очевидно, сорбирован апатитом.

Настуран-коффинит-кремнистые прожилки и просечки мощностью от 0,5 мкм до 1 см имеют светло-серый и бурый цвет, сложены главным образом кристоллическим кварцем, гидрослюдой, настураном I и коффинитом I. Кроме того, в них отмечаются монтмориллонит, хлорит, пирит или гематит. В пределах рудных тел эти прожилки были обнаружены только в виде реликтов, однако в рудоносных блоках иногда встречаются граниты с повышенным содержанием урана, в которых под электронным микроскопом распознаются микротрещины, выполненные аморфным кремнистым веществом с настураном I и коффинитом I. Настуран I в аморфном кремнеземе выделяется в виде скоплений неправильной формы (табл. I, а)¹. Коффинит I образует веретеновидные агрегаты призматических кристаллов.

Гуммитовые образования распространены довольно широко. Они сложены главным образом β -уранотилом, десмином и ломонитом, в меньших количествах встречаются монтмориллонит, гематит, гидроксиды железа, иногда урана и марганца, эпистильбит, уранофан и кремнистое вещество. В прожилках из образцов, отобранных в канавах, урановый минерал представлен главным образом отенитом.

Прожилки часто переходят в брекчи и метасоматиты, цемент и замещающий материал которых имеют в основном тот же состав, что и гуммитовые прожилки с меньшим содержанием урановых минералов,

¹ Таблицы помещены в конце сборника.

кремнистого вещества и цеолитов. При изучении гуммитовых и кремнисто-монтмориллонит-цеолитовых образований с помощью электронного микроскопа в их составе обнаруживаются настуран II и коффинит II, за счет которых развивается β -уранотил. Настуран II сохраняется в центре радиально-лучистых выделений β -уранотила. Очевидно, до развития зоны окисления настуран II и коффинит II были основными урановыми минералами в рудопроявлениях.

Отложение цеолитов с настураном II и коффинитом II происходило позже настуран-коффинит-кремнистых и апатитовых прожилков, о чем свидетельствуют как взаимоотношения минералов, так и определения абсолютного возраста этих минеральных ассоциаций.

Монтмориллонит-цеолитовый материал цементирует в рудных телах обломки всех вышеописанных образований, в том числе настуран-коффинит-кремнистых и апатитовых. Абсолютный возраст апатитовых и настуран-коффинит-кремнистых прожилков, очевидно, близок к 125–150 млн. лет, так как пробы, отобранные в местах их распространения, характеризуются при расчете на 125–150 млн. лет почти равновесным соотношением между ураном и радиогенной добавкой ^{206}Pb . В то же время руды в интервалах развития гуммитовых прожилков с цеолитами характеризуются резким избытком урана по отношению к радиогенной добавке ^{206}Pb , иногда в 10 раз и больше. Следовательно, возраст их значительно более молодой, чем 125–150 млн. лет. Масспектрометрический анализ изотопов свинца с целью определения абсолютного возраста урановой минерализации произведен для 9 образцов. На этом основании установлено, что урановорудный процесс на изучаемых месторождениях происходил не менее чем в два этапа, имеющих абсолютный возраст соответственно 125–150 млн. и примерно 23 млн. лет. Разрыв между первым и вторым этапами гидротермального уранового оруденения более чем в 100 млн. лет характерен также и для месторождений, изученных В.Е. Бойцовым и Я. Легиерски [3], которые, очевидно, относятся к тому же генетическому типу, что и рассматриваемые рудопроявления. Однако в последних поздняя гидротермальная стадия и гипергенный процесс минералообразования развиты более интенсивно по сравнению с месторождениями, описанными В.Е. Бойцовым и Я. Легиерски.

Гипергенное минералообразование. Гипергенный этап на изученных месторождениях развит интенсивно и на значительную глубину. При этом процесс окисления руд проходил не менее чем в две стадии: а) образования β -уранотила и уранофана; б) формирования отенита и других фосфатов уранила.

При почти полном отсутствии активных поглотителей свободного растворенного кислорода подземных вод, — за исключением, конечно, настурана, коффинита, редкой вкрапленности пирита, биотита и др., — в условиях высокой водопроницаемости пород в рудных жилах отмечается большая скорость циркуляции подземных вод и глубокий водообмен. Подземные воды имеют в гранитах слабую минерализацию (0,1–0,5 г/л), гидрокарбонатный, хлоридно-гидрокарбонатный, иногда хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатный, кальциевый, кальциево-натриевый и реже кальциево-магниево-натриевый состав. Около поверхности в под-

земных водах всегда отмечается повышенное количество гуминовых кислот, которые вымываются из почвенного слоя и заболоченных участков. В связи с этим близповерхностные воды имеют пониженное значение рН 4–5,5, в то время как глубже, на большем вертикальном интервале, они слабощелочные или нейтральные (рН 6,5–8,8); такие условия благоприятны для образования силикатов уранила. Поэтому в изученных рудопоявлениях в нижней части зоны окисления, на большем вертикальном интервале, формируются β-уранотил и уранофан. Только в единичных случаях, когда в рудах отмечается повышенное количество мышьяка или сульфидов, на глубинах в несколько сот метров от поверхности наряду с β-уранотилом и уранофаном образуются казолит, ураноспинит, цейнерит, реже торбернит, отенит, купроскловоскит, болтвудит и скловоскит. Некоторая доля β-уранотила находится в тесном проращении с цеолитами и монтмориллонитом, иногда на кристаллах β-уранотила отмечаются выделения мелких (1–2 мм) кристаллов десмина; однако чаще β-уранотил выделяется на корочках цеолита и монтмориллонита. В свою очередь уранофан развивается по β-уранотилу (табл. 1, б). Около поверхности, где подземные воды имеют низкую величину рН за счет вымыва гуминовых кислот из почвы, β-уранотил и уранофан постепенно замещаются отенитом до полного исчезновения силикатов в приповерхностных горизонтах. Отенит к тому же в заболоченных местах приобретает темно-зеленую окраску за счет образования в межслоевом пространстве настурана III и апатита II [12–14]. Реже наблюдается замещение обычных желтых β-уранотила и уранофана темно-зеленым уранофаном, в межслоевом пространстве которого обнаружены гипергенные настуран III, коффинит III и рентгеноаморфный гель кремнезема. Формирование темно-зеленого уранофана происходит главным образом под заболоченными участками и в наименее проницаемых местах рудных тел, где водообмен замедлен. Значительно реже отмечается образование серовато-бурых и зеленовато-серых кристаллов β-уранотила в пустотах плотных цеолит-β-уранотилловых прожилков. По таким кристаллам часто развиваются мелкие (1–2 мм) таблички прозрачного бесцветного десмина. Взаимоотношения зеленовато-серого β-уранотила с желтым в настоящее время не выяснены.

Таким образом, в образовании минералов уранила намечается такая последовательность: β-уранотил → уранофан → отенит → темно-зеленый отенит (реже формируется темно-зеленый уранофан). Около поверхности уранофан и β-уранотил часто полностью замещаются отенитом; при этом от поверхности до глубины 0,3–2,5 м (иногда до 15 м) уран выщелачивается до кларковых концентраций. Эта зональность описывается впервые; она характерна только для гумидных районов. В аридных областях отмечаются другие явления — замещение около поверхности фосфатов и арсенатов уранила типа отенита силикатами уранила, шрекингеритом или соответственно фосфатом и арсенатами типа фосфуранкальцилита и формирование близповерхностных аккумуляций урана [13, 14]. Большая доля β-уранотила, весь уранофан, а также отенит образовались после цеолитов и монтмориллонита, хотя и развиваются только в зонах интенсивной цеолитизации гранитов.

Помимо цеолитов, монтмориллонита, а также постоянных минералов

окисленных руд, таких как гидроксиды и оксиды железа и марганца, в ассоциации с уранофаном, β -уранитом и отенитом практически нет других минералов. Поэтому в рудах отсутствуют спутники урана, обычно наблюдаемые в других типах месторождений.

В то же время повышенная радиоактивность в гранитах сопровождается накоплением химических элементов, характерных для акцессорных минералов (Y, Yb, La, Ce, Zr, Ti и др.) и привнесенных пневмотолито-гидротермальными и гидротермальными процессами (Li, Mo, Nb, Sn, Pb, Cu, Zn, Ag, Co и др.). Выявляется также, что в урановорудных разрезах, как следствие наложения разнотемпературных и разновременных процессов, уран образует единое геохимическое поле с Sn, Mo, Ag, Pb, Be и W, а за пределами рудных тел эти элементы попадают в различные участки разреза. Кроме того, устанавливается пространственное совпадение максимумов концентраций урана с краевой частью мультипликативных аномалий химических элементов высокотемпературной стадии минерализации.

Интенсивно проявленный гипергенный процесс, причины которого уже рассматривались [14], привел к значительному выщелачиванию урана не только из рудных тел, но и из верхней части вмещающих пород и к перетолжению его в зонах интенсивной цеолитизации пород по тектоническим трещинам. Это отчетливо подтверждается, например, результатами геофизического и геохимического изучения рудных блоков. Они показывают, что пересечение крутопадающих рудоносных структур северо-восточного простирания с пологой субширотной зоной трещиноватости предопределило наличие верхнего разуплотненного блока, который характеризуется низким удельным сопротивлением (среднее 6100 Ом·м), против 24 560 Ом·м на флангах этого блока и ниже его (рис. 1). В местах пересечения крупных тектонических разломов с пологой зоной трещиноватости увеличивается вертикальная мощность разуплотненных пород с образованием "карманов", к которым пространственно приурочиваются наиболее высокие концентрации урана.

Верхняя разуплотненная область пород характеризуется дефицитом урана в 1,9 раз по сравнению с нижней менее дробленной частью горных пород и флангами месторождения.

В приведенном разрезе отчетливо проявились оба гидротермальных этапа, интенсивно выражен гипергенный процесс выщелачивания урана из верхних частей рудных тел и из вмещающих пород. По этому разрезу отмечаются и более высокие концентрации урана. В других разрезах менее четко проявился один из гидротермальных этапов, слабее выражен или не установлен гипергенный процесс выщелачивания урана из пород и руд разуплотненного блока [14]. В них слабее проявлено и урановое оруденение. Рудные тела имеют худшие параметры.

Результаты изучения изотопного состава свинца в пробах пород, отобранных из поверхностных горных выработок рудного блока, показывают, что породы за пределами зальбандов крутопадающих тектонических трещин характеризуются дефицитом урана. При средней концентрации урана ($C_U = 11,4$, модальное значение 11,4, стандарт 4,38) и средней величине аномальной добавки ^{206}Pb ($C^{206}\text{Pb} = 0,52$, модальное значение 0,68, стандарт 0,17) в рудном блоке содержится урана в 2,1 раза меньше,

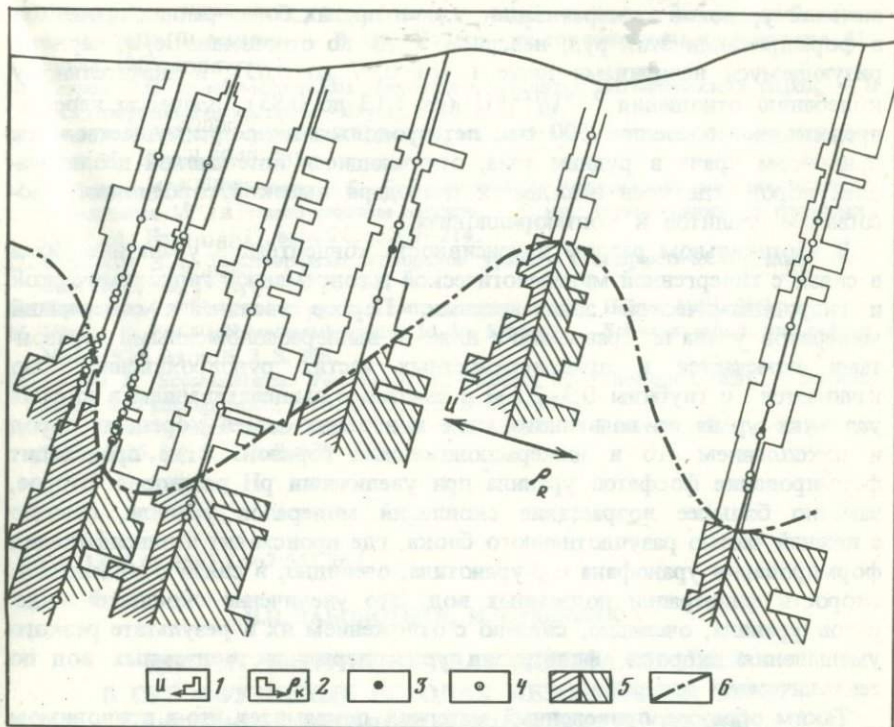


Рис. 1. Разрез через рудный блок

1 — изменение средних содержаний урана; 2 — графики электрокаротажа скважин; 3, 4 — интервалы концентраций урана: 3 — повышенной, 4 — умеренно повышенной; 5 — нижняя область, характеризующаяся слабым гипергенным изменением пород; 6 — граница, разделяющая две области пород

чем расчетное количество, соответствующее радиогенной добавке ^{206}Pb и возрасту первого гидротермального уранового этапа. Несколько повышенная абсолютная величина дефицита урана, рассчитанного по радиогенной добавке ^{206}Pb (коэффициент 2,1), относительно значения, найденного путем непосредственного сравнения средних содержаний аналитически определенного урана в разуплотненной зоне и за пределами ее (коэффициент 1,9), по-видимому, объясняется предпочтительным накоплением радиогенного свинца в разуплотненном блоке за счет миграции в него промежуточных продуктов распада U (Rn, ^{234}U и др.).

Пробы гранитов из тектонических зон характеризуются широким диапазоном изменения концентраций урана и аномальной добавки ^{206}Pb , указывающим на то, что со времени образования массива лейкократовых гранитов верхнеюрского возраста идут процессы привноса и переотложения урана. При этом для пород с кларковым и надкларковым содержанием урана характерен его дефицит, в то время как во всех богатых концентрациях уран присутствует в большом избытке по отношению к радиогенной добавке ^{206}Pb . Следовательно, суммарный возраст этих руд меньше 125 млн. лет, и доля металла первого этапа гидротер-

мальной урановой минерализации, как и других более ранних процессов в формировании этих руд, невелика. Судя по отношению Io/U , характеризующемуся величинами ниже 1 (от 0,97 до 0,65), и значительному колебанию отношения $^{234}U/^{238}U$ (от 1,13 до 0,85), процессы перераспределения в последние 500 тыс. лет продолжают с преимущественным привнесом урана в рудные тела, отличающиеся интенсивной цеолитизацией пород, где уран осаждается благодаря высокой сорбционной способности цеолитов и монтмориллонита.

В вертикальном разрезе интенсивность концентраций урана находится в связи с гипергенной минералогической и современной гидрохимической и гидродинамической зональностями. Первое увеличение содержаний минералов урана по сравнению с ниже- и вышерасположенными горизонтами отмечается в приповерхностных частях рудопроявлений. Оно начинается с глубины 0,3–2,5 м и связано с выщелачиванием в кислых условиях урана из почвенного слоя и верхних частей коренных пород и накоплением его в нижерасположенном горизонте, где происходит формирование фосфатов уранила при увеличении pH растворов. Второе, заметно большее возрастание скоплений минералов уранила, связано с нижней частью разуплотненного блока, где происходит интенсификация формирования уранофана и β -уранотила, очевидно, в связи с изменением скорости фильтрации подземных вод. Это увеличение скоплений минералов уранила, очевидно, связано с отложением их в результате резкого уменьшения скорости фильтрации ураносодержащих подземных вод по тектоническим трещинам.

Таким образом, приведенный материал показывает, что в приводимом типе месторождений минералы уранила отложились главным образом после цеолитов и монтмориллонита, но в зонах интенсивной цеолитизации пород. Урановое оруденение этого типа является полигенным. В формировании его большую, если не решающую, роль сыграли гипергенные процессы. В то же время наиболее богатые скопления урана отмечаются в участках заметного проявления пневматолит-гидротермальных и гидротермальных ассоциаций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреева О.В., Головин В.А. О цеолит-гидрослюдисто-монтмориллоновом типе аргиллизитов, вмещающих урановое оруденение. — Докл. АН СССР, 1979, т. 248, № 4, с. 940–944.
2. Бетехтин А.Г. Минералогия. М.: Госгеолтехиздат, 1950. 956 с.
3. Бойцов В.Е., Легиерски Я. Последовательность и время минералообразования на некоторых гидротермальных урановых месторождениях. — Геология руд. месторождений, 1977, № 1, с. 39–50.
4. Долежал М., Егоров В.С., Заварзин А.В. и др. О метасоматических урановых месторождениях Чешского массива. — Геология руд. месторождений, 1975, т. XVII, № 6, с. 42–52.
5. Катаяма Н., Кубо К., Хироно С. Генезис урановых месторождений рудного поля Тоно, Япония. — В кн.: Образование месторождений урана. М.: Мир, 1976, с. 452–467.
6. Лебедев Л.М. Минералы современных гидротерм. М.: Наука, 1979. 200 с.
7. Линдгрен В. Минеральные месторождения. М.; Л.: Госгеолтехиздат, 1934. Вып. 1. 187 с.
8. Набоко С.И. Закономерности формирования цеолитовых пород в областях разгрузки гидротермальных систем. — В кн.: Природные цеолиты. М.: Наука, 1980, с. 38–53.

9. *Набоко С.И., Карпов Г.А., Резникова А.П.* Гидротермальный метаморфизм пород и минералообразование. — В кн.: Паужетские горячие воды на Камчатке. М.: Наука, 1965. 208 с.
10. *Петров В.Л.* О магматических цеолитах и цеолитах магматических пород. — В кн.: Природные цеолиты. М.: Наука, 1980, с. 31–38.
11. *Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И.* Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М.: Наука, 1970. 283 с.
12. *Черников А.А., Дубинчук В.Т., Сидоренко Г.А.* Условия образования и форма нахождения U^{4+} в темно-зеленом отените. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1977, вып. 26, с. 209–214.
13. *Черников А.А.* Типоморфизм минералов урана и его практическое значение. — Сов. геология, 1981, № 4, с. 85–98.
14. *Черников А.А.* Поведение урана в зоне гипергенеза. М.: Недра, 1981. 200 с.
15. *Hirschi H.* Ein Pechblendevorkommen in der Schweiz. — Schweiz. miner. und petrogr. Mitt., 1924, Bd. 4, H. 7, S. 368.
16. *Hirschi H.* Schweizerische Pechblend, ihr Radium und Thorium Gehalt. — Schweiz. miner. und petrogr. Mitt., 1925, Bd. 5, H. 1, S. 249–250.
17. *Hirschi H.* Uranerz in tertiärem Granit von Bergeb. — Schweiz. miner. und petrogr. Mitt., 1925, Bd. 5, H. 2, S. 429–430.

УДК 553.493.45:[553.2.067:551.76]

Н.П. ЗАБОЛОТНАЯ, М.И. НОВИКОВА

ДИККИТ-БЕРТРАНДИТОВАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В СУБЭФФУЗИВНЫХ ПОРОДАХ МЕЗОЗОЙСКОЙ ЗОНЫ АКТИВИЗАЦИИ ОДНОГО ИЗ РАЙОНОВ СИБИРИ

Диккит-бертрандитовое оруденение приурочено к узлу пересечения крупного северо-восточного разлома с поперечными северо-западными структурами. Оно располагается на участке выходов штокообразных гранитоидных массивов, размещающихся среди вулканогенно-метаморфических пород, сложенных ортофирами, грахитами, грахиандезитами и их туфами и туфобрекчиями. Массивы имеют сложнодифференцированное строение с развитием граносиенит- и сиенит-порфиоров в апикальных частях, граносиенитов и гранитов в основной центральной части. Взаимоотношения интрузивных пород с вулканогенными очень сложные, наблюдаются как постепенные переходы между ними, так и пересечения гранитами эффузивных пород, что свидетельствует о близкосоодновременном их образовании, а также о близкоповерхностных условиях формирования самих гранитоидов.

Интрузивные образования представляют собой лейкократовые породы, окрашенные в бежево-серые цвета с сирелевым оттенком, резко порфириовидного облика, неравномерно тонко-, мелко-, реже среднезернистого строения, участками содержащие обломочно-туфовый материал. В поверхностных условиях в породах спорадически наблюдаются пористые текстуры и слабая обожренность. Вкрашленники представлены преимущественно розоватым микроклином, реже микроклинизированным плагиоклазом № 12–15. Величина их достигает 1,5–3 см. Местами за счет прорастания вкрашленников гематитом они окрашены в малиново-крас-

ный цвет. Изредка вкрашенники представлены серым кварцем, обнаруживающим иногда зональное строение. Основная масса пород имеет гипидиоморфнозернистую структуру, сложена полевыми шпатами (преимущественно микроклином) и кварцем с очень небольшим количеством хлоритизированного биотита и реликтов роговой обманки. В породах спорадически наблюдаются участки пойкилитовой и микрографической структур.

Отличительной особенностью интрузивных пород является широкое развитие гематита, который образует тонкие лучистые сростки или скелетные и контурные формы в кварце и полевых шпатах. Из акцессорных минералов преобладает циркон в виде ксеноморфных зерен величиной до 0,3—0,5 мм.

По минеральному и химическому составу породы отвечают граносиенитам и гранитам ($K_2O + Na_2O = 9\%$) с преобладанием калия ($K_2O = 4,5-5,8\%$) над натрием ($Na_2O = 3,4-4,6\%$), что, возможно, связано с проявлением процесса калиевого метасоматоза.

Для гранитоидов характерно наличие типоморфных элементов-примесей: окиси бериллия 0,0010—0,0065%, фтора 0,05—0,26% и повышенные содержания циркония — от 0,2 до 0,4% ZrO_2 .

Из дайковых пород на участке встречаются преимущественно сиенит-порфиры, ортофиры и мелкозернистые граниты, реже плагиоклазовые порфириты и трахилипариты, образующие сравнительно короткие по простиранию дайки мощностью 1—3 м, реже до 5 м.

На площади оруденения в одних и тех же структурах широко проявлены метасоматические процессы, охватывающие все породы и приуроченные к сравнительно узкому временному интервалу. В последовательности развития они представлены микроклинизацией, альбитизацией, гематитизацией, диккитизацией, флюоритизацией и карбонатизацией.

Наиболее ранним является процесс микроклинизации, выраженный в образовании порфиробластов микроклин-пертита и в замещении микроклином порфириковых выделений олигоклаза. При этом наблюдается увеличение интенсивности развития микроклинизации к приконтактовым частям штока граносиенитов, а также в зонах повышенной трещиноватости, которые в дальнейшем явились путями проникновения рудообразующих растворов. Процесс альбитизации, тесно связанный с микроклинизацией, проявлен слабее и выражен в основном в разрастании и замещении пертитовых вростков в калиевом полевоом шпате, менее в образовании каемок вокруг кристаллов последнего.

Гематизация проявилась, по-видимому, вслед за альбитизацией или почти одновременно с ней. На этом этапе происходило развитие гематита двух морфологических разновидностей и некоторой части циркона, образующегося как за счет перекристаллизации акцессорного минерала, так и благодаря привнесу циркония растворами, о чем свидетельствует тесная ассоциация циркона и гематита и спорадическое распределение полных псевдоморфоз гематита с цирконом, кварцем и нередко карбонатом по темноцветным минералам (роговой обманке, биотиту, меньше эгирину и авгиту). Кроме того, циркон присутствует в виде ксеноморфных выделений и наблюдается по контакту зерен полевых шпатов и кварца. Подобные соотношения между этими минералами и их тесная ассоциация

типичны для ряда месторождений флюорит-бертрандитовой формации.

Процесс развития диккита широко проявлен на участке во всех породах. Диккит практически замещает все первичные минералы вмещающих пород в пределах рудных структур и участками образует тонкие мономинеральные прожилки. С развитием этого процесса связана бериллиевая минерализация, которая, однако, носит резко неравномерный характер.

На участке известны две субпараллельные тектонически ослабленные зоны, в которых формируются рудные тела. Последние имеют сложную морфологию. Обычно это неправильной формы линзы и жилы, невыдержанные по простиранию и падению, нередко они контролируются дайками. В плане и по падению расположение рудных тел кулисообразное, реже параллельное. С вмещающими породами рудные образования имеют постепенные переходы и часто оконтуриваются только по содержанию бериллия. Наиболее хорошо выделяются участки пород с активным проявлением диккита.

Внешне рудные образования представляют собой массивные мелко-тонкозернистые породы серого цвета с сиреневым оттенком, местами пористой текстуры с сохранением порфиroidного строения замещенных граносиенитов. Процесс метасоматоза охватывает как полевые шпаты, так и кварц. Наблюдаются случаи, когда при замещении кварца тонким агрегатом диккита полностью сохраняется пойкилитовое (гранофировое) строение участков пород. При замещении вкрапленников полевых шпатов диккит развивается "шахматно", замещая в первую очередь альбит, и по тонким трещинкам в дальнейшем постепенно охватывает весь кристалл. В конце стадии происходит полное замещение основных породообразующих минералов сиенитов диккитом, сопровождаемое общей перекристаллизацией пород. По интенсивности замещения среди метасоматических образований выделяются: диккитизированные граносиениты, диккит-кварц-полевошпатовые и диккитовые метасоматиты. В последних от исходных минералов местами сохраняются лишь прерывистые контурные формы калиевого полевого шпата, создающие как бы каркас, выполненный диккитом. Гематит и продукты его гидратации отчетливо проявляются черновато-бурым цветом на светло-голубовато-сером фоне. Циркон сохраняется практически неизменным. Когда, кроме диккита, развивается и карбонат, то в поверхностных условиях породы приобретают мелкопористую текстуру за счет легкой растворимости кальцита. Участками в пустотах выщелачивания ярким стекляннным блеском выделяются тончайшие кристаллики бертрандита. Карбонат развивается отчетливо позже диккита, и его кристаллы приурочены к центральным частям обособлений диккита, а также тончайшим трещинкам.

Диккит в породах выделяется в виде тонких и мелких, обычно неравномерно распределенных агрегатных скоплений; местами он образует крупные (до 1-1,5 см) псевдоморфозы по полевым шпатам, иногда выполняет центральные части пустоток, стенки которых сложены перекристаллизованными шестовато-призматическими кристаллами кварца.

Диккит, как и обычно сопровождающий его в небольших количествах каолинит, диагностированы рентгенографическим, термическим и ИК-спектроскопическим методами. ИК-спектр диккита получен Л.С. Солнцевой на спектрометре UR-20 (ГДР) и диагностирован по эталонным

Т а б л и ц а 1
Дебаеграмма смеси диккита (д) и каолинита (к)

d/n	I	Принадлежность отражений	d/n	I	Принадлежность отражений
0,696	10	д, к	0,1453	3	к
0,4777	2	д	0,1394	2	к
0,4372	6	д, к	0,1372	2	к
0,412	1	д, к	0,1344	2	к
0,395	2	д	0,1322	6	д
0,3743	1	д, к	0,1308	5	к
0,3558	10	д, к	0,1285	6	д, к
0,3390	1	д, к	0,1264	2	д
0,3118	1	д, к	0,1254	3	к
0,2766	3	д	0,1236	6	д, к
0,2564	8	д, к	0,1226	1	д
0,2479	8	д, к	0,1206	1	к
0,2377	1	д	0,1193	6	д, к
0,2327	10	д, к	0,1140	1	д
0,2202	3	д	0,1129	2	д
0,1979	5	д, к	0,1108	1	д
0,1937	1	д, к	0,1098	1	д
0,1892	1	д	0,1078	4	д
0,1779	3	д, к	0,1051	1	д
0,1660	7	д, к	0,1033	7	д
0,1648	8	д	0,1024	3	д, к
0,1613	2	д	0,1013	3	д
0,1588	1	д	0,1003	1	д
0,1553	3	д	0,09922	1ш	д
0,1488	10	д, к	0,09868	1ш	д

спектрам. Он содержит¹ характеристические полосы диккита (в см⁻¹): 3705 (ср.), 3620 (с), 800 (ср), 752 (сл) и каолинита: 3698 (с), 3670 (сл), 3645 (сл), 3620 (ср), 800 (ср), 760 (ср).

Внешне диккит представляет собой плотный, мягкий, жирный на ощупь минерал бледно-голубоватого цвета. В шлифах обнаруживает тонкопластинчатое строение со слабым двупреломлением (0,006) и показателем преломления несколько выше кварца. На кривой нагревания отчетливо выделяются два пика, соответствующие экзо- и эндотермическим эффектам. На рентгенограмме порошка фиксируются отражения, характерные для диккита и каолинита (табл. 1). В пространственном размещении диккита и каолинита намечается определенная закономерность, выражающаяся в том, что мономинеральный диккит наблюдается изредка за пределами рудных тел, а в рудных образованиях — обычно смесь диккита с каолинитом.

Химический состав (аналитик Л.М. Панина) диккита (в%): SiO₂ — 46,31, Al₂O₃ — 38,95, H₂O* — 13,90, TiO₂ — 0,01, Fe₂O₃ — 0,24, MgO — 0,09, Na₂O — 0,02, K₂O — 0,11; сумма 99,63-соответствует формуле

¹ В скобках приведена интенсивность полос: с — сильная, ср — средняя, сл — слабая.

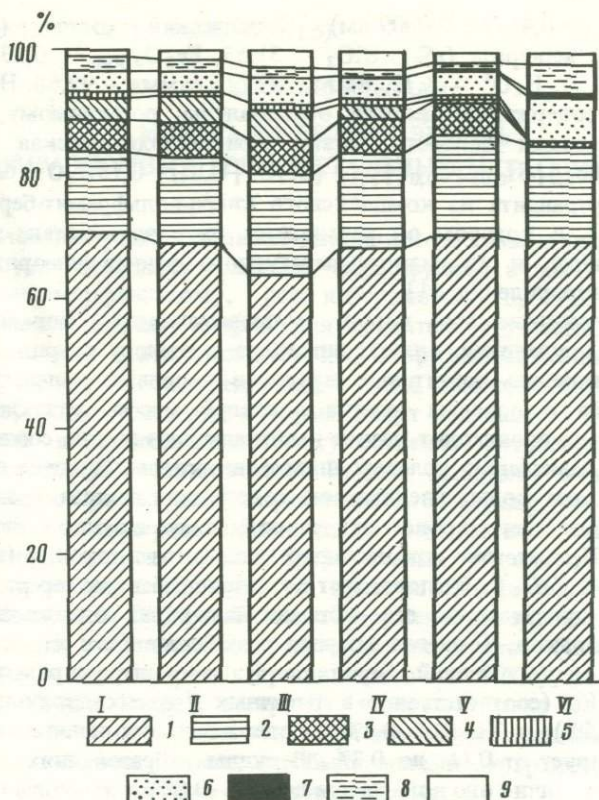


Рис. 1. Диаграмма изменения химического состава пород в процессе формирования дикиит-берtrandитовой минерализации

I, II – граносиениты: I – среднезернистые, порфировидные, II – мелкозернистые; III – сиенит-порфиры; IV – дикиитизированные граносиениты; V – полевошпат-дикиит-берtrandитовые руды (неполного метасоматического замещения); VI – дикиит-берtrandитовые руды (полного замещения); 1 – SiO_2 ; 2 – Al_2O_3 ; 3 – K_2O ; 4 – Na_2O ; 5 – CaO ; 6 – Fe_2O_3 общ; 7 – $\text{BeO} + \text{F} + \text{Zn} + \text{Li}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O}$; 8 – $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$; 9 – прочие компоненты

минерала – $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_8$. Наличие Na, K и Fe обусловлено, по-видимому, присутствием механических примесей соответственно микроклина и гематита.

Рудный минерал представлен исключительно берtrandитом, развитым в виде таблитчато-призматических кристаллов и сердцевидных двойников величиной 0,05–0,1 до 0,3–0,5 мм. Обычно его кристаллы образуются по контактам полевых шпатов с гнездами дикиита или непосредственно среди последнего. Местами берtrandит переполнен включениями гематита и сечется микропрожилками кальцита.

Берtrandит характеризуется стандартными свойствами. По параметрам элементарной ячейки ($a = 0,8725 \pm 0,0009$ нм, $b = 1,530 \pm 0,001$ нм, $c = 0,4575 \pm 0,0001$ нм) он близок к минералу полевошпат-флюорит-берtrandит-фенакитового месторождения ($a = 0,8721 \pm 0,0006$ нм, $b = 1,5286 \pm$

$\pm 0,0006$ нм, $c = 0,4571 \pm 0,0009$ нм). Химический состав (аналитик С.П. Пурусова) минерала (в%): SiO_2 — 51,55, Fe_2O_3 общ. — 0,23, Na_2O — 0,15, K_2O — 0,26, H_2O^{\pm} — 8,72, BeO — 38,77; сумма — 99,68. Несколько повышенные содержания щелочей обусловлены, по-видимому, механическими примесями полевого шпата. Кристаллохимическая формула минерала: $[\text{Be}_{3,71}\text{Si}_{0,05}\text{Fe}_{0,01}]_{3,77}[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot 0,15\text{H}_2\text{O}$ близка к формулам берtrandита из комплексного кварц-вольфрамит-бериллового месторождения, в котором он развивается на позднем этапе путем замещения берилла, и из низкотемпературного фенгит-флюорит-берtrandитового рудопрооявления [1].

Процесс дикситизации пород, сопровождаемый формированием бериллиевого оруденения, вначале приводит к выносу натрия, что соответствует замещению пертитовых вростков калиевых полевых шпатов порфириобластов и полевых шпатов основной массы, а также кварца дикситом. Затем происходит резкое выщелачивание калия, соответствующее полному замещению полевых шпатов дикситом. Процесс сопровождается привнесом воды, увеличением содержания железа и глинозема. Повышение последнего происходит, по-видимому, за счет выноса щелочей (рис. 1). Присутствие повышенного количества циркония (в среднем от 0,10 до 0,4% ZrO_2) обуславливает комплексный характер руд. Наряду с цирконом присутствует его метамиктная торий-содержащая разновидность — малакон. Ториевая природа радиоактивности характерна для большинства месторождений бериллия. Из элементов-примесей отмечаются Li и Rb (соответственно в тысячных и сотых долях процента), Mn (0,05–0,15%) и Ti (0,4–0,8%). Содержание фтора во вмещающих породах варьирует от 0,11 до 0,3%. В рудных образованиях с высоким содержанием бериллия оно понижается до 0,04–0,09%.

Состав основных рудных ассоциаций (берtrandит + диксит + кальцит) позволяет предполагать, что перенос бериллия осуществлялся карбонатно-водными растворами в форме комплексных соединений типа $[\text{Be}(\text{OH})_2]^0$ и $[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$. Диксит-берtrandитовое месторождение может быть отнесено к берtrandитовой формации гидротермально-измененных вулканических и субвулканических пород, характеризующейся акроабиссальными, близповерхностными (0,8–1,5 км) и низкотемпературными (140–200°C) условиями образования. Его можно рассматривать в качестве генетического типа, пока не имеющего полного аналога [2–4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Новикова М.И. Берtrandит. — В кн.: Минералогия гидротермальных месторождений бериллия. М.: Недра, 1976, с. 78–88.
2. Заболотная Н.П., Новикова М.И., Мауришин Е.С. Бериллиевая минерализация зон окварцевания в молодых эффузивах. — Разведка и охрана недр, 1972, № 1, с. 3–9.
3. Коваленко А.П., Журавлев В.Н., Коваленко Р.А. О берtrandитовой минерализации в молодых вулканогенных образованиях. — Геология руд. месторождений, 1968, т. 10, № 5, с. 87–90.
4. Заболотная Н.П., Новикова М.И., Шацкая В.Т. Месторождения формации берtrandитосодержащих гидротермально-измененных вулканических и субвулканических пород (берtrandитовой). — В кн.: Генетические типы гидротермальных месторождений бериллия. М.: Недра, 1975, с. 218–230.

В.В. АРХАНГЕЛЬСКАЯ

МИНЕРАЛЫ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ В ПРИРАЗЛОМНЫХ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ МЕТАСОМАТИТАХ

Приразломные редкометальные метасоматиты химико-минералогически соответствуют щелочным гранитам, формируются в зонах разломов по осадочно-метаморфическому, реже изверженному субстрату и содержат в повышенных против кларка для гранитов количествах целый ряд элементов, в том числе тантал, ниобий, фтор, редкие земли и цирконий. В некоторых случаях они представляют собой комплексные редкометальные месторождения, из руд которых могут извлекаться пироксеновый, цирконовый и редкоземельный, существенно иттриевый (гагаринит-иттрофлюоритовый) концентраты. Рудные минералы в таких метасоматитах акцессорные, тонковкрашенные. Отдельные из акцессорных редкоземельных минералов относятся к редким и к весьма редким.

Минералогия редких земель приразломных редкометальных метасоматитов рассматривается нами на примере метасоматитов одного из районов Восточной Сибири. В них обнаружено и изучено более 15 редкоземельных и редкоземельносодержащих минералов (табл. 1), в том числе иттро- и церфлюориты (третья находка в СССР), роуландит (четвертая находка в мире), гагаринит, известный пока в ограниченном количестве районов, гадолинит и др. При этом редкоземельные флюориты, роуландит и гадолинит до сих пор были описаны из гранитов и их пегматитов, а в щелочных породах встречены впервые.

Среди рассматриваемых минералов (табл. 1) имеются фосфаты, фториды, сложные окислы, силикаты и карбонаты, по составу редких земель подразделяющиеся на селективно цериевые (монацит, церфлюорит, флюоцерит, пироксенол), комплексные (гагаринит) и иттриевые (иттрофлюорит, фергусонит, роуландит, гадолинит).

Все эти минералы распределены в метасоматитах определенным образом. Так, максимальное количество минеральных форм редких земель, достигающее шести-семи минералов, сравнительно простого химического состава (простые фториды и фосфаты), но богатых кальцием, фосфором, фтором, цериевыми редкими землями, присуще контактам метасоматитов и их периферическим частям — передовым зонам метасоматической колонки, сложенным биотитовыми гранитоподобными породами. Во внутренних участках тел — в тыловых зонах, сложенных амфиболовыми и амфибол-эгириновыми образованиями, количество минералов редких земель сокращается до двух-трех, фосфатов среди них уже нет. Они представлены сложными фторидами и окислами, относительно более бедными кальцием и фтором, хотя тоже богатыми редкими землями, но по составу редкие земли уже не только селективно цериевые, но и комплексные, или даже (когда субстрат был представлен кислыми алюмосиликатными породами — гранитами, аплитами) селективно иттриевые (фергусонит). В гидротермальных производных метасоматитов редкоземельных минералов всего 1—2. Это минералы уже сложного химического состава —

Таблица 1

Минералы редких земель и редкоземельносодержащие и их кристаллохимические формулы из метасоматитов Восточной Сибири

Минералы	1*	2
Фториды		
флюоцерит	CeF_3	$[\text{TR}(\text{Ce})_{0,993} \text{Th}_{0,007}]_{0,996} \text{F}_{3,000}$
иттрофлюорит	$\text{CaF}_2 [\text{TR}(\text{Y})\text{F}_3]$	$[\text{Ca}_{0,48} \text{TR}(\text{Y})_{0,52} \text{Th}_{1,00} (\text{F}_{1,90} \text{O}_{0,10})_{2,00}]$
церфлюорит	$\text{CaF}_2 [\text{TR}(\text{Ce})\text{F}_3]$	$[\text{Ca}_{0,29} \text{TR}(\text{Ce})_{0,71} \text{Th}_{1,00} (\text{F}_{2,70} \text{O}_{0,30})_{3,00}]$
гагаринит	$\text{Na}_{0,8} (\text{Ca}_{0,8} \text{TR}_{1,2})_{2,0} \text{F}_6$	$\text{Na}_{0,95} (\text{Ca}_{0,66} \text{Mg}_{0,11} \text{Al}_{0,05} \text{Th}_{0,05} \text{TR}_{1,20})_{2,05} \text{F}_{5,44} \text{O}_{0,46} \text{O}_{5,90}$
Оксиды		
пироклор (маринь-якит)	$(\text{Ca}, \text{Na}, \text{TR})_{2-x} (\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Ti})_2 \text{O}_6 (\text{O}, \text{F})_{1-7x}$	$(\text{Na}_{0,09-0,172} \text{TR}_{0,28-0,36} \text{Ca}_{0,06-0,21})_{0,55-1,31} \times$
плюмбопироклор		$\times (\text{Ta}_{0,03-0,06} \text{Nb}_{1,15-1,64} \text{Ti}_{0,17-0,39})_{1,99-2,02} \text{O}_{6,0} (\text{O}_{0,04-0,07} \times \text{F}_{0,39-0,93})_{0,43-1,0} \cdot 0,19 - 1,83 \text{H}_2 \text{O}^{***}$
фергусонит	$\text{Y}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$	$(\text{Na}_{0,27} \text{TR}_{0,28} \text{Th}_{0,02} \text{U}_{0,03} \text{Pb}_{0,05})_{0,85} (\text{Ta}_{0,07} \text{Nb}_{1,57} \text{Ti}_{0,38})_{2,02} \text{O}_{6,0} \times (\text{O}_{0,06} \text{F}_{0,74})_{0,8} \cdot 0,26 \text{H}_2 \text{O}$
приорит**	$\text{Y}(\text{Nb}, \text{Ti})_2 \text{O}_6$	$\{[\text{TR}(\text{Y}), \text{Y}]_{0,85} \text{Th}_{0,06} \text{U}_{0,01} \text{Sn}_{0,01} \text{Ca}_{0,06}\}_{0,99} \times (\text{Ta}_{0,03} \text{Nb}_{0,85} \text{Ti}_{0,02} \text{Fe}_{0,05})_{0,99} \text{O}_4 \cdot 0,65 \text{H}_2 \text{O}$
эксенит**	$\text{Y}(\text{Nb}, \text{Ti})_2 \text{O}_6$	
Карбонаты		
бастнезит**	CeFCO_3	
Фосфаты		
монацит**	CePO_4	
Силикаты		
гадолинит	$(\text{TR}, \text{Y})_2 \text{FeBe}_2 (\text{SiO}_4)_2 \text{O}_2$	$(\text{TR}_{1,10} \text{Ca}_{0,56} \text{Fe}_{0,02}^3 \text{Th}_{0,18} \text{K}_{0,05} \text{Na}_{0,05})_{1,99} (\text{Fe}_{0,50}^3 \text{Fe}_{0,34}^2 \text{Mg}_{0,12} \text{Al}_{0,04})_{1,00} \times (\text{Be}_{1,81} \text{Al}_{0,07} \text{Si}_{0,42})_{2,00} (\text{SiO}_4)_{2,00} (\text{O}_{1,62} \text{OH}_{0,10} \text{F}_{0,28})_{2,00}$
чевкинит**	$(\text{CaTR})_4 \text{Fe}(\text{Ti}, \text{Al}, \text{Fe})\text{Ti}_2 \text{O}_8 [\text{Si}_2 \text{O}_7]$	
роуландит	$(\text{TR}, \text{Y}, \text{Fe}, \text{Ca})_8-x [\text{SiO}_4] [\text{Si}_2 \text{O}_7] \text{F}_{4-3x}$	$(\text{TR}_{4,81} \text{Fe}_{0,03}^3 \text{Fe}_{0,02}^2 \text{Mn}_{0,01} \text{Mg}_{0,05} \text{Ca}_{0,03} \text{Na}_{0,03} \text{K}_{0,01})_{4,99} \times (\text{Si}_{0,98} \text{Al}_{0,02})_{1,00} (\text{O}_{2,56} \text{F}_{1,44})_{4,00} [\text{Si}_2 \text{O}_7] \text{F}_{4,00}$
Редкоземельносодержащие минералы		
апатит**	$\text{Ca}_5 (\text{F}, \text{Cl}) [\text{PO}_4]_3$	
кейльгаунт**	$(\text{Ca}, \text{TR})\text{Ti}[\text{SiO}_4]$	
циркон	ZrSiO_4	$[(\text{Zr}, \text{Hf})_{0,90} \text{Th}_{0,04} \text{TR}_{0,06}]_{1,00} \text{SiO}_4$

*1, 2 — формулы минералов: 1 — теоретическая, 2 — реальная. **Полный химический анализ минерала не производился. ***Пределы колебаний количеств ионов. Минералы, выделенные полужирным шрифтом, редко встречаются.

Т а б л и ц а 2

Содержания редких земель (вес.%) и их соотношение в редкоземельных и редкоземельносодержащих минералах метасоматитов Восточной Сибири

Породы, минералы	TR_2O_3	$TR_2O_3(Ce):TR_2O_3(Y)+Y_2O_3$	Породы, минералы	TR_2O_3	$TR_2O_3(Ce):TR_2O_3(Y)+Y_2O_3$
Породы субстрата			Пироклор (мариньякит) красный кристаллический	14,52 (4)	9,5 (8)
монацит	66,11 (1) *	65,0 (1)	Мариньякит бурый метамикитный	14,3 (2)	6,0 (4)
Наложённые минералы экзоконтакта метасоматитов			Фергусонит	34,0 (1)	0,5 (1)
апатит	1,52 (1)	0,91 (1)	Циркон	0,412 (5)	0,44 (5)
кейльгауит	2,95 (1)	Нет данных			
чевкинит	42,1 (1)	То же			
Минералы эндоконтакта метасоматитов и биотитовых метасоматитов			Минералы амфибол-эгириновых метасоматитов		
церфлюорит (продукты распада)	50,0 (3)	3 (3)	мариньякит красный кристаллический	15,85 (1)	7,0 (1)
монацит	67,82 (3)	70,0 (3)	шлюмбопироклор	17,7 (3)	18,0 (3)
флюоцерит	79,5 (3)	30,0 (3)	гагаринит	77,8 (2)	0,8 (1)
иттрофлюорит	39,35 (1)	0,33 (1)	циркон	0,201 (6)	0,181 (6)
мариньякит колумбизирован	15,52 (7)	19,2 (7)	Минералы гидротермальных производных метасоматитов		
циркон	1,09 (9)	1,85 (9)	гадолинит	27,9 (1)	0,12 (1)
Минералы амфиболовых метасоматитов			роуландит	56,2 (1)	0,15 (1)
гагаринит	57,99 (2)	0,89 (2)	флюорит	1,02 (1)	0,35 (1)
			торит	1,01 (1)	Нет данных

* В скобках дано количество анализов.

Таблица 3
Распределение редких земель по минералам-концентраторам*

Порода	Пирохлор	Гагаринит	Флюоцерит	Монацит	Редкоземельный флюорит	Апатит, чешкинит, мелакон	Роуландит, гадолинит	Прочие
Метасоматиты								
биотитовые	19,47	16,63	19,80	15,13	20,10	5,79	—	3,18
амфиболбиотитовые	33,45	65,57	1,18	—	—	6,90	—	1,90
амфиболэпириновые	44,39	46,22	—	—	—	8,34	—	1,05
Гидротермальные жилы в контактах метасоматитов	—	—	—	—	—	—	96,08	3,02

* В процентах от содержания РЗЭ в метасоматитах, принятого за 100.

существенно иттриевые силикаты, в которых содержание фтора и редких земель по сравнению с минералами передовых зон процесса меньше, а кальций может отсутствовать (табл. 1–3). В то же время абсолютное содержание редких земель в метасоматитах растет от периферии к центру.

Результаты изучения особенностей химизма, структуры и физических свойств рассматриваемых минералов уже опубликованы [1]; отметим только наиболее интересные среди них.

Так, иттрофлюорит содержит до 40% редких земель с церий-иттриевым отношением, равным $\sim 0,5$ и соответственно с увеличенным до 0,552–0,553 нм параметром элементарной ячейки. Природный иттрофлюорит с таким высоким содержанием редких земель до сих пор не был известен. Церфлюорит в природных условиях, по-видимому, весьма неустойчив, так как в метасоматитах присутствуют лишь продукты его распада: крипто- и субмикроскопические срастания иттрофлюорита с флюоцеритом с типичной структурой распада твердого раствора, содержащие 46–50% существенно цериевых земель. В иттрофлюорите отмечается избыток, а в церфлюорите недостаток редких земель по сравнению со стехиометрическими соотношениями. Гагаринит сравнительно с находками в других районах более цериевый, а по отношению к теоретической формуле характеризуется недостатком кальция и избытком натрия (см. табл. 1). Гадолинит сравнительно с гадолинитом гранитных пегматитов содержит больше тория и кальция (заимствованного, вероятно, из вмещающих

TR, %

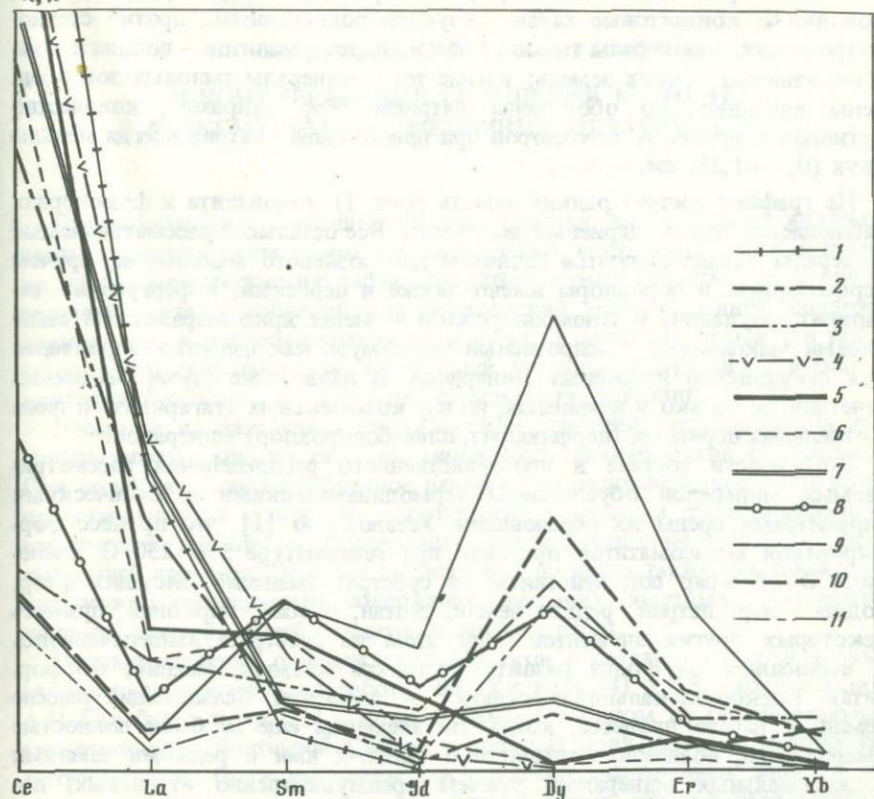


Рис. 1. Состав редких земель в редкоземельных минералах метасоматитов Восточной Сибири

1 — монацит; 2 — церфлюорит в виде кристоллических сростаний флюоцерита с иттрофлюоритом; 3 — иттрофлюорит; 4 — флюоцерит; 5 — черно-зеленый частично колумбитизированный пирохлор-мариньякит; 6 — красный кристаллический пирохлор-мариньякит; 7 — желтый гидратированный метамиктный плумбопирохлор; 8 — гагаринит; 9 — фергюсонит; 10 — гадолинит; 11 — роуландит

метасоматиты пород, в которых располагаются гадолининовые гидротермалиты), но меньше редких земель. Роуландит отличается от роуландита из гранитов частичной метамиктностью, в три раза более высоким содержанием фтора и несколько повышенным содержанием тория, кальция, окисного железа. Формула минерала, рассчитанная Г.К. Кривоконовой, пока не может считаться точно установленной, так как кристаллическая структура этого минерала еще не расшифрована. Пирохлоры в метасоматитах представлены мариньякитом и редкоземельным плумбопирохлором, содержащим 14–16% (в среднем) редких земель с церий-иттриевым отношением 6–20 (см. табл. 2). Монациты метасоматитов оранжевые (эндоконтактные) с церий-иттриевым отношением 67–100 и красные (в биотитовых метасоматитах), менее богатые церием (церий-иттриевое отношение 21–35).

В целом редкоземельные минералы передовых зон метасоматической колонки и контактовые характеризуются повышенными против стехиометрических, а минералы тыловых зон и гидротермалитов – пониженными содержаниями редких земель; кроме того, минералы тыловых зон обеднены кальцием, но обогащены натрием. Так, например, количество катионов в группе А пироксенов при преобладании натрия всегда меньше двух (0,55–1,35; см. табл. 1).

На графике состава редких земель (рис. 1) у монацита и флюоцерита наблюдается только цериевый максимум. Все остальные рассматриваемые минералы характеризуются наличием диспрозиевого максимума, причем церфлюориты и пироксены имеют также и цериевый, а фергусонит, гагаринит, роуландит и плюмбопироксен – менее ярко выраженный самариевый максимумы. Диспрозиевый максимум, как известно, характерен для существенно иттриевых минералов. В данном же случае он весьма отчетлив не только у иттриевых, но и у комплексных (гагаринит) и даже у отдельных цериевых (церфлюорит, плюмбопироксен) минералов.

Особенности состава и пространственного распределения рассматриваемых минералов обусловлены термодинамическими и химическими параметрами среды их образования. Установлено [1], что процесс формирования метасоматитов протекал при температуре 550–250°С, давлениях 2–2,5 кбар под действием на субстрат эманаций, несущих фтор, водяной пар, натрия, редкие земли, тантал, ниобий, цирконий, примесь некоторых других элементов. При этом из субстрата выщелачивались и выносились за фронт развития процесса кальций, магний, фосфор, титан. Поскольку кальций и фосфор – элементы, осаждающие редкие земли, в начале процесса, когда эти элементы еще не были полностью выщелочены, возникло большинство богатых ими и редкими землями редкоземельных минералов, причем преимущественно иттриевых, поскольку иттриевые земли и иттрий выносились за фронт проявления процесса. Цериевых минералов возникало меньше. Селективно цериевый состав этих минералов обусловлен меньшей активностью иттрия и иттриевых земель сравнительно с цериевыми, образующих в подобных термодинамических условиях более прочные комплексные соединения [2] и, таким образом, в начале процесса остающихся в основном в растворе. Высокая щелочность процесса на всех этапах, кроме гидротермального, обусловила выпадение на ранних и средних этапах практически всех цериевых земель, поскольку селективно цериевые минералы образуются при большей щелочности среды, нежели селективно иттриевые [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Архангельская В.В.* Редкометалльные щелочные комплексы южного края Сибирской платформы. М.: Недра, 1974. 126 с.
2. *Семенов Е.И.* Минералогия редких земель. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 407 с.

С.В. РЯБЕНКО, В.С. ГАЙДУКОВА, Т.Н. ШУРИГА

МОНОМИНЕРАЛЬНЫЕ СКОПЛЕНИЯ КРИОЛИТА В РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАСОМАТИТАХ

Гранитоподобные щелочные полевошпатовые метасоматиты являются важным генетическим типом редкометальных месторождений. Как правило, такие месторождения характеризуются комплексностью, и, наряду с ведущей тантало-ниобиевой или бериллиевой минерализацией, содержат циркониевое и редкоземельное оруденение. В последнее время они также стали рассматриваться как возможный источник получения природного криолита, необходимого сырья для производства алюминия [1–3].

Несмотря на различия в геологическом строении, месторождения этой группы имеют многие сходные минералого-геохимические особенности. Они содержат тонковкрашенное равномерно распределенное оруденение, представленное в основном пирохлором, цирконом, редкоземельными минералами, криолитом. Содержания этих минералов не превышают десятых долей процента. Поэтому выявление в пределах таких месторождений участков с повышенным содержанием ведущих полезных компонентов является важной задачей геологоразведочных работ.

Первые сведения о нахождении участков с богатым редкометальным оруденением приведены в работах В.С. Кудрина [4] и В.В. Архангельской, А.И. Гинзбурга и др. [1]. По их данным, на одном из редкометальных месторождений Восточной Сибири в пределах поля развития рудоносных метасоматитов были выявлены тектонически ослабленные зоны, к которым приурочены жильные и линзообразные кварц-полевошпатовые тела с уникально богатыми скоплениями пирохлора в виде линзовидных желваков. Дана краткая характеристика их вещественного состава и высказан ряд соображений на условия их образования.

Проведенные исследования показали, что наряду с появлением своеобразных, почти мономинеральных скоплений редкоземельного пирохлора, образующих линзы длиной до 20 м и мощностью в 1–2 м, в этих же породах наблюдаются значительные скопления криолита, не известные ранее в СССР. Пространственное положение богатых пирохлоровых и криолитовых руд тесно увязывается в единой тектонически ослабленной долгоживущей зоне, которая активизировалась и подновлялась в заключительную стадию процесса рудообразования. Помимо главных рудных компонентов — пирохлора и криолита, в пределах этой зоны отмечаются скопления и других ведущих рудных минералов — циркона и гагаринита.

Рудные тела с богатым криолитовым оруденением приурочены к амфиболовым и амфибол-эгриновым метасоматитам, содержащим в то же время вкрапленность редкоземельного пирохлора — мариньякита и криолита. Они имеют крутые контакты с вмещающими метасоматитами и четко проявленное зональное строение. Центральная часть этих тел сложена мономинеральным криолитом, содержащим линзовидные обособления темно-серого кварца и пачки крупночешуйчатого лепидомелана; пачки

имеют, как правило, четкую гексагональную огранку. Здесь же встречаются обособления гагаринита и мономинерального пиррохлора размером до 3—5 см. Мощность криолитовой зоны составляет 2 м. В зальбандовой части наблюдается маломощная оторочка лепидомелана (2—5 см), часто нацело перемятого. В висячем боку за оторочкой лепидомелана следует зона рибекитовых метасоматитов с крупнокристаллическим рибекитом. В лежачем боку наблюдается зона мономинерального полупрозрачного кварца мощностью 0,8—1 м с гнездами крупнокристаллического светло-фиолетового циркона. Появление своеобразной кварцевой "подушки" в лежачем боку криолитовой зоны усиливает сходство геологического строения этих тел с аналогичными телами месторождения Ивигтут в Гренландии [5].

Установлена закономерность изменения химического состава пород от лежачего бока к криолитовой зоне, которое проявлено в резком увеличении содержания кремнекислоты и в уменьшении содержания алюминия, натрия, калия и железа, что фиксируется по обогащению пород кварцем и резкому обеднению микроклином, альбитом и рибекитом. В породах приконтактной зоны рибекит превращен в псевдоморфозы, сложенные лепидомеланом, сидеритом, полилитионитом и рудным минералом. Для пород висячего бока примечательно, что в них отсутствует криолит, который полностью замещен томсенолитом, частично прозопитом и ральстонином; это фиксируется по заметно повышенным содержаниям кальция по сравнению с его содержанием в породах лежачего бока.

Криолитовая зона характеризуется своеобразной ассоциацией целого ряда минералов. Здесь постоянно присутствует эгирин, астрофиллит, полилитионит. При этом последний доявляется на контакте микроклина с криолитом. Микроклин на контакте с криолитом всегда имеет округлые, как бы ошавленные формы. Подобные округлые формы выделений характерны и для других минералов, соприкасающихся с криолитом, в частности для рибекита, кварца и гагаринита. Зерна последнего отличаются необычной чистотой и прозрачностью. По трещинкам гагаринит пропитан тончайшими пленками гидроокислов железа, придающих этому минералу своеобразную розовую окраску.

Весьма необычен состав лепидомелана в криолитовой зоне. Аналогично лепидомелану из рудоносных метасоматитов он характеризуется присутствием лития и высоким содержанием фтора (табл. 1). В то же время отмечено необычайно низкое содержание глинозема, что приводит к дефициту алюминия в тетраэдрических сетках и соответственно вхождению в них трехвалентного железа. По аналогии с известными разновидностями тетраферрифлогопита подобные разновидности могут быть отнесены к тетраферрилепидомелану.

Криолит образует сплошные массы крупнокристаллического строения с отчетливо проявленной на выветрелой поверхности штриховкой, связанной с полисинтетическим двойникованием. Окраска криолита светло-серая, иногда голубовато-серая с характерной иризацией. Криолит прозрачен. Замутнение зерен связано с развитием вторичных процессов изменения криолита. Специфической особенностью гнездового криолита является его отчетливая анизотропия (табл. II, а) в отличие от слабо проявленной

Таблица 1
Химический состав лепидомелана (в мас. %)
из криолитовой зоны (1) и рудоносных метасоматитов (2)

Окислы	Образец		Кристалло-химический индекс	В пересчете на формульную единицу $XY_{2-3}Z_4(OH,F)_2$	
	1	2		1	2
SiO ₂	37,19	38,47	K	0,87	0,91
TiO ₂	3,38	1,75	Na	0,04	—
Al ₂ O ₃	6,90	8,43	Rb	0,04	0,02
Fe ₂ O ₃	5,90	2,20	X	0,96	0,94
FeO	30,17	34,66	Li	0,20	0,21
MnO	0,89	0,95	Fe ²⁺	2,10	2,37
MgO	0,39	0,19	Mg	0,05	0,03
CaO	0,07	Не обн.	Mn	0,07	0,07
Na ₂ O	0,25	0,06	Fe ³⁺	0,15	0,10
K ₂ O	8,21	8,73	Al	—	—
Rb ₂ O	0,73	0,41	Ti	0,22	0,11
Cs ₂ O	0,01	0,007	Y	2,79	2,89
Li ₂ O	0,60	0,65	Si	3,10	3,15
F	3,52	2,60	Al	0,68	0,81
H ₂ O ⁺	2,40	2,52	Fe ³⁺	0,22	0,04
H ₂ O ⁻	0,06	Не обн.	Z	4,00	4,00
Сумма	100,67	101,63	F	1,33	0,67
O-F ₂	1,48	1,09	OH	0,92	1,38
Сумма	99,19	100,54			

Таблица 2
Химический состав криолита (в мас. %)

Окислы	Характер выделений криолита	
	гнездовой	вкрапленный
SiO ₂	0,10	0,24
TiO ₂	0,008	0,01
Al ₂ O ₃	24,49	24,34
Fe ₂ O ₃ ³⁺	0,02	0,22
MnO		Не обнаружен
MgO	Не обн.	0,006
CaO		Не обнаружен
Na ₂ O	43,98	43,75
F	54,20	54,14
Сумма	122,748	122,706
O=F ₂	22,82	22,82
Сумма	99,928	99,916
Формула	Na _{2,98} Al _{1,01} F _{6,00}	Na _{2,97} Al _{1,00} F _{6,00}

анизотропии вкрапленного криолита, имеющего широкое распространение в данном месторождении.

Химический состав гнездового криолита близок к теоретическому и практически идентичен составу вкрапленного криолита, отличаясь от последнего несколько повышенным содержанием натрия и алюминия (см. табл. 2).

Электронномикроскопическим изучением криолита выявлено, что характер микростроения гнездового криолита очень своеобразен. Общей особенностью всех разновидностей криолита является их высокая чистота. Микровключения других минеральных фаз незначительны или вообще отсутствуют. В гнездовом криолите отмечаются единичные микровключения слоистого силиката (табл. II, б).

Вкрапленный криолит монокристаллический, имеет спокойный рельеф, без признаков микроблочности, следов перекристаллизации и деформаций.

Гнездовой криолит характеризуется грубым сколом и интенсивно деформированной поверхностью (табл. III, а). Все образцы имеют поликристаллическое строение, проявленное в виде грубой блочности и микроблочности. Блоки объемные, прекрасно окристаллизованы, простой морфологии, плотно прилегающие друг к другу. Нередко наблюдается перекристаллизация в виде мелких блоков, развивающихся по границам более крупных блоков. В некоторых участках криолита отмечены многочисленные ямки травления, имеющие ориентированное расположение на поверхности образцов. Постоянно встречаются зерна неправильной формы предположительно реликтового криолита в виде угловатых образований, которые можно рассматривать как зерна затравки для роста крупнокристаллического криолита.

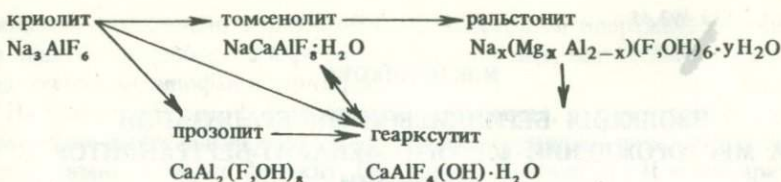
В криолитовой зоне весьма интенсивно проявились процессы замещения криолита другими фторалюминатами — томсенолитом, ральстонитом, прозопитом, геаркуситом. Они развиваются в пустотах выщелачивания криолита или по трещинкам, которые, как правило, расположены субпараллельно направлениям систем двойникования.

В пустотах наиболее ранним является томсенолит, который в виде идеально прозрачных кристаллов призматического или псевдокубического габитуса с прекрасно выраженной спайностью образуется на поверхности криолита. На томсенолит нарастают бесцветные прозрачные кристаллы ральстонита, октаэдрического, чаще кубооктаэдрического габитуса (табл. III, б). Размер монокристаллов томсенолита и ральстонита составляет от 0,05 до 1–3 мм.

По трещинкам криолит замещается томсенолитом и прозопитом, которые обычно находятся в совместных прожилках толщиной 1–2 мм. Вследствие большей устойчивости к растворению и более высокой твердости по сравнению с криолитом томсенолит-прозопитовые жилки рельефно выделяются на выветрелой поверхности серого криолита.

Наиболее поздним является геаркусит, образующийся в гипергенную стадию. Он наблюдается в виде длиннопризматических кристаллов снежно-белого цвета, часто имеющих радиально-лучистое строение.

Таким образом, общая схема эволюции фторалюминатов в криолитовой зоне может быть представлена следующим образом.



Последовательная смена фторидов аналогична общему характеру эволюции фторидной минерализации на месторождении. В то же время среди гнезд криолита не встречен нейборит, который отмечается иногда в заметных количествах в определенных фациях метасоматических пород, обогащенных магнием. Отсутствие нейборита среди криолита связано с обеднением среды магнием, что косвенно подтверждается наличием здесь высокожелезистых разновидностей амфибола (рибекита) и биотита (лепидомелана).

Мономинеральные обособления криолита представляют особый интерес не только для данного типа месторождений. Их образование связано с кристаллизацией криолита в зонах нарушений при отсутствии резких колебаний температуры и давления, что способствовало образованию крупнокристаллического массивного криолита, весьма чистого, практически лишенного примесей. Минералы пород, подвергшихся дроблению и последующей перекристаллизации в условиях высокофтористой среды, образуют идиоморфные кристаллы (лепидомелан) или несут следы растворения (кварц, микроклин). Присутствие в растворах лития способствовало образованию при взаимодействии фтористых растворов с микроклином высоколитиевой и высокофтористой слюды — полилитионита. На последующих стадиях происходили тектонические подвижки, приводящие к пластическим деформациям лепидомелана и криолита.

Обнаружение впервые в СССР крупных скоплений криолита позволяет считать, что подобные явления могут быть встречены и в других районах развития щелочных редкометалльных метасоматитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Архангельская В.В., Бабкин А.С., Гинзбург А.И., Тулохонов М.И. Анхимономиральные скопления пирохлора — новый тип танталониобиевых руд. — Геология руд. месторождений, 1973, т. 15, № 3, с. 112—116.
2. Гинзбург А.И., Кудрин В.С., Архангельская В.В. Метасоматические породы состава щелочных сиенитов — новый возможный источник криолита. — Разведка и охрана недр, 1970, № 5, с. 5—8.
3. Кудрин В.С. Редкометалльные щелочные кварц-полевошатовые метасоматиты — новый тип месторождений криолита. — В кн.: Материалы к геохимии фтора и его роли в процессе минералообразования. М., 1970, с. 149—156.
4. Кудрин В.С., Кудрина М.А. Об условиях локализации богатых пирохлоровых руд в редкометалльных метасоматитах. — В кн.: Особенности методики детального картирования и геологической оценки редкометалльных месторождений, связанных с щелочным метасоматозом в среде метаморфических толщ. М., 1972, с. 138—144.
5. Pauly H. Ivigtyt — eine einzigartige Pegmatit-Lagerstätte in Südgrönland. — Lapis, 1979, Bd. 4, N 5, S. 9—17.

М.И. НОВИКОВА

ЭВОЛЮЦИЯ БЕРИЛЛИЕВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ НА МЕСТОРОЖДЕНИИ ФЛЮОРИТ-ФЕНАКИТ-БЕРТРАНДИТОВОЙ ФОРМАЦИИ

Минеральная форма бериллия месторождений флюорит-фенакит-берtrandитовой формации определяется особенностями рудогенерирующих гранитоидов, глубиной формирования оруденения, положением относительно массивов, составом вмещающих пород и рядом других факторов. Интрузивные комплексы, генерирующие месторождения этой формации, представлены лейкократовыми гранитами повышенной щелочности, субщелочными граносиенитами и кварцевыми сиенитами, щелочными рибекитовыми гранитами и граносиенитами, которые по содержанию кремнезема (SiO_2 71–74,5%) и щелочей ($\Sigma\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 8–9%) близки между собой и различаются в основном содержанием глинозема (17,5–14,5% в лейкократовых, 11,5–14% в субщелочных и 11,3–11,5% в щелочных гранитоидах) и железа (0,3–1,5% $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ в лейкократовых гранитах, 3–4,3% в остальных).

В месторождениях, связанных с лейкократовыми гранитами и относящихся к мезоабиссальной группе фаций более глубокой подгруппы, основными бериллиевыми минералами являются фенакит, хризоберилл, эвклаз и реже берилл (рис. 1). В месторождениях, связанных с субщелочными гранитоидами, развиты почти исключительно силикаты бериллия — фенакит и берtrandит. При этом в одних случаях они распространены примерно одинаково, в других — преобладает какой-либо один из этих минералов. В связи с щелочными гранитами и граносиенитами наблюдается развитие алюмосиликатов бериллия — лейкофана и мелинофана, реже миларита при резко подчиненной роли фенакита [2]. В приведенном ряду от месторождений, связанных с лейкократовыми гранитами, к месторождениям — производным щелочных гранитоидов наблюдается увеличение минералов редких земель и тория вплоть до появления комплексных редкоземельно-бериллиевых месторождений.

На одном из месторождений флюорит-фенакит-берtrandитовой формации флюоритовые метасоматиты, содержащие бериллиевую минерализацию, локализуются в крыльях синклинали складки, сложенной толщей перемежающихся кристаллических известняков и сланцев. Интрузивные образования, генерирующие флюорит-бериллиевую минерализацию, представлены граносиенитами и кварцевыми сиенитами, сменяющимися на глубине эгириновыми сиенитами. Кроме того, наблюдается значительное развитие даек кислого и основного состава, связанных с интрузивными образованиями и рудоносными растворами единством источника, и более древних послонных интрузий габбро-диоритов. Во всех упомянутых породах широко проявлены процессы дорудного скарнирования и микроклинизации.

Главные минералы бериллия — фенакит и берtrandит — имеют примерно равное распространение и образовались в единую раннюю стадию рудного

процесса параллельно с флюоритом, с некоторым опережением максимума выделения флюорита и фенакита. Помимо них, значительным развитием пользуются мелинофан и лейкофан.

На позднем этапе формирования оруденения, в основном в процессе замещения ранее образованных минералов бериллия, появляются бавенит и эвдидимит, а также фенакит, берtrandит, мелинофан II и миларит [1].

В развитии минералов бериллия на месторождении в зависимости от состава вмещающих пород и положения зон относительно рудогенерирующего массива намечается определенная зональность. Так, среди толщ переслаивания кристаллических известняков и сланцев в удалении от штока граносиенитов и кварцевых сиенитов в послойных метасоматических флюоритовых залежах развиваются фенакит и берtrandит. При этом в участках, расположенных ближе к штоку, и в поверхностных горизонтах преобладает берtrandит, а в удалении от штока и на глубине — фенакит.

В участках преобладания пироксен-везувиановых скарнов преимущественным развитием пользуется также фенакит. В непосредственных экзоконтактах рудогенерирующего штока в апогаббродиоритовых скарнах в ассоциации с эгирином, альбитом и рихтеритом, а в пироксен-везувиановых скарнах — с альбитом и флюоритом развивается мелинофан, который аналогично фенакиту и берtrandиту в позднюю карбонатную стадию процесса широко замещается миларитом и бавенитом.

И наконец, на участке небольшого выхода мелкозернистых эгириносодержащих гранитов в ближайшем экзоконтакте штока граносиенитов в толще переслаивания кристаллических известняков, доломитов и пироксен-везувиановых скарнов наблюдается развитие обычных для месторождения массивных флюоритовых метасоматитов, в которых бериллиевые минералы представлены в основном мелинофаном и лейкофаном при подчиненном развитии фенакита и берtrandита. Соотношения между мелинофаном и лейкофаном аналогичны фенакиту и берtrandиту, т.е. мелинофан начинает выделяться одновременно с флюоритом и постепенно во времени сменяется лейкофаном. Основными сопутствующими минералами, помимо флюорита, являются альбит и рихтерит, а также реликтовые скарновые минералы. В позднюю карбонатную стадию процесса в тектонически нарушенных участках мелинофан и лейкофан замещаются эвдидимитом — минералом, известным ранее исключительно в щелочных пегматитах.

Гельвин на месторождении имеет небольшое распространение. Он развит локально, в зонах минерализованных скарнов, расположенных в ближайших экзоконтактах рудогенерирующего штока, и в метасоматических флюорит-мелинофан-лейкофановых залежах на участке выхода эгириновых гранитов. Выделяется в раннюю стадию процесса и может ассоциироваться как с фенакитом, так и мелинофаном.

В отдалении от штока граносиенитов в пределах рудных зон среди скарнов локально отмечается образование комплексных массивных сульфидно-флюорит-бериллиевых руд, содержащих более 25% галенита и сфалерита. Бериллиевый минерал в них представлен в основном берtrandитом, который в ассоциации с сульфидами выполняет межзерновые пространства в агрегатах флюорита. Сульфиды по особенностям состава и свойствам близки к таковым в обычных полиметаллических месторожде-

Инtruзии, тип месторождений		Фенакит	Берtrandит	Звклас	Хризоберилл	Лейкофан	Мелинофан	Гадалинит	Гельвин	Берилл	Миларит	Бавенит	Зввудимит
Лейкограниты	Блюдисто - флюорит - фенакитовый												
	Зфосит - флюорит - хризоберилловый												
	Турмалин - флюорит-носситерит фенакитовый												
Субщелочные граносениты	Флюорит - берtrandит - фенакитовый												
	Полевощпат - флюорит-фенакит-берtrandитовый												
	Редкоземельно - флюорит - фенакитовый												
Щелочные граниты													

Рис. 1. Минералы бериллия в месторождениях флюорит-фенакит-берtrandитовой формации

ниях. Галенит имеет $a_0 = 0,5923-0,5941$ нм, содержит изоморфную смесь висмута (0,012–0,273%). Сфалерит ($a_0 = 0,5411-5413$ нм) отличается высоким содержанием железа (5,44–6%), марганца (1,57%) и кадмия (0,60–2,23%).

Таким образом, на исследованном месторождении можно наметить следующие основные ряды бериллиевых минералов:

1) ранние – фенакит, берtrandит; поздние – миларит, фенакит II, берtrandит II, бавенит (в толще переслаивания кристаллических известняков и сланцев в отдаленном экзоконтакте); 2) ранние – фенакит, мелинофан, гельвин; поздние – миларит, бавенит (в апокарбонатных и апогаббродиоритовых скарнах в ближайших экзоконтактах граносиенитов); 3) ранние – мелинофан, лейкофан; поздний – эвдидимит (в толще переслаивания скарнов, кристаллических известняков и доломитов, в непосредственной близости от эгириновых гранитов).

Эволюция бериллиевой минерализации на месторождении в намеченных рядах отражает следующие геохимические тенденции:

1. Общее понижение содержания бериллия в минералах от ранних к поздним на фоне повышения роли кремния и воды. Исключение составляет ряд мелинофан – лейкофан – эвдидимит, в минералах которого содержание бериллия сохраняется практически постоянным, что находится в полном соответствии с повышенной щелочностью среды, способствующей сохранению постоянных форм переноса этого элемента.

2. Содержание кальция увеличивается в ряду поздних минералов (бавенит), образующихся в удалении от штока граносиенитов, и резко уменьшается в минералах (лейкофан, эвдидимит), развивающихся вблизи от эгириновых гранитов.

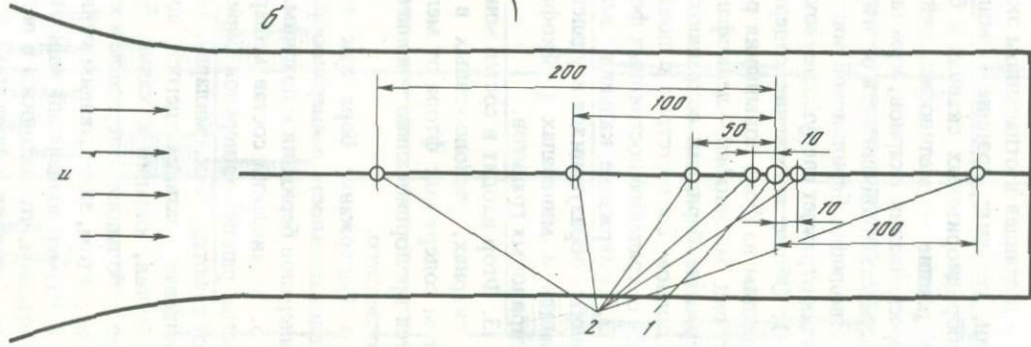
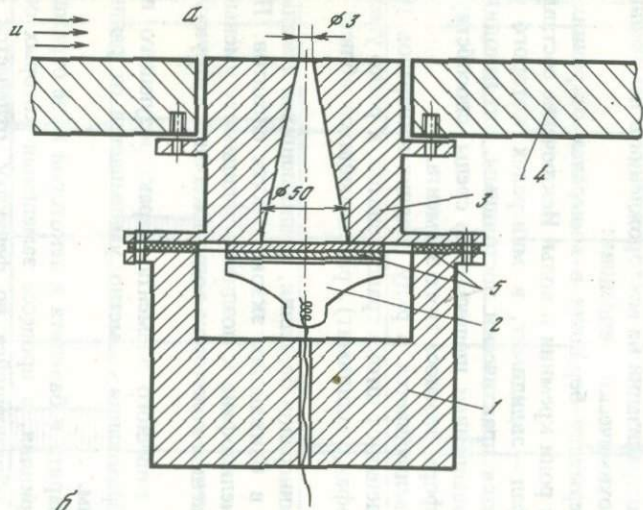
3. Фтор входит в состав минералов бериллия, развивающихся локально в скарнах, расположенных в ближайших экзоконтактах сиенитов. При этом содержание фтора от мелинофана к позднему эвдидимиту уменьшается пропорционально повышению количества воды, входящей в структуру последнего.

4. Содержание бора как типичного элемента, характеризующего последовательность минералообразования, заметно уменьшается от ранних минералов бериллия к поздним.

5. Химический состав миларита и бавенита в некоторой мере отражает состав ранних минералов бериллия, в процессе замещения которых они развиваются. Так, миларит, образующийся по фенакиту, отличается от миларита, развивающегося по мелинофану, повышенным содержанием бериллия, кальция и калия. Бавенит из парагенезиса с фенакитом отличается большим содержанием кремния, но меньшим кальция по сравнению с бавенитом, замещающим мелинофан.

6. Размер выделений минералов бериллия резко возрастает от ранних к поздним, что находится в полном соответствии с более низким содержанием бериллия в последних и может свидетельствовать о полном переотложении выщелоченного бериллия в виде новых минеральных форм.

Кроме того, для ранних минералов бериллия – фенакита, мелинофана и лейкофана во флюоритовых метасоматитах, развивающихся преимущественно по карбонатным породам, характерны субграфические сростания с флюоритом, что свидетельствует о близкоодновременном их образова-



помещенного на стенку под турбулентный пограничный слой. Рассмотрение этой задачи не дает каких-либо количественных результатов, однако позволяет получить достаточно наглядную физическую интерпретацию явления с тем, чтобы выявить параметры, определяющие интересующие нас количественные эффекты. Знание этих параметров дает возможность наиболее рационально провести измерения и их последующую систематизацию.

Рассмотрим точечный источник звука, помещенный на поверхность пластины, обтекаемой плоскопараллельным потоком жидкости (рис. 3,а). Поскольку поток горизонтальный и не меняется в горизонтальной плоскости, для простоты достаточно рассмотреть плоскую задачу об искривлении луча в произвольной вертикальной плоскости, вводя в рассмотрение угол φ между заданной вертикальной плоскостью и направлением потока. Тогда в заданной вертикальной плоскости будем иметь (рис. 3, а)

$$c = c_0 \pm u_\varphi(y) \sin \theta, \quad (1)$$

где c_0 — нормальная скорость звука; c — скорость звука в данной точке; $u_\varphi(y)$ — проекция скорости потока в данной точке на заданную вертикальную плоскость; θ — угол между касательной к траектории луча и осью oy .

Знак "+" относится к лучам, распространяющимся в полупространстве $x > 0$, а "-" к лучам, распространяющимся в полупространстве $x < 0$.

В соответствии с законом Снелла величина отношения $c/\sin \theta$ не должна меняться при преломлении, т.е.

$$c/\sin \theta = \text{const} = \alpha. \quad (2)$$

Дифференциальное уравнение для пути луча есть

$$\text{tg } \theta = dx_1/dy. \quad (3)$$

Подставляя выражения (1) и (2) в уравнение (3) и полагая для простоты, что скорость потока линейно растет с высотой, т.е. $u_\varphi(y) = \beta y$ и $\beta = = u_\infty \cos \varphi / \delta$, после интегрирования получим

$$y' = \mp \frac{c_0 \delta}{u_\infty \cos \varphi} \text{ch} \left[-\frac{u_\infty \cos \varphi}{c_0 \delta} \left(x' - \frac{c_0 \delta}{u_\infty \cos \varphi} \text{arsh } N \right) \right] \pm \frac{c_0 \delta}{u_\infty \cos \varphi} \sqrt{1 + N^2},$$

$$N = \text{ctg } \theta_0. \quad (4)$$

Уравнения (4) определяют траекторию лучей, распространяющихся по направлению потока ($x' > 0$) или против потока ($x' < 0$) в произвольной вертикальной плоскости. Картина распространения лучей в меридиональной плоскости ($\varphi = 0$, $\cos \varphi = 1$) показана на рис. 3,б.

Из рис. 3,б видно, что при распространении звука против направления потока звуковые лучи загибаются вверх от поверхности, поэтому в районе поверхности плотность лучей, а следовательно, и интенсивность звука

Рис. 4. Схема экспериментального оборудования (размеры даны в сантиметрах)

а — конструкция излучателя: 1 — звукоизолированная ниша, 2 — громкоговоритель ГД-36, 3 — заглушка, 4 — стенка азотрубы, 5 — виброизолирующие прокладки; б — расположение излучателя и измерительных сечений на нижней стенке азотрубы; 1 — излучатель, 2 — измерительные микрофоны

Т а б л и ц а 1
Характеристики химических и физических свойств
новых минералов олова

Минерал	Кристаллохимическая формула	a_0 , нм	N
Висмирновит	$ZnSn(OH)_6$	0,772	1,737
Натанит	$Fe^{2+}Sn(OH)_6$	0,769	1,755
		0,770 при $Fe > Zn$	1,740
Мушистонит	(Cu, Zn, Fe) $Sn(OH)_6$	0,773 при $Zn > Fe$	1,745
Цинк-железистый гидростаннат	$(Fe, Zn)Sn(OH)_6$	0,771	1,749
Железистый гидростаннат	$Fe^{3+}SnO(OH)_5$	0,7627	1,780

гипергенеза месторождений различных минеральных типов. В полиформационных вольфрам-оловянных месторождениях в условиях повышенной миграционной способности меди возникают оловянные гидратные минеральные формы цинка (висмирновит) и железа (натанит), которые, по видимому, являются крайними членами изоморфного ряда $ZnSn(OH)_6 \rightarrow (Zn, Fe)Sn(OH)_6 \rightarrow FeSn(OH)_6$. На оловорудных месторождениях собственно оловянной формации в условиях пониженной миграционной способности меди образуется мушистонит с переменным содержанием железа и цинка. Экспериментально полученный З.С. Барсуковой медно-цинковый гидростаннат также свидетельствует о том, что мушистонит является одним из минералов изоморфного ряда $CuZnSn(OH)_6 - CuFeSn(OH)_6$.

В условиях Памира в зоне гипергенеза, характеризующейся интенсивными окислительными процессами, вместо натанита $Fe^{2+}Sn(OH)_6$ происходит образование гидростанната с трехвалентным железом, тесно ассоциирующего с варламовитом.

Выявленные гидратные минеральные формы не являются минералогической редкостью. Во многих месторождениях Средней Азии они образуют значительные скопления и часто преобладают над касситеритом, ранее считавшимся единственным промышленным минералом олова. Проведенные исследования, выявившие большое многообразие и практическую важность целого ряда минералов олова в месторождениях, позволили наряду с обычными касситеритовыми выделить новые типы оловянных руд, которые либо совсем не содержат касситерит, либо содержат его в варьирующих количествах вместе с другими минералами олова или его носителями. К их числу относятся руды с оловом в минералах-концентраторах с полиминеральными формами и с вторичными минералами олова, такие как оловоносные гранат-пироксеновые и слюдино-кварц-хлорит-гематитовые метасоматиты, боросиликат-касситерит-норденшельдиновые,

Твердость		Плотность, г/см ³	R ^l в % при λ = 580 нм
H ₀ при нагрузке 50 г	H в кг/мм ² по микровдавливанию		
3,9	173	4,13	8,4
4,7	315	4,04	7,9
4,4	254		9,6
4,0	240	—	10,2
—	—	—	—
—	—	—	—

касситерит-станниновые, касситерит-станнин-сульфостаннатовые, гидростаннат-варламовитовые, касситерит-варламовитовые и др. Проведенные технологические испытания гидростаннат-варламовитовых и касситерит-варламовитовых руд показали их хорошую обогатимость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маршукова Н.К., Павловский А.Б., Сидоренко Г.А., Чистякова Н.И. Висмирновит и натанит — новые минералы олова. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1981, вып. 4, с. 492–500.
2. Яхонтова Л.К., Нестерович Л.Г., Постникова В.П. Электрохимическое исследование окисления станнина. — Вестн. МГУ. Сер. 4, Геол., 1981, № 5, с. 49–52.

УДК 549.282:549.3

М.С. САХАРОВА, И.А. БРЫЗГАЛОВ

МИНЕРАЛОГИЯ СЕРЕБРА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ВУЛКАНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

Возросшая в последние годы потребность в серебре сделала необходимым всестороннее, в том числе и минералого-геохимическое, изучение разнообразных сереброносных образований. Среди различных генетических типов месторождений серебра важная роль принадлежит месторождениям, связанным с вулканогенными поясами. Проблемы минералогии вулканогенного серебряного оруденения изучались нами на примере сереброносных гидротермальных месторождений краевого пояса на Северо-Востоке СССР. Свообразие серебряной минерализации этого региона

бинаций: числа Маха и отношений $\delta_{ср}/\lambda$ и x/λ . В условиях нашего эксперимента перечисленные безразмерные комбинации изменялись в следующих пределах:

$$M = 0,015 \div 0,12; \quad \delta_{ср}/\lambda = 0,6 \div 3; \quad x/\lambda = 1,5 \div 120.$$

В этих пределах изменения безразмерных комбинаций имелась вся необходимая информация для построения трехпараметрического семейства кривых (7).

Однако трехпараметрические семейства кривых неудобны для практического использования. Поэтому при обработке результатов была сделана попытка получить единую универсальную кривую, справедливую в указанных выше диапазонах изменения безразмерных величин.

Предварительный анализ экспериментальных данных показал, что эффект градиентной рефракции ΔP в среднем растет линейно с ростом числа Маха и отношения $\delta_{ср}/\lambda$. Это вывод позволил представить все результаты измерений в виде

$$\frac{\Delta P}{M \delta_{ср}/\lambda} = \varphi(x/\lambda). \quad (8)$$

Зависимость вида (8) для случаев распространения звука по направлению и против направления потока представлена на рис. 5, из которого видно, что при распространении звука против направления потока значения $\Delta P(x/\lambda)$, соответствующие различным числам Маха и отношениям $\delta_{ср}/\lambda$, в среднем группируются около одной монотонно возрастающей кривой, которую при некоторой экстраполяции результатов по переменной x/λ легко использовать для оценки рефракционных эффектов в реальных условиях.

Аналогичный результат имеет место при распространении звука по направлению потока, однако усиление интенсивности звука, распространяющегося по направлению потока, выражено несколько слабее, чем соответствующее ослабление ее вверх по потоку.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Блохинцев Д.И.* Акустика неоднородной движущейся среды. 2-е изд. М.: Наука, 1981. 206 с.
2. *Hersh A.S., Gattori I.* Effect of shear flow in sound propagation in rectangular ducts. — *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1971, vol. 50, N 3, p. 1, 991–1003.
3. *Pridmore-Brown D.C.* Sound propagation in a fluid flowing through an attenuating duct. — *J. Fluid. Mech.*, 1958, vol. 4, pt 3, p. 393–406.
4. *Schubert L.K.* Numerical study of sound refraction by a jet flow. — *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1977, vol. 51, N 2, p. 439–463.

СПЕКТР ПРОСТРАНСТВЕННЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ ПРИСТЕНОЧНЫХ ТУРБУЛЕНТНЫХ ПУЛЬСАЦИЙ ДАВЛЕНИЯ ПРИ БОЛЬШИХ ЧИСЛАХ РЕЙНОЛЬДСА

Б.М. Ефимцов

Экспериментальному изучению пространственно-временной структуры поля пристеночных пульсаций давления турбулентного пограничного слоя посвящено большое число отечественных и иностранных публикаций, которые достаточно подробно освещены в обзорных работах [1-3] и монографиях [4-5]. Однако приведенные в них результаты в основном относятся к малым числам Маха M и Рейнольдса Re . Экспериментальные исследования пульсаций давления при больших числах Re , в частности на поверхности самолетов и ракет, как правило, ограничивались оценкой спектральной плотности $\Phi(\omega)$, которая содержит в себе информацию только о распределении энергии по частотам ω . Для определения акустического излучения как самого турбулентного пограничного слоя, так и упругих систем, подверженных его воздействию, необходимо знать распределение энергии спектральных составляющих по волновым числам $k = \{k_1, k_2\}$. Здесь k_1, k_2 — компоненты волнового вектора на обтекаемой поверхности в двух ортогональных направлениях, одно из которых, обозначенное индексом 1, соответствует направлению потока.

Информацию о распределении энергии спектральных составляющих по волновым числам содержит частотно-волновой спектр $\Phi(k, \omega)$. Непосредственное экспериментальное определение функции $\Phi(k, \omega)$ связано с серьезными трудностями методического плана [5]. Поэтому ее определяют из соотношения

$$\Phi(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\xi, \omega) e^{-i\vec{k}\vec{\xi}} d\vec{\xi}, \quad (1)$$

используя экспериментальные данные о спектре пространственных корреляций $\Phi(\vec{\xi}, \omega)$, где $\vec{\xi} = \{\xi_1, \xi_2\}$; ξ_1 — интервал между точками наблюдения на обтекаемой поверхности по потоку; ξ_2 — в ортогональном направлении. Нормированную функцию

$$\varphi(\xi_1, \xi_2, \omega) = \Phi(\xi_1, \xi_2, \omega) / \Phi(\omega)$$

обычно называют взаимным спектром, а функции $\varphi(\xi_1, 0, \omega)$ и $\varphi(0, \xi_2, \omega)$ — соответственно продольным и поперечным взаимными спектрами. При экспериментальном изучении пространственно-временной структуры поля пристеночных турбулентных пульсаций давления, как правило, ограничиваются измерениями $\varphi(\xi_1, 0, \omega)$, $\varphi(0, \xi_2, \omega)$ и $\Phi(\omega)$.

В иностранной литературе опубликована работа [6], в которой приведены результаты измерений продольного и поперечного взаимных спектров на поверхности фюзеляжа самолета. Однако они были получены только при двух значениях чисел M , причем с искажениями из-за шума от силовой установки и неудачной ориентации системы приемников пульсаций давления относительно направления потока. В отечественной литературе из-

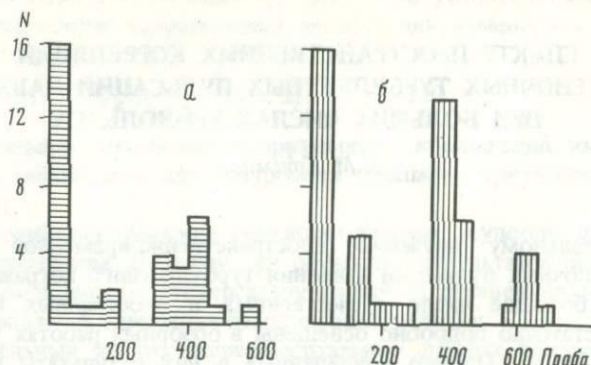


Рис. 1. Гистограмма распределения пробности золото-серебряных минералов
а — месторождения существенно серебряных золотосодержащих руд (35 определений); *б* — месторождения золото-сульфантимонитового типа (49 определений)

Самородные минералы ряда золото—серебро. Важнейшая особенность минералогии серебра в месторождениях золото-серебряной формации состоит в широком распространении самородных серебряных и золото-серебряных образований. В месторождениях I типа доминирует малозолотоносное самородное серебро (см. рис. 1), представленное двумя генерациями. Раннее серебро содержит от десятых долей процента до 3–5% Au. Позднее серебро не золотосодержащее. Более золотистая фаза — кюстелит, к которому мы относим составы с пробностью 100–250, имеет подчиненное значение и наблюдается главным образом в виде мелких выделений, обрастающих серебром. Переход от слабозолотоносного серебра к кюстелиту постепенный. Таким образом, на месторождениях выделяются: 1) группа самородных минералов существенно серебряного состава и 2) самородные фазы с повышенным содержанием золота (пробностью 320–450 до 560). Высокосеребристые минералы отделены от группы самородного золота областью разрыва, что свидетельствует об отсутствии или ничтожной распространенности в рудах фаз промежуточного состава (200–300).

В сульфантимонитовом типе среди самородных минералов главенствует золото пониженной пробности (320–460), возрастающей в ранней сульфидной ассоциации до 550–600 (см. рис. 1). Роль собственно серебряных фаз с кюстелитом здесь ограничена; однако и в данном случае намечается область самородных образований существенно серебряного состава и область составов с повышенным содержанием золота.

Следовательно, важной особенностью самородной формы серебра является ограниченная растворимость в нем золота. Анализ полученных материалов, весьма ограниченная распространенность в природе кюстелита, широко проявленная гетерогенность высокосеребристого самородного золота, обусловленная сростаниями фаз различного состава, а в некоторых случаях неустойчивостью высокосеребристых твердых растворов и явлениями их сложного распада [7], равно как и экспериментальные данные, показывающие существование разрыва смесимости в золото-серебряных твердых растворах [8] — все это говорит о дискретности химического

состава природного золото-серебряного ряда, возникшего в средне-низкотемпературных гидротермальных условиях.

Тонкая гетерогенность существенно серебряных самородных минералов и присутствие субмикровключений повышенной пробности в ряде случаев могут обусловить широкие вариации состава зерен, трактуемые некоторыми исследователями [1] как непрерывность природного золото-серебряного ряда.

К группе самородных минералов близок серебро-сурьмяный интерметаллид — а л л а р г е н т у м, развитый во всех трех рассматриваемых типах месторождений. Алларгентум относится к минералам переменного состава. Изученный авторами образец отвечает формуле $Ag_{5,97}Sb_{1,03}$, Ag:Sb отношение $\approx 6:1$. Сходный состав имеет образец из месторождения золото-сульфоантимонитового типа [6]. Минерал образуется при низких парциальных давлениях серы и кислорода в восстановительной обстановке; он устойчив в относительно широком диапазоне температур (до $500^{\circ}C$ и выше).

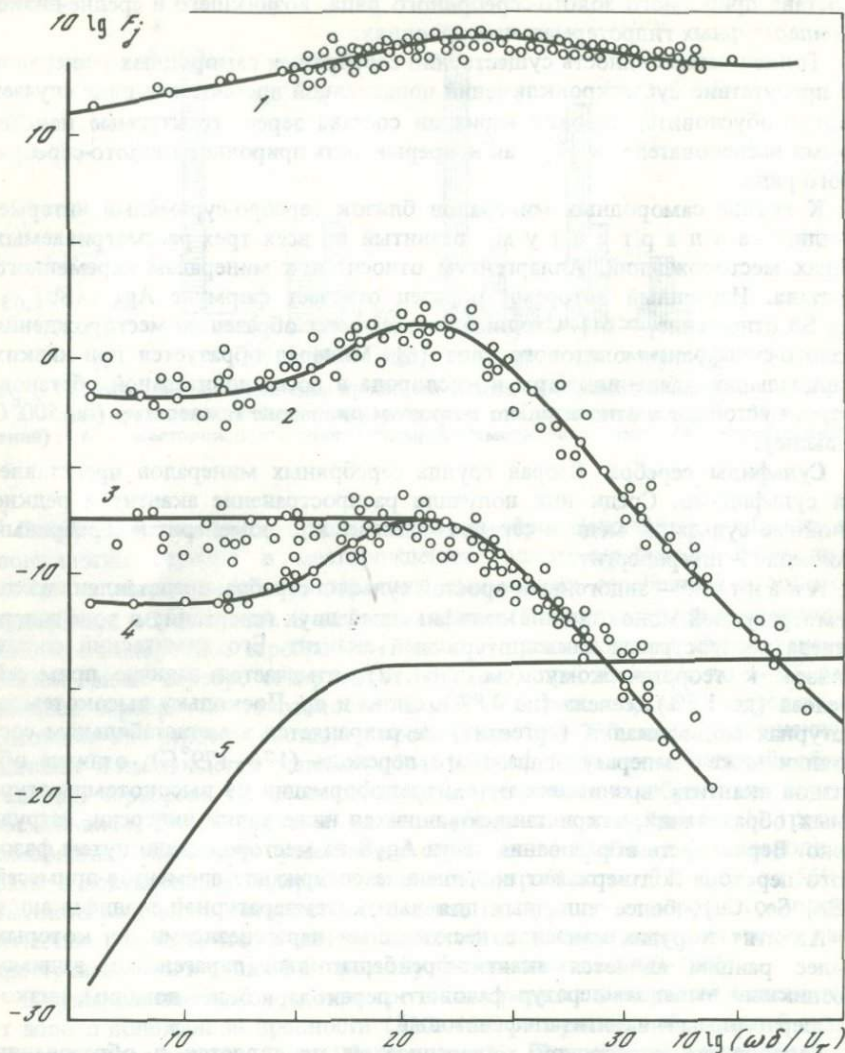
Сульфиды серебра. Вторая группа серебряных минералов представлена сульфидами. Среди них получили распространение акантит и редкие двойные сульфиды меди и серебра — ялпаит и штрмейерит и серебряный колчедан — штернбергит.

А кан т и т — эндогенный простой сульфид серебра, представлен низкотемпературной моноклинной модификацией двух генераций; в зоне гипергенеза распространен также вторичный акантит. Его химический состав близок к теоретическому (см. табл. 2), отмечается наличие примесей железа (до 1,5%), селена (до 0,8%), олова и др. Поскольку высокотемпературная модификация (аргентит) не сохраняется в метастабильном состоянии ниже температуры фазового перехода ($176-179^{\circ}C$), отличие образцов акантита, возникших путем трансформации из высокотемпературных образований, откристиллизовавшихся ниже точки инверсии, затруднено. Вероятность образования части Ag_2S на месторождении путем фазового перехода подтверждает повышенное содержание элементов-примесей (Sn, Se, Cu), более типичных для высокотемпературной модификации.

Акантит в рудах связан с несколькими парагенезисами, из которых более ранним является акантит-фрейбергитовый парагенезис, видимо, возникший выше температур фазового перехода, а более поздним, низкотемпературным — акантит-стефанитовый.

Своеобразие серебряной минерализации проявляется в образовании сложных сульфидов серебра—ялпаита, штрмейерита и штернбергита. Эти минералы принадлежат к редким серебряным образованиям, ранее известным в ограниченном числе главных образом зарубежных месторождений колчеданного и полиметаллического типа. В золоторудных, в том числе в золото-серебряных месторождениях, они выявлены впервые [9].

Химический состав изученного штрмейерита близок к теоретическому (табл. 2) Ag/Cu отношение в формуле равно 1:1 и штрмейерит не обнаруживает заметных отклонений от стехиометрии, предполагавшихся некоторыми исследователями [12]. К малоисследованным минералам относится также я л п а и т, о составе и формуле которого нет единого мнения. Состав изученного нами образца близок к стехиометрическому и под-



Зависимость фазовой скорости, пространственных масштабов корреляции пристеночных турбулентных пульсаций давления и акустического излучения турбулентного пограничного слоя от числа Струхала

1 - $F_1 = U_\Phi / U_\tau$; 2 - $F_2 = \Lambda_1 / \delta$; 3 - $F_3 = \Lambda_2 / \delta$ при $M \geq 0,9$; 4 - $F_4 = \Lambda_2 / \delta$ при $M < 0,75$; 5 - $F_5 = \sigma_a / M_\Phi^2$

различие. Однако для приближенного описания поля пристеночных пульсаций давления турбулентного пограничного слоя можно пользоваться удобным для расчетов мультипликативным представлением (9) и при малых значениях чисел Sh.

Таким образом, полученные при измерениях на самолетах экспериментальные данные о поле пристеночных турбулентных пульсаций давления позволяют утверждать, что основные положения гипотезы Коркоса

о подобии взаимных спектров [12] справедливы только в области $Sh \geq 10^2$. При меньших значениях числа Sh как продольный, так и поперечный взаимный спектр зависит от параметров пограничного слоя. Поэтому они не могут быть представлены функциями только безразмерных комбинаций $\omega \xi_1 / U_\Phi$ и $\omega \xi_2 / U_\Phi$ соответственно.

Фазовая скорость поля пристеночных турбулентных пульсаций зависит от частоты, параметров пограничного слоя и пространственного интервала между точками наблюдения. При этом по мере уменьшения ξ_1 / δ наблюдается общая тенденция к снижению ее величины с некоторыми особенностями при $\xi_1 / \delta < 0,3$ в области чисел $Sh < 10^2$, достаточно подробно описанными в работе [9]. Полученные осреднением результатов измерений при различных ξ_1 экспериментальные данные о фазовой скорости можно представить в виде универсальной зависимости U_Φ / U_τ от числа Sh :

$$U_\Phi / U_\tau = a_8 Sh^{1/5} [1 + (a_9 Sh)^2]^{1/10} [1 + (a_{10} Sh)^4]^{-1/10}. \quad (10)$$

Эта зависимость показана на рисунке кривой 1 с группирующимися около нее экспериментальными точками.

Из соотношений (3)–(8) непосредственно следуют выражения для продольного Λ_1 и поперечного Λ_2 пространственных масштабов корреляции спектральных составляющих поля пристеночных пульсаций давления турбулентного пограничного слоя:

$$\Lambda_1 = \begin{cases} U_\Phi / a_1 \omega & \text{при } Sh \geq 10^2, \\ \delta Sh / a_2 & \text{при } 10 \ll Sh \ll 10^2, \\ \delta / a_3 & \text{при } Sh \ll 10; \end{cases} \quad (11)$$

$$\Lambda_2 = \begin{cases} U_\Phi / a_4 \omega & \text{при } Sh \geq 10^2, \\ \delta Sh / a_5 & \text{при } 10 \ll Sh \ll 10^2, \quad M \leq 0,75, \\ \delta / a_6 & \text{при } Sh \ll 10, \quad M \leq 0,75, \\ \delta / a_7 & \text{при } Sh \ll 10^2, \quad M \geq 0,9. \end{cases} \quad (12)$$

Здесь используются понятия пространственных масштабов корреляции в соответствии с определением

$$\Lambda_1 = \int_0^\infty |\varphi(\xi_1, 0, \omega)| d\xi_1; \quad \Lambda_2 = \int_0^\infty |\varphi(0, \xi_2, \omega)| d\xi_2. \quad (13)$$

Операция склеивания зависимостей (11) и (12) дает общие выражения для Λ_1 и Λ_2 в виде

$$\frac{\Lambda_1}{\delta} = \left[\left(\frac{a_1 Sh}{U_\Phi / U_\tau} \right)^2 + \frac{a_2^2}{Sh^2 + (a_2 / a_3)^2} \right]^{-1/2}; \quad (14)$$

$$\frac{\Lambda_2}{\delta} = \begin{cases} \left[\left(\frac{a_4 Sh}{U_\Phi / U_\tau} \right)^2 + a_7^2 \right]^{-1/2} & \text{при } M \geq 0,9, \\ \left[\left(\frac{a_4 Sh}{U_\Phi / U_\tau} \right)^2 + \frac{a_5^2}{Sh^2 + (a_5 / a_6)^2} \right]^{-1/2} & \text{при } M \leq 0,75. \end{cases} \quad (15)$$

Таблица 3

Химический состав серебряных и серебросодержащих сульфосолей (в мас. %) по данным локального рентгеноспектрального анализа

№ п/п	Минерал	Ag	Sn	Fe	Cu	Sb
1.	Фрейбергит	14,3–36,8		1,5–5,9	13,6–27,4	24,0–26,0
2.	Пираргирит	61,15				24,8
3.	Стефанит	68,9–70,6			0,54–1,26	14,6–14,9
4.	Полибазит	69,8		0,5	4,2	9,6
5.	Канфилдзит	67,7–71,6	8,9–11,5	0–0,6	0,1–0,4	
6.	Ag-виттихенит	4,9			34,6–35,0	

Кристаллохимические формулы:

- $(Ag_{2,55-6,82}Cu_{4,28-7,32}Fe_{0,51-2,11})_{10,36-13,21}(Sb_{3,46-4,07}As_{0-1,97})_{4,07-5,43}S_{11,85-13,55}$
- $Ag_{3,01}Sb_{1,08}S_{2,90}$
- $(Ag_{4,98-5,01}Cu_{0,07-0,15})_{5,08-5,13}Sb_{0,93-0,96}(S_{3,81-3,92}Se_{0,01-0,06})_{3,87-3,93}$

типичный для малоглубинных олово-серебряных месторождений боливийского типа. В месторождениях существенно серебряного типа канфилдзит представлен бесселенистой разновидностью, а в золото-сульфоантимонитовом типе — селенистым канфилдзитом с содержанием селена до 10% [5]. Появление в рудах канфилдзита отражает связь сереброносности с оловоносностью региона. Интерес представляет также обогащение серебром $Cu = Vi$ -минерала — виттихенита (табл. 3), что отражает геохимическую специфику рудообразующих растворов.

Связь серебра с селеном. Одной из типоморфных особенностей вулканогенного серебряного оруденения является связь серебра с селеном, наиболее отчетливо проявленная в образованиях золото-серебряной формации.

Селен в рудах присутствует в двух формах: 1) собственно селеновых минералов — науманнита и агвиларита и 2) изоморфной примеси в серебряных сульфосолях, сульфидах и самородных золото-серебряных минералах (табл. 4).

Собственно селеновые минералы получили распространение как в золото-сульфоантимонитовом убогосульфидном типе руд, так и в существенно серебряных рудах, при относительно возросшем количестве сульфидов. Изученные нами образцы науманнита из руд сульфоантимонитового типа не содержат ни серы, ни других металлов, кроме серебра; в существенно серебряных золотосодержащих рудах в науманните обнаружены примеси Cu и S и установлена нестехиометричность его состава (см. табл. 2).

Образование науманнита связано с кристаллизацией серебро-селенидной ассоциации в поздней продуктивной стадии при низком потенциале серы. Кроме того, науманнит образует червеобразные вроски в акантите и штрмейерите, и его появление может быть связано с преобразованием

As	Bi	S	Se	Сумма	Примечание	
					оператор	прибор
0-8,7		19,0-25,6 17,5		98,3-102,2 103,5	В. Корольюк Ю.С. Бородав	Сатеса MS-46 JXA-5
Нет		15,3-16,5	0,15-0,67	100,1-103,4	В.М. Чубаров	JXA-5A
"		12,4	3,1	99,6	В.К. Гаранин	JXA-50
0-0,4		10,2-16,1	0-10,7	98,1-101,5	"	JXA-50
	40,0-40,1	18,5-21,5		98,1-101,5	В.И. Санин	JXA-5A

4. $(Ag_{15,53}Cu_{1,59}Fe_{0,21})_{16,33}Sb_{1,89}(S_{9,28}Se_{0,94})_{10,22}$.

5. $(Ag_{7,81-8,16}Cu_{0,02-0,08}Fe_{0-0,13})_{7,83-8,37}Sn_{0,97-1,16}As_{0,06}(S_{4,14-5,98}Se_{0-1,76})_{4,14-7,74}$.

6. $(Cu_{2,84-2,87}Ag_{0,24})_{3,08-3,11}Bi_{1,00}S_{3,01-3,49}$.

ранних селенсодержащих минералов (например, Ag_2S) и уменьшением их изоморфной емкости вследствие фазовых превращений.

Связь серебра с селеном проявляется в развитии ряда селенсодержащих серебряных сульфосолей (см. табл. 4). Так, содержание селена в канфильдите составляет 5-10,7%, в полибазите, пираргирите и стефаните - до 3-5%. Среди сульфидов селен зафиксирован в акантите и галените. Особый интерес представляет присутствие примеси селена в самородном золоте и серебре, где его содержание колеблется от десятых долей процента до целых процентов (до 2,2%). При этом данные микрозондовых исследований указывают на равномерное распределение селена в пределах золотин.

Содержание селена в минералах вулканогенных образований определяется кристаллохимическими их особенностями (например, изоструктурностью $Ag_2S - Ag_2Se$). Однако немаловажным фактором распределения селена между сосуществующими минералами является его сродство с такими входящими в состав этих минералов металлами, как Ag, Pb, Cu и др.

Широкое распространение селена как изоморфной примеси в ряде минералов свидетельствует о повышенной селенистости и недосыщенности серой рудообразующих растворов и является одной из важных типоморфных особенностей вулканогенных сереброносных образований.

Генетические особенности серебряного оруденения вулканогенного пояса. Для вулканогенных месторождений пояса представляется возможным выделить группу сквозных серебряных минералов - индикаторов оруденения и типоморфные парагенетические ассоциации, являющиеся показателями условий образования и имеющие важное значение для поисков серебряных руд. В месторождениях золото-серебряной формации

ЛИТЕРАТУРА

1. Bies D.A. A review of flight and wind tunnel measurements of boundary layer pressure fluctuations and induced structure response. — NASA, 1966, CR-626, p. 92.
2. Экспериментальные исследования шума пограничного слоя: Обзор. М.: ЦАГИ, 1976, № 483. 29 с.
3. Экспериментальное изучение структуры пристеночных пульсационных полей турбулентного пограничного слоя: Обзор. М.: ЦАГИ, 1980, № 579.80 с.
4. Минювич И.Я., Перник А.Д., Петровский В.С. Гидродинамические источники звука. Л.: Судостроение, 1972, с. 171–362.
5. Смольяков А.В., Ткаченко В.М. Измерение турбулентных пульсаций. Л.: Энергия, 1980. 264 с.
6. Bhat W.V. Flight test measurement of exterior turbulent boundary layer pressure fluctuations of Boeing model 737 airplane. — J. Sound and Vibr., 1971, vol.14, № 1, p. 439–457.
7. Ефимцов Б.М., Шубин С.Е. Результаты измерений взаимных спектров пристеночных пульсаций давления турбулентного пограничного слоя. — Учен. зап. ЦАГИ, 1972, т. 3, вып. 4, с. 126–130.
8. Ефимцов Б.М., Шубин С.Е. Взаимные спектры пристеночных пульсаций давления турбулентного пограничного слоя. — Тр. ЦАГИ, 1974, вып. 1539, с. 35–42.
9. Ефимцов Б.М., Шубин С.Е. Вероятностные характеристики пульсаций давления пограничного слоя на поверхности самолета. — Тр. ЦАГИ, 1975, вып. 1655, с. 3–14.
10. Ефимцов Б.М., Ткачев А.А., Шубин С.Е. Турбулентные пульсации давления на поверхности сверхзвукового самолета. — Тр. ЦАГИ, 1982, вып. 2133, с. 19–26.
11. Ефимцов Б.М. Критерии подобия полей пристеночных пульсаций давления турбулентного пограничного слоя. — В кн.: Тез. докл. II Всесоюз. симпоз. по физике акустико-гидродинамических явлений и оптоакустике. М.: Наука, 1979, с. 35–36.
12. Corcos G.M. Resolution of pressure in turbulence. — J. Acoust. Soc. Amer., 1963, vol. 35, N 2, p. 192–199.

УДК 534.222

ПУЛЬСАЦИИ КАСАТЕЛЬНОГО НАПРЯЖЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛАСТИНЫ

Б.М. Ефимцов, В.Б. Кузнецов

На поверхности, обтекаемой жидкостью или газом, при турбулентном течении в пограничном слое наблюдается случайное по пространству и времени поле пульсаций касательного напряжения. Информация о его вероятностных характеристиках актуальна для решения ряда практических задач аэродинамики и акустики. Во-первых, пульсации касательного напряжения представляют собой тангенциальную нагрузку звукового диапазона частот, которая, воздействуя на упругую обтекаемую поверхность, вызывает ее колебания и акустическое излучение. Роль этого дополнительного акустического излучения может быть оценена только при условии наличия надежной информации об основных вероятностных характеристиках поля турбулентных пульсаций касательного напряжения. Только в этом случае может быть определено и дополнительное акустическое излучение самого турбулентного пограничного слоя, обусловленное тангенциальными поверхностными силами. Во-вторых, они представляют большой интерес как дополнительная информация о турбулентных пульсациях для понимания ме-

ханизма пристеночных турбулентных течений. И, наконец, отработанные система и методика измерений пульсаций касательного напряжения являются эффективным экспериментальным средством для изучения пристеночных турбулентных пульсаций, в частности для идентификации организованных структур турбулентного пограничного слоя [1].

В отечественной и иностранной литературе содержится ряд публикаций, в которых приводятся экспериментальные данные о пульсациях пристеночного касательного напряжения. Полученные при этом результаты достаточно полно освещены в обзорной работе [2]. Авторы этих публикаций в основном использовали электрохимический метод измерения и ограничивались получением среднеквадратичных значений пульсаций касательного напряжения $(\overline{\tau^2})^{1/2}$ и спектральной плотности $\Phi_\tau(\omega)$. Нам известна только одна работа [3], в которой приведены результаты измерений пульсаций касательного напряжения термоанемометрическим методом. Однако в ней не освещен ряд методических вопросов, что не позволяет непосредственно использовать указанный метод. В частности, не приведены соотношения, связывающие регистрируемые термоанемометром электрические сигналы с пульсациями касательного напряжения. Что же касается таких важнейших вероятностных характеристик поля пристеночных пульсаций касательного напряжения, как нормированный спектр пространственный корреляций (взаимный спектр) $\varphi(\xi_1, \xi_2, \omega)$ и фазовая скорость U_ϕ , то они не определялись ни в одной из работ (здесь ξ_1, ξ_2 — интервалы между точками наблюдения на обтекаемой поверхности соответственно по потоку и в ортогональном направлении).

В данной статье были впервые получены экспериментальные данные не только о $\Phi_\tau(\omega)$, но и о функциях $U_\phi(\xi_1, \omega)$, $\varphi(\xi_1, 0, \omega)$ поля пристеночных турбулентных касательных напряжений на обтекаемой поверхности. При этом был использован отработанный авторами термоанемометрический метод измерения, который также освещен в статье.

Измерения проводились в малотурбулентной (степень турбулентности $\sim 0,04\%$) аэродинамической трубе замкнутого типа. В ее рабочей части, имеющей длину 4 м и квадратное сечение 1×1 м, устанавливалась усиленная металлическим каркасом тонкая деревянная пластина длиной 3 м и шириной 1 м. Зона, в которой измерялись пульсации касательного напряжения, отстояла от носка пластины на расстоянии 2,5 м. Переход ламинарного течения в пограничном слое на пластине в турбулентное осуществлялся естественным образом. Осредненные параметры потока, при которых проводились измерения, сведены в таблицу, где U_0 — скорость на внешней границе пограничного слоя, которая практически не отличалась от скорости набегающего потока; $q = \rho_0 U_0^2 / 2$ — скоростной напор; ρ_0 — плотность на внешней границе пограничного слоя; δ — толщина; δ^* — толщина вытеснения пограничного слоя; τ_w — напряжение трения на стенке; $U_\tau = (\tau_w / \rho_w)^{1/2}$ — динамическая скорость; ρ_w — плотность для условий непосредственно у стенки; $Re_\tau = \delta U_\tau / \nu_w$ — число Рейнольдса по толщине пограничного слоя и динамической скорости; ν_w — кинематическая вязкость для условий у стенки. Все основные параметры пограничного слоя определялись на основе непосредственных измерений. Следует заметить, что даже при максимальной скорости потока ρ_w и ν_w мало отличались от соответствующих параметров на внешней границе пограничного слоя.

1. Берман Ю.С., Стружков Ф.Э. Природный ряд золото – серебро на одном из золото-серебряных месторождений. – В кн.: Тез. докл. симпоз. "Минералогия и геохимия золота". Владивосток, 1974, ч. 1, с. 71–72.
2. Гончаров В.И., Сидоров А.А. Термобарогеохимия вулканогенного рудообразования. М.: Наука, 1979. 207 с.
3. Индолев Л.Н. Невойса Г.Г. Серебро-свинцовые месторождения Якутии. Новосибирск: Наука, 1974. 220 с.
4. Некрасова А.Н., Берман Ю.С., Крылова В.В., Сандомирская С.М. Особенности состава сульфосолей серебра из близповерхностных месторождений. – Тр. ЦНИГРИ, 1979, вып. 149, с. 10–17.
5. Некрасова А.Н., Бородаев Ю.С. Первая находка селенсодержащего канфильдита. – Докл. АН СССР, 1972, т. 203, № 4, с. 907–910.
6. Некрасова А.Н., Сандомирская С.М., Чувихина Н.Г., Костырко Н.А. Первая находка алларгентума в СССР. – Докл. АН СССР, 1977, т. 232, № 3, с. 671–673.
7. Петровская Н.В., Новгородова М.И. Распад и упорядочение природных золото-серебряных твердых растворов. – В кн.: Упорядочение и распад твердых растворов в минералах. М.: Наука, 1980, с. 177–184.
8. Сахарова М.С., Батракова Ю.А., Ряховская С.К. Физико-химические условия отложения самородного золота из водных растворов. – В кн.: Геохимия золота. Владивосток, 1978, с. 37–41.
9. Сахарова М.С., Брызгалов И.А. Редкие минералы серебра гидротермальных жил. – Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 3, с. 102–104.
10. Сидоров А.А., Найборodin В.И. О типах золото-серебряных месторождений в Охотско-Чукотском вулканогенном поясе. – Докл. АН СССР, 1968, т. 181, № 1, с. 188–191.
11. Чевычелов В.Ю. Экспериментальное исследование системы Ag–Sb–S при 100–400°С в гидротермальных условиях: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М.: Изд-во МГУ, 1980. 20 с.
12. Щербина В.В. Геохимия одновалентных сульфидов. – Геохимия, 1978, № 10, с. 1441–1451.
13. Skinner B. Y. The system Cu–Ag–S. – Econ. Geol., 1966, vol. 61, N 1, p. 1–26.

УДК 549:553.412.411:550.8 (571.6)

В.В. КРЫЛОВА

МАРГАНЦЕВАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ КАК ПОИСКОВЫЙ ПРИЗНАК ЗОЛОТО-СЕРЕБРЯНЫХ РУД

В рудах ряда месторождений золото-серебряной формации наблюдается постоянная ассоциация марганца и серебра. Пространственная и генетическая связь минералов марганца и серебра для этих месторождений установлена целым рядом исследователей [10, 15, 16]. Все это позволяет предположить существование тесной геохимической связи между этими элементами.

Автором проведено исследование руд трех месторождений золото-серебряной формации с особым вниманием к диагностике марганцевых минералов, последовательности их кристаллизации, анализу распределения и форм нахождения в них серебра.

На изученных месторождениях в составе рудных тел принимают участие

два минеральных продуктивных комплекса, в понимании Н.В. Петровской [13]: ранний — кварц-адуляровый и поздний — кварц-родонит-карбонатный. Они локализируются, как правило, обособленно друг от друга в различных блоках, в структурах разного направления и на разных глубинах, что позволяет рассматривать их как разновременные образования. В местах совмещения комплексов наблюдается замещение кварц-адуляровых агрегатов кварц-родонит-карбонатными.

Сравнительный анализ термодинамических режимов формирования разноименных комплексов [1, 8], состава растворов [4], величин золото-серебряного отношения [2, 9] и пространственного положения в рудных зонах свидетельствует о их разноэтапном образовании [14] на всех изученных месторождениях.

Анализ золото-серебряных отношений в разноименных минеральных комплексах на различных месторождениях показывает, что они характеризуются различной сереброносностью, которая закономерно увеличивается в рудах кварц-родонит-карбонатного состава. Закономерность заключается в том, что с увеличением количественной роли марганецсодержащего кварц-родонит-карбонатного комплекса увеличивается концентрация серебра в рудах, и соответственно уменьшается величина золото-серебряного отношения (табл. 1).

Таким образом, поздний марганецсодержащий кварц-родонит-карбонатный комплекс на всех трех месторождениях характеризуется повышенной сереброносностью, которая увеличивается с увеличением количественной роли марганцевых ассоциаций в составе руд.

На месторождениях проведено сравнительное изучение последовательности минералообразования кварц-родонит-карбонатного комплекса и установлено наличие прямой минералогической зональности отложения. Она выражается в закономерной смене в пространстве различных ассоциаций кварц-родонит-карбонатного комплекса. Высокотемпературные ассоциации безводных силикатов и окислов, локализованные на глубоких горизонтах, сменяются ассоциацией водных силикатов и гидроокислов на верхних горизонтах месторождений. Эти две ассоциации во времени закономерно сменяются продуктивными на золото и серебро минеральными парагенезисами. Процесс формирования кварц-родонит-карбонатного комплекса завершается отложением карбонатно-сульфидных ассоциаций (табл. 2). Установленная последовательность минералообразования обусловлена процессами инфильтрационно-диффузионного метасоматоза, развивающимися в связи с гранитоидными интрузиями, а выделенные минеральные ассоциации соответствуют ступеням минерального равновесия и отвечают метасоматическим фазам.

Как известно, для поздних этапов формирования скарновых зон характерно развитие гидросиликатов, которые так же, как и основные безводные скарновые минералы, образуются в результате взаимодействия щелочных растворов с вмещающими толщами на фоне роста окислительного потенциала и кислотности системы в зоне диффузии минералообразующих растворов [5]. Формирование рудных продуктивных парагенезисов, ассоциирующих с минералами скарнов, является результатом того же процесса [7]. В данном случае при формировании золото-серебряных руд, сложенных образованиями кварц-родонит-карбонатного комплекса, пере-

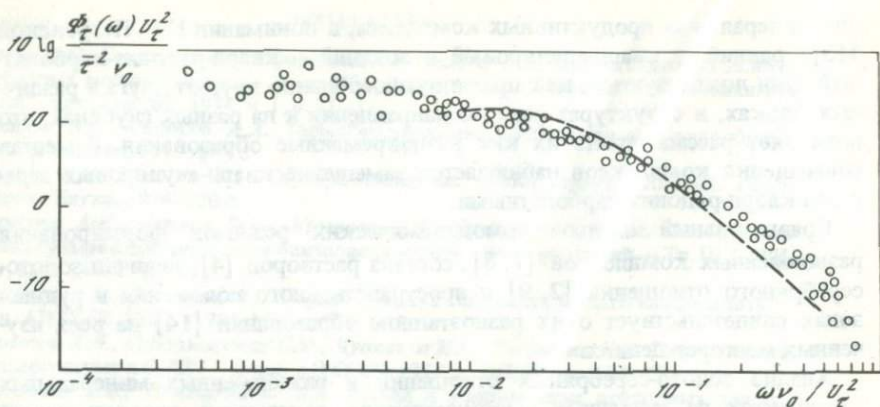


Рис. 1. Спектр пристеночных пульсаций касательного напряжения, представленный в виде (3)

относящихся к разным числам Рейнольдса, а результаты наших измерений были получены при больших числах Re по сравнению с приведенными в работе [3]. Тем не менее максимальное число $Re = hU_{cp}/\nu_0$ для экспериментальных данных [3] мало отличается от минимального $Re = \delta U_0/\nu_0$ в нашем эксперименте. Для этих по сути близких режимов наш спектр в виде

$$\frac{\Phi_\tau(\omega)U_0}{\tau_w^2\delta} = F_3\left(\frac{\omega\delta}{U_0}\right) \quad (5)$$

мало отличается от спектра работы [3] в виде (4).

Таким образом, отработанный нами термоанемометрический метод дает достаточно надежные оценки спектральной плотности поля пульсаций касательного напряжения на обтекаемой поверхности. Это дает основание для его использования и при измерениях других вероятностных характеристик этого случайного по пространству и времени поля, в частности взаимного спектра и фазовой скорости.

Прежде чем перейти к результатам измерений U_Φ и $\varphi(\xi_1, 0, \omega)$, проанализируем экспериментальные данные о спектрах с целью получения универсальной зависимости их от осредненных аэродинамических параметров потока. Представление безразмерной спектральной плотности (3), вообще говоря, может претендовать на универсальность. Однако в него входит среднеквадратичное значение пульсаций касательного напряжения, точность определения которого практически всегда дискуссионна. Естественно, наибольший интерес представляют зависимости спектральной плотности турбулентных пульсаций только от осредненных параметров потока. Нами использовались различные формы представления спектров пульсаций касательного напряжения, включая и те, которые дают универсальные зависимости пристеночных турбулентных пульсаций давления от осредненных аэродинамических параметров пограничного слоя. Оказалось, что ни одно из представлений безразмерной спектральной плотности, использующих внешние параметры (U_0 , δ , δ^* и др.), не может быть использовано для описания пульсаций касательного напряжения на стенке. Универсальным в

охваченном диапазоне параметров потока можно считать представление

$$\frac{\Phi_{\tau}(\omega)U_{\tau}^2}{\tau_w^2\nu_w} = F_4\left(\frac{\omega\nu_w}{U_{\tau}^2}\right). \quad (6)$$

Это иллюстрируется на рис. 2, где приведены все наши экспериментальные данные о спектрах пульсаций касательного напряжения на пластине.

Результаты исследований структуры вязкого подслоя, которые описаны в обзорной работе [2], свидетельствуют о том, что вблизи стенки не только средняя, но и мгновенная скорость является линейной функцией расстояния от нее (y^+). Линейной зависимостью связаны и пульсации касательного напряжения с продольными пульсациями скорости вблизи стенки. Косвенным подтверждением этого является соответствие их спектров, которое было обнаружено ранее. Наши измерения также показали полное соответствие спектров пульсаций касательного напряжения на пластине со спектрами продольных пульсаций скорости $\Phi_U(\omega)$ вблизи ее поверхности. На рис. 3 в качестве примера представлены экспериментальные спектры пульсаций касательного напряжения на пластине и продольных пульсаций скорости при $y^+ = 2$ для случая $Re_{\tau} = 1,8 \cdot 10^3$. Полученные результаты убедительно подтверждают возможность использования приемников пульсаций касательного напряжения для исследования поля продольных пульсаций скорости вблизи стенки.

Фазовая конвективная скорость и взаимные спектры поля пульсаций касательного напряжения на стенке определялись нами в широких (октавных) полосах частот. При этом U_{ϕ} , как это обычно делается, отождествлялась с групповой скоростью в указанных полосах частот, а модуль продольного взаимного спектра — с максимумом огибающей нормированной взаимной корреляционной функции пульсаций касательного напряжения в двух точках (при разных фиксированных расстояниях) в соответствующих полосах частот. Измерения показали слабую зависимость U_{ϕ} от интервала между точками наблюдения и частоты. В частности, по мере роста безразмерной частоты $\omega\nu_w/U_{\tau}^2$ от 10^{-3} до $4 \cdot 10^{-2}$ величина U_{ϕ}/U_0 равномерно спадает от 0,715 до 0,67, а U_{ϕ}/U_{τ} — от 20,4 до 17,9. В среднем безразмерная фазовая скорость поля пульсаций касательного напряжения несколько

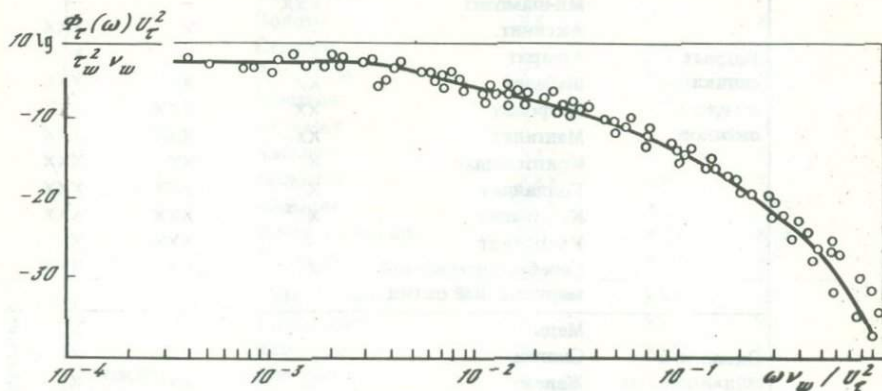


Рис. 2. Спектр пристеночных пульсаций касательного напряжения, представленный в виде (6)

Таблица 3

Количественные соотношения минералов марганецсодержащего минерального комплекса и последовательность их отложения на изученных месторождениях

Стадия	Фаза	Минерал	Месторождение			
			I	II	III	
1	2	3	4	5	6	
Гипогенная	Безводных силикатов и оксидов	Кварц	XXXX	XXXX	XXXX	
		Спессартин	XXX	X	XX	
		Андрадит	XXX	X	XXX	
		Гроссуляр	XXX	X	XX	
		Пироксмангит	XX	XXX	XX	
		Родонит	XXX	XXXX	XXXX	
		Тефроит	XXXX	XXXX	XX	
		Бустамит	XXXX	XXXX	XXX	
		Иогансенит	XXX	—	XXX	
		Волластонит	XXXX	—	—	
		Магнетит	XXXX	XX	XXX	
		Карбонат-сульфидная	Якобсит	XXXX	X	XXX
			Франклинит	XXX	—	XX
			Гаусманит	XX	XXX	XXX
	Гетеролит		—	XXX	XXX	
	Браунит		XXXX	XXX	XXX	
	Биксбит		XX	XXX	XXX	
	Креднерит		—	XXX	XX	
	Гельвин		—	—	XXX	
	Водных силикатов и гидрооксидов		Пьемонтит	XXXX	XXX	XXXX
			Даннеморит	XXX	XXX	XXX
		Куплетскит	XX	XXX	XX	
		Пеннантит	XXXX	XXX	XX	
		Триплит	XXX	XX	—	
		Триплоидит	XXX	—	—	
		Мп-клинохлор	XXX	—	—	
		Мп-шамозит	XXX	—	—	
		Аксинит	—	X	XXX	
		Ашарит	—	—	X	
		Шабазит	XX	XXX	XXX	
		Нагролит	XX	XXX	XXX	
		Манганит	XXX	XXX	XXX	
		Криptomелан	X	XXX	XXX	
Голландит		X	XXX	XXX		
Коронадит		X	XXX	XXX		
Квенсилит		—	XXX	XX		
Серебросодержащий марганцевый оксид		X	XXX	XXX		
Оксидов и гидрооксидов		Медь	—	X	X	
	Свинец	X	X	X		
	Железо	X	XX	X		
	Олово	X	X	—		

Т а б л и ц а 3 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
Гипогенная	Карбонат-сульфидная	Стистаит	—	X	—
		Станнат меди	—	X	—
		Пирит	XXX	XX	XX
		Арсенопирит	X	X	XX
		Марказит	—	—	XX
		Халькопирит	XXXX	XXX	XXX
		Борнит	X	—	—
		Пирротин	XXX	X	XXX
		Галенит	XXXX	XXXX	XXXX
		Сфалерит	XXXX	XXX	XXXX
		Акантит	X	X	X
		Стефанит	X	XX	XXX
		Пираргирит	X	X	XXXX
		Арсенополибазит	X	XXXX	X
		Стибиопирсеит	X	XX	XXXX
		Полибазит	X	XXX	XX
		Пирсеит	—	X	—
		Мышьяксодержащий биллингслеит	X	XXX	—
		Сурьмасодержащий биллингслеит	—	XX	XXX
		Теннантит	XX	XXX	X
		Тетраэдрит	XX	X	XX
		Фрейбергит	XX	—	—
		Швацит	X	—	—
		Штернбергит	—	XX	XX
		Ялпаит	—	X	—
		Агвиларит	X	—	—
		Гессит	XX	—	—
		Алтаит	X	—	—
		Петцит	X	—	—
		Сильванит	X	—	—
		Золото	XX	X	X
		Серебро	—	XXX	XXX
		Электрум	X	XXX	XX
		Кюстелит	X	XX	XXX
		Аурамальгама	X	—	—
Кальцит	XXXX	X	X		
Доломит	XXXX	XX	X		
Анкерит	XXXX	X	XXXX		
Манганокальцит	XX	XXX	XXXX		
Родохрозит	—	XXXX	XX		
Гипергенная	Оксидов и гидрооксидов	Псилометан	X	XXX	XX
		Тодорокит	X	XXX	XX
		Криptomелан	X	XXX	XX
		Рансьеит	X	XXX	XX
		Бёрнессит	X	XXX	XX

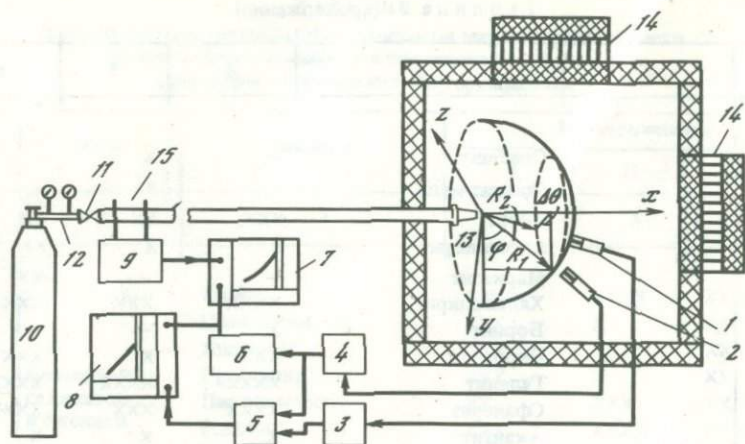


Рис. 1. Схема проведения эксперимента

1, 2 – микрофоны; 3, 4 – шумомеры; 5 – коррелятор; 6 – среднеквадратичный вольтметр; 7, 8 – двухкоординатные потенциометры (самописцы); 9 – ИКД-27, 10 – баллон высокого давления; 11 – кран; 12 – редуктор; 13 – сопло; 14 – газоотводящие лабиринты; 15 – мерный участок

одной точке акустического поля. Так, например, результаты измерений корреляций в дальнем поле струи, приведенные в работе [1], показывают, что акустическое поле струи не обладает цилиндрической симметрией относительно оси струи. Это невозможно обнаружить при измерениях с помощью одного микрофона. Данные исследования двухточечных корреляций давления могут быть использованы для проверки и уточнения существующих моделей шума струй [2]. Следует отметить, что результаты корреляционных измерений в дальнем поле струи позволяют определить местоположение и интенсивность источников звука в струе для определенной частоты излучения [3].

Исследование характеристик акустического поля струи гелия проводилось в акустической камере заглушенного типа размерами $2 \times 3 \times 2,5$ м. В одной из боковых стенок и в потолке камеры смонтированы лабиринты для отвода газа из камеры. Стенки камеры изготовлены из винипора. Схема подачи газа показана на рис. 1. Гелий из баллона высокого давления через редуктор с краном и дюритовый шланг длиной 15 м, выполняющий роль глушителя шума, поступал к соплу. Два микрофона находились в камере на расстоянии $R = 30D$ от среза сопла (D – диаметр сопла). Радиусы-векторы точек расположения микрофонов имели одинаковые углы с осью струи φ . В процессе эксперимента проводилось определение зависимости коэффициентов корреляции пульсаций давления p' в точках R_1 и R_2 от разницы азимутальных углов $\Delta\theta$ расположения микрофонов для различных углов наблюдения (см. рис. 1).

При измерениях применялись шумомеры PSI-202 и 1/2-дюймовые микрофоны МК 201. Сигнал с шумомера 4 подавался на среднеквадратичный вольтметр 55D35 с постоянной интегрирования 0,3 с и на вход А коррелятора 52B25. С выхода вольтметра постоянный сигнал, пропорциональный $\langle p_1^2 \rangle$, подавался на вход Y самописца 7 и на вход X самописца 8 ($\langle \rangle$ означает осреднение величины по времени). На вход X самописца 7 подавал-

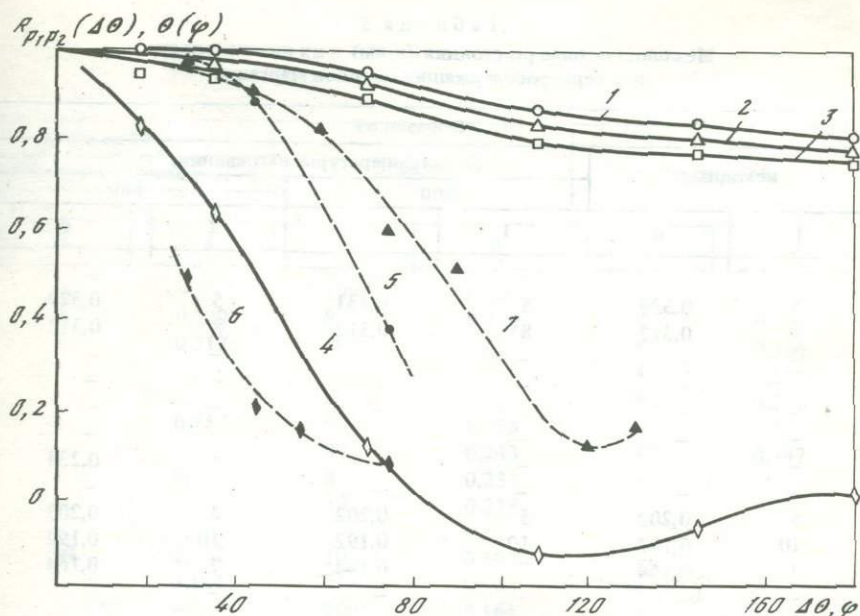


Рис. 2. Двухточечные корреляции давления в дальнем поле струи и характерные угловые масштабы источников звука в струях гелия (1-3, 5, 7) и воздуха (4, 6)
 1-4 - $R_{p_1 p_2}(\Delta\theta, \varphi = 45^\circ)$; 5, 6 - $\theta(\varphi)$; 7 - $R_{p_1 p_2}(\theta = 54, \varphi)$.
 1 - $U = 110$ м/с; 2, 4 - 130; 3 - 160

ся сигнал с датчика ИКД-27, регистрирующего разность давлений на мерной шайбе в магистрали подвода гелия. Сигнал с выхода шумомера 3 подавался на вход В коррелятора. Напряжение на выходе коррелятора, пропорциональное $\langle p'_1 p'_2 \rangle$, подавалось на вход У самописца 8. Эксперименты проводились в нестационарном режиме. В процессе эксперимента расход гелия сначала медленно увеличивался с помощью крана редуктора, затем кран прикрывался. Изменение расхода гелия проводилось с такой скоростью, чтобы разница в показаниях самописцев при прямом и обратном ходе была минимальной. Тем самым по показаниям самописца 7 можно определить зависимость шума в точке 2 от скорости истечения \bar{U} , по показаниям самописца 8 - коэффициент двухточечной корреляции пульсаций давления в акустическом поле струи гелия:

$$R_{p_1 p_2}(\Delta\theta) = \langle p'_1 p'_2 \rangle / \sqrt{\langle p_1'^2 \rangle \langle p_2'^2 \rangle} = \langle p'_1 p'_2 \rangle / \langle p_1'^2 \rangle = U_Y / U_X,$$

где U_Y - напряжение на входе У самописца 8; U_X - напряжение на входе Х самописца 8; $\langle p_2'^2 \rangle = \langle p_1'^2 \rangle$, так как микрофоны расположены на одинаковом расстоянии от среза сошла и под одним углом к оси струи.

В процессе предварительных исследований были определены диаграммы направленности шума воздушной струи и струи азота для различных скоростей истечения при подводе газа от баллонов высокого давления. Измерения проводились в нестационарном режиме. Результаты измерений хорошо согласуются с результатами определения шума струи при подаче газа от магистрали технического воздуха и с результатами расчета по методике [4].

Т а б л и ц а 5
Межплоскостные расстояния (в нм) и их интенсивности
для серебрясодержащих оксидов марганца

Образец 69					
исходный		температуры нагрева, °С			
		300		600	
I	d	I	d	I	d
—	—	—	—	—	—
5	0,329	5	0,331	5	0,329
9	0,312	8	0,312	8	0,312
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	4	0,234
—	—	—	—	—	—
5	0,202	5	0,202	3	0,203
10	0,192	10	0,192	10	0,192
7	0,164	7	0,164	7	0,164
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
5ш	0,137	5ш	0,136	5	0,136
4	0,125	4	0,125	4	0,125
7	0,111	7ш	0,111	6	0,111
5ш	0,105	5	0,105	5	0,105

ш — широкая линия.

Примечание. Рентгенографическое исследование выполнено в ЦНИГРИ, аналитик Н.Г. Чувикина. РКД 53,7 мм, Fe-излучение.

кайм, прожилков и интерстициальных выделений, состоящих из аллотриоморфных, тонкоигльчатых и лучисто-розетчатых минеральных агрегатов размером от 10 до 100 мкм.

Свинцово-серебряная разновидность характеризуется высокой отражательной способностью, но значительно более низкой, чем у галенита; цвет разновидности нейтральный белый; эффекты анизотропии слабые; двуотражение отсутствует; рельеф низкий. Химический состав этой разновидности (в %): Pb — 3,51—20,79; Ag — 0,38—6,61; Mn — 40,5—48,3. Кроме перечисленных элементов присутствуют железо, калий, кальций, медь, цинк.

Медно-серебряная разновидность имеет отражательную способность ниже, чем свинцово-серебряная; цвет серовато-белый со слабым розовым оттенком; ясную анизотропию в голубовато-белых и коричневых тонах; двуотражение слабое наблюдается только в иммерсии; рельеф выше, чем у свинцово-серебряной разновидности. Химический состав характеризуется присутствием (в %): Cu — 6,0—20,0; Ag — 1,0—6,0; Mn — 40,0—42,0.

Цинково-серебряная разновидность характеризуется низкой отражательной способностью, сравнимой с таковой для акантита; цвет разновидности

Образец 69		Образец 39		Образец 6/21	
температуры нагрева, °С					
800		I	d	I	d
—	—	10ш	0,40	—	—
5	0,329	8	0,328	2	0,317
8	0,312	—	—	9	0,304
—	—	—	—	4	0,279
—	—	—	—	8	0,270
8	0,257	5	0,255	—	—
—	—	9	0,243	10	0,247
4	0,234	8	0,232	—	—
—	—	10	0,213	—	—
—	—	—	—	—	—
10	0,192	10	0,192	—	—
7	0,164	7	0,164	—	—
—	—	10ш	0,164	—	—
—	—	—	—	5	0,151
6	0,136	—	—	—	—
6	0,125	—	—	—	—
8	0,112	—	—	—	—
6	0,105	—	—	—	—

серый; эффекты анизотропии в синевато-серо-белых тонах; двуотражение отсутствует: рельеф выше, чем у свинцово-серебряной разновидности. Химический состав (в %): Zn — 4,0—1,0; Ag — 3,0—13,0; Mn — 42,0—66,0; кроме этого, присутствуют железо, медь, свинец, калий, кальций.

Растровые картины, полученные на рентгено-спектральном микроанализаторе, показали равномерное распределение серебра, меди и марганца в медно-серебряной разновидности (табл. IVа-г) и обратную корреляцию цинка и серебра в цинково-серебряной разновидности марганцевого оксида. Последнее свидетельствует о возможности взаимного изоморфного замещения рудогенных элементов в марганцевом оксиде друг другом.

По химическому составу изученные минералы сопоставимы с новыми эндогенными оксидами марганца, наблюдавшимися в жилах манганокальцита на руднике Орора, шт. Невада [17]. Эти минералы представлены ороритом (Ag, Ba, Ca, Pb, K₂, Cu, Mn²⁺)Mn⁴⁺O₇ · 3H₂O, аргентотодорокитом (Ag₂,K₂,Ca,Ba,Na₂,Cu,Pb)Mn⁴⁺O₉ · 5H₂O и серебросодержащим свинцово-марганцевым оксидом (Pb, Cu, Ba, Sb, Ag, Ca, K₂) Mn⁴⁺O₁₁ · 5H₂O. Первые два минерала по рентгенографическим данным аналогичны халькофаниту (орорит) и тодорокиту (аргентотодорокит), третий минерал рентгенографическим исследованиям не подвергался.

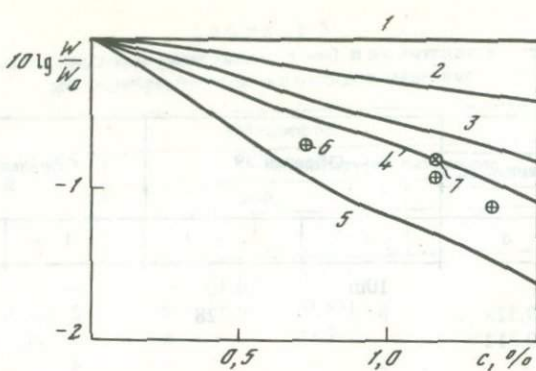


Рис. 3. Зависимость уровня интенсивности шума струи от плотности окружающей среды ($\varphi = 45^\circ$, $R/D = 20$, $D = 15$ мм)
 1 — $W_{\text{ак}} \sim M$; 2 — $W_{\text{ак}} \sim M^2$; 3 — $W_{\text{ак}} \sim M^3$; 4, 5 — расчет по [4] (4 — гелий, 5 — воздух);
 6, 7 — эксперимент (6 — гелий, 7 — воздух)

Результаты измерений показали, что при изменении скорости истечения в пределах $\bar{U} = 150 \div 250$ м/с интенсивность шума при уменьшении плотности среды в пределах точности измерений не зависит от \bar{U} . По данным рис. 3 видно, что даже при концентрации гелия в окружающей среде $c = 1,35\%$ показания шумомера уменьшаются всего на ~ 1 дБ. Поэтому отличие результатов измерений уровня шума затопленной струи гелия, полученных в настоящей работе, от результатов работ [4] и [6], по-видимому, обусловлено различием начальных условий истечения струи.

Для проверки влияния числа Рейнольдса на структуру акустического поля струи были измерены двухточечные корреляции пульсаций давления в дальнем поле струи воздуха, истекающей из конического сопла диаметром 5 мм. Степень поджатия сопла составляла 8,25, на выходе имелся 3-миллиметровый цилиндрический участок. Несмотря на различие чисел Рейнольдса в 3 раза ($Re = 0,34 \div 0,8 \cdot 10^5$), результаты измерения двухточечных корреляций в акустическом поле струи воздуха диаметром 5 мм хорошо согласуются с результатами, полученными при применении 15-миллиметрового сопла, а соответствующие характерные угловые масштабы источников шума совпали в пределах точности измерений.

Результаты определения зависимости характерных угловых масштабов источников звука в струе гелия от скорости истечения показали, что $\bar{\theta}_{\varphi=45^\circ}$ слабо зависит от $M_c = \bar{U}/a_c$. Экстраполяция экспериментальных данных для гелиевой струи на большие числа Маха показывает, что при $M_c = 0,4$ следует ожидать $\bar{\theta}_{\varphi=45^\circ} = 0,5 \div 0,6$. В случае воздушной струи при $M_c = 0,4$ характерный угловой масштаб источников звука в 2,5 — 3 раза меньше ($\bar{\theta}_{\varphi=45^\circ} = 0,2$).

Таким образом, по-видимому, ни число Рейнольдса, рассчитанное по диаметру струи, ни число Маха истечения не играет существенной роли в расхождении экспериментальных данных по определению масштабов источников шума для струй воздуха и гелия при аналогичных условиях. Скорее всего, это расхождение обусловлено различием в геометрии струй и значениями характерных частот пульсаций скорости в зоне смешения.

В данной работе было проведено сравнение экспериментальных данных с результатами расчета коэффициентов корреляции пульсаций давления в акустическом поле струй воздуха и гелия по методу, предложенному в работе [2]. В приближении однородной изотопной турбулентности, без учета влияния конвекции источников на излучение шума струей, согласно [2] имеем

$$\langle p'_1(R_1) p'_2(R_2) \rangle / \langle p_{SE}^2 \rangle = \left(\frac{1}{8} + \frac{7}{8} \cos^2 \psi \right) I(q_{SE}) + \frac{\beta}{4} \cos^2 \varphi [(\cos^2 \varphi + \cos \psi) I(q_{SH}) - \sin^2 \Delta \theta (I(q_{SH}) - J(q_{SH}))],$$

где ψ — угол между векторами R_1 и R_2 ; $|R_1| = |R_2|$ и $\varphi_1 = \varphi_2$;

$$I(q) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \exp(-q \sin \epsilon) d\epsilon; J(q) = \frac{4}{\pi} \int_0^{\pi/2} \sin^2 \epsilon \exp(-q \sin \epsilon) d\epsilon;$$

$$\left. \begin{aligned} q_{SE} &= 4 \\ q_{SH} &= 2 \end{aligned} \right\} \langle Sh \rangle \pi M (\sin \varphi \sin \frac{\Delta \theta}{2});$$

$\langle Sh \rangle = \langle f \rangle D / \bar{U}$; $M = \bar{U} / a_0$; $\langle f \rangle$ — характерная частота пульсаций скорости в струе; β — число, характеризующее отношение интенсивности собственного шума струи к интенсивности сдвигового; $\langle p_{SE}^2 \rangle$ — величина, пропорциональная интенсивности собственного шума в точке наблюдения.

С учетом приведенных выше соотношений получаем

$$R_{p_1 p_2}(R_1, R_2) = \frac{\langle p'_1(R_1) p'_2(R_2) \rangle}{\sqrt{\langle p_1'^2(R_1) p_2'^2(R_2) \rangle}} = \frac{\langle p'_1(R_1) p'_2(R_2) \rangle}{\langle p_1'^2(R_1) \rangle} = \left[\left(\frac{1}{8} + \frac{7}{8} \cos^2 \psi \right) I(q_{SE}) + \frac{\beta}{4} \cos^2 \varphi [(\cos^2 \varphi + \cos \psi) I(q_{SH}) - \sin^2 \Delta \theta (I(q_{SH}) - J(q_{SH}))] \right] / \left[1 + \frac{\beta}{4} (\cos^4 \varphi + \cos^2 \varphi) \right].$$

Следует отметить, что эта формула является приближенной и в работе [2] не указано точного метода определения параметров β и $\langle Sh \rangle$ для струй газа различной плотности. Эти параметры выбирались с учетом обобщения большого числа экспериментальных данных. Наилучшее согласование с результатами экспериментов работы [1] достигается при $\beta = 2$, $\langle Sh \rangle = 0,4$.

Характерное число Струхала для струи воздуха, указанное в работе [2], совпадает с числом Струхала максимума в спектрах пульсаций давления и скорости в ядре воздушной струи [7, 8]. Измерения в ядре струи гелия, проведенные в работе [7], показали, что в спектре пульсаций давления имеется подъем на частоте, соответствующей $Sh = 0,25$. Поэтому при расчете двухточечных корреляций пульсаций давления в дальнем поле струи гелия было выбрано характерное число Струхала: $\langle Sh \rangle = 0,25$. Значение параметра β в соответствии с работой [2] принято равным 2.

На рис. 4 представлены зависимости $R_{p_1 p_2}(R_1, R_2)$ от $\Delta \theta$ для струй воздуха и гелия при условиях $M = \bar{U} / a_0 = 0,5$; $\varphi = \varphi = 45^\circ$; $|R_1| = |R_2| =$

4. Гончаров В.И., Сидоров А.А., Гиматинова Д.С., Крылова В.В. Состав гидротерм месторождения "аномального" типа развития Нижнее Приамурье. — В кн.: Тез. докл. V Всесоюз. совещ. по термобарогеохимии. Уфа: Наука, 1979, с. 326–327.
5. Жариков В.А. Геология и метасоматические явления скарново-полиметаллических месторождений Западного Карамазара. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 371 с.
6. Коллонг Р. Нестехиометрия. М.: Мир, 1974. 287 с.
7. Коржинский Д.С. Гипотеза отражающей волны кислотности в постмагматических растворах. — В кн.: Проблема постмагматического рудообразования. Прага, 1963, т. 1, с. 429–433.
8. Косовец Т.Н., Крылова В.В., Бархударян Н.И., Щитова В.И. Использование палеотемпературных данных для выяснения генетических особенностей золотого оруденения и выявления рудоподводящих структур. — В кн.: Термобарогеохимия земной коры и рудообразование. М.: Наука, 1978, с. 183–192.
9. Крылова В.В., Горелышев А.В. Изменчивость золото-серебряного отношения в рудах. — Сов. геология, 1979, № 7, с. 83–87.
- * 10. Линдгрэн В. Минеральные месторождения. М.: ОНТИ, 1934. Вып. I — III, с. 103.
11. Минералы. М.: Наука, 1967. Т. II. Вып. 3, 592 с.
12. Найборodin В.И., Котляр И.Н., Колесниченко П.П. Геохимия серебра в породах Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. — Докл. АН СССР, 1980, т. 254, № 5, с. 1230–1234.
13. Петровская Н.В. О систематике минеральных ассоциаций, возникающих при гидротермальном рудообразовании. — Геология руд. месторождений, 1965, № 1, с. 15–21.
14. Русинов В.Л. О новом типе месторождений с прогрессивным характером развития гидротермального процесса (по поводу статьи Сидорова А.А., Гончарова В.И.). — Геология руд. месторождений, 1980, № 3, с. 122–123.
- * 15. Сахарова М.С., Батракова Ю.А., Посухова Т.В. О причинах дифференциации золота и серебра при осаждении их на природных минералах. — Вестн. МГУ. Сер. 4, Геология, 1979, № 4, с. 40–48.
- * 16. Сахарова М.С., Батракова Ю.А., Посухова Т.В. Особенности процесса осаждения самородного серебра в зависимости от состава растворов. — Геохимия, 1980, № 5, с. 682–687.
17. Redike A.S., Taylor C.M., Hewett D.F. Aurorite, argentian todorokite and hydrous silver bearing lead manganese oxide. — Econ. Geol., 1967, vol. 62, N 2, p. 186–206.

УДК 550.41 + 549.514 .5 : 553.065

В.Н. РУМЯНЦЕВ

К ТЕОРИИ КВАРЦЕВО-ЖИЛЬНОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ, ГЕНЕТИЧЕСКИ СВЯЗАННОГО С ГРАНИТОИДАМИ

Общепризнанной теории формирования кварцево-рудных жил выполнения, в рамках которой были бы последовательно рассмотрены процессы, приведшие к образованию данных объектов, а также была бы непротиворечиво объяснена совокупность особенностей самих жил, в настоящее время не существует. Еще в 1933 г. Линдгрэн [9, с. 94] писал: "Вопрос об образовании жильных трещин и выполнении их дебатировался по крайней мере сто лет, и мы все еще, по-видимому, не пришли к единому мнению". С тех пор прошло еще 50 лет, но слова Линдгрэна в значительной мере продолжают сохранять свое значение.

Вместе с тем к настоящему времени благодаря развитию экспериментальных и термобарогеохимических исследований накоплен ряд физико-химических наблюдений (растворимость и реальное содержание летучих

в магматических расплавах, растворимость кварца в воде и водных растворах электролитов в условиях повышенных давлений и температур, особенности строения кремнеземсодержащих щелочных растворов и др.), которые позволяют объяснить механизмы концентрирования в раскристаллизовывающихся гранитных магмах воды, рудных элементов, кремнезема и зарождения очагов гидротермальных растворов, а также высокотемпературного гелеобразования, признаки которого устанавливаются во многих случаях в кварцевых жилах выполнения. В настоящей работе в рамках намеченной ранее [13] схемы формирования кварцевых жил выполнения, генетически связанных с гранитоидами, проводится дальнейшая конкретизация и физико-химическое обоснование гипотезы Холмова—Левицкого—Чухрова, развивающей сперровские представления применительно к кварцево- жильному минералообразованию.

Характерные особенности кварцево-рудных жил выполнения и генетические гипотезы. Наиболее сложным и дискуссионным в проблеме генезиса кварцево-рудных жил выполнения является вопрос о форме транспортировки кремнезема, с геохимической судьбой которого на этом этапе событий оказалась тесно связанной миграция таких рудных элементов, как Mo, W, Sn и др. В разное время по этому вопросу были высказаны различные гипотезы. Они, однако, или не подкреплены должным образом в физико-химическом отношении, или не в состоянии объяснить всей совокупности наиболее характерных особенностей кварцевых жил выполнения, среди которых в первую очередь должны быть отмечены: 1) отсутствие следов прохождения и деятельности в трещинных полостях больших объемов водных растворов, о чем свидетельствуют отсутствие или слабые гидротермальные изменения во многих случаях боковых пород и прямолинейные резкие (так называемые "холодные") параллельные контакты, а также "подвешенный" характер самих рудных тел и отсутствие подводящих каналов; 2) признаки быстрого (одноактного) выполнения трещинных пространств высококонцентрированными по кремнезему вязкими гелеобразными массами (взвешенный характер встречающихся угловатых обломков вмещающих пород, распространенность коллоидных метакolloидных образований, наличие отпечатков на кварце других минералов и формы зальбандов, отсутствие признаков последовательного выполнения минеральным веществом жильной трещины от стенок к центру).

Пользовавшаяся большой популярностью в 30—40 гг. гипотеза переноса кремнезема коллоидными растворами признана несостоятельной главным образом из-за неустойчивости частиц коллоидного кремнезема в высокотемпературных условиях. Действительно, возможность существования коллоидного кремнезема в водных растворах электролитов при повышенных температурах, как показывает практика гидротермального выращивания кварца, ограничена. Коагуляция коллоидных частиц, приводящая к гелеобразованию, начинается с температур порядка 250°С. Таким образом, необходимо полностью согласиться с мнением С.С. Смирнова (1947 г.), что возможность существования коллоидных частиц в момент зарождения гидротермальных растворов магматического генезиса с их высокими температурами должна быть исключена.

Перспективной с геолого-минералогической точки зрения, но недостаточно обоснованной физико-химически, является гипотеза, основываю-

создаваемой струей диаметром $D = 400$ мм, и сверхзвуковые струи с $d_1 = 10$ и $d_2 = 20$ мм со степенью нерасчетности n , взятой в пределах $0,5 \div 1,5$, истекающие в спутный поток диаметрами $D = 100$ и 400 мм. Средние и пульсационные скорости измерялись с помощью трубки Пито, трубки полного давления и термоанемометрической аппаратуры (система 55М фирмы Диса). Измерения показали, что начальная турбулентность в дозвуковой струе была весьма мала ($\epsilon_{U_1} \approx 0,15\%$), а максимальная интенсивность продольной составляющей пульсационной скорости в спутном потоке ϵ_{U_2} в плоскости среза сопла не превышала $\sim 0,8\%$.

Акустические измерения проводились с помощью микрофонов типа 4136 фирмы Брюль и Кьер, устанавливаемых на дуге окружности радиусом 2,5 м с центром на оси струи в плоскости среза сопла, угол между осью струи и направлением на микрофон изменялся в пределах от 30 до 125° . Спектральный анализ проводился в $1/3$ -октавных полосах частот и в полосах шириной 50 Гц.

Важным параметром, во многом определяющим акустическое излучение струи, является ее дальнобойность. Измерение длины начального участка дозвуковой струи и газодинамического участка l сверхзвуковой струи (участка, на котором сохраняется сверхзвуковая скорость) показало (рис. 1), что увеличение коэффициента спутности $m = U_1/U_2$ приводит к увеличению дальнобойности струи (U_1 — скорость истечения струи, U_2 — скорость спутного потока). Продольный размер ячейки периодической структуры сверхзвуковой струи при этом меняется незначительно, а интенсивность турбулентности в струе по данным измерений в слое смещения дозвуковой струи уменьшается.

Исследование мощности акустического излучения дозвуковой струи при различных коэффициентах спутности и различной начальной турбулентности, изменяемой с помощью турбулизаторов А–Г, показало, что увеличение коэффициента спутности от 0 до $0,4$ приводит к существенному (до 10 дБ) уменьшению звуковой мощности W (рис. 2). При дальнейшем увеличении скорости спутного потока полученное в эксперименте увеличение звуковой мощности обусловлено ростом шума самого спутного потока.

Мощность акустического излучения сверхзвуковой струи, истекающей в спутный поток, как правило, также меньше акустической мощности соответствующей затопленной струи. В целом, однако, влияние спутного потока на шум сверхзвуковой струи оказывается более сложным. Это связано с тем, что шум сверхзвуковой струи состоит из ряда компонент [2]: шума турбулентного смещения, маховского излучения, шума от взаимодействия турбулентности с ударными волнами (широкополосная составляющая ударного шума) и дискретного тона, а спутный поток может по-разному влиять на каждую из этих компонент.

Хотя влияние спутного потока на акустическую мощность сверхзвуковой струи в целом невелико, изменение интенсивности сплошного шума, излучаемого под небольшими углами к оси струи, может быть довольно значительным. При этом существенно, что кривая, характеризующая влияние спутного потока на шум сверхзвуковой струи, в отличие от дозвуковой струи обладает максимумом. По-видимому, это связано с уменьшением интенсивности маховского излучения, обусловленного уменьшением от-

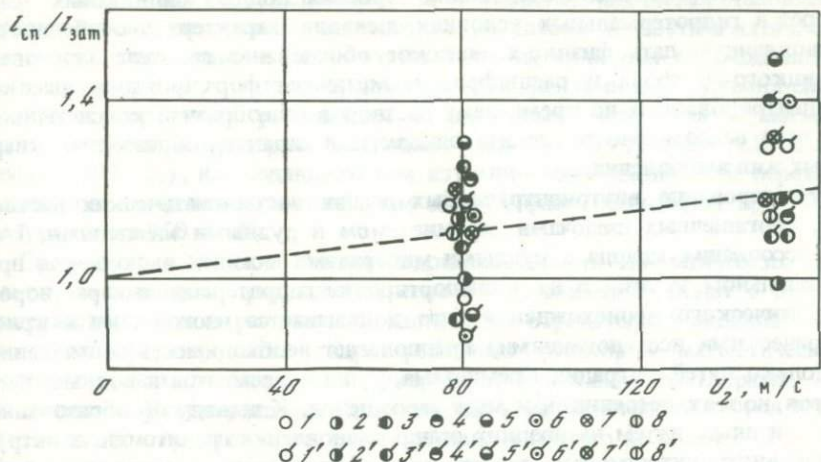


Рис. 1. Влияние спутного потока на дальность сверхзвуковой струи ($M = 1,8$, $D = 100 \text{ мм}$)

1, 1' - $n = 0,5$; 2, 2' - $0,6$; 3, 3' - $0,7$; 4, 4' - $0,8$; 5, 5' - $0,9$; 6, 6' - $1,0$; 7, 7' - $1,2$; 8, 8' - $1,5$; 1-8 - $d_1 = 10 \text{ мм}$; 1'-8' - $d_2 = 20 \text{ мм}$

$l_{зам}$, $l_{сп}$ - длина газодинамического участка затопленной струи и струи в спутном потоке соответственно

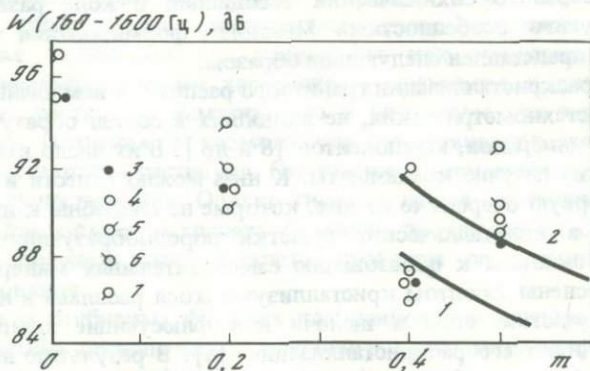


Рис. 2. Зависимость акустической мощности дозвуковой струи от коэффициента спутности ($U_1 = 150 \text{ м/с}$)

1 - "чистая" струя; 2 - струя с турбулизатором; 3 - чистое сопло; 4 - турбулизатор А; 5 - Б; 6 - В, 7 - Г.

Сплошные линии - расчет; значки - эксперимент

носительной конвективной скорости распространения возмущений в спутном потоке.

При исследовании интенсивности излучения сверхзвуковой струей широкополосной составляющей ударного шума важно знать, является ли источником такого шума по преимуществу периферийная зона скачков уплотнения, где наиболее интенсивна турбулентность в слое смешения, или весь скачок в целом. Если источник широкополосной составляющей ударного шума - периферийная зона скачка, то с изменением диаметра струи интен-

Экспериментальные исследования строения водных силикатных растворов в гидротермальных условиях выявили характерную особенность, позволяющую дать физико-химическое обоснование гипотезе Холмова—Левицкого—Чухрова и расшифровать механизм формирования высококонцентрированных по кремнезему растворов гелеобразной консистенции, без чего невозможно объяснить одноактный характер образования кварцевых жил выполнения.

Формирование внутриинтрузивных очагов постмагматических растворов, обогащенных щелочами, кремнеземом и рудными элементами. Тесная ассоциация кварца с рудными минералами в жилах выполнения при обязательном участии в их транспортировке гидротермальных растворов магматического происхождения (что доказывается изотопными и криометрическими исследованиями) предполагает необходимость совмещения не только путей миграции кремнезема, рудных элементов и водных растворов, но и их источников и мест зарождения. К выводу об образовании тем или иным путем на поздних этапах становления гранитоидных интрузивов внутриинтрузивных очагов постмагматических рудоносных растворов в разное время пришли многие исследователи — С.С. Смирнов¹, В.С. Коптев-Дворников, В.В. Аристов, Д.О. Онтоев, Л.В. Таусон и др. Существование внутриинтрузивных рудогенерирующих очагов доказывается резким выклиниванием месторождений на глубине, стадийностью процесса рудообразования, характером рудной зональности, преемственностью минералого-геохимических ассоциаций в ходе развития оруденения и другими особенностями. Механизм формирования таких очагов может быть представлен следующим образом.

По мере раскristаллизации гранитного расплава в нем начинается накопление сверхстехиометрических, не входящих в состав образующихся магматических минералов, компонентов [8 и др.]. В их число входят щелочи, вода и другие летучие компоненты. К ним можно отнести и рудные элементы, в первую очередь те из них, которые не способны к изоморфному вхождению в кристаллические решетки породообразующих минералов гранитов и склонны к образованию самостоятельных минеральных фаз. Будучи оттеснены фронтом кристаллизующегося расплава в наиболее низкоплавкие участки, вода и щелочи как флюирующие компоненты еще более затрудняют его раскristаллизацию [8]. В результате внутри гранитоидных интрузивов формируются долгоживущие, насыщающиеся рудными элементами, щелочами и водой и медленно раскristаллизовывающиеся очаги остаточных расплавов.

В ходе затвердевания магматического расплава первыми выделяются водосодержащие амфиболы и слюды, связывающие лишь часть (десятые доли весового процента) растворенной воды. Поэтому при дальнейшей кристаллизации содержание сверхстехиометрической воды в расплаве непрерывно возрастает и в какой-то момент превысит уровень насыщения, после чего начинается обособление самостоятельной водной фазы

¹ По представлениям С.С. Смирнова, отщепление гидротермальных растворов в жильные трещины происходило непосредственно из магматического расплава. С этим нельзя согласиться, так как при вскрытии маловодного магматического расплава трещиной она, подобно шприцу, будет заполняться непосредственно расплавом [10].

[6]. Возможность сосуществования на заключительных этапах становления гранитоидных интрузивов силикатных расплавов и постмагматических растворов, основными компонентами которых являются хлориды щелочных элементов и углекислота, доказывается фактами обнаружения сингенетичных первичных расплавных и флюидных включений в магматическом кварце и флюорите различных регионов. По данным А.И. Захарченко (1978 г.), наблюдавшего при изучении микровключений переходы расплавов во флюиды, обособление водной фазы происходит при температурах ниже 750–650°С.

Современные оценки степени водонасыщенности магматических расплавов, выполненные различными способами, свидетельствуют о низком содержании воды в расплавах и заставляют отрицательно оценивать возможность формирования гидротермальных растворов магматического генезиса трансмагматическими (интрателлурическими) растворами. Так, по данным изучения расплавных включений в магматическом кварце содержание воды в гранитном расплаве составляет обычно не более 2–3 вес. %. Такие же значения, полученные другими независимыми методами, указывает И.Д. Рябчиков [14]. В сопоставимых условиях (800–900°С, давление 1–2 кбар) растворимость воды в магматических расплавах составляет 4–6 вес. % [5]. Это сопоставление свидетельствует о том, что в реальной природной обстановке гранитные расплавы недосыщены водой.

Подобная недосыщенность гранитных магм водой и преимущественно диссоциированная форма нахождения последней в расплаве исключают возможность существования трансмагматических растворов глубинного происхождения в обычном их толковании как существенно водных растворов инфильтрационного характера, переходящих в потоки послемагматических растворов. Заметим, что в литературе уже неоднократно высказывались сомнения о возможности существования трансмагматических водных потоков растворов. Отмечается и отсутствие прямых доказательств их существования. Однако гипотеза нашла многочисленных сторонников и продолжает сохранять большую популярность, объяснимую тем, что с ее помощью удачно решается проблема энергетики процессов гранитообразования.

Положение о глубинных флюидах как наиболее вероятных теплоносителях в процессах регионального щелочного метасоматоза, гранитизации и регионального метаморфизма, по-видимому, полностью сохраняет свое значение, но состав гипотетических трансмагматических растворов в соответствии с данными по растворимости летучих компонентов в магматических расплавах должен быть уточнен. Свойствами "сквозьмагматического" прохождения, т.е. наибольшими миграционными возможностями при просачивании через магму, могут обладать лишь слабо растворимые, не находящиеся в реакционных взаимоотношениях со средой газы. Таким требованиям отвечают He, Ne, H₂, N₂, CO, CH₄ и некоторые другие высоколетучие вещества [12]. По отношению к хорошо растворимым полярным газам типа H₂O магматический расплав будет выступать скорее в качестве "коллектора" [5], а не флюидопроводника. В пользу высказанной точки зрения, по нашему мнению, свидетельствуют существенно гелиевый и водородный состав газовых потоков, мигрирующих по глубинным разломам, и постоянное присутствие в первичном составе глубин-

Содержание компонентов (вес. %) в тяжелой фазе
и величина кремнеземистого модуля (Мк)

Исходный раствор	Температура, °С	Давление (бар) или степень заполнения	H ₂ O
0,5 M Na ₂ CO ₃	350	500	47
То же	400	600	26,4
0,25 M Na ₂ CO ₃	500	1000	21
1,0 M NaOH	400	1000	27,0
0,5 M Na ₂ CO ₃	480	1800	21,3
1,0 M NaCl + 0,5 M NaHCO ₃	500	50%	18,6
H ₂ O—HF—онгонит	750—800	1000	—

* Аналитик С.П. Пурусова, ВИМС.

ных флюидов по данным хроматографического анализа газов в породах и минералах H₂, N₂, CO, CH₄.

Ряд геологических наблюдений (широкое развитие щелочного метасоматоза на ранней постагматической стадии, присутствие в эндоконтактовой купольной зоне гранитоидов кварц-полевошпатовых пегматоидных тел — штокшейдеры — и гигантских блоков кварца), исследования химического состава микровключений в магматических минералах, экспериментальное изучение сверхстехиометрического поведения воды и хлоридов щелочных элементов в кристаллизующихся расплавах [14, 18], а также особенности высокотемпературного гидролиза солей-минерализаторов — все это свидетельствует, что образующиеся на заключительных этапах становления гранитоидных интрузивов постагматические растворы имеют щелочной характер, и вследствие высокой химической активности таких растворов обогащены кремнеземом. При определенных условиях — если, например, гранитообразование связано с перешлавлением кварцево-песчаных осадочных толщ — магма будет пересыщена этим компонентом изначально. "Сброс" сверхэвтектического кремнезема в виде кристаллов собственной минеральной фазы на начальных этапах становления гранитоидных интрузивов может быть затруднен из-за отсутствия у кремнекислородных радикалов "стремления строить собственные структурные мотивы и обычное их подчинение архитектурным композициям, создаваемым другими компонентами силикатов, преимущественно катионами в октаэдрах" [2, с. 16] и отложен на более поздний период. Состав формирующихся гидротерм, таким образом, должен отвечать в первом приближении системе H₂O—SiO₂—Na₂O—K₂O. Такое предположение согласуется с ранее сделанным заключением Ф.Г. Смита (1968 г.).

Расплавление в постагматических растворах и механизм жильного выполнения. Характерной особенностью строения подобных систем в условиях повышенных давлений и температур, установленной экспериментально, является расплавление с образованием двух несмешивающихся жидкостей. Одна из них представляет истинный раствор с невысоким (порядка первых единиц весовых процентов) содержанием кремнезема,

SiO ₂	Na ₂ O	CO ₂ и другие летучие	Мк = мол. $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$	Литературный источник
40	13	—	3,2	[1]
49,5	24,1	—	2,1	[1]
57	22	—	2,7	[4]
54,7	18,3	—	3,0	[20]
59,0	13,8	5,9	4,4	Данные автора*
58,2	16,8	6,4	3,6	То же
80	—	—	—	[7]

а другая — гелеобразную массу, скапливающуюся после опыта на дне автоклава и поэтому получившую название "тяжелой фазы" [1, 3, 4, 7, 17, 19, 20 и др.]. Судя по составу и соотношению компонентов, входящих в нее (таблица), тяжелая фаза представляет собой концентрированный раствор силиката натрия или калия (с некоторым количеством кремнезема, образующегося при его гидролизе, о чем свидетельствует уменьшение растворимости тяжелой фазы в воде при повышении температуры ее синтеза) с высоким кремнеземистым модулем (порядка 2—4,5). Такие растворы, как известно, вследствие полимеризации силикатных ионов легко образуют гели. Представление о термобарических условиях расслаивания в кремнеземсодержащих гидротермальных растворах дает таблица. Из приведенных и других данных [13] следует, что область расслаивания расширяется при повышении температуры и щелочности раствора, а также при снижении давления.

Таким образом, механизм заполнения трещинного пространства и образование кварцевых жидк выполнено можно представить следующим образом. Во внутринтрузивных очагах постмагматических растворов вследствие значительной температуры и замкнутости системы развивается высокое давление, превышающее литостатическую нагрузку. Поэтому при вскрытии таких очагов трещинами того или иного происхождения (тектонического, контракционного, гидроразрывного) жидкая фаза под давлением выбрасывается в трещинное пространство и мгновенно заполняет его. Уменьшение давления в очаге приводит к расслаиванию и смыканию трещин под действием литостатической нагрузки. В результате вязкая гелеобразная масса выдавливается в трещинную полость. Тяжелая фаза рентгеноаморфна и в последующем легко раскристаллизовывается с образованием кварца и стиранием в большинстве случаев признаков прохождения кремнеземом гелевого состояния. Как видно из таблицы, содержание кремнезема в тяжелой фазе достигает весьма значительных (40—80 вес. %) концентраций. Устанавливается отчетливая тенденция возрастания содержания кремнезема с температурой [13]. Если принять температурный интервал 400—600°С в качестве наиболее типичного для

отделения кремнеземсодержащих гидротерм от внутринтрузивных очагов постмагматических растворов, то содержания кремнезема (50–70 вес.%) в них столь значительны, что могут вполне обеспечить одноактность выполнения трещин, вскрывающих такие очаги.

Если формирование внутринтрузивных очагов постмагматических растворов происходило в условиях, благоприятных для их сохранности (спокойная тектоническая обстановка, большая глубина формирования), то процесс завершался образованием камерных пегматитов. При этом исходный кремнезем для силекситов и кварцевых ядер пегматитов являлся, по-видимому, так же как и основная масса кремнезема жильного выполнения, продуктом расслаивания щелочных силикатных растворов, образующихся на заключительных этапах становления гранитоидных интрузивов. Сами кварцевые жилы выполнения можно характеризовать как "несостоявшиеся пегматиты".

Движущей силой процессов коллоидо- и гелеобразования является стремление силикатных ионов к полимеризации. При этом в условиях сравнительно невысоких (до 200–250°C) температур полимеризация ионов осуществляется на основе установления водородных связей между молекулами воды, адсорбированными на поверхности ионов. В процессе полимеризации таких водосодержащих анионов $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ происходит образование полимерных ионов, достигающих размеров коллоидных частиц. Более глубокое развитие процесса полимеризации силикатных ионов с формированием геля предотвращается в этих условиях образованием на поверхности коллоидных частиц защитного слоя молекул воды.

Усиление дегидратации по мере дальнейшего повышения температуры благоприятствует протеканию процесса гелеобразования и расслаиванию системы. При этом основным фактором, регулирующим интенсивность агрегации силикатных ионов и термобарические особенности расслаивания, является диэлектрическая проницаемость [3]. Необходимо отметить, что уменьшение диэлектрической проницаемости воды при повышенных температурах, приводящее к повышению доли недиссоциированных форм растворенного вещества, является фундаментальной особенностью высокотемпературных растворов и рассматривается Б.Н. Рыженко (1981 г.) как ведущий фактор расслаивания. Действительно, как показывают экспериментальные исследования М.И. Равича (1974 г.) с сотрудниками, расслаивание в водно-солевых неорганических системах — широко распространенное явление. Поэтому можно полагать, что по схеме, описывающей образование кварцевых жил выполнения, может происходить формирование гидротермальных флюоритовых, баритовых, карбонатных жил, генетически связанных с интрузивами.

Сорбированная форма переноса рудных элементов. Известно, что гели кремнезема обладают высокой адсорбционной активностью и способны к поглощению из жидкой фазы многих веществ, в том числе ионов различных металлов. Экспериментальными исследованиями Д.С. Шляпникова [16] установлено, что адсорбция образующимся при коагуляции кремневой кислоты гелем металлов редких земель, бериллия, железа, кобальта, молибдена и вольфрама наблюдается и в высокотемпературных (свыше 200–250°C) условиях.

Эти факты, а также широко проявляющееся в гидротермальных силикатных растворах гелеобразование позволяют объяснить тесную ассоциацию кремнезема с рядом рудных элементов в жильных трещинах их совместным переносом. Возможность переноса рудных элементов в сорбированном состоянии на поверхности полимерных форм кремнезема допускается Б.М. Мицюком и Л.И. Горогоцкой (1980 г.). Раскristаллизация аморфного кремнезема в трещинных полостях и образование кварца сопровождаются переходом рудных элементов в раствор и их осаждением в виде собственной минеральной фазы.

Развитие техники экспериментальных исследований и получение в последние годы достаточно надежных термодинамических констант способствовали значительному прогрессу в области выявления форм переноса минерального вещества в гидротермальных условиях. Несомненно, что этот вид исследований и впредь должен сохранять свое значение как одно из основных направлений поисковых работ в экспериментальной минералогии и геохимии. Вместе с тем данные, приведенные в настоящей работе, позволяют заключить, что роль истинных растворов как транспортера минерального вещества на раннем этапе формирования кварцево-рудных жил выполнения, генетически связанных с гранитоидами, существенно ограничена. Это обстоятельство диктует необходимость расширения экспериментальных исследований по изучению строения и свойств высокотемпературных водных растворов как среды минералообразования, а также растворимости рудных минералов в таких растворах в присутствии гелей силикатов и их адсорбционной активности.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бутузов В.П., Брятов Л.В.* Исследование фазовых равновесий части системы $H_2O-SiO_2-Na_2CO_3$ при высоких температурах и давлениях. — Кристаллография, 1957, т. 2, вып. 5, с. 670—675.
2. *Белов Н.В.* Кристаллохимическая трактовка некоторых особенностей поведения окислов при высоких температурах. — В кн.: Силикаты и окислы в химии высоких температур. М., 1963, с. 9—21.
3. *Ганев И.Г., Румянцев В.Н.* О природе расслоения в системе H_2O-SiO_2-NaOH при повышенных давлениях и температурах. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1971, т. 7, № 12, с. 2191—2194.
4. *Иванов И.П.* О природе "альбитизирующих" растворов. — В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 92—103.
5. *Кадик А.А., Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И.* Вода в магматических расплавах. М.: Наука, 1971. 267 с.
6. *Кизай И.Н.* Модель многостадийного минералообразования, согласующаяся с вариациями основных параметров гидротермального процесса. — В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1979, т. 2, с. 7—34.
7. *Коваленко В.И., Коваленко Н.И.* Онгониты — субвулканические аналоги редкометалльных литий-фтористых гранитов. М.: Наука, 1976. 124 с.
8. *Летников Ф.А.* Гранитоиды глыбовых областей. Новосибирск: Наука, 1975. 214 с.
9. *Линдгрен В.* Магмы, дайки и жилы. — В кн.: Дж. Сперр, В. Линдгрен, И. Фогт. О рудной магме. М.: ОНТИ НКТП, 1933, с. 84—106.
10. *Овчинников Л.Н.* Механизм и термодинамические условия магматогенного рудообразования. — Геология руд. месторождений, 1967, т. 9, № 5, с. 44—58.
11. *Покалов В.Т.* Условия образования эндогенных месторождений молибдена в СССР. М.: Недра, 1964. 210 с.

12. Покалов В.Т., Румянцев В.Н. Гидротермальное рудообразование и растворимость летучих в силикатных расплавах. — В кн.: Металлогения и минеральные месторождения. М.: Недра, 1980, с. 99–107.
13. Румянцев В.Н. Вопросы информативности термобарогеохимии и генезис кварцевых жил выполнения. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1981, ч. 110, вып. 3, с. 257–265.
14. Рябчиков И.Д. Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. М.: Наука, 1975. 232 с.
15. Холмов Г.В. Результаты минералого-петрографической съемки Шерловгорского вольфрамового месторождения (Забайкалье) летом 1928 г. — Изв. Геолкома, 1929, т. 48, № 10, с. 1479–1518.
16. Шляпников Д.С. Силикатные и карбонатные комплексы в процессах переноса некоторых металлов. — В кн.: Второе совещание по минералогии, геохимии, генезису и возможностям комплексного использования вольфрамовых месторождений СССР. Л.: Изд-во ЛГУ, 1968, с. 96–98.
17. Friedman I. Immiscibility in the system $H_2O-Na_2O-SiO_2$. J. Amer. Chem. Soc., 1950, vol. 72, N 10, p. 4570–4574.
18. Morey G.W. The development of pressure in magmas as a result of crystallization. J. Wash. Acad. Sci., 1922, vol. 12, N 9, p. 219–230.
19. Smith F.G. Transport and deposition of the non-sulphide vein minerals. III. Phase relations at the pegmatitic stage. — Econ. Geol., 1948, vol. 43, N 7, p. 535–546.
20. Walker A.C. Hydrothermal growth of quartz crystals. — Ind. and Eng. Chem., 1954, vol. 46, N 8, p. 1670–1676.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И СВОЙСТВ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ

УДК 549:546.92.72

О.Е. ЮШКО-ЗАХАРОВА, Л.Н. СОБОЛЕВА, В.С. ВОРОНОВ

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ СВЯЗИ МЕЖДУ ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ И ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ПЛАТИНЫ И ЖЕЛЕЗА

Наиболее трудоемким и труднодоступным, как известно, является изучение химического состава минеральных микровключений. В связи с этим важное значение имеет установление зависимостей между физическими

Таблица I

Результаты микрорентгеноспектральных анализов,
измерений отражения и микротвердости минералов состава Pt-Fe

№ анализов минералов	Минералы состава	Месторождение	Содержание компонентов, %		Отражение (R %) при длине волны $\lambda = 580$ нм	Средняя микротвердость (H_{1cp}), кгс/мм ²
			Pt	Fe		
21	Ферроплатина	Норильское	82,0	13,0	60,0	330
22	"	"	79,5	15,0	62,0	315
23	"	"	79,0	16,4	60,0	321
24	"	"	77,5	13,3	58,0	351
25	"	"	75,5	14,8	62,0	222
26	"	"	70,0	22,0	60,0	258
27	"	"	69,0	22,0	64,0	286
28	"	"	66,0	24,0	57,0	231
1	Поликсен	Река Косьва	94,3	9,2	72,0	415
2	"	То же	93,8	6,6	66,0	415
3	"	"	93,5	8,1	69,0	393
4	"	"	92,3	8,0	63,0	379
5	"	"	91,5	9,5	67,0	470
6	"	"	91,4	8,9	65,0	382
7	"	"	91,0	8,0	68,0	410
8	"	"	91,0	9,0	68,0	410
9	"	"	90,0	10,0	68,0	410
10	"	"	89,2	8,5	67,0	456
11	"	"	87,6	10,2	62,0	340
12	"	"	87,5	10,3	64,0	384
13	"	"	87,1	11,0	66,0	402
4ф	"	Гусевогорское	92,0	6,0	68,0	396
5ф	"	"	91,0	7,6	63,0	331
6ф	"	"	90,1	9,2	66,0	273
3ф	"	"	90,0	7,0	69,0	357
1ф	"	"	87,0	9,0	61,0	357
2ф	"	"	86,0	8,6	64,0	357

Таблица 2

Значения статистических характеристик
и коэффициенты парной корреляции

Номер	Выборка	Средние значения (\bar{x} , \bar{y})	Дисперсия (s^2)	Стандарт отклонения (s)
1	Pt	85,7333	65,1914	8,0741
2	Fe	11,3037	23,5002	4,8477
3	R	64,4074	13,8660	3,7237
4	H	357,4443	4045,6982	63,6058

Примечание. Доверительные границы коэффициентов корреляции при $n = 27$: 5% – 0,3810; 1% – 0,4870; 0,1% – 0,5970.

свойствами минерала и его составом для определения состава по свойствам, наблюдаемым под микроскопом.

Накопленный в процессе систематических исследований большой фактический материал по составу и свойствам интерметаллидов платины и железа показал существование определенной зависимости изменения физических свойств (твердости и отражения) от их химизма. Было замечено, что наиболее высокие значения отражения характерны для маложелезистых фаз (поликсенов); по мере увеличения содержания железа в минерале отражение падает. Наибольшей твердостью обладают также маложелезистые фазы, более низкой – высокожелезистые (ферроплатина). Зная эти зависимости и воспользовавшись графиками, можно без проведения анализов приближенно определить содержания платины и железа по измеренным величинам твердости и отражения соответствующих интерметаллидов [1].

В настоящей статье излагаются результаты обработки имеющихся данных методом математической статистики для выявления более надежных количественных зависимостей. Фактический материал представлен в табл. 1. Статистические характеристики – средние значения \bar{x} и \bar{y} ($\bar{x} = \sum x/n$, где n – количество анализов), дисперсии ($s^2 = \sum (x - \bar{x})^2 / (n - 1)$), стандартные отклонения ($s = \sqrt{s^2}$), коэффициенты вариации ($v = s/\bar{x}$) и корреляции (r) – вычислены на ЭВМ по программе, составленной в вычислительном центре ИМГРЭ, и приведены в табл. 2. Наличие корреляционной зависимости между составом и свойствами минералов оценивалось для основных компонентов химического состава минерала и его физических свойств: коэффициента отражения при $\lambda 580$ нм (R_{580}) и среднего значения твердости по микровдавливанию ($H_{ср}$). Сравнение значений коэффициентов парной линейной корреляции между средними величинами параметров свойство – химический состав с критическими значениями коэффициентов корреляции (как правило, при доверительной вероятности 99,9%) позволило выявить значимые корреляционные зависимости ($r_{\bar{y}/\bar{x}} > r_{крит}$) между всеми рассматриваемыми параметрами. Значимые корреляционные зависимости были преобразованы с помощью простейшего регрессионного анализа в линейные уравнения вида $y = Ax + B$. Величины y и x в этих уравнениях – два взаимозависимых параметра. Коэффициенты A и B вычисляются на основе значений статистических

Коэффициент вариации (v)	Коэффициенты парной корреляции (r)			
	1	2	3	4
9,4177	1,0000	-0,9664	0,7417	0,7786
42,8861	-0,9564	1,0000	-0,6450	-0,7151
5,7815	0,7417	-0,6450	1,0000	0,6639
17,7946	0,7786	-0,7151	0,6639	1,0000

характеристик — средних значений величин каждого из параметров (\bar{x} и \bar{y}), их стандартных отклонений (s_y , s_x) и коэффициента корреляции между ними ($r_{\bar{y}/\bar{x}}$) по формулам

$$A = r s_{\bar{y}} / s_{\bar{x}}$$

и

$$B = \bar{y} - A \bar{x}.$$

В группе интерметаллидов платины и железа зависимости состав—свойства выражаются следующими уравнениями: $Pt = 1,6R - 17,8$; $Pt = 0,1H + 50,4$; $Fe = -0,8R + 65,4$; $Fe = -0,05H + 30,8$.

Кроме рассмотренных зависимостей состав—свойства, отмечается корреляционная зависимость между содержанием платины и железа, что выражается уравнением: $Pt = -1,6Fe + 103,7$. Выявлено также существование сильной корреляционной взаимосвязи между твердостью (H) и отражением минералов: $R = 0,04H + 50,5$.

Решение обратной задачи — вычисление по уравнениям показывает наибольшую надежность уравнений взаимозависимости: $Fe - H$, $Pt - Fe$ и $R - H$.

Таким образом, в результате статистического корреляционного и регрессивного анализа получена возможность на основании оптико-механических свойств минералов судить об их химическом составе, что необходимо для предварительной ускоренной оценки руд и концентратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юшко-Захарова О.Е. Платиноносность рудных месторождений. М.: Недра, 1975. 248 с.

Н.В. ДОБРОВОЛЬСКАЯ, В.Л. ЛАВЕРОВА, С.А. ГОРЖЕВСКАЯ, Ю.П. ДИКОВ
О ФОРМАХ НАХОЖДЕНИЯ МАРГАНЦА В ТАНТАЛО-НИОБАТАХ

Определение валентного состояния марганца в тантало-ниобатах представляет значительный интерес как при изучении их кристаллохимических особенностей и условий образования в природе, так и в технологии. В частности, соотношение концентраций разновалентных ионов марганца влияет на величины магнитной восприимчивости и электропроводности тантало-ниобатов и на их растворимость в минеральных кислотах, что следует учитывать при интенсификации режимов технологической переработки.

Вывод о возможности присутствия в природных колумбит-танталитах ионов Mn^{3+} , Fe^{3+} был сделан еще в 1964 г. С.А. Горжевской, Г.А. Сидоренко и Л.А. Грекуловой на основании изучения физических свойств и особенностей состава этих минералов [1]. В 1972 г. Н.В. Добровольская применила магнетохимическую методику для определения валентности и концентрации разновалентных ионов железа и марганца в колумбит-танталитах [2]. К сожалению, до сих пор не представлялась возможность сравнить магнетохимические данные с другими, полученными прямыми методами определения степени окисления ионов марганца в тантало-ниобатах.

Нами проведено сравнение соотношений окисного и закисного марганца в природных и обожженных образцах воджинита и манганотанталитов магнетохимическим методом и методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС).

Магнетохимическая методика основана на учете различия эффективных магнитных моментов разновалентных ионов марганца, обусловленных особенностями электронной структуры этих ионов. $P_{эфф} Mn^{2+} = 5,92 \mu_B$, $P_{эфф} Mn^{3+} = 4,9 \mu_B$. По углу наклона зависимости $1/\chi$ от температуры (рис. 1) определяется константа Кюри (С), на основе которой рассчитывается суммарный магнитный момент парамагнитных ионов ($n_B^{опыт}$), входящих в структуру исследуемого минерала, согласно формуле (3):

$$n_B^{опыт} = 2,84 \sqrt{C}.$$

Теоретическое значение суммарного эффективного магнитного момента каждого образца рассчитывается на основе кристаллохимической формулы по уравнению:

$$(n_B^{расч})^2 = \sum x_i P_i^2_{эфф},$$

где $P_{эфф}$ — магнитный момент одного парамагнитного иона i -вида, x_i — коэффициент иона i -го вида в кристаллохимической формуле.

Сопоставление $n_B^{опыт}$ и $n_B^{расч}$ дает возможность определять концентрацию разновалентных ионов марганца в тантало-ниобатах с точностью $\pm 25\%$. Условиями применимости магнетохимической методики при количественной оценке являются: 1) содержание парамагнитных ионов $> 1\%$, 2) при-

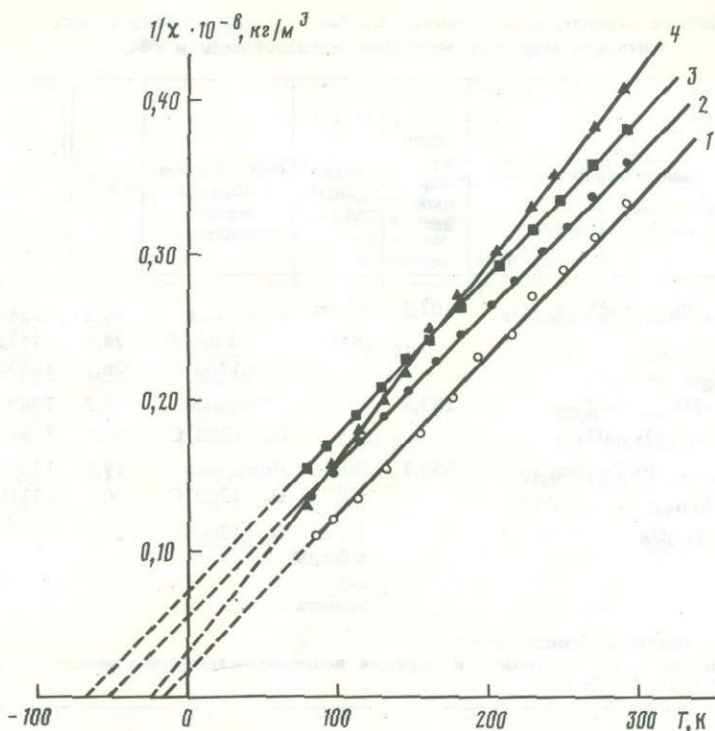


Рис. 1. Температурная зависимость $1/\chi$ для манганотанталитов

1 — обр. 1 после окислительного обжига при 1200° ; 2 — обр. 2 исходный; 3 — обр. 1 исходный и после восстановительного обжига при 1200° ; 4 — обр. 1 после окислительного обжига при 1200°

существование только одного парамагнитного иона (либо марганца, либо железа), поскольку величины эффективных магнитных моментов у разновалентных ионов марганца и железа (Mn^{2+} и Fe^{3+} , Mn^{3+} и Fe^{2+}) близки между собой.

Проведенные исследования показали, что экспериментальные значения $p_V^{опыт}$ для природных и прокаленных в кислороде образцов марганцевых тантало-ниобатов (обр. 1, 2, 3) занижены по сравнению с $p_V^{расч}$, учитывающим только двухвалентный марганец. Расхождение между $p_V^{опыт}$ и $p_V^{расч}$ у исходных образцов довольно значительно — до 10% от суммарного расчетного значения эффективных магнитных моментов. После окислительного обжига оно достигает 14%. После прокаливания в восстановительной среде экспериментальные значения $p_V^{опыт}$, наоборот, повышаются по сравнению с таковыми для образцов в естественном состоянии (обр. 1 и 3; см. таблицу). Это можно объяснить присутствием в природных и прокаленных в кислороде образцах наряду с двухвалентным марганцем трехвалентного, имеющего более низкое значение $P_{эф}$, а в прокаленных в водороде образцах — преимущественно двухвалентного марганца. Таким образом, повышение значений $p_V^{опыт}$ образцов, прокаленных в водороде, по отношению к исходным образцам, вероятно, обусловлено

Магнитные характеристики тантало-ниобатов и определение в них валентности марганца методами магнетохимии и РФС

Кристаллохимическая формула	Молекулярный вес	Структурный тип	Вид обработки образца	$\chi \cdot 10^9$	χ_M^*
$Mn_{1,06}(Ta_{1,92}Nb_{0,03}Fe_{0,05}^{3+})_2O_6$	507,2	Танталит	Исходный $O_2 + 1200^\circ C$ $H_2 + 1200^\circ C$	26,2 24,6 26,7	13283 12472 13537
$(Ta_{0,65}Nb_{0,65}Mn_{0,68}Fe_{0,03}^{3+}Fe_{0,01}^{2+}Ti_{0,01}Sn_{0,01})_2O_4$	283,3	"	Исходный $O_2 + 1200^\circ C$	28,2 30,3	7989 8584
$(Mn_{0,9}Fe_{0,03}^{3+})_{0,93}(Fe_{0,03}^{3+}Sn_{0,49}Ti_{0,01}Ta_{0,41}O_{0,06})_{1,0}(Nb_{0,17}Ta_{1,83})_2O_8$	659,3	Воджигит	Исходный $O_2 + 1200^\circ C$	19,8 20,2	13054 13319
		То же с фазой гаусманита	$H_2 + 1200^\circ C$	21,2	13977

* χ_M, C_M — молярные концентрации.
 ** μ_B — магнетон Бора — единица измерения величины магнитного момента атомов — $9,27 \cdot 10^{-24}$ Дж/тл.

восстановлением трехвалентного марганца до двухвалентного состояния.

Расчетным путем из сравнения $p_V^{опыт}$ и $p_V^{расч}$ естественных, а затем прокаленных в кислороде образцов (1, 2, 3) определена концентрация трехвалентного марганца, необходимая для совпадений экспериментального и расчетного значений магнитных моментов. В таблице приведены соответствующие магнитные характеристики (C_M, p_V), учитывающие вхождение ионов Mn^{3+} , и концентрация трехвалентного марганца, определенная магнетохимическим методом. Молекулярный вес, необходимый для расчета C_M , подсчитан для всех образцов на основе кристаллохимической формулы, рассчитанной по данным химического анализа, в котором весь марганец был определен в форме MnO . Как следует из таблицы, по магнетохимическим данным в природных тантало-ниобатах (обр. 1, 2, 3) концентрация трехвалентного марганца составляет соответственно 11, 35, 40% (по отношению к общему количеству марганца). При обжиге в окислительных условиях ($t = 1200^\circ C, 1$ час) доля трехвалентного марганца в этих образцах увеличивается соответственно до 35, 80, 90%.

Исследования по определению зарядовых состояний марганца методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выполнялись на базе спектрометра ИЕЕ-15 "Varian". Источником возбуждения фотоэлектронов служило монохроматическое излучение $K_{\alpha 1,2} \cdot Mg$ с энергией фотонов 1253,6 Эв. Точность определения энергии связи находится в пределах $\pm 0,1$ Эв. Разрешение линий составляло 1,2 Эв. Рабочий вакуум в спектро-

C_M^*	θ К	p_B^2 и μ_B^{**}			Содержание Mn^{3+} в мас. %	
		Экспериментальное	Расчетные		магнетохимия	РФС
			исходя из кристаллохимической формулы	с учетом Mn^{3+}		
4,62	-57	37,24		37,23	11	18,7
4,29	-21	34,57	38,91	34,47	35	40
4,78	-60	38,55		—	Не опр.	11,2
2,75	-50	22,17		22,25	35	52,7
2,36	-8	19,02	24,90	18,96	80	78
3,60	-1	29,02	32,97	28,99	40	45
3,00	+26	24,18		24,13	90	78,7
	-9	32,48		—	Не опр.	46,4

метре равнялся $4 \cdot 10^{-5}$ Па. Калибровка спектров проводилась по линии 1S электронов углерода, для которой было принято значение связи 285 Эв. С целью устранения возможных последствий окисления образца кислородом воздуха применялось предварительное травление его ионами Ag. Образец наносился в порошкообразном виде на тонкорифленую поверхность алюминиевого цилиндра.

Физическое содержание метода связано с измерением кинетической энергии фотоэлектронов, выбитых с различных уровней атома с помощью монохроматического рентгеновского излучения. Согласно эйнштейновскому соотношению $E_{h\nu} = E_{кин} + E_{связи}$, где $E_{h\nu}$ — энергия возбуждения излучения, $E_{кин}$ — измеряемая кинетическая энергия, $E_{связи}$ — искомая энергия связи электрона с ядром на соответствующем уровне.

Для исследований была взята наиболее интенсивная линия ионов марганца 2P конфигурации. Сложная структура линии $2P^{3/2}$ разлагалась на составные компоненты путем машинного разделения спектров в лоренцовом приближении. Исследования показали, что все исходные образцы тантало-ниобатов характеризуются наличием двух зарядовых состояний — Mn^{2+} и Mn^{3+} [4].

Двухвалентный марганец в структуре мангано-танталитов находится в двух позициях [5]: в тетраэдрически искаженных октаэдрах (линия 642,2) и в высокосимметричных неискаженных октаэдрах (линия 642,9). Трехвалентный марганец находится в высокосимметричной октаэдрической координации. Соотношение позиций в исходных образцах разное.

Максимальная степень тетраэдрического искажения приходится на обр. 1, содержащий марганец преимущественно в двухвалентном состоянии. Во всех случаях (за исключением обр. 1) присутствует высокоспиновый сателлит, отвечающий обменному взаимодействию $4S \leftrightarrow 3d$ электронов двухвалентного марганца.

По данным фотоэлектронной спектроскопии ν исходных образцах тантало-ниобатов содержание в относительных процентах трехвалентного марганца составляет от 18,7 до 52,7 (см. табл. 1).

Как видно из таблицы, окисление и восстановление марганца при обжиге воджинита происходит значительно более интенсивно, чем при обжиге мангано-танталитов. Обжиг всех изученных тантало-ниобатов сопровождается в основном внутримолекулярными преобразованиями: изменением локальной симметрии координационных полиэдров, степени ионности—ковалентности связи, величины обменного взаимодействия $4S \leftrightarrow 3d$ электронов в валентной зоне марганца.

Сравнение соотношений между окисным и закисным марганцем в мангано-танталитах и воджините, полученных фотоэлектронной спектроскопией и магнетохимическим методом, показало наличие расхождений, варьирующих по абсолютной величине от 11 до 41% (в среднем $\pm 26\%$; см. таблицу). Это может быть обусловлено прежде всего тем, что при магнетохимическом методе расчет теоретического значения ν_B проводился на основе кристаллохимических формул, не учитывающих присутствие в минерале трехвалентного марганца; не учитывались, кроме того, индивидуальные особенности поведения присутствующих в минералах ионов железа, а также влияние степени окисления ионов марганца в поверхностном слое минералов.

Несмотря на то что исследования по определению валентного состояния марганца в тантало-ниобатах проведены пока в небольшом объеме, удовлетворительная сопоставимость результатов, полученных разными методами, позволяет надеяться на достоверность по крайней мере на полуколичественном уровне и рекомендовать дальнейшее развитие этих методов при минералогических исследованиях. Для РФС это возможно за счет расширения диапазона изучаемых основных уровней, и в первую очередь уровней S и d электронов марганца, спектры которых непосредственно отражают особенности обменных взаимодействий (за счет изменения характера мультиплетности).

ЛИТЕРАТУРА

1. Горжевская С.А., Грекулова Л.А., Сидоренко Г.А. Физические свойства и состав колумбит-танталитов. — Львов. минерал. сб., 1964, № 18, вып. 3, с. 257–269.
2. Добровольская Н.В. Применение магнитных характеристик слабомангнитных минералов для решения некоторых минералогических задач: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М., 1972. 20 с.
3. Селвуд П. Магнетохимия. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 454 с.
4. Johnson O. ESCA chemical shifts and types chemical binding. — Chem. Scripta, 1975, vol. 8, p. 162–165.
5. Holm R., Storp S. ESCA studies of chemical shifts for metall oxides. — Appl. Phys., 1976, vol. 9, p. 217–222.

В.Г. КРУГЛОВА, Е.Г. РЯБЕВА, Л.С. ДУБАКИНА, А.А. ПОТЕРЯЙКИНА

МОЛИБДЕНИТ ИЗ КВАРЦ-ПОЛЕВОШПАТОВЫХ МЕТАСОМАТИТОВ

В мигматизированных биотитовых гнейсах с прослоями и линзами кварцитов, биотитовых гнейсов и амфиболитов обнаружены необычайно интересные по ассоциации минералов кварц-полевошпатовые метасоматиты. В них установлены молибденит, галенит, тугариновит, циркон, уранинит, мусковит, полевой шпат, кварц и графит. Особенностью ассоциации является одновременное сонахождение сульфидного (MoS_2) и кислородного (MoO_2) соединений молибдена — молибденита и тугариновита [1].

Среди рудных минералов резко преобладает молибденит, встречающийся в виде чешуек, тонкотаблитчатых и толстотаблитчатых кристаллов (табл. VI, а, б), иногда в виде боченовидных кристаллов, весьма схожих с боченовидными кристаллами молибденита пегматитовых жил [2]. Наиболее широко распространены таблитчатые кристаллы, аналогичные кристаллам из месторождения Мос в Канаде [2]. В толстотаблитчатых кристаллах молибденита хорошо развиты грани $C\{0001\}$ и $S\{1015\}$. В тонкотаблитчатых кристаллах грани S развиты значительно слабее. В метасоматитах часто встречаются также ступенчатые сростки молибденита, образовавшиеся в результате срастания многочисленных толсто- и тонкотаблитчатых кристаллов по $C\{0001\}$. В сростках толстотаблитчатых кристаллов ступенчатость проявлена очень резко. По размерам сросшиеся кристаллы сильно отличаются друг от друга, в центре сростка находится самый большой кристалл, в вершинах — наиболее мелкие. В сростках тонкотаблитчатых кристаллов ступенчатость проявляется значительно слабее. Сросшиеся кристаллы в этом случае по размеру значительно меньше отличаются друг от друга. В разрезе сростки тонкотаблитчатых кристаллов имеют веретенообразную форму (рис. 1).

Для молибденита из метасоматитов проведен рентгенометрический анализ (аналитик Н.И. Чернова) и установлено, что он принадлежит к гексагональной модификации и имеет параметры элементарной ячейки $a_0 = 0,3167 \pm 0,0004$ и $C_0 = 1,298 \pm 0,001$ нм. Оптические свойства молибденита из метасоматитов изучены в сравнении с молибденитом из гидротермального штокверкового месторождения.

Измерение спектров отражения проведено на двухлучевом микроскопеспектрофотометре МСФП-1 с автоматической регистрацией на участках размером 10 мкм с точностью 1,5 отн. % по эталону из сплава (W, Ti)C. Видимый угол вращения измерен на микроскопе ПОЛИМ Р-312 с объективом X 40, с призмой в опак-иллюминаторе. По спектрам отражения рассчитаны характеристики цвета для источников белого света А, В, С и Е (табл. 1—3). Положения максимумов в спектрах различаются. Для молибденита из кварц-полевошпатовых метасоматитов характерны максимумы в длинах волн 380, 620—630 и 680 нм, для молибденита из штокверкового месторождения — 490, 600 и 680 нм.

В дисперсии видимого угла вращения плоскости поляризации молибде-

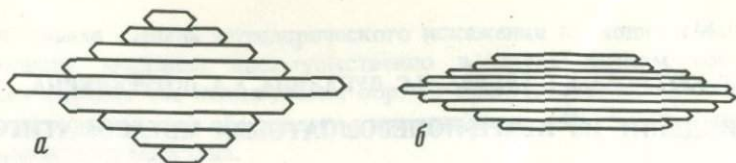


Рис. 1. Ступенчатые параллельные сростки кристаллов молибденита по грани {0001}
 а — толстотаблитчатых, б — тонкотаблитчатых

нитов также обнаруживаются различия как в абсолютных величинах, так и в характере спектра (см. табл. 2). Различия отмечаются и в цветовых характеристиках (см. табл. 3). Таким образом, молибденит из метасоматитов по оптическим свойствам отличается от молибденита штокверкового месторождения.

Выявленные различия свойств показывают, что каждой модификации молибденита, в данном случае гексагональной, соответствует не единственная характеристика, а целая серия оптических характеристик, укладывающихся в определенный интервал, границы которого могут быть установлены систематическим изучением образцов данной модификации, образовавшихся в различных условиях. Отличие оптических свойств молибденита из месторождений различного генезиса является типоморфной особенностью этого минерала.

Спектральный анализ ряда образцов молибденита из метасоматитов показал, что в исследованных пробах присутствует значительное количество свинца (1–6%), повышенное — урана (0,1–0,5%) и небольшая примесь железа (0,1–0,3%), меди, марганца и цинка (от 0,001 до 0,003%), иттрия (0,1–0,2%), бериллия и иттербия ($3 \cdot 10^{-4}$ – $6 \cdot 10^{-4}$ %). Поскольку свинец, уран и ряд других элементов не могут входить в состав молибденита, следует считать, что они образуют собственные минералы, малые размеры которых делают невозможным отбор мономинеральных проб для анализа. Микрхимическим анализом в одной пробе, наиболее тщательно очищенной

Таблица 1
 Спектры наибольшего отражения исследованного молибденита
 из метасоматитов (I) и молибденита
 из штокверкового месторождения (II)

Длина волны, нм	Отражение молибденита R, %		Длина волны, нм	Отражение молибденита R, %	
	I	II		I	II
420	53,8	46,5	580	40,3	40,4
440	51,9	48,3	600	40,1	41,0
460	50,0	49,4	620	42,3	40,7
480	47,8	49,8	640	40,9	40,7
500	45,3	47,5	660	42,4	42,7
520	43,3	44,3	680	43,2	44,4
540	41,9	42,7	700	42,7	43,0
560	41,0	41,1			

Таблица 2
Дисперсия видимого угла вращения
исследованных образцов молибденита

Длина вол- ны, нм	Видимый угол вращения, Ar°		Длина вол- ны, нм	Видимый угол вращения, Ar°	
	I	II		I	II
440	9,6	10,0	580	9,9	7,9
460	9,6	9,6	600	10,1	8,4
480	9,6	9,0	620	10,3	8,9
500	9,8	8,5	640	10,2	9,2
520	9,8	8,2	660	10,2	9,4
540	9,8	8,0	680	10,2	9,6
560	9,9	7,95	700	10,2	9,8

Таблица 3
Цветовые характеристики разностей молибденита
по различным источникам

Молибде- нит	Спектр	Характе- ристика	Источник				
			A	B	C	E	
I	R ₁	\bar{X}	45,6412	41,9426	42,0289	42,404	
		\bar{Y}	41,5833	41,9150	42,0798	41,989	
		\bar{Z}	17,4106	42,0637	61,1932	48,806	
		m	104,6351	125,9213	145,3019	133,199	
		x	0,436	0,333	0,289	0,318	
		y	0,397	0,333	0,290	0,315	
	R ₂	\bar{X}	22,7721	20,9394	20,9574	21,170	
		\bar{Y}	21,1537	21,3968	21,4972	21,438	
		\bar{Z}	8,5251	20,5068	29,8794	23,757	
		m	52,4502	62,8430	72,3340	66,365	
		x	0,434	0,333	0,290	0,323	
		y	0,403	0,340	0,297	0,323	
	II	R ₁	\bar{X}	45,3792	41,5612	41,5205	41,989
			\bar{Y}	41,8433	42,3066	42,5166	42,395
\bar{Z}			17,0399	40,7707	59,2475	47,040	
m			104,2624	124,6358	143,2846	131,424	
x			0,435	0,334	0,290	0,319	
y			0,401	0,399	0,297	0,332	
R ₂		\bar{X}	23,0200	21,3646	21,5168	21,677	
		\bar{Y}	21,3129	21,5827	21,6993	21,629	
		\bar{Z}	9,1339	22,1581	32,2755	25,799	
		m	53,4668	65,1054	75,4916	69,105	
		x	0,428	0,328	0,285	0,314	
		y	0,400	0,331	0,287	0,313	

от примесей, установлено 1,37% Pb, 0,04% Zn, 0,13% Fe, 0,58% SiO₂, 0,74% UO₃ и 0,007% Mn (аналитик С.П. Пурусова).

Для выявления минералов-носителей этих элементов проведено детальное изучение большого количества кристаллов молибденита комплексом методов — оптическим, люминесцентным, спектрально-лазерным и микро-рентгеноспектральным на анализаторах типа JXA-3A и Camebax. В результате установлено, что свинец, цинк, медь и марганец входят в состав вульфенита, замещающего молибденит (в табл. VII). Свинец также установлен в составе вторичного уранового минерала казолита, развивающегося по трещинам спайности в кристаллах молибденита. Вульфенит был установлен по данным оптического, рентгеновского и микрозондового анализов. На рис. 5 четко видно, что он псевдоморфно замещает молибденит. До настоящего времени не было известно ни одного случая псевдоморфного замещения молибденита вульфенитом. В зоне окисления молибденовых и свинцовых месторождений часто встречается вульфенит, но обычно он является перетолженным. Изредка он образует псевдоморфозы по минералам свинца.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы: 1) установлен молибденит в необычной впервые обнаруженной ассоциации минералов, где совместно с ним присутствуют тугариновит, графит, уранинит и циркон; 2) исследованный молибденит гексагональной модификации по оптическим свойствам отличается от молибденита гексагональной модификации из штокверкового месторождения гидротермального генезиса; 3) в зоне окисления исследованный молибденит псевдоморфно замещается вульфенитом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Круглова В.Г., Потеряйкина А.А., Сидоренко Г.А. и др. — Тугариновит MoO₂ — новый гипогенный молибденовый минерал. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1980, № 4, с. 465—468.
2. Минералы.: Наука, 1960, Т. 1. 282 с.

УКД 549.75

В.В. КОРОВУШКИН, В.Л. ЛАВЕРОВА, Н.В. ПЕТРОВА

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КОЛУМБИТ-ТАНТАЛИТА И ИКСИОЛИТА ПО ДАННЫМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Одним из широко распространенных минералов тантала и ниобия, используемых для создания жаропрочных материалов, является колумбит-танталит (Fe, Mn)(Ta, Nb)₂O₆. Наличие различных катионов в структуре колумбит-танталита, различный характер упаковки этих катионов, обуславливают вариации физических свойств данного минерала. Изучение особенностей структуры и свойств колумбит-танталита представляет интерес не только с позиций выявления его типоморфных признаков, но и при технологической переработке сырья с целью выбора оптимальных условий

Т а б л и ц а 1
Химический состав образцов колумбит-танталита
и иксиолита

Номер образца	Компоненты						
	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	SnO ₂	TiO ₂
120	1,40	9,61	8,74	10,00	65,50	0,05	1,20
152	1,77	12,46	6,63	32,56	44,31	0,02	1,12
509	1,16	9,14	8,42	21,20	56,30	Не обн.	Не обн.
369	0,47	9,98	8,09	26,00	49,50	0,02	То же
22	2,96	8,58	8,31	18,90	57,30	0,02	"
6	Не обн.	4,56	11,05	60,90	22,30	0,47	"
Иксиолит	То же	4,58	9,12	55,46	18,37	7,14	"
13							

для извлечения Ta и Nb. Такого рода сведения, полученные с использованием различных методов исследования, приведены в работах ряда авторов [1–5, 8, 9].

Присутствие железа в структуре колумбит-танталита в качестве конституционного элемента позволяет наряду с традиционными методами исследования применить для его изучения эффект Мессбауэра на ядрах ⁵⁷Fe. Ранее этим методом колумбит-танталит не изучался.

Целью настоящей работы было выявление локализации ионов железа в структуре минералов колумбит-танталитового ряда, характера их распределения и выяснение возможности оценки степени упорядочения катионов по данным ЯГР.

Мессбауэровские спектры образцов снимались на спектрометре ЯГРС-4, работающем в режиме постоянных ускорений в комплексе с анализатором АИ-256. Источником служил ⁵⁷Co активностью 7,4·10⁸ Бк в подложке хрома. Для измерения использовались порошковые пробы, помещенные в специальном патроне между двумя бериллиевыми пластинами. Плотность по природному железу была не более 15 мг/см². Разложение спектров на составляющие проводилось из расчета лоренцевской формы линий поглощения графически. Площади, описываемые пиками поглощения, измерялись планиметром. Разложение спектров отдельных образцов было проверено на ЭВМ ВС-1033 по программе, разработанной во ВНИИЯГТе Е.А. Овсянниковым и Г.А. Шпаером.

Было изучено 6 образцов колумбит-танталита с различной степенью упорядоченности катионов по данным рентгенографии и образец иксиолита, который, согласно [8], можно рассматривать как полностью разупорядоченный оловосодержащий колумбит-танталит. Основные компоненты химического состава этих образцов приведены в табл. 1.

Мессбауэровские (ЯГР) спектры образцов колумбит-танталита с различной степенью упорядоченности катионов, а также иксиолита (рис. 1) показали различия по ширине и форме пиков поглощения. Такой сложный характер спектров может быть вызван как наличием слабого магнитного обменного взаимодействия между ионами железа, так и неэквивалентными

Т а б л и ц а 2
Мессбауэровские параметры изученных образцов
колумбит-танталита

Номер образца	Дублет	Изомерный сдвиг ¹ δ , мм/с	Квадрупольное расщепление Δ , мм/с	Площади дублетов, отн. ед. S	Степень упорядочения K_y	Коэффициент окисления железа K_o
369	A(Fe ²⁺)	1,28	1,48	51	0,53	0,04
	B(Fe ²⁺)	1,26	1,86	17		
	C(Fe ²⁺)	1,20	2,48	28		
	D(Fe ³⁺)	0,50	0,65	4		
120	A(Fe ²⁺)	1,30	1,51	43	0,46	0,04
	B(Fe ²⁺)	1,22	1,98	15,5		
	C(Fe ²⁺)	1,20	2,40	37,5		
	D(Fe ³⁺)	0,55	0,60	4		
22	A(Fe ²⁺)	1,26	1,50	39	0,42	0,07
	B(Fe ²⁺)	1,23	2,00	17		
	C(Fe ²⁺)	1,22	2,40	37		
	D(Fe ³⁺)	0,52	0,52	7		
152	A(Fe ²⁺)	1,25	1,50	40	0,42	0,06
	B(Fe ²⁺)	1,23	2,00	19		
	C(Fe ²⁺)	1,23	2,50	35		
	D(Fe ³⁺)	0,43	0,60	6		
509	A(Fe ²⁺)	1,25	1,50	38	0,39	0,035
	B(Fe ²⁺)	1,23	2,12	22		
	C(Fe ²⁺)	1,20	2,45	37		
	D(Fe ³⁺)	0,50	0,55	3		
6	A(Fe ²⁺)	1,20	1,45	54	0,55	0,02
	B(Fe ²⁺)	1,20	1,95	19		
	C(Fe ²⁺)	1,10	2,50	25		
	D(Fe ³⁺)	0,50	0,60	2		
Иксиолит 13	A(Fe ²⁺)	1,20	1,43	16	0,19	0,14
	B(Fe ²⁺)	1,10	2,00	28		
	C(Fe ²⁺)	1,13	2,43	42		
	D(Fe ³⁺)	0,50	0,80	14		

Пр и м е ч а н и е: Ошибки: δ и Δ — $\pm 0,02$ мм/с; S — ± 5 ; K_o — $\pm 0,02$; K_y — $\pm 0,05$.
¹ Изомерный сдвиг приведен относительно нержавеющей стали.

их положениями. Для проверки первого предположения было проведено измерение магнитной восприимчивости¹, ее зависимости от температуры и приложенного магнитного поля, а также измерение мессбауэровского спектра колумбит-танталита при температуре жидкого азота. Эксперимент показал, что колумбит-танталит является парамагнетиком, и сложный

¹ Измерения магнитной восприимчивости проводилась Н.В. Добровольской (ВИМС).

характер спектров не может быть объяснен началом появления магнитного сверхтонкого расщепления.

Мессбауэровские спектры образцов колумбит-танталита оказалось возможным разложить на три дублета А, В, С от ионов Fe^{2+} и один дублет D от ионов Fe^{3+} , что указывает на ряд неэквивалентных положений ионов Fe^{2+} в структуре. Мессбауэровские параметры этих дублетов, их площади для шести образцов приведены в табл. 2.

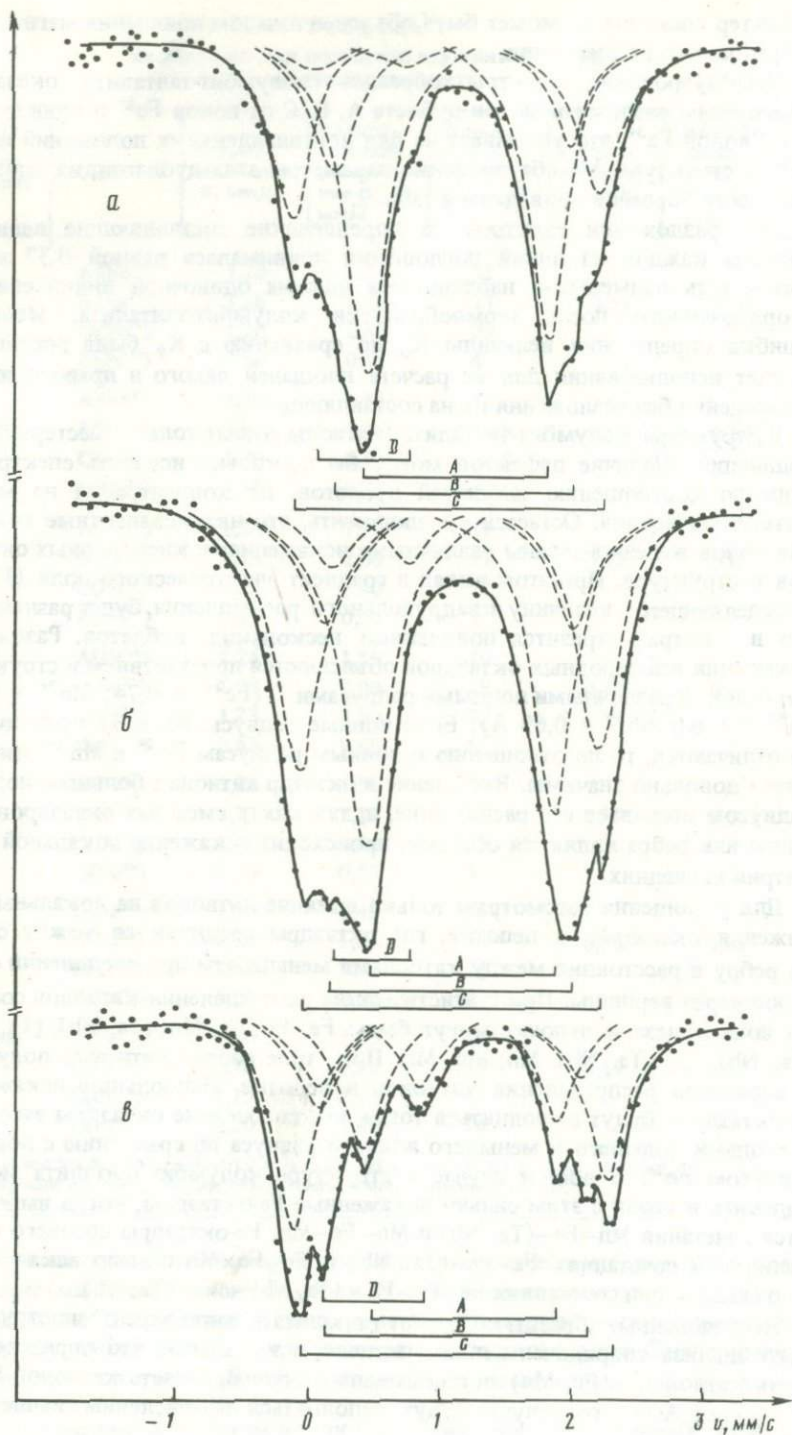
При разложении спектров на лоренцевские составляющие величина ширины каждой из линий поглощения принималась равной 0,37 мм/с. Это и есть наименьшая наблюдаемая ширина одиночной линии спектра упорядоченного после термообработки колумбит-танталита. Меньшая ошибка определения величины K_0 по сравнению с K_y была достигнута за счет использования для ее расчета площадей левого и правого пиков поглощения без разложения их на составляющие.

В структуре колумбит-танталита катионы имеют только шестерную координацию. Наличие дефектов могло бы несколько исказить спектр, но, судя по соотношению площадей дублетов, их концентрация не может быть столь велика. Остается предположить, что неэквивалентные положения ионов железа вызваны различными искажениями кислородных октаэдров в структуре. При этом вклад в градиент электрического поля (ГЭП), определяющего величину квадрупольного расщепления, будет различным, что в спектрах отразится появлением нескольких дублетов. Различные искажения кислородных октаэдров объясняются присутствием в структуре катионов с различными ионными радиусами ($Fe^{2+} = 0,74$; $Mn^{2+} = 0,80$; $Ta^{5+} = 0,68$; $Nb^{5+} = 0,69$ Å). Если ионные радиусы Nb и Ta практически не отличаются, то по отношению к ионным радиусам Fe^{2+} и Mn^{2+} эти различия довольно значимы. Вхождение в октаэдр катиона с большим ионным радиусом вызывает его расширение, и, так как у смежных октаэдров вершины или ребра являются общими, происходит искажение локальной симметрии последних.

Для упрощения рассмотрим только влияние катионов на локальные искажения октаэдров в цепочке, где октаэдры соединяются между собой по ребру и расстояния между катионами меньше, чем при соединении октаэдров через вершины. При статистическом распределении катионов соседями иона железа в цепочке могут быть: Fe, Fe; Fe, Mn; (Ta, Nb), (Ta, Nb); (Ta, Nb), Fe; (Ta, Nb), Mn; Mn, Mn. При трех сортах катионов получаем 6 вариантов распределения катионов в цепочке. Наибольшие искажения Fe-октаэдров будут выполняться тогда, когда соседние октаэдры заселены катионами большего и меньшего ионного радиуса по сравнению с ионным радиусом Fe^{2+} . В общем случае в структуре колумбит-танталита можно выделить в связи с этим сильно искаженные Fe-октаэдры, когда выполняются сочетания Mn-Fe-(Ta, Nb) и Mn-Fe-Mn, Fe-октаэдры среднего искажения при сочетаниях Fe-Fe-(Ta, Nb) и Fe-Fe-Mn и мало искаженные Fe-октаэдры при сочетаниях Fe-Fe-Fe и (Ta, Nb) - Fe-(Ta, Nb).

Исследованные образцы колумбит-танталита по данным рентгеноструктурного анализа упорядочены лишь частично, а это значит, что определенная часть катионов A(Fe, Mn) локализована в слое В, а часть катионов В(Ta, Nb) в слое А. В этом случае будут выполняться перечисленные выше ком-

Интенсивность, отн. ед.



бинации катионов. При увеличении степени упорядочения катионов в структуре колумбит-танталита концентрация ионов Fe^{2+} в малоискаженных октаэдрах (сочетания (Ta, Nb)–Fe–(Ta, Nb)) будет уменьшаться с одновременным увеличением концентрации ионов Fe^{2+} в октаэдрах сильного и среднего искажения (сочетания Fe–Fe–Mn и Mn–Fe–Mn). Это наглядно подтверждает спектр более упорядоченного по данным рентгеноструктурного анализа образца колумбит-танталита 369, где относительная интенсивность дублета А резко преобладает над дублетом С. Следовательно, дублет А в ЯГР-спектре колумбит-танталита будет относиться к сильно искаженным Fe-октаэдрам, дублет В – к Fe-октаэдрам среднего искажения и дублет С – к малоискаженным Fe-октаэдрам. Анализ интенсивностей дублетов упорядоченных и неупорядоченных разностей колумбит-танталита и приводимая выше интерпретация показывают, что даже без изучения температурной зависимости квадрупольного расщепления можно полагать, что в колумбит-танталите имеет место обратная зависимость квадрупольного расщепления Fe^{2+} от степени искажения Fe-октаэдров, т.е. квадрупольное расщепление для Fe^{2+} уменьшается по мере увеличения локальных искажений Fe-октаэдров. Это согласуется с литературными данными [6, 7], полученными при анализе подобных зависимостей для различных минералов.

При статистическом распределении катионов, как в примере с иксиолитом, в спектре увеличивается относительная интенсивность дублета С при незначительном изменении изомерного сдвига и квадрупольного расщепления дублетов А, В и С. В этом случае становится возможным сопоставление результатов расчета вероятности образования неэквивалентных положений ионов железа непосредственно с результатами эксперимента.

Согласно спектру иксиолита (рис. 1, в), соотношение площадей дублетов А, В и С составляет соответственно 1:0,77:1,5. Расчет вероятности образования неэквивалентных положений ионов железа за счет вхождения в структуру катионов различного ионного радиуса может быть произведен с использованием кристаллохимической формулы иксиолита, которая по данным химического анализа (см. табл. 1) имеет вид: $(Fe_{0,3}^{2+} Mn_{0,61}^{2+} Sn_{0,23}^{4+} Ta_{1,2}^{5+} Nb_{0,66}^{5+})_3 O_6$. Ниобий и тантал вследствие близости ионных радиусов можно считать катионами одного сорта. В отличие от колумбит-танталита в образце иксиолита присутствует новый катион Sn^{4+} ($r_{Sn} = 0,71 \text{ \AA}$), содержание которого достаточно высоко. Катионы, содержание которых не выше 1%, принимать в расчет вероятности образования неэквивалентных положений ионов железа не следует, поскольку они существенного влияния на характер спектра не окажут.

Вероятность образования определенной комбинации из трех ионов в цепочке можно рассчитать как произведение вероятностей появления в триаде элементов определенного сорта на число вариантов образования этой триады. Вероятность участия в триаде элементов Fe^{2+} , (Ta, Nb), Mn и Sn, исходя из кристаллохимической формулы, соответственно равна 0,1; 0,62; 0,2; 0,08. В табл. 3 приведены возможные комбинации с учас-

Рис. 1. Мессбауэровские спектры колумбита и иксиолита
 а – упорядоченный (обр. 369), б – неупорядоченный (обр. 120) колумбит, в – иксиолит (обр. 13).

Т а б л и ц а 3
Вероятность образования неэквивалентных положений
ионов железа в структуре иксиолита

Комбинации трех элементов в цепочке с участием иона Fe ²⁺	Степень искажения Fe-октаэдра	Дублет ЯГР-спектра	Вероятность образования триады	Вероятность группы
Mn-Fe-(Ta, Nb)	с	A	0,0248	0,0320
Mn-Fe-Sn	с	A	0,0032	
Mn-Fe-Mn	с	A	0,0040	
Fe-Fe-Mn	ср	B	0,0040	0,0263
Fe-Fe-(Ta, Nb)	ср	B	0,0124	
Sn-Fe-(Ta, Nb)	ср	B	0,0099	
Fe-Fe-Fe	м	C	0,0010	0,0416
(Ta, Nb) - Fe-(Ta, Nb)	м	C	0,0384	
Sn-Fe-Sn	м	C	0,0006	
Fe-Fe-Sn	м	C	0,0016	

Пр и м е ч а н и е: м – малоискаженные Fe-октаэдры; ср – Fe-октаэдры среднего искажения; с – Fe – октаэдры сильно искаженные.

тием иона железа, вычисленные вероятности их образования и интерпретация.

Расчет показывает, что площади дублетов должны иметь соотношение A:B:C = 1:0,82:1,3. Сравнивая этот результат с экспериментом, находим сходимость вполне удовлетворительной.

Возникновение определенных сочетаний катионов в цепочке структуры колумбит-танталита и иксиолита зависит от степени их упорядоченности и от концентрации катионов различного сорта. Это обстоятельство, учитывая площади дублетов от ионов железа различных октаэдров, позволяет с определенной долей достоверности устанавливать степень упорядоченности катионов в структуре колумбит-танталита. Выразив отношение дублета A к площади, описываемой всем спектром, через коэффициент K_y , последний можно использовать для характеристики степени упорядоченности катионов. Данные такого расчета исследованных образцов приведены в табл. 2.

Различным образом проявили себя упорядоченные и неупорядоченные разности колумбит-танталита при изучении их растворимости, магнитной восприимчивости и электропроводности. Оказалось, что степень упорядоченности катионов в структуре колумбит-танталита в значительной мере определяет скорость растворения последних и менее влияет на магнитную восприимчивость и электропроводность этих минералов. Скорость растворения неупорядоченных колумбитов в 8–10 раз выше, чем их упорядоченных разностей аналогичного состава. Это имеет большое практическое значение при определении оптимальных параметров кислотного вскрытия танталосодержащих продуктов.

Снижение степени упорядоченности колумбит-танталитов приводит к увеличению их электропроводности в пределах одного порядка и незна-

чительному уменьшению магнитной восприимчивости. Однако для процессов электрической и магнитной сепарации природных минералов эти изменения оказались не столь значимы, как влияние степени упорядочения на растворимость.

Величина $K_0 = Fe^{3+}/Fe_{общ.}$, рассчитанная по данным химического анализа, оказалась для большинства образцов выше, чем определенная из спектров ЯГР. Полное согласие наблюдалось лишь для упорядоченного образца 369. Возможно, что при подготовке проб и в процессе химического анализа в них происходит частичное окисление железа. Упорядоченные же разности, как и при их растворении, оказываются более стойкими к этим воздействиям.

Таким образом, проведенные мессбауэровские исследования колумбит-танталита показывают, что в структуре этих минералов могут образовываться неэквивалентные положения ионов железа, которые отличаются друг от друга степенью искажения координационных полиэдров за счет статистического распределения в структуре катионов различного ионного радиуса. Подтверждена однотипность структур колумбит-танталита и иксиолита и показано, что последний является оловосодержащей разностью с неупорядоченным распределением катионов. Отражение различной степени упорядоченности катионов в интенсивностях дублетов ЯГР-спектров можно использовать для оценки степени упорядоченности колумбит-танталита. Установлено, что степень упорядоченности в данном случае является одним из наиболее значимых факторов, определяющих растворимость этого минерала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горжевская С.А., Сидоренко Г.А., Гинзбург А.И. Титано-тантало-ниобаты. М.: Недра, 1974. 344 с.
2. Комков А.И. Зависимость рентгеновских констант колумбитов от их состава. — Докл. АН СССР, 1970, т. 195, № 2, с. 434—436.
3. Комков А.И. О возможности определения состава колумбитов по рентгеновским данным. — Рентгенография минер. сырья, 1973, вып. 9, с. 11—24.
4. Комков А.И. Количественные критерии оценки степени упорядоченности колумбитовых и тапиолитовых структур. — В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л.: Наука, 1974, с. 75—82.
5. Сидоренко Г.А. О кристаллохимической классификации титано-тантало-ниобатов. — Рентгенография минер. сырья, 1970, № 7, с. 21—29.
6. Bancroft G.M., Maddok A.G., Burns R.G. Application of the Mössbauer effect to silicate mineralogy. I. Iron silicates of known crystal structure. — Geochim. et cosmochim. acta, 1967, vol. 31, N 1, p. 2219—2249.
7. Ingalls R. Electric-field gradient tensor in ferrous compounds. — Phys. Rev. A — Gen. Phys., 1964, vol. 133, p. 787—795.
8. Nickel E.H., Rowland I.E., McAdam R.C. Ixiolite — a columbite substructure. — Amer. Miner., 1963, vol. 48, N 9/10, p. 961—979.
9. Sturdivant I.H. The crystal structure of columbite. — Ztschr. Kristallogr., 1930, Bd. 75, H. 1/2, S. 88—108.

Е.Г. РЯБЕВА

ИЗМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАЗНЫХ ГЕНЕРАЦИЙ МИНЕРАЛОВ (на примерах сфалерита и станнина)

В процессе формирования многих рудных месторождений происходит изменение состава рудообразующих растворов, геологоструктурных и физико-химических условий отложения минералов, результатом чего является многостадийность формирования руд, образование нескольких генераций одних и тех же минералов; отмечаются случаи метаморфизма и переотложения рудных минералов. Как правило, разные генерации минералов отличаются по составу, иногда и по структуре.

Об изменении состава и структуры минерала в процессе рудообразования можно судить по изменению его физических и в первую очередь оптических свойств. Оптические методы исследования характеризуются высокой локальностью, точностью и экспрессностью.

Среди оптических методов в исследовании рудных минералов главными являются микрорефлектометрия и определение микротвердости, которые проводятся в полированных шлифах практически с полным сохранением исследуемого материала. Измерения отражения были проведены на микроскопах-спектрофотометрах МСФ-10 и МСФП-1 на участках диаметром 4 мкм с точностью 1,5 отн. %. Микротвердость измерялась на тарированном по каменной соли приборе ПМТ-3 при нагрузках 100 и 50 г и экспозиции 15 с.

В результате измерений выявились определенные отличия величин отражения и микротвердости для разных генераций одного минерала; с помощью статистической обработки полученных результатов выявляется, что эти отличия действительно существуют, их нельзя относить за счет ошибок измерений.

В практике минералогических исследований выделение генераций как правило проводится качественно, на основе детального изучения текстурно-структурных особенностей руд, взаимоотношений минералов и их парагенетических ассоциаций, и практически не обосновывается количественной оценкой значимости расхождения измеренных характеристик свойств минералов различных генераций. Однако оценка значимости расхождения количественных характеристик свойств минералов может быть применима и полезна не только при выделении различных генераций одного минерала, но и при диагностике выделений близких по свойствам минералов и решении других вопросов. В зависимости от поставленной задачи в качестве выборки может рассматриваться или серия измерений изучаемых характеристик зерен выделенных генераций, или серия замеров характеристик различных участков одного и того же зерна.

В математической статистике существенными (значимыми) называют различия между средними, или дисперсиями, превосходящие по величине те, которые можно было бы объяснить случайными колебаниями [1, 2].

При сопоставлении двух выборок применительно к рассматриваемому случаю значимое различие средних однозначно указывает на различие сравниваемых выборок, обусловленное существенным отличием изучаемого свойства минералов. В случае равенства средних, что свидетельствует о близости выборок по физическим свойствам и принадлежности к одной минеральной форме, равенство дисперсий может характеризовать одинаковую однородность строения минерала в сравниваемых выборках, тогда как существенное отличие дисперсий указывает на отличие в однородности строения минерала в сравниваемых выборках.

Значимость различий признаков сравниваемых выборок (каждая из которых характеризует какое-либо свойство одной из генераций изучаемого минерала) определялась методами математической статистики [1, 2]. Для каждой из сравниваемых выборок X_1 и X_2 рассчитывались средние \bar{X}_1 и \bar{X}_2 и дисперсии $\sigma_{X_1}^2$ и $\sigma_{X_2}^2$ признаков и затем проверялась значимость различия этих показателей по t - критерию Стьюдента [1]:

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\sqrt{\frac{\sigma_{X_1}^2}{n_1} + \frac{\sigma_{X_2}^2}{n_2}}}$$

Вычисленные значения $t_{\text{выч}}$ сравнивались с критическими величинами $t_{\text{табл}}$ для выбранной степени свободы ($f = n - 2$, где $n = n_1 + n_2$) и принятого уровня значимости; если $t_{\text{выч}} > t_{\text{табл}}$, то расхождение параметров считается значимым (существенным).

Были исследованы ранние и поздние генерации сфалерита и станнина. **Сфалерит.** В скарново-полиметаллических месторождениях Дальнегорского рудного поля (Приморье) О.В. Бирюковой выделены ранняя и поздняя генерации сфалерита. Сфалерит ранней генерации — темно-коричневый и черный, ассоциируется с пирротинном, арсенопиритом, пиритом и халькопиритом. Параметр элементарной ячейки $a_0 = 0,5421$ нм. Среднее содержание железа составляет 13,1%, в отдельных образцах оно колеблется от 12,5 до 13,5%. Сфалерит поздней генерации светло-коричневый и желто-коричневый, ассоциируется с халькопиритом. Параметр ячейки $a_0 = 0,5412$ нм. Среднее содержание железа 3,8%, интервал колебаний в отдельных образцах от 3,4 до 4,2%. Всего изучено по 9 образцов каждой генерации. Данные приведены в табл. 1. Была проверена гипотеза равенства значений отражения без учета случайных отклонений. $t_{\text{выч}} = 3,98$ ($f = 16$, уровень значимости $\alpha = 0,05$) $t_{\text{табл}} = 2,12$ [2]. Поскольку $t_{\text{выч}} > t_{\text{табл}}$,

Т а б л и ц а 1
Отражение (R) при 589 нм
генераций сфалерита

№ п/п	R _I , %	R _{II} , %
1	17,4	16,8
2	17,3	16,9
3	17,4	16,7
4	17,2	16,8
5	17,5	16,6
6	17,3	16,7
7	17,4	16,8
8	17,6	16,6
9	17,4	16,9
$R_{\text{ср}}$	17,38	16,75
Дисперсия	0,1975	0,0128

Таблица 2
Отражение (R) при 589 нм и микротвердость
поколений станнина в месторождениях различных формаций

Генерация	R, %	Микротвердость, кг/мм	Примечание
Касситерит-силикатно-сульфидная			
I	29,5	281	Анизотропен
	28,8	293	"
	29,0	325	"
II	27,0	194	Анизотропен
	27,4—28,8*	212	Двуотражающий
	26,9	204—268*	Анизотропия: микротвердости
	27,9	240	Анизотропен
Касситерит-сульфидная			
I	28,3	306	Изотропен
	28,4	342	Слабо анизотропен
	28,5	310	Изотропен
	28,2	294	"
	28,6	286	"
II	27,8	250	Анизотропен
	27,4	221	"
	27,3	232	"
	26,2	276	"
	26,1	207	"
Среднее	I генерация		
	28,7	304,6	
	II генерация		
	27,0	229	

* В расчет не принимались.

различия средних величин значимы. Значительное различие дисперсий первой и второй поколений — 0,1875 (I) и 0,0128 (II) — свидетельствует о большей неоднородности образцов первой поколения по сравнению с образцами второй поколения.

Станнин. При изучении станнинсодержащих руд 16 месторождений Дальнего Востока и Приморья, относящихся к касситерит-силикатной и касситерит-сульфидной формации, А.С. Назарова выделила в них две поколения станнина. Первая генерация выделялась в раннюю сульфидную стадию и наблюдается в виде неправильных зерен вместе с халькопиритом, пиритом, на некоторых месторождениях — со сфалеритом, часто в виде эмульсионных включений в сфалерите. Этот станнин корродирует ранний касситерит и цементирует его раздробленные зерна.

Станнин второй поколения, выделяясь в позднюю сульфидную стадию, замещает все ранние сульфиды, в том числе и сфалерит, образуя пленки обычно неправильной формы, которые приурочены к трещинкам, рассека-

ющим агрегаты ранних минералов. Они часто содержат реликты пирротина, халькопирита и сфалерита.

Изученные образцы по данным рентгенометрической проверки кристаллизуются в тетрагональной сингонии. В отраженном свете станнин светлосерый с отчетливым зеленовато-фисташковым оттенком. Проверялась гипотеза равенства средних значений отражения и микротвердости. Данные измерений приведены в таблице 2.

Рассчитанные значения $t_{\text{выч}} = 2,11$ для отражения и $t_{\text{выч}} = 7,01$ для микротвердости превышают критические — соответственное 1,77 и 1,76 (для отражения $f = 13$, для микротвердости — 14, $\alpha = 0,1$); следовательно, расхождения средних величин значимы (с достоверностью 90%). Для первой генерации характерны более высокие значения отражения и микротвердости. Часть образцов станнина этой генерации не проявляет анизотропии, что может свидетельствовать о большей степени упорядоченности их структуры. Для образцов второй генерации, наряду с пониженными величинами отражения и микротвердости, характерна и более сильно проявленная анизотропия, а в некоторых образцах фиксируются двуотражение и анизотропия микротвердости, что может свидетельствовать о меньшей степени упорядоченности их структуры.

Статистический прием разделения минеральных объектов следует рассматривать как вспомогательный, дополняющий общие минералогические методы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хальд А. Математическая статистика с техническими приложениями. М.: Мир, 1956. 186 с.
2. Шаповалов И. П. Применение математической статистики в геологии. М.: Недра, 1971. 245 с.

УДК 549.51:553.068.1

М. Ф. МАКСИМОВА, В. Т. ДУБИНЧУК

ОКСИДЫ И ДРУГИЕ МИНЕРАЛЫ УРАНА В ИНФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

Характерной особенностью эпигенетических новообразований из гидrogenных месторождений является тонкодисперсность их выделений и как следствие — повышенная растворимость, более низкая отражательная способность. Это относится к урановой минерализации, сульфидам железа, молибдена и другим минералам месторождений, образованных как в песчаниках, так и в угле.

Урано-угольные месторождения. Расположены в бортах депрессий и приурочены к угленосным отложениям.

Формирование рудных залежей четко контролируется границей зоны окисления в перекрывающих отложениях или в самом угле, поэтому пози-

ция уранового оруденения в угольном пласте меняется в зависимости от положения границы окисленных и неокисленных пород. Как правило, оруденение локализуется в верхней части угольного пласта, а на выклинивании, где окисление захватывает почти весь уголь, оно формируется не только в пределах пласта угля, но иногда захватывает и подстилающую породу.

Урановая минерализация представлена преимущественно оксидами урана, реже коффинитом, в ассоциации с пиритом, молибденитом. Среди оксидов урана преобладает регенерированная урановая чернь — порошковые землисто-черные неполирующиеся образования. В наиболее обогащенных ураном участках, наряду с рыхлыми разновидностями, встречаются более плотные, полирующиеся, которые в дальнейшем будем называть настураном.

Минерализация в угле распределена крайне неравномерно. Характер ее распределения идентичен для угля и для песчаников. Минералы образуют вуалевидные пятнистые выделения весьма сложных очертаний в отдельных участках породы, а также мельчайшую вкрапленность. Как правило, распределение минерализации можно наблюдать только с помощью радиографий и микрорадиографий. Достаточно крупные выделения настурана, допускающие диагностику его оптическим методом, крайне редки. Наиболее интенсивные скопления минерализации концентрируются около выделений пирита.

Выяснение форм нахождения урана и диагностика урановых и других эпигенетических минералов в осадочных породах вообще, а в угле в особенности, традиционными минералогическими методами представляет большие трудности ввиду чрезвычайно тонкодисперсного характера выделений. Диагностика с помощью рентгеновского анализа возможна только при содержании урана в анализируемом материале не ниже 5%, поэтому чаще диагностируются лишь сопутствующие минералы. Оптические методы практически бессильны: урановые минералы чаще не полируются, к тому же отражательная способность их близка к отражательной способности углеродистого вещества. Лишь в отдельных случаях в шлифах, приготовленных из протолок угля (фракции плотностью $> 2,9$), внутри скоплений пирита или по периферии удается заметить минерал, по оптическим свойствам идентичный настурану или коффиниту.

Рассеянная тонкодисперсная минерализация урана не всегда диагностируется даже такими новыми тонкими методами, как лазерная спектроскопия, микрозондовый анализ и т.д. Была предпринята попытка изучить данную минерализацию с помощью электронной микроскопии. Применение электронной микроскопии позволяет получать информацию не только о фазовом составе минералов, но также о форме их выделений и взаимоотношениях, что важно для выяснения генетических вопросов.

Под электронным микроскопом изучена минерализация из двух ураноугольных объектов (месторождение и рудопроявление) и из двух гидrogenных месторождений, приуроченных к песчаникам.

Минерализация из ураноугольного месторождения. Изучался уголь из верхней рудоносной части мощного пласта и на его выклинивании. Урановая минерализация представлена оксидами урана, реже коффинитом, а в единичных случаях — янтинитом.

Среди оксидов урана по микроморфологическим признакам выделяются две разновидности: глобулярные, наиболее характерные и часто встречающиеся (табл. VIII, *a-e*), и пленочки на породе среди глобул (табл. VIII, *a*; табл. IX, *z*). Обе разновидности дают четкую микродифракционную картину, характерную для оксида урана. Распределены оксиды урана неравномерно. Как визуально, так и электронномикроскопически в отдельных участках фюзена устанавливаются интенсивные обособления глобулярных выделений оксида урана (табл. VIII, *a*). Размер плотно уложенных глобул составляет доли микромикрон. Экстрагированные на реплику частицы оксида дают кольцевые микродифракционные картины, что указывает на слабую его раскristаллизацию. Помимо оксида урана, отмечаются призматические кристаллы коффинита и дискообразные кристаллы молибденита (табл. VIII, *b*).

Молибденит устанавливается также в виде дискообразного агрегата чешуек. Микродифракционная картина с экстрагированной на реплику частицы молибденита приведена на табл. VIII, *b*.

На выклинивании пласта, где окислительные эпигенетические процессы воздействуют не только сверху, но и снизу, наряду с оксидами урана на отдельных кристалликах пирита выявлена тончайшая пленочка (табл. IX, *b*), которая дает хорошую микродифракционную картину, отвечающую янтиниту (табл. IX, *b*). Очевидно, процесс изменения оксида урана заключается не только в окислении четырехвалентного урана до шестивалентного, но и в гидратации минерала.

Наряду с оксидами урана встречается коффинит. Оба минерала совместно отмечаются в органическом веществе, на контакте с пиритом и на слоистых алюмосиликатах. На табл. IX, *a* видна шероховатая поверхность последних в угле, на которой наблюдаются округлые выделения оксида урана и веретеновидные кристаллы коффинита.

Коффинит представлен двумя морфологическими разновидностями: призматическими расщепленными и веретеновидными кристаллами. Интенсивные выделения кристалликов коффинита обычно концентрируются на поверхности пирита. Это веретенообразные кристаллы величиной 0,5—0,6 мкм (табл. IX, *a*); иногда они образуют небольшие сростки в виде звездчатых агрегатов, дающие хорошие микродифракционные картины коффинита. Веретенообразные кристаллы коффинита отмечены на поверхности кристаллов молибденита, а также на контакте молибденита с органическим веществом и на поверхности хлорита и пирита. Иногда призматические и веретеновидные кристаллы коффинита встречаются совместно и, очевидно, принадлежат к разным генерациям. На некоторых участках коффинит отсутствует.

Пирит, с которым тесно ассоциируют минералы урана, имеет под электронным микроскопом кристалломорфное строение. Иногда видны ступеньки скола пирита или гелицитовая структура с послойным распределением органического вещества в двух направлениях.

Минерализация из урано-угольного рудопроявления и я. Как и в предыдущем случае, в данном рудопроявлении характерна ассоциация урановой минерализации с пиритом. Учитывая это, для исследования выбран полированный шлиф с пиритом, вокруг которого на радио-

графии отмечалось сильное потемнение пленки. Под электронным микроскопом изучены уголь около пирита и минерализация внутри скопления пирита. И в одном и в другом случае урановый минерал представлен оксидом урана, который в угле имеет шарообразную, кашлевидную форму, а в пирите выявляется тонкое срастание его с оксидами урана (удлиненные выделения), напоминающее структуру распада твердого раствора. Ламели оксида урана строго ориентированы взаимно по отношению к самой матрице пирита, располагаясь по плоскостям (100) и (110). Более ранним, вероятно, является оксид урана, образующийся совместно с эпигенетическим пиритом, более поздними — округлые выделения минерала в угле.

Минерализация урана в песчаниках. Под электронным микроскопом была изучена урановая минерализация из гидрогенного месторождения, приуроченного к песчаникам морского генезиса [1], и континентальным отложениям.

Из месторождения, приуроченного к песчаным отложениям морского генезиса, проанализированы три образца, два из которых отобраны непосредственно на границе окисленной и неокисленной породы. Оруденение здесь приурочено к светло-серому песчанику с пятнами черно-серого или вишнево-красного цвета; темно- и красноцветные участки разделены узкой (1–2 мм) полоской светлого вмещающего песчаника [2]. Красноцветная окраска обусловлена мельчайшими округлыми скоплениями гидрогематита, темноцветная — черной неполирующейся массой, среди которой иногда наблюдаются мелкие выделения, по оптическим свойствам похожие на настуран, а также разрозненные кристаллы и скопления пирита. В разделяющей светлой породе не видно ни гидрогематита, ни пирита. На радиографии потемнение пленки наблюдается над темными участками, наиболее интенсивное — над участками с пиритом. Темные участки отличаются максимальным содержанием урана (до 5%), железа (до 10%) и кобальта (до 0,5%).

По данным электронной микроскопии вблизи кристаллов пирита уран обособляется в виде двух морфологических форм: шариков — глобул (табл. VIII, а, б) и пленок, определенных с помощью микродифракции как оксид урана. По данным амплитудного контраста многие глобулы полые. Они иногда соединяются мостиками между собой и с пиритом. Отмечено, что чем интенсивнее проявление урановой минерализации, тем мельче по размеру и больше по количеству выпавшей минеральной фазы. В участках с максимальным содержанием оксида урана глобулы очень мелкие — до 0,3 мкм. Они группируются в колонии, соединяются друг с другом и образуют колломорфные микроструктуры. Чаще глобулы конденсируются вокруг кристаллов пирита, которые имеют размер 1–1,5 мкм. Более мелкие кристаллики пирита отмечаются на поверхности пленочки оксида урана. Менее совершенная пленочка оксида урана дает слабую диффузионную дифракционную картину.

Несколько вдали от пирита отмечается оксид урана также в виде глобул и пленочек, но редких, единичных. Пленочки занимают небольшие участки, протяженностью 1–2 мкм. Толщина пленочек составляет десятки нанометров. Пленочки чаще обнаруживаются на полиминеральном цементе. Шарик оксида урана в виде одиночных выделений (одно-два на площади 10 x 20 мкм) располагаются в трещинах, на глинистых частицах, иногда

встречаются на поверхности сравнительно крупных (2–3 мкм) кристаллов гематита.

При исследовании "каймы" светлого песчаника, разделяющей участки со скоплением минералов урана и гидрогематита, в отдельных местах выявлены глобуловидные оксиды урана, однако глобулы как бы "расташены", и в ассоциации с ними отмечаются пленочки гидроксидов урана, микродифракционная картина которых отвечает кларкеиту. Вблизи описываемой зоны светлого песчаника отмечаются также пленочки оксида урана.

Наличие белесой каймы в рудоносной породе с оксидами и сульфидами железа, деформированными оксидами урана и кларкеитом — гидроксидом шестивалентного урана, можно рассматривать как признак переходной геохимической обстановки со сменой восстановительных условий более окислительными.

В образце карбонатного песчаника с пиритом наиболее интенсивная минерализация наблюдается на контакте с участком шлифа наиболее карбонатного состава.

Под электронным микроскопом исследовались этот контакт, внутренняя часть карбонатного участка и удаленные от него бедные ураном части шлифа. Электронно-микроскопическое исследование показало, что во всех случаях минералы урана представлены оксидом урана в виде глобул, в наиболее обогащенных ураном участках глобулы (0,4–0,5 мкм) располагаются в гидрослюде и вблизи пирита. На отдельных кристалликах пирита обнаруживаются присыпки оксида урана размером 0,1 мкм; в участках с низким содержанием урана наблюдаются одиночные глобулы оксида урана, иногда вокруг глобулярного обособления выявляется пленочка оксида урана, являющаяся, по-видимому, продуктом разрушения глобулярного оксида урана.

На втором объекте оруденение сформировано в континентальных отложениях палеорусел на выклинивании зоны пластового окисления.

Под электронным микроскопом изучался материал из полированного шлифа. Вблизи пирита, как и во всем образце, но с различной интенсивностью, встречены оксиды урана, болтвудит (водный силикат уранила) и редко коффинит.

Здесь микродифракционно выявлен пленочный оксид урана, располагающийся незначительными по размеру островками. Микродифракционная картина кольцевая (табл. IX, з), параметр элементарной ячейки $0,541 \pm \pm 0,003$ нм. В этих же участках отмечаются и оксиды урана в виде кристалликов, приближающихся по форме к квадратикам. У них несколько выше параметр элементарной ячейки, который составляет $0,542 \div 0,543$ нм. Кроме оксида урана, на данном участке отмечаются и полупрозрачные для электронов хаотично расположенные призмочки болтвудита (табл. IX, в, з), которому свойственны межплоскостные расстояния $0,384 \div 0,329$ нм. На табл. IX, в отмечается присутствие двух фаз — кубиков оксида урана и призмочек болтвудита. Микродифракционно устанавливается, что некоторые призмочки принадлежат коффиниту.

Вдали от пирита просвечивающая микроскопия и микродифракция устанавливают только оксиды урана в форме кубиков.

Таким образом, изучение урановой минерализации водородных (инфильтрационных) месторождений под электронным микроскопом показало

Минералы урана и форма их выделения в гидrogenных месторождениях

Вмещающая порода	Минералы урана	Форма выделения	Примечание
Угли:			
месторождение	Оксид урана	Округлые, глобулы, пленочки	На пирите, молибдените
	Коффинит	Веретенообразные, призматические	На хлорите
	Янтинит	Пленочка	На пирите
рудопоявление	Оксид урана	Округлые, структура распада	В угле, в пирите
Песчаники			
морского генезиса	Оксид урана	Округлые, пленочки	—
	Кларкеит	Пленочки	Между участками с гематитом и пиритом
континентально-го генезиса	Оксид урана	Квадратики, пленки	—
	Коффинит	Призмочки	Редко
	Болтвудит	Призмочки	—

до черты сходства и отличия в минеральном составе и формах выделения минералов, что отчетливо видно в таблице.

В урано-угольном месторождении урановая минерализация представлена оксидом урана и коффинитом, по крайней мере, двух генераций. На выклинивании пласта угля, где максимально проявлены окислительные процессы, встречается янтинит, вероятно, являющийся результатом изменения оксида урана. Оксид урана имеет глобулярную, реже пленочную форму выделения.

В урано-угольном рудопоявлении отмечены только выделения оксида урана: в угле шаровидной формы, в пирите — удлиненной.

Урановая минерализация в песчаниках морского генезиса представлена оксидом урана в виде глобул и пленочек. В отдельных участках светлого песчаника в ассоциации с редкими деформированными глобуловидными выделениями оксида урана присутствует кларкеит, что свидетельствует о наличии в данном участке переходных условий.

Урановая минерализация в континентальных песчаниках представлена оксидом урана в виде кубиков и пленочек, а также болтвудитом, реже коффинитом.

Просвечивающая электронная микроскопия установила тесную ассоциацию урановых минералов с пиритом.

При изменении оксида урана наряду с частичным окислением $U^{4+} \rightarrow U^{6+}$ может происходить гидратация с образованием гидрооксида уранила янтинита. Дальнейшее изменение урановых минералов, вероятно, приводит к переходу урана в растворимое состояние и миграции. Лишь в отдельных случаях наблюдается образование минералов шестивалентного урана (кларкеит, болтвудит).

ЛИТЕРАТУРА

1. Каширцева М.Ф., Сидельникова В.Д. Распределение селена, урана, молибдена при инфильтрационном рудообразовании. — Геология руд. месторождений, 1973, № 3, с. 82–92.
2. Каширцева М.Ф. Методы изучения эпигенетических изменений в рыхлых осадочных породах. М.: Недра, 1970. 152 с.

УДК 553.311.08 : 549.731.13 (571.53/55)

А.Я. АРХИПЕНКОВА

СОСТАВ И СВОЙСТВА МАГНЕТИТА ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЮГА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

Железорудные месторождения юга Сибирской платформы залегают на различных стратиграфических уровнях осадочного чехла в различной геологической обстановке. Вмещающие породы скарнированы (пироксен, гранат) и изменены с развитием гидроокислов хлорита, серпентина. Рудоотложение происходило путем метасоматического замещения нерудных минералов и реже — выполнения мелких трещин.

Магнетит — главный рудный минерал всех структурно-морфологических типов рудных залежей месторождений данной формации. Он изучался многими исследователями [1, 2, 4–6], отмечавшими широкие вариации основных компонентов состава, содержание элементов-примесей и неоднородное строение минерала. Высказывалось мнение об отсутствии в рудах магномагнетита [2, 6] и о развитии разностей этого минерала с небольшими содержаниями магния. Подчеркивалось, что магнетит железорудных месторождений юга Сибирской платформы представляет сложную гетерогенную систему, обусловленную входением в решетку разнообразных изоморфных примесей Mg, Al, Ti, V, Cr, Ni, Co, Mn, а также присутствием субмикроскопических включений силикатов, шпинелей, карбонатов и широким развитием продуктов распада твердого раствора — шпинели, ульвошпинели, ильменита. Широко, хотя и неравномерно, проявлены процессы окисления магнетита — мартилизация и маггемитизация, которые могут наблюдаться вместе и порознь. Особенности состава магнетита выражены также в значительном колебании FeO/Fe_2O_3 отношения; по содержанию MgO на всех промышленных месторождениях выделяются три группы магнетита: 1) с содержанием MgO от 0,3–0,5 до 2–3%, 2) от 2,0–3,5 до 4,0–6,5% и 3) от 5,5–7,5 до 7–10% (рис. 1). При увеличении содержания MgO (табл. 1) в минерале уменьшается FeO/Fe_2O_3 отношение, что свидетельствует об изоморфном входении магния в магнетит (магний, связанный с силикатами, исключен). Отсутствие четкой закономерности связано с наличием процессов окисления, присутствием субмикроскопических выделений шпинели и изоморфным входением высоковалентных катионов в решетку магнетита.

Более магнезиальным оказался магнетит Нерюндинского месторождения и магнетит III группы Рудногорского из руд, сформировавшихся на глуби-

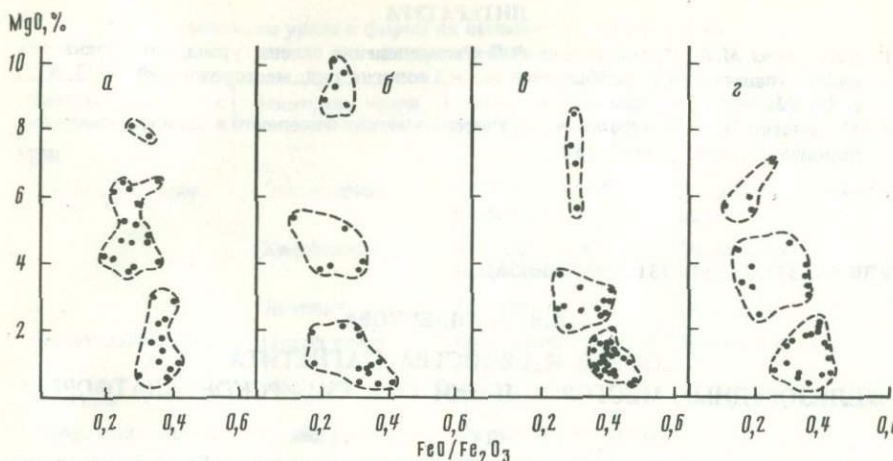


Рис. 1. Распределение содержаний магния в магнетите скарновой магномагнетитовой формации различных месторождений

а – Нерюндинского; *б* – Рудногорского; *в* – Коршуновского; *г* – Тагарского

не 700–1250 м. Низкими содержаниями MgO характеризуется магнетит Коршуновского и Тагарской группы месторождений. Исследование магнетита микрорентгеноспектральным методом на установке Camebax ВИМС, аналитик К.В. Юркина фиксирует присутствие в образцах, кроме Mg и Al, Ti, Mn, Ca, Si (табл. 2). Присутствие марганца и титана обусловлено изоморфным вхождением в решетку магнетита (табл. X, XI); кальция и кремния – механическими примесями.

Данные анализа (табл. 2) позволяют уверенно говорить о более широком распространении магнийсодержащего магнетита (магномагнетита) в рудах железорудных месторождений юга Сибирской платформы. При высоком содержании магния и алюминия устанавливается неравномерное их распределение в одном зерне этого минерала.

По данным количественного спектрального анализа устанавливается, что Ti, Mn, V, Cr, Ni и Co распределяются неравномерно, в том числе и в магнетите одного месторождения (табл. 3).

Сравнение средних содержаний титана показывает, что эта величина выдерживается примерно на одном уровне – порядка десятых долей процента. Значительный разброс содержаний отмечается в магнетите субгоризонтальных залежей (глубина 700–1250 м) Коршуновского и Рудногорского месторождений, что связано с микровключениями титаносодержащих минералов – ильменита, перовскита и др.

Поведение марганца относительно устойчиво. Среднее содержание его не превышает десятых долей процента. Существенных колебаний содержания в отдельных пробах не наблюдается, что подтверждает изоморфное вхождение его в решетку магнетита.

Средние содержания ванадия во всех пробах близки (0,072–0,084%). Повышенные содержания отмечаются лишь по отдельным пробам в магнетите субгоризонтальных залежей Коршуновского и Рудногорского месторождений. Закономерной прямой корреляции ванадия с титаном, как это

Таблица 1
 $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ отношение в магнетите
 в зависимости от содержания MgO^1

Месторождение	I группа		II группа		III группа	
	MgO	FeO/Fe ₂ O ₃	MgO	FeO/Fe ₂ O ₃	MgO	FeO/Fe ₂ O ₃
Нерюндинское	0,5–3,0	0,30–0,42	3,7–6,5	0,19–0,36	7,5–8,1	0,27–0,32
Рудногорское	0,37–2,05	0,17–0,37	3,8–5,4	0,11–0,32	8,7–10,0	0,20–0,27
Коршуновское	0,4–0,2	0,36–0,47	2,2–3,6	0,25–0,41	5,5–8,5	0,30–0,31
Тагарское	0,3–2,3	0,26–0,43	2,5–4,6	0,15–0,35	5,5–7,0	0,11–0,25

¹ Использованы химические анализы магнетита из работы В.А. Вахрушева и А.Е. Воронцова [2].

отмечается для других железорудных месторождений [3], не обнаружено.

Распределение хрома, никеля и кобальта более сложное. Содержание хрома в большинстве проанализированных проб находится за пределами чувствительности анализа (0,002%). В ряде проб он присутствует в количествах от десятых до тысячных долей процента, и более заметно концентрируется в магнетите из субгоризонтальной залежи Коршуновского месторождения.

Средние содержания никеля в магнетите одинаковы. Повышенное содержание его в отдельных пробах может объясняться субмикроскопическими включениями в магнетите никельсодержащего пирита. Повышенное среднее содержание кобальта отмечено в магнетите Нерюндинского месторождения, что скорее связано с микровключениями пирита.

В магнетите Рудногорского месторождения с высоким содержанием магния рентгенографическим анализом выявлен магнетит с заниженными параметрами (в нм) $a_{\text{ср.}} = 0,8353 \pm 0,0002$ (глубина 1130 м), $0,8355 \pm 0,0002$ и $0,8378 \pm 0,0001$ (глубина 1160 м), $0,8357 \pm 0,0001$ и $0,8381 \pm 0,0001$ (глубина 1180 м). Дифрактограммы отражают несовершенную структуру. Этот магнетит характеризуется плотной, хорошо полирующейся поверхностью и высокой микротвердостью ($H = 967\text{--}1162 \text{ кг/мм}^2$).

Присутствие в магнетите высоких содержаний магния уменьшает параметр решетки и увеличивает микротвердость минерала. Такие же свойства проявляются в магнетитизированном магнетите. Но в отличие от магномагнетита, у которого с увеличением содержания магния уменьшается величина точки Кюри ($\theta^\circ \text{C}$), для магнетита эта величина значительно выше, чем для магномагнетита и стандартного магнетита. Поэтому при детальных исследованиях магнетита такого сложного состава, как магнетит из железорудных месторождений юга Сибирской платформы, следует применять термомагнитный анализ.

Таким образом, приведенный материал показывает, что магнетит железорудных месторождений юга Сибирской платформы распространен в разностях, различающихся по содержанию как окисного и закисного железа,

Т а б л и ц а 2
Содержание главных элементов-примесей в пробах магнетита
по данным микрорентгеноспектрального анализа

Месторождение	Глубина, м	Элементы-примеси, мас.%		
		Al	Mg	Ti
Нерюндинское	130	0,9-1,7	1,0-3,0	Не обн.
	280	2,0-2,8	5,0-6,0	0,1-0,3
	407	2,5	7,8-8,0	1,0
	440	3,8	4,6-8,2	0,1
	603	4,5	6,0-8,0	0,05
Рудногорское	1050	4,6	8,6	1,3
	1160	5,6	9,7	1,7
	1180	4,5	6,1	0,5
	1130	5,5	4,1	0,3
	868	5,8	8,5	0,3
	790	0,04	1,2	0,2
	оолиты из об- нажений	0,6 2,0-3,0 3,0	2,1 2,0-4,0 3,6	0,1 Не обн. То же
Коршуновское	710	0,05-0,2	0,05-1,0	0,2
	150	1,4-2,4	6,2-7,0	0,2
	100	3,2-4,7	3,4-6,2	0,2
	930	1,3	0,3	0,3
	920	0,5	1,5	0,9
	760	0,1-0,3	2,0-4,0	0,02-0,03
	810	0,3	1,3	0,3

Т а б л и ц а 3
Средние содержания элементов-примесей
в пробах магнетита

Элементы-примеси	Месторождение и количество проб		
	Нерюндинское (37)	Рудногорское (50)	Коршуновское (18)
Ti	$\frac{0,20-1,00}{0,46}$	$\frac{0,06-1,80}{0,61}$	$\frac{0,10-1,80}{0,74}$
Mn	$\frac{0,016-0,49}{0,286}$	$\frac{0,011-0,30}{0,151}$	$\frac{0,020-0,67}{0,17}$
V	$\frac{0,027-0,15}{0,072}$	$\frac{0,051-0,14}{0,075}$	$\frac{0,001-0,22}{0,073}$
Cr	$\frac{0,002-0,013}{0,003}$	$\frac{0,0008-0,001}{0,002}$	$\frac{0,001-0,14}{0,033}$
Ni	$\frac{0,003-0,084}{0,0146}$	$\frac{0,0015-0,015}{0,0111}$	$\frac{0,0045-0,017}{0,010}$
Co	$\frac{0,001-0,064}{0,0145}$	$\frac{0,002-0,0098}{0,0038}$	$\frac{0,0005-0,0073}{0,0039}$

Элементы-примеси, мас.%			Fe, мас.%
Mn	Ca	Si	
0,9	0,1-1,5	0,4-1,2	66,0-68,0
0,3	0,6-0,8	2,0-3,0	63,0-64,0
0,2	1,0-1,4	2,3	58,0-64,0
0,3	0,01-0,02	0,1	63,4-64,4
0,3	0,1-1,1	2,0-3,4	61,0-62,0
0,1	0,03	0,2	57,5
0,1	0,2	0,2	56,4
0,2	0,03	0,06	60,0
0,2	0,02	0,04	61,0
0,2	0,04	0,04	57,0
0,1	0,03	0,04	70,0
0,1	0,05	0,1	69,0
0,3-0,4	0,5-2,0	0,4	63,2-64,2
0,2-1,0	0,6	0,1	64,0-65,0
0,05	0,02	0,05	70,2
0,2	0,03	0,8-1,2	64,5
0,2	0,07-1,5	0,2	60,4-67,3
0,06	0,03	Не обн.	70,7
0,2	Не обн.	То же	70,7
0,09-0,1	То же	"	69,0-70,0
0,1	"	"	70,7

так и элементов-примесей, что отражается на физических свойствах этого минерала. Состав магнетита весьма неоднороден главным образом по содержанию магния и алюминия. Вхождение этих элементов, особенно магния, существенно влияет на соотношение в нем FeO/Fe_2O_3 . Переменный состав и изменение физических свойств магнетита следует учитывать при решении практических задач.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Архипенкова А.Я.* Состав и строение магнетитов месторождений Ангаро-Илимской железорудной провинции в зависимости от структурно-литологических условий рудоотложения. — В кн.: Магнетиты месторождений магномагнетитовой и кремнисто-железистой формации. М., 1979, с. 60-89.
2. *Вахрушев В.А., Воронцов А.Е.* Минералогия и геохимия железорудных месторождений юга Сибирской платформы. Новосибирск: Наука, 1976. 189 с.
3. *Дымкин А.М., Мазуров М.П.* Элементы примеси в магнетитах контактово-метасоматических железорудных месторождений. — В кн.: Минералого-геохимические особенности скарновых месторождений. Новосибирск: Наука, 1974, с. 147-155.
4. *Корабельникова В.В., Антипов Г.И., Иващенко М.А.* Ангаро-Илимские железорудные месторождения. М.: Госгеолтехиздат, 1960. 373 с.
5. *Павлов Н.В.* Магномагнетитовые месторождения района Тунгусской синеклизы Сибирской платформы. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 224 с.
6. *Страхов Л.Г., Бочаров В.Е.* Температурная зональность железорудных месторождений Ангаро-Илимского типа. — Геология руд. месторождений, 1972, т. 14, № 2, с. 110-113.

Р.Д. КУЛИЧИХИНА

**К ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ОПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ n И χ
ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
НЕКОТОРЫХ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ**

Основная задача выполненной работы заключалась в том, чтобы получить значения показателя преломления (n) и показателя поглощения (χ) для некоторых групп минералов, а также выявить возможные пределы, в которых эти параметры могут служить дополнительными признаками при диагностике минералов, очень схожих друг с другом под микроскопом.

Оптические параметры n и χ и дисперсия их по спектру не только представляют интерес как дополнительные характеристики трудно диагности-

Т а б л и ц а 1

Показатели преломления и поглощения и знак диэлектрической
проницаемости изученных минералов

Структурный тип	Название минерала	Формула	Информативная, λ нм
A	Железо самородное	Fe	460 500
A_3B	Таймырит (Купро- станнопалладинит)	$(PdCu)_3Sn$	450
A_3B_2	Станнопалладинит	Pd_3Sn_2	450
A_2X	Купростибит	Cu_2Sb	550
AX	Маухерит	$Ni_{11}As_8$	450
	Никелин	NiAs	460
	Соболевскит	PdBi	450
	Котульскит	$Pd(Te, Bi)$	450
	Галенит	PbS	550 550*
	Клаусталит	PbSe	650 (650)**
	Алтаит	PbTe	550 560*
AX_2	Ауростибит	$AuSb_2$	590
	Фрудит	$PdBi_2$	450
	Майченерит	$PdBiTe$	480
	Кобальтин	$CoAsS$	450-500
	Герсдорфит	$NiAsS$	570
	Ульманит	$NiSbS$	580
	Пирит	FeS_2	450
	Ферроселит	$FeSe_2$	450
AX_3	Скуттерудит	$CoAs_3$	650

* - Данные получены методом эллипсиметрии.

** - Данные Сервелла [4].

руемых минералов, но и являются промежуточным звеном для перехода к электрическим параметрам, т.е. к комплексной диэлектрической проницаемости, связанной с электропроводностью и рассчитывающейся по формулам: $E_c = E_1 + E_2$, где E_1 — действительная и E_2 — мнимая части диэлектрической проницаемости [1, 2].

Действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости рассчитываются по формулам: $E_1 = n^2 k^2$; $k^2 E_2 = 2nk$, где $k = n\chi$. Для металлов $n \leq k$ и значения E_1 — отрицательны [2].

В настоящей работе изучены спектры отражения в воздухе (R^I) и в масле (R^{II}) и рассчитаны n и χ для минералов различного состава, но в основном для тех, которые входят в состав изоструктурных групп или принадлежат к определенным группам редкометалльных минералов (табл. 1). Последние проанализированы химически или на микрозонде, а также изучены рентгенографически.

Серийные приборы для непосредственного измерения n и χ в микро-

$R^I - R^{II}$ (в %)	n	χ	Знак диэлектрической проницаемости	Удельное сопротивление ом · м
57-47	1,6	1,6	-	$10 \cdot 10^{-8}$
	2,2	1,5		
48-34	1,8	1,3	-	
40-30	1,1	1,5	-	
35-25	2	1,4	-	
47-35	1,7	1,7	-	
42-27	2,75	0,5	-	
50-38	1,46	1,6	-	
52-42	0,9	2,1	-	
45-28	2,8	0,8	+	$1 \cdot 10^{-5}$; $5,8 \cdot 10^{-1}$
40*	4,8*			
47-32	3,8	0,6	-	
(47-32)**	(3,9)			
70-61	2,9	1,2	±	
65*	3,0*			
63-52	2,2	1,7	-	
56-46	1,2	2,3	-	
54-45	1,7	1,7	-	
48-34	4,5	0,8	+	$1 \cdot 10^{-3}$
44-31	4,2	0,5	+	10^{-6}
47-32	3,7	0,7	+	10^{-6}
42-26	2,2	1,0	+	$1 \cdot 10^{-3}$; $3 \cdot 10^{-2}$
43-28	3,3	0,5	+	
53-38	5,7	0,3	+	10^{-6} ; 10^{-3}

включениях рудных непрозрачных минералов отсутствуют. Для определения параметров n и χ был использован наиболее доступный метод расчета их по данным измерений отражения в воздухе (R^I) и иммерсии (R^{II}). Теоретически этот метод был ранее обоснован И. Кенигсбергером [3], который предложил приближенные формулы для расчета n и χ :

$$n = \frac{1}{2} \frac{n_{\text{имм.}}^2 - 1}{\frac{1 + R^{II}}{1 - R^{II}} - \frac{1 + R^I}{1 - R^I}},$$

$$\chi = \frac{1}{n} \frac{(n + 1)^2 R^I - (n - 1)^2}{1 - R^I}.$$

Работа выполнялась на автоматизированных серийных микроспектрофотометрах различных зарубежных фирм, а также и на отечественном приборе МСФУ-10. Измерения на MPV-2 (фирма Лейтц, ФРГ) и МСФУ-10 (ЛОМО) производились в лаборатории ИМГРЭ. Исследования на приборе MPV-2 проводились по программе, составленной представителями фирмы Лейтц. Для контроля полученных результатов часть измерений проведена Л.И. Бочек на приборе МРМ-II (фирмы "Оптон") в лаборатории ЦНИГРИ. Кроме того, для сравнения использовались данные Международной Минералогической Ассоциации (специальные карточки ММА за 1977 г.).

Все значения R^I и R^{II} , полученные на приборе МСФУ-10, а также взятые для сравнения из карточек ММА, обработаны по программе "Минерал" Л.Д. Караваевой на машине ЕС-1020 в ИМГРЭ. В основу положены формулы Кенигсбергера.

Измерения отражения в воздухе и иммерсии на разных приборах производились в одном и том же минеральном зерне и преимущественно в одной и той же точке.

Точность измерений R на использованных приборах составляет $\pm 1,5-3$ отн.%. Однако в связи с тем, что n и χ являются производными величинами от R^I и R^{II} , погрешность их вычисления при математической обработке, как отмечал и Кенигсбергер, значительно возрастает. Почти для всех минералов значения n и χ сильно варьируют для разных длин волн. Учитывая, что этот метод не обеспечивает высокой точности определения n и χ во всем диапазоне спектра (Кенигсбергер рекомендует ограничить применимость метода пределами $n \cdot \chi \leq 2$ и $n \geq 3$), были использованы в большинстве случаев несглаженные данные.

Однако, несмотря на то, что значения n и χ сильно колебались по спектру и графики обычно имели пилообразный вид, общий характер этих спектров остается аналогичным для одних и тех же минералов, хотя измерения проводились на разных приборах. Для примера приведены графики некоторых минералов (рис. 1-4).

Изучение большого количества минералов дало возможность установить, что n и χ не могут быть использованы в настоящее время как оптические константы для определения минерала на всем протяжении видимой области спектра. В то же время результаты измерения R^I и R^{II} , полученные на разных приборах и рассчитанные по ним n и χ , а также сравнение полу-

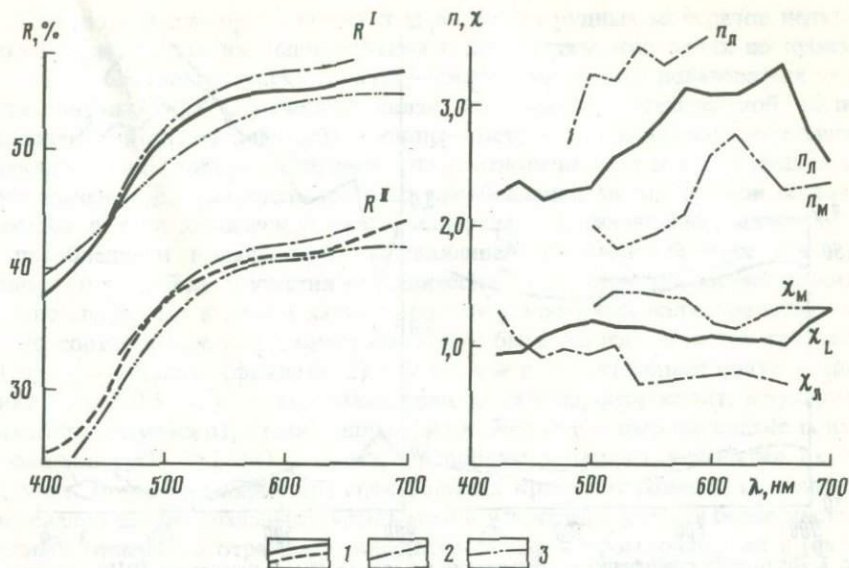
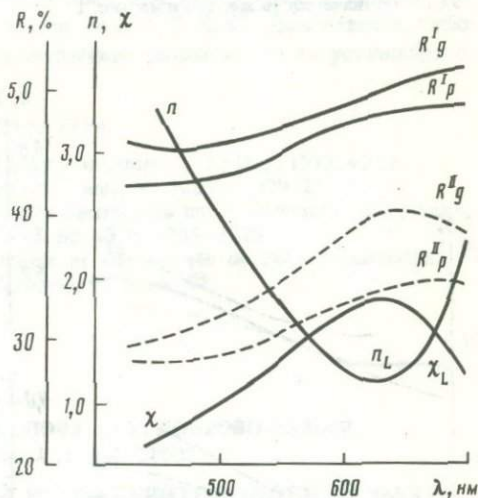


Рис. 1. Дисперсия коэффициента отражения в воздухе (R^I) и иммерсии (R^{II}), показателей преломления (n) и поглощения (χ) пирита

Данные автора, полученные на приборах: 1 - Л-МРВ-2; 2 - Л-МСФУ-10; 3 - М - данные ММА

Рис. 2. Дисперсия коэффициента отражения в воздухе (R^I) и иммерсии (R^{II}), показателей преломления (n) и поглощения (χ) ферроселита

Усл. Обозначения те же, что и на рис. 1



ченных и имеющихся литературных данных позволили установить области спектра, в которых отмечается наибольшая сходимости значений n и χ . Как правило, они соответствуют интервалам λ , в которых минералы ведут себя как низкоотражающие. Для минералов с аномальной дисперсией R , это в основном синяя и фиолетовая части спектра, а для минералов с нормальным типом дисперсии R характерна оранжево-красная часть спектра. Эти наиболее информативные длины волн и соответствующие им значения R^I , R^{II} и n , χ для изученных минералов приведены в табл. 1.

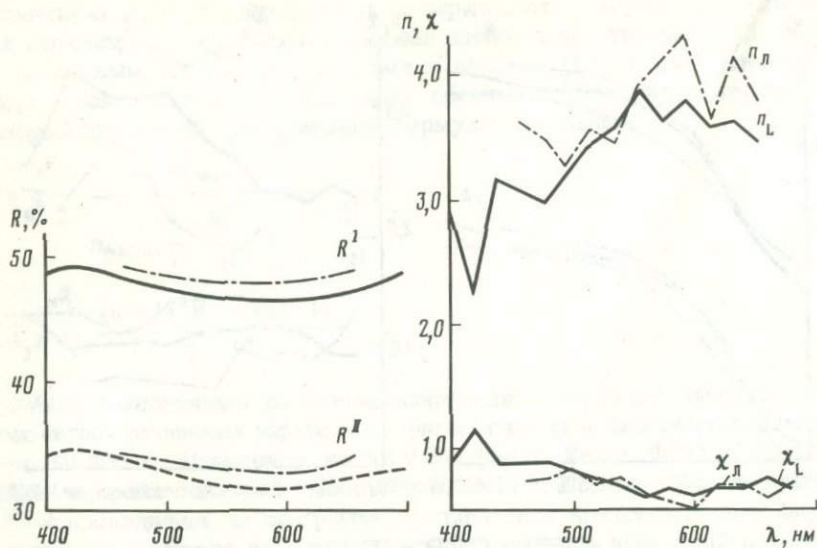


Рис. 3. Дисперсия коэффициента отражения в воздухе (R^I) и иммерсии (R^{II}), показателей преломления (n) и поглощения (χ) ульманита

Усл. Обозначения те же, что и на рис. 1

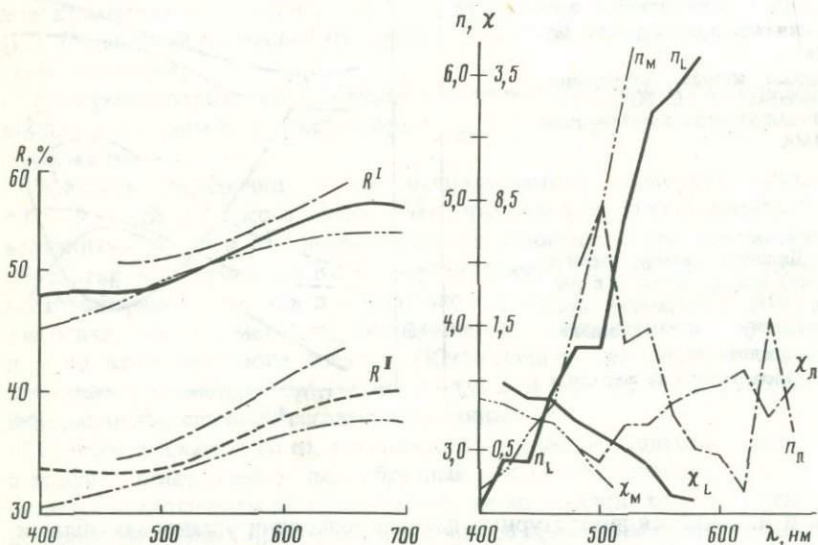


Рис. 4. Дисперсия коэффициента отражения в воздухе (R^I) и иммерсии (R^{II}), показателей преломления (n) и поглощения (χ) кобальтина

Усл. обозначения те же, что и на рис. 1

Хотя показатели преломления и поглощения рудных минералов нельзя рекомендовать для их использования в диагностических целях по произвольно выбранному участку спектра, однако ими можно пользоваться для установления типа химической связи (по знаку действительной части комплексной диэлектрической проницаемости — E_1) и для интерпретации электрических свойств минералов (по соотношениям n и χ). Отрицательные значения E_1 свидетельствуют о преобладании металлической составляющей в типе химической связи минерала, положительные значения — о преобладании ковалентной составляющей. Переменный знак при E_1 говорит о равной доли участия металлической и ковалентной составляющих в типе связи, что в целом характерно для узкозонных полупроводников.

По соотношению n и χ минералы могут быть разделены на три группы: 1) $n \leq \chi$ — металлы (фрудит), 2) $n \geq \chi$ и $\chi \geq n$ — узкозонные полупроводники ($E_g \leq 0,5$ Эв) — все халькогениды свинца, ферроселит, маухерит, никелин, котульскит, станнопалладинит и 3) $n \geq \chi$ — широкозонные полупроводники ($E_g > 1$ Эв) — пирит, герсдорфит, ульманит, кобальтин, скуттерудит. Сравнение характера спектральных кривых отражения изученных минералов со спектральными кривыми n и χ показало, что для большинства рудных минералов отражение определяется характером дисперсии χ (ферроселит, галенит, клаусталит, маухерит, никелин, аурустибит, купростибит, майченерит, фрудит, котульскит) и только для некоторых — пирита, кобальтина — характером дисперсии n (см. рис. 1, 2, 3, 4). Для алтаита, собольевскита, палладинита и таймырита подобной зависимости не установлено.

ЛИТЕРАТУРА

1. Панков Ж.Н. Оптические процессы в полупроводниках. М.: Мир, 1973. 456 с.
2. Илюй Р.Т. Полупроводниковые рудные минералы. М.: Недра, 1979. 288 с.
3. Königsberger J. Über Messungen des Reflexingermögens und Bestimmung der optischen Konstanten. — Ann. Phys. und Chem., 1913, Bd. 43, S. 1205–1222.
4. Cervelle B. Réfectans, constantes optique et microdurete de PbSe (clausthalite). — Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr., 1976, vol. 99, p. 26–28.

УДК 549.32 : 33 (470.21)

Н.И. ОРГАНОВА, М.Н. СОКОЛОВА, М.Г. ДОБРОВОЛЬСКАЯ,
А.И. ЦЕПИН, А.Л. ДМИТРИК

О ХАЛЬКОПИРИТОПОДОБНОЙ И СФАЛЕРИТОПОДОБНОЙ ФАЗАХ ПЛАСТИНЧАТОГО КАЛИЙСОДЕРЖАЩЕГО СУЛЬФИДА

Пластинчатый сульфид, неоднократно описанный авторами настоящей работы [1–3], имеет состав, близкий к джерфишериту, и представляет собой совокупность нескольких фаз, природа которых до конца не ясна. В свете последних работ, касающихся его химического состава, а также недавно опубликованной расшифровки структуры расвумита [6], в настоящей работе уточнена и конкретизирована интерпретация ранее опубликованных материалов, а также предложена схема взаимной кристаллографической ориентировки сосуществующих фаз пластинчатого минерала.

Т а б л и ц а 1
Химический состав главных фаз пластинчатого сульфида
меди и железа

№ анализа	Элемент			
	Cu		Fe	
	мас. %	атом. количества	мас. %	атом. количества
1	46,93	0,7381	20,28	0,3635
2	45,31	0,7129	20,35	0,3653
3	44,36	0,6988	19,79	0,3545
4	35,80	0,5634	29,01	0,5194
5	0,30	0,0047	45,19	0,8091

Примечание. 1-4 — халькопиритоподобная фаза (матрица); 5 — расшумитовая фаза (решетка); 1, 2 — выполнены Н.В. Троневой; 3-5 — А.И. Цепиным на микрозонде Cameca MS-46.

Т а б л и ц а 2
Порошкограммы, полученные из разных участков
пластинчатого калийсодержащего сульфида

I		II		Эталонный	
I	d, нм	I	d, нм	hkl	
				сфалеритоподобная фаза	халькопиритовая фаза
		6	0,345β		
		4	0,335β		
10	0,304	10	0,313	111	
1	0,2091	9	0,303		112
		3	0,2112β		
		1	0,2049β		
1	0,1917	9	0,1919	220	220
9	0,1857	4	0,1859		204
		1	0,1805β		
		7	0,1636	311	
2	0,1597				
1	0,1200				

Примечание. I — халькопиритоподобная фаза (Fe-излучение, 2R = 57,3 мм); II — пластинчатый сульфид, представляющий смесь халькопиритоподобной и сфалеритоподобной фаз (Fe-излучение, 2R = 143 мм).

Исследования проводились на наиболее крупных выделениях пластинчатого сульфида, найденных в пустотке среди нефелина и калиевого полевого шпата в одном из пегматитовых тел месторождения Расвумчорр. Пластинчатый габитус минерала и детали его микростроения показаны на табл. XII, а, б.

Повторное микрозондовое исследование пластинчатого сульфида под-

Элемент				Сумма
К		S		
мас. %	атом. количества	мас. %	атом. количества	
0,41	0,0105	32,8	1,0229	100,42
0,55	0,0141	33,33	1,0394	99,54
0,59	0,0151	31,98	0,9973	96,72
0,25	0,0064	31,03	0,9677	99,09
15,38	0,3935	36,40	1,1355	97,27

халькопирит ASTM, 9-423 [7]			Эталонный сфалерит ASTM, 5-0566 [7]		
I	d, нм	hkl	I	d, нм	hkl
			100	0,3123	111
10	0,303	112			
4	0,1865	220	51	0,1912	220
8	0,1854	204			
			30	0,1633	311
6	0,1591	312			
1	0,1214	332			
3	0,1205	316			
6	0,1077	424			

твердило высказывавшееся ранее мнение о том, что минерал, образующий решетку в нем (ан. 5, табл. 1), по составу соответствует расумиту KFe_2S_3 , встречающемуся в тех же пегматитовых телах [5]. Состав основной по объему фазы (ан. 1-4, табл. 1), образующей столбчатые, часто изогнутые выделения в ячейках решетки из расумитовой фазы, отвечает формуле Cu_2FeS_3 [1]. Порошкограмма этой фазы (1, табл. 2) близка к халько-

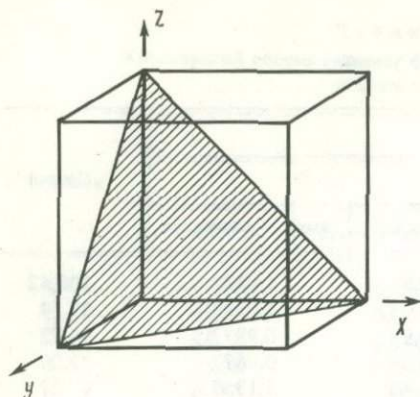


Рис. 1. Элементарная ячейка халькопиритоподобного минерала в кубическом аспекте

Штриховкой показана плоскость (111) с дефектами упаковки

пиритовой. Ее особенностью является наличие размытых рефлексов, диффузный характер которых увеличивается по мере возрастания угла рассеяния. Кроме того, на всех порошкограммах халькопиритоподобного минерала всегда присутствует еще более размытая, чем остальные рефлексы, линия с $d =$

$= 0,1917$ нм, отсутствующая на порошкограмме эталонного халькопирита, которой в халькопиритовой элементарной ячейке не удалось приписать индекса в соответствии с его пространственной группой. Ранее показано [4], что многие микрокристаллики халькопиритоподобного минерала на точечных электронограммах в электронном микроскопе, кроме частого размытия халькопиритовых рефлексов в сечении (001) обратной решетки, дают на дифракционной картине сателлиты, окружающие каждое отражение с четырех сторон.

Подобное исследование трехмерной дифракции при повороте кристалла показало, что геометрию дополнительных сателлитовых отражений можно объяснить, предполагая полисинтетическое двойникование минерала по плоскости (111) в кубическом аспекте. Рассмотрение дифракционной картины халькопиритоподобного минерала то в кубическом, то в тетрагональном аспекте связано с тем, что характерное для тетрагонального халькопирита раздвоение рефлексов обычно наблюдается только под средними и большими углами рассеяния, где для изучаемого объекта фиксируются размытые отражения. Наличие каких-либо ошибок наложения по плоскости (111) может привести не только к двойникованию, но и к появлению в этой ориентировке прослойки фазы с другой кристаллической структурой (рис. 1). Так, упомянутая выше линия дебаеграммы с $d = 0,1917$ может оказаться результатом дифракции от такой прослойки, не дающей других рефлексов вследствие ее малой толщины.

Неоднократно снятые из разных участков различных образцов пластинчатого сульфида рентгенограммы порошка показали, что в редких случаях (II, табл. 2) наряду с минералом халькопиритоподобной структуры встречается еще одна кристаллическая фаза. Линии этой фазы на рентгенограмме более резкие, что свидетельствует об отсутствии дефектности. Сравнение дебаеграммы этой фазы с эталонами показало ее почти полную тождественность со сфалеритовой порошкограммой (см. табл. 2), а расчет параметра элементарной ячейки привел к $a_0 = 0,5406$ нм. Отражение с $d = 0,1917$ халькопиритоподобной фазы (I, табл. 2) в пределах ошибки измерения практически совпадает с (220) сфалеритоподобной фазы.

Таким образом, зафиксированная сфалеритоподобная фаза встречена только в смеси с халькопиритоподобной фазой. Взаимная ориентировка

Таблица 3
Геометрические характеристики некоторых фаз
пластинчатого сульфида железа и меди

Минерал	Формула	Пространственная группа	Размеры элементарной ячейки, нм
Халькопиритоподобная фаза	Cu_2FeS_3	$\bar{1}42d(?)^*$	$a = 0,5258$
Халькопирит	$CuFeS_2$	$\bar{1}42d$	$a = 0,524; c = 1,03$
Сфалеритоподобная фаза	$Cu_2FeS_3(?)$	$F\bar{4}3m$	$a = 0,5426$
Сфалерит	ZnS	$F\bar{4}3m$	$a = 0,5406$
Ориkit	$CuFeS_2 \cdot nH_2O$	$P6_322(?)$	$a = 0,3703; c = 0,6168 \times 2$
Вюрцит	ZnS	$P6_3mc$	$a = 0,384; c = 0,618$

* Дефектный характер структуры, рассмотренный подробнее в тексте, не позволил однозначно определить ни пространственной группы, ни второй возможный параметр.

фаз осуществляется, по-видимому, по указанному выше закону — по плоскости (111) кубической упаковки. Их составы, по всей видимости, мало различаются. Действительно, микронзондовые исследования показали равномерное распределение Cu, Fe и S в междоузельных участках пластинчатого сульфида, в которых установлена сфалеритоподобная фаза. Однако малые размеры выделений последней не позволяют пока точно определить ее состав и выявить другие особенности, которые позволили бы представить ее как новый минерал. Во всяком случае наиболее вероятным представляется принадлежность халькопиритоподобного и сфалеритоподобного минералов к разным полиморфным модификациям соединения Cu_2FeS_3 . В халькопиритовой структуре, как известно, атомы Cu и Fe упорядоченно распределены по тетраэдрическим позициям с небольшим тетрагональным искажением плотнейшей упаковки. В сфалеритоподобной фазе атомы Cu и Fe распределены по тем же пустотам беспорядочно, структура имеет идеальную кубическую упаковку.

В связи с установленной новой сфалеритоподобной фазой представляет интерес недавно открытый в щелочных породах Калифорнии минерал ориkit (устное сообщение Г.К. Заманского), который имеет формулу $CuFeS_2 \cdot nH_2O$ ($n \leq 0,5$) и структуру вюрцита в политипной модификации 2H (см. 5 в табл. 3). Порошкограмма ориkита отличается от описанной сфалеритоподобной фазы. Этот сульфид можно рассматривать как полиморфную модификацию собственно халькопирита с содержанием $Cu : Fe = 1 : 1$. Структура стабилизируется входящей в ее состав H_2O .

Изложенное выше с учетом кристаллохимических особенностей главных фаз пластинчатого сульфида позволяет провести анализ из взаимных ориентировок.

На рис. 2 представлена структура расвумита в двух проекциях [6]. Каждый квадратик — тетраэдр из атомов серы, в центре которого располагается атом железа. Угол между плоскостями (110) и (010) составляет около 40° . Именно такую величину имеют углы между плоскостями решетки расвумита (табл. XII, б) в халькопиритоподобной фазе в сечениях, близких

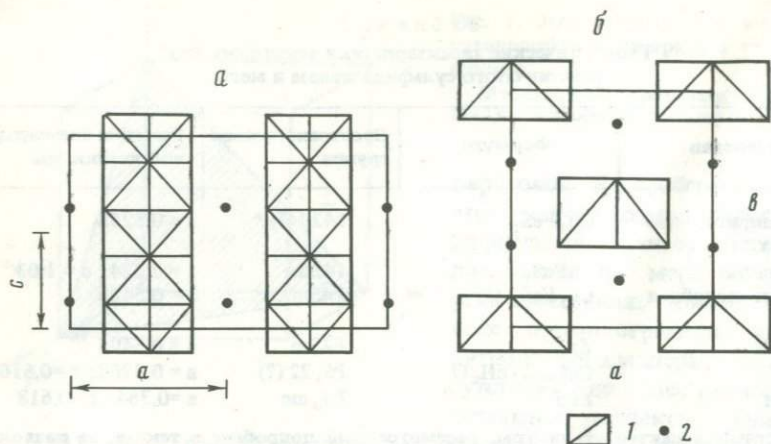


Рис. 2. Проекция структуры расвумита

a — вдоль оси b и b — вдоль оси c . 1 — феррумсодержащий тетраэдр; 2 — атом К

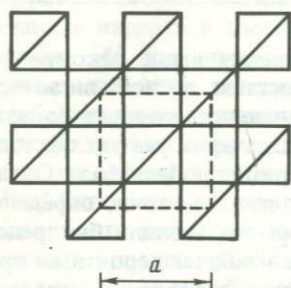


Рис. 3. Проекция вырезки из структуры халькопирита вдоль оси c

к пинакoidу. Половина длины диагонали элементарной ячейки расвумита в проекции вдоль оси c равна 0,717 нм. На рис. 3 показана проекция вырезки структуры халькопирита вдоль оси c . Размер диагонали элементарного квадрата — 0,744 нм. Таким образом, если предположить, что плоскости (110), а также направления [001] расвумита и халькопиритоподобного минерала совпадают, получаем достаточно хорошее совпадение их метрик ($a_{\text{куб}} = 0,526$ нм, $c_{\text{расв.}} = 0,547$ нм). Более того, сохраняется подобие их структурных мотивов — они могут соединяться "носиками" своих FeS_4 -тетраэдров — через один для халькопирита.

Общие кристаллографические плоскости сфалеритоподобной и псевдокубической халькопиритоподобной фаз должны быть в соответствующем сечении параллельны вытянутости столбчатых агрегатов, заключенных между решеткой расвумита (для одной из восьми возможных ориентировок). Возможно, такое переслаивание служит одной из причин столбчатой микроструктуры сульфида, наряду с дефектностью халькопиритоподобной фазы.

1. Уточнен фазовый состав пластинчатого сульфида меди и железа. Главная по объему фаза в нем — псевдокубический халькопиритоподобный минерал Cu_2FeS_3 с $a_{\text{куб}} = 0,526$ нм и с дефектной структурой. Следующая в количественном отношении фаза — расвумит, KFe_2S_3 характеризуется

параметрами: $a_0 = 0,905$, $b_0 = 1,102$, $c_0 = 0,543$ нм, $z = 4$ [6]. Впервые описана сфалеритоподобная фаза, которую можно рассматривать как полиморфную модификацию Cu_2FeS_3 (?) с $a_0 = 0,543$ нм.

2. Предложено возможное объяснение кристаллографических взаимоотношений между расвумитовой фазой и халькопиритоподобным сульфидом, содержащим сфалеритоподобную фазу в виде ориентированных включений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Добровольская М.Г., Соколова М.Н., Цепин А.И., Органова Н.И. О неоднородности выделений калийсодержащего сульфида с халькопиритоподобной структурой. — В кн.: Неоднородность минералов и тонкие минеральные смеси. М.: Наука, 1977, с. 65–68.
2. Добровольская М.Г., Соколова М.Н., Цепин А.И. Химический состав калийсодержащих сульфидов из Хибинского массива. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1979, № 6, с. 152–156.
3. Костылева-Лабунцова Е.Е., Боруцкий Б.Е., Соколова М.Н. и др. Минералогия Хибинского массива. М.: Наука, 1978. Т. 2. 535 с.
4. Органова Н.И., Дмитрик А.Л. Проявление на точечных электронограммах двойникования в псевдокубическом сульфиде меди и железа. — Кристаллография, 1976, т. 21, вып. 5, с. 1056–1057.
5. Соколова М.Н., Добровольская М.Г., Органова Н.И. и др. Сульфид калия и железа — новый минерал расвумит. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1970, ч. 99, вып. 6, с. 712–720.
6. Clark J.R., Brown G.E. Crystal structure of rasvumite, KFe_2S_3 . — Amer. Miner., 1980, vol. 65, N 5/6, p. 477–483.
7. Powder diffraction file. Published by the American Society for Testing and Materials, 1966. Pennsylvania: YCPDS.

УДК 549 : 514

И.Х. МОРОЗ, Н.Н. БУЛАХ, Н.С. ДЕМИДОВА, Х.С. ВАЛЕЕВ

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО НАГРЕВАНИЯ НА РЕНТГЕНОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАССИТЕРИТА

Высокотемпературное исследование касситерита с некоторыми оксидными добавками было применено к выявлению форм вхождения этих добавок в касситерит с целью выяснения возможности существования в нем изоморфизма при высокотемпературном нагревании.

Существование изоморфных замещений в касситерите является спорным вопросом. По мнению одних исследователей [3], изоморфизм для этого минерала представляет обычное явление и содержание входящего в него железа (Fe^{3+}) пропорционально содержанию пентавалентных катионов Nb^{5+} и Ta^{5+} , соответственно правилу гетеровалентного изоморфизма; по мнению других — изоморфные замещения в касситерите отсутствуют [4]. В последнем случае изменения параметров элементарной ячейки и ИК-спектров касситерита связываются с условиями его образования, что в свою очередь объясняется снижением валентности катиона Sn^{4+} до двух и наличием дефектов в анионной подрешетке структуры. В ряде работ указывается, что примеси в касситерите могут быть как изоморфными, так и механическими [2].

Т а б л и ц а 1
Состав и свойства исследованных спеков и глазурей

Индекс образца	Материал	Состав спеков (мол.%)				
		SnO ₂	Sb ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Исходный			Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует
I ₃	Спек	0,90	0,10	"	"	"
III ₄	"	0,90	0,07	0,03	"	"
III ₂	"	0,95	0,025	0,025	"	"
V ₁	"	0,80	Отсутствует	Отсутствует	0,15	0,05
V ₁	Глазурь	0,80	"	"	0,15	0,05
V ₂	Спек	0,85	"	"	0,13	0,02
V ₂	Глазурь	0,85	"	"	0,13	0,02
V ₆ (фаза 1) (фаза 2)	Спек	0,80	0,04	0,03	0,10	0,03
V ₆	Глазурь	0,80	0,04	0,03	0,10	0,30

Т а б л и ц а 2
Свойства исходных оксидов по данным рентгенографии (1),
дифференциального термического анализа (2)
и электронной микроскопии (3)

Оксид	1	2	3
SnO ₂	Тетрагональный	До 1450° С эффектов нет	Основная масса кристаллов 0,1–0,5 мкм
Sb ₂ O ₃	Моноклинная высокотемпературная форма	То же	Два вида частиц: хорошо ограниченные кристаллы 0,2–0,5 мкм и частицы с размером 0,02–0,05 мкм
Nb ₂ O ₅	Преобладает высокотемпературная форма (валентинит), ромбическая, есть низкотемпературная кубическая форма	При 540° С переходит в Sb ₂ O ₄ , при 1200° С переходит в Sb ₂ O ₅ , к 1300° С улетучивается	Щепковидные кристаллы размером 0,2–1 мкм
TiO ₂	Рутил	До 1450° С эффектов нет	Округлые изометричные зерна до 0,02–0,1 мкм
Fe ₂ O ₃	Гематит	При 680° С переходит в γ-Fe ₂ O ₃ , при 1400° С – в магнетит	Размер отдельных частиц около 0,05 мкм

Параметры элементарной ячейки (нм)			ρ_S (Ом·см) при 20°С	Примечание
a_0	c_0	c_0/a_0		
0,4729	0,3181	0,673	$2 \cdot 10^{12}$	
0,4726	0,3180	0,673	$3,9 \cdot 10^2$	
0,4727	0,3178	0,673	$6,2 \cdot 10^2$	Примесь Nb ₂ O ₅ (в глазури нет)
0,4729	0,3178	0,673	$2,7 \cdot 10^2$	
0,4711	0,3156	0,670	$5,2 \cdot 10^8$	Примесь псевдо- брукита
0,4729	0,3175	0,671	$2 \cdot 10^{10}$	Примесь Fe-шпинели
0,4715	0,3155	0,669	$2 \cdot 10^8$	
0,4715	0,3166	0,671	$2 \cdot 10^{10}$	Очень мало Fe- шпинели
0,4727	0,3182	0,673	$1,5 \cdot 10^7$	Содержание фазы незначительно
0,4705	0,3138	0,667		Преобладающая фаза
0,4716	0,3150	0,668	$2 \cdot 10^{10}$	Отражения уши- рены

При решении ряда специальных вопросов, связанных с разработкой полупроводящей глазури на основе касситерита с различными добавками, были исследованы составы, содержащие в различных комбинациях такие оксиды, как Nb₂O₅, TiO₂ и Fe₂O₃ (табл. 1). Свойства исходных оксидов представлены в табл. 2.

Исследование исходного синтезированного оксида SnO₂ показало, что его элементарная ячейка характеризуется несколько заниженными параметрами, особенно a_0 . Подобный факт отмечался [4] также для синтетической двуокиси олова. ИК-спектр исходного SnO₂ аналогичен "дырочному" типу по известной классификации [4].

Для исследования были приготовлены две серии образцов: 1) предварительно обожженные при 1000°С спеки размалывались в течение 20 ч. в фарфоровых барабанах и окончательно обжигались в силитовых печах в окислительной атмосфере при 1400°С; 2) полученные указанным образом спеки вновь размалывались и вводились в количестве 40 вес.% в шихту фарфоровой глазури, которой затем покрывались фарфоровые пластинки, обжигавшиеся в окислительной атмосфере при температуре 1340°С.

Исследование спека I₃ в процессе нагревания (рис. 1, 2) показало, что наличие оксида сурьмы способствует значительному расширению рентгеновских отражений касситерита, а после улетучивания свободного оксида сурьмы (при 1300°С) происходит сужение отражений касситерита с одновременной сменой соотношения интенсивностей, что, по-видимому, может свидетельствовать о наличии частичного изоморфизма пятивалентной сурьмы в касситерите при повышенных температурах (1100–1300°С). Однако

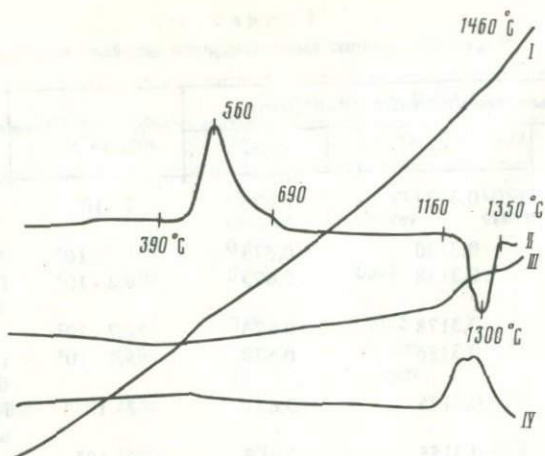


Рис. 1. Термограмма смеси I_3
 I — температура; II — ДТА; III — дилатометрия; IV — изменение веса

параметры элементарной ячейки в процессе обжига как для чистого образца, так и для смеси не отличаются друг от друга в пределах ошибки измерения, хотя ход кривой увеличения параметров при нагревании несколько меняется в интервале 800–1300°C (рис. 3).

Изменение параметров для спека с добавкой сурьмы (I_3) после охлаждения образцов практически не выходит за пределы ошибки измерения. Таким образом, изучение поведения параметров элементарной ячейки SnO_2 в оксидном спеке I_3 в процессе нагревания показало, что при повышенных температурах (800–1300°C) изоморфное вхождение Sb^{5+} в решетку касситерита имеет, по-видимому, место, в то время как при охлаждении его, очевидно, нет.

Данные по измерению удельного объемного сопротивления соответствующих образцов (см. табл. 1) показывают, что наличие сурьмы в спеке с касситеритом уменьшает его сопротивление примерно на несколько порядков. Подобные изменения сопротивления при отсутствии явных признаков изоморфного вхождения Sb^{5+} в решетку SnO_2 можно объяснить граничными явлениями при хемосорбции ионов сурьмы на поверхности кристаллов касситерита, что превращает касситерит в полупроводник n-типа [5].

Совместное добавление в спек оксидов сурьмы и ниобия (спеки III_2 и III_4) не вызывает изменения параметров касситерита (см. табл. 1); причем в одном из образцов с несколько большим содержанием оксида ниобия обнаружено наличие Nb_2O_5 в свободном виде. В соответствующей глазури он не обнаруживается. Удельное электросопротивление этих образцов имеет тот же порядок, что и спек, содержащий только оксид сурьмы. Наличие свободного оксида ниобия в спеке с SnO_2 , по-видимому, свидетельствует о том, что изоморфизм ниобия в касситерите весьма ограничен.

Картина значительно меняется при совместном добавлении оксидов титана и железа (спеки V_1 и V_2), что приводит к существенному уменьшению параметров элементарной ячейки. Кроме того, в спеке V_1 содержится

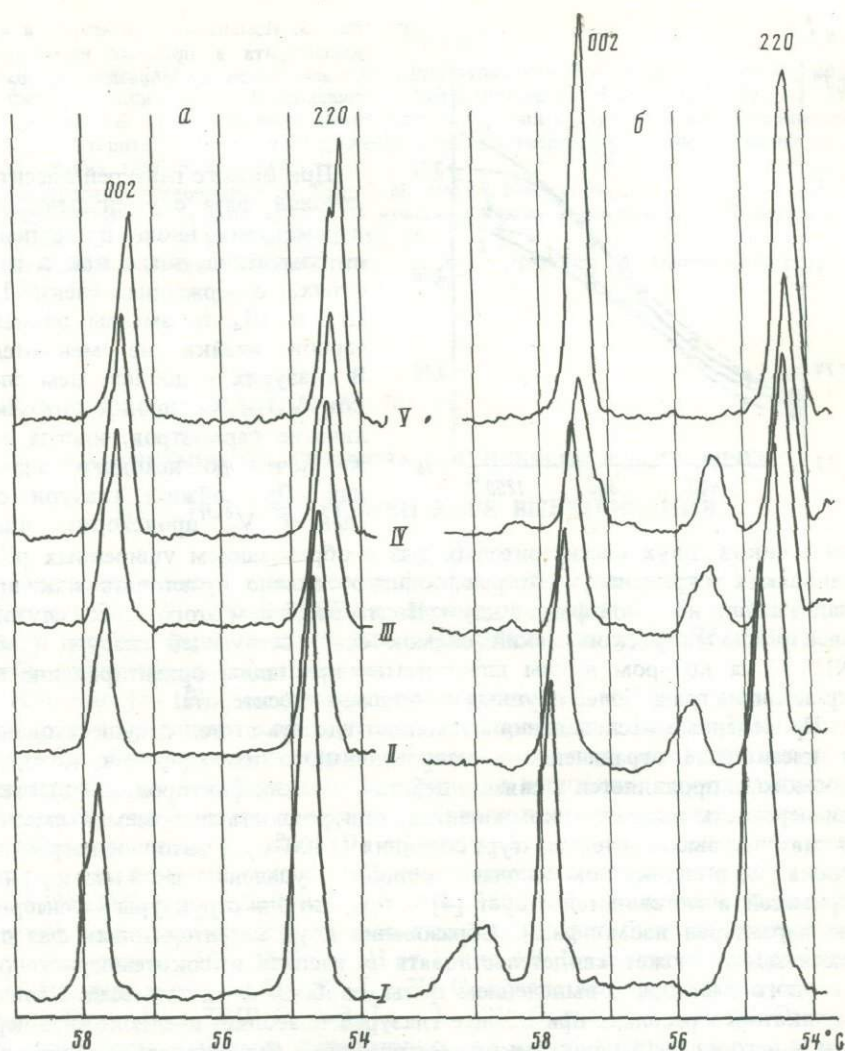


Рис. 2. Изменение участков дифрактограмм в процессе нагревания
a — оксида олова; *б* — оксида олова с добавкой сурьмы I_3 . *I* — 25°C , *II* — 654°C ,
III — 864°C , *IV* — 1080°C , *V* — 1300°C

незначительное количество псевдобрукита Fe_2TiO_5 , в спеке V_2 с меньшим содержанием дополнительных оксидов эта фаза не обнаруживается. Наиболее существенные изменения происходят в спеке, содержащем одновременно небольшие добавки оксидов пяти- и трехвалентных катионов, а также оксид титана. При этом в образце присутствуют две фазы касситеритового типа — одна, содержащаяся в меньшем количестве, с параметрами исходного оксида, и вторая — со значительно меньшими параметрами (см. табл. 1) и с наименьшим отношением $c_0/a_0 = 0,667$.

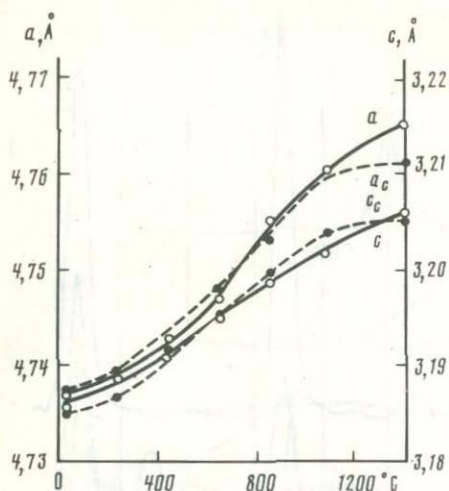


Рис. 3. Изменение параметров a и c касситерита в процессе нагревания a , c — чистые образцы; a_c , c_c — смесь I_3

При обжиге глазурей касситеритовая фаза с уменьшенными параметрами вновь претерпевает изменения, тогда как в глазурях, содержащих спекы I_3 , III_2 и III_4 параметры элементарной ячейки не меняются. В глазурях с добавлением спеков V_1 и V_2 происходит увеличение параметров, иногда даже почти до исходных значений. При обжиге глазури со спеком V_6 происходит слия-

ние пиков двух касситеритовых фаз с образованием уширенных рентгеновских отражений, которые, однако, можно трактовать как принадлежющие не одной фазе, а двум. Подтверждением этого может служить электронно-микроскопический снимок соответствующей глазури (табл. XII, е), на котором видны пластинчатые кристаллы, ориентированно покрывающие грани более крупных кристаллов касситерита.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о существовании в касситерите ограниченного гетеровалентного изоморфизма, который, возможно, проявляется в связи с действием таких факторов, как высокая дисперсность исходных компонентов, однородность получаемой смеси и достаточно высокая температура спекания (1400°C). Повторное нагревание спека уже в силикатном расплаве приводит к удалению части изоморфных примесей, а это свидетельствует [4] о том, что для структуры касситерита не характерен изоморфизм. Образование двух касситеритовых фаз при охлаждении может свидетельствовать о распаде высокотемпературного твердого раствора с выделением фазы, свободной от примесей. Наличие силикатного расплава при обжиге глазурей позволяет предположить переход в него из касситерита некоторых примесей. Существование свободных железосодержащих фаз при отсутствии в спеке гематита, а также пятивалентных катионов, свидетельствует о затруднении изоморфного вхождения последних в структуру касситерита. По-видимому, более благоприятные условия для изоморфизма в касситерите возникают при одновременном наличии пяти- и трехвалентных катионов.

Таким образом, полученные результаты о характере изменений параметров элементарной ячейки касситерита свидетельствуют об ограниченной способности структуры касситерита к изоморфным замещениям, проявляющимся в основном при повышенных температурах, и стремлении структуры "освободиться" от примесей при тепловой обработке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Доломанова Е.И., Подольский А.М., Добровольская Н.В. К вопросу об изоморфизме в касситерите. — В кн.: Изоморфизм в минералах. М.: Наука, 1975, с. 61–79.
2. Зубков Л.Б. О формах нахождения тантала, ниобия и других элементов-примесей в касситерите. — В кн.: Упорядочение и распад твердых растворов в минералах. М.: Наука, 1980, с. 135–144.
3. Минералы: Справочник. Т. II. Вып. 2. М.: Наука, 1965. с. 34.
4. Сидоренко Г.А., Солнцева Л.С. О кристаллохимии касситерита. — Мицерал. сб. Львов. ун-та, 1974, № 28, вып. 3, с. 32–36.
5. Хауффе Н. Реакции в твердых телах и на их поверхности. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 415 с.

УДК [549:549.755.35]:551.311.231:551.761.762

А.А. АШИХМИН, В.Г. СМИРНОВА, А.М. ИЛЬЯСОВ, В.Т. ДУБИНЧУК

НИНГИОИТ В ДРЕВНЕЙ КОРЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ

Нингиоит, водный кальциевый фосфат четырехвалентного урана, открыт в 1957 г. [8–10]. В СССР он впервые обнаружен в 1977 г. Л.Н. Беловой в эпигенетических пластовых месторождениях урана [1]. Минерал требует дополнительного изучения.

Известно [8–10], что нингиоит является главным минералом неокисленных руд в третичных конгломератах месторождения Нингио-Тогэ (Япония). Он образует тонкие корки из мелких (около 5 мкм) игольчатых и веретеновидных кристаллов на поверхности выделений пирита и апатита в цементе конгломерата, выполняет трещины и другие пустоты. Находится в тесном сростании с гипсом. По структуре близок рабдофаниту, но относится к ромбической сингонии. Размеры элементарной ячейки (нм): $a_0 = 0,678 \pm 0,003$, $b = 1,210 \pm 0,005$, $c_0 = 0,638 \pm 0,003$. Соединение, соответствующее по составу, структуре и свойствам нингиоиту, было синтезировано при температуре 150 и 180°C и рН от 1,4 до 4,8. По аналогии с рабдофанитом формула минерала $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а учитывая присутствие редких земель $\text{Ca}_{1-x}\text{U}_{1-x}\text{TR}[\text{P}(\text{O}, \text{OH})_4]_2 \cdot 1 - 2\text{H}_2\text{O}$, где $x = 0,1 - 0,2$. Отмечено, что нингиоит близок лермонтовиту по цвету, химическому составу, некоторым оптическим свойствам и отличается от него соотношениями химических элементов и величиной двупреломления. В лермонтовите атомное отношение урана к кальцию близко к 10:1, а отношение катионов к аниону — 3:4, в то время как в нингиоите эти соотношения близки 1. Двупреломление лермонтовита (0,14–0,15) значительно выше, чем у нингиоита.

Л.Н. Белова путем электронно-микроскопических исследований выявила широкое развитие нингиоита в тонкодисперсных рудах восстановительного класса пластовых месторождений в песчаниках. Нингиоит наблюдался в суспензионных препаратах в виде единичных веретенообразных кристаллов и их звездчатых сростков.

Редкие земли в минерале не обнаружены, кальций преобладает над ураном. На некоторых месторождениях [2] встречены удлиненно-призматиче-

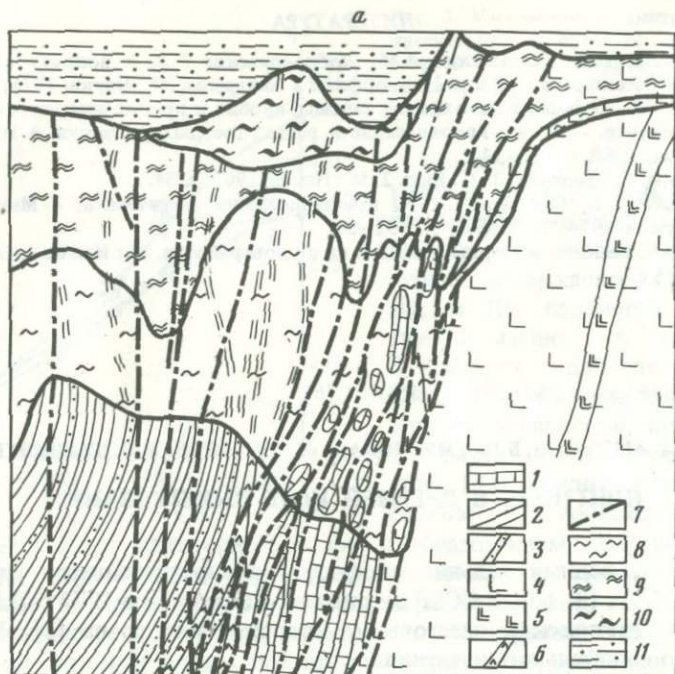


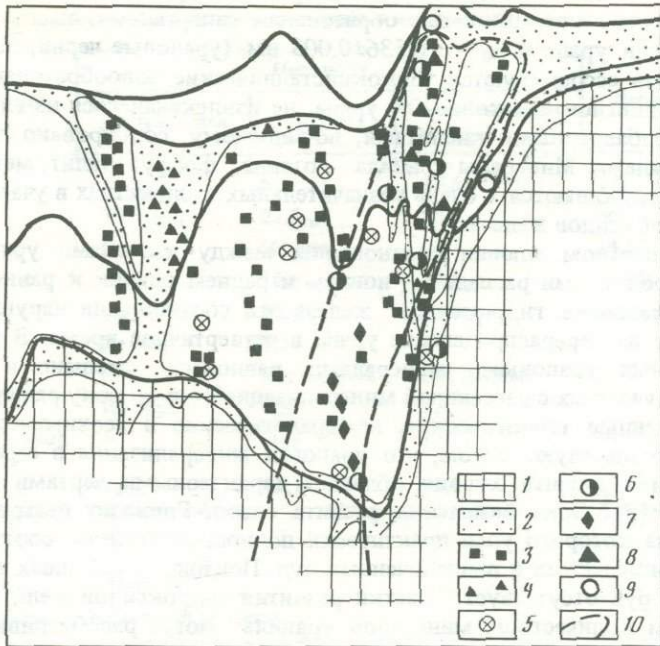
Рис. 1. Распределение нингиюита и некоторых других минералов в коре выветривания
 а — геологический разрез: 1 — известняки и углеродистые известняки; 2 — углеродисто-глинистые и глинистые сланцы; 3 — прослойки песчаников; 4 — микродиабазы; 5 — мелкокристаллические диабазы; 6 — кварцевые диоритовые порфириды; 7 — разрывные нарушения; 8–11 — горизонты коры выветривания: 8 — глинисто-щебенистый сероцветный, 9 — глинистый структурный сероцветный, 10 — глинистый бесструк-

ческие кристаллы нингиюита, в которых микрозондовым анализом постоянно фиксируется железо. Допускается изоморфное замещение кальция железом и предлагается выделить железистую разновидность нингиюита $U_x(Ca, Fe)_{2-x}[P(O, OH)_4]_2 \cdot nH_2O$, где $x < 1$. В ряде случаев предполагаются фазовые превращения нингиюита в фосфорсодержащий коффеинит.

Сведения о развитии минералов четырехвалентного урана, в том числе нингиюита, в древних корах выветривания практически отсутствуют.

Изучавшаяся кора выветривания имеет большую мощность, хорошо дифференцирована и относится к гидрослюдисто-каолинитовому типу. Над рудовмещающими карбонатно-сланцевыми отложениями мощность площадной коры составляет 30–60 м, линейной — 400 м. В разрезе коры выделяются (снизу вверх): 1) каолинит-гидрослюдистый глинисто-щебенистый и 2) гидрослюдисто-каолинитовый структурный горизонты сероцветного элювия, 3) существенно каолининовый горизонт бесструктурного пестроцветного элювия, который в значительной степени эродирован (рис. 1).

Для протекавших на месторождении процессов корообразования характерно: 1) практически полное выщелачивание породообразующих и гидротермальных карбонатов, частичное — кварца по всему профилю коры;



турный пестроцветный, 11 — неоген-четвертичные отложения буро-красные комковатые глины и суглинки; б — распределение минералов: 1 — коренные породы; 2 — участки развития бурых гидрооксидов железа; 3 — пирит; 4 — то же, частично замещенный гидроксидами железа; 5 — хлорит; 6 — альбит; 7 — сидерит; 8 — нингионт; 9 — фосфаты уранила; 10 — ореол распространения минералов четырехвалентного урана

2) устойчивость хлорита, пирита, сфалерита и 3) новообразования мельниковита, пирита и сидерита в сероцветных горизонтах; 4) полное окисление сульфидов и хлорита с образованием гетита, гидрогетита, гидрогематита в пестроцветном бесструктурном элювии.

Урановая минерализация приурочена к линейной коре выветривания. Она находится на продолжении гидротермального оруденения по восстановлению и сопровождается остаточными ореолами околорудной альбитизации. В глинисто-щебенистом горизонте элементы залегания, морфология и параметры урановой минерализации практически не меняются. В сероцветном глинистом горизонте ореол распространения урановых минералов увеличивается, повышается содержание урана. У нижней границы пестроцветного горизонта, из которого уран практически полностью выщелочен, урановая минерализация тупо выклинивается.

Минералы урана приурочены к глинам серого до темно-серого цвета, содержащим мелкие обломки вмещающих пород и гидротермальных руд. Урановые минералы неравномерно рассеяны в гидрослюдисто-каолинитовых агрегатах и присутствуют в виде вкрапленности в обломках. В глинисто-щебенистом горизонте наблюдаются в различной степени окисленные и гидратированные гидротермальные минералы — браннерит, коффинит,

настуран. В глинистом структурном горизонте преобладают колломорфные и рыхлые порошковатые образования гипергенных высокодисперсных оксидов урана с $a_0 = 0,536 \pm 0,003$ нм (урановые черни, настуран), с которыми ассоциируются тонкокристаллические новообразования коффинита и нингиюита. Около 20% урана, не извлекающегося из глинистого элювия разбавленными кислотами, по-видимому, сорбировано глинистыми минералами. Минералы уранила — отенит, фосфуранилит, метаторбернит — обнаруживаются в очень незначительных количествах в участках развития гидроксидов железа.

В сероцветном элювии соотношения между изотопами урана ^{238}U , ^{234}U и продуктами распада — ионием и радием близки к равновесным. В зонах развития гидроксидов железа эти соотношения нарушены, что указывает на перераспределение урана в четвертичное время. В участках, обогащенных урановыми минералами, равновесие смещено в сторону урана, а в участках с рассеянной минерализацией — в сторону радия.

Приведенные геологические, минералогические и геохимические данные свидетельствуют о том, что урановая минерализация в сероцветном глинистом горизонте элювия обладает характерными чертами зоны цементации [4]. Зона окисления развита слабо. Горизонт пестроцветного элювия, из которого уран практически полностью вынесен, соответствует подзоне окисленных и выщелоченных руд. Подзона окисленных и невыщелоченных руд отсутствует. Участки развития гидроксидов железа с незначительным количеством минералов уранила могут рассматриваться как слабо развитая подзона активного окисления.

Нингиюит встречается в зоне цементации (см. рис. 1). При изучении образцов гипергенных руд под биноклем тонкие (до 0,1 мм) темно-бурые налеты урановых минералов, в том числе нингиюита, наблюдаются на поверхности агрегатов пирита, на стенках каверн и трещин. В иммерсионных препаратах нингиюит находится в тесных сращениях с желтовато-бурыми гидроксидами железа. На снимках, полученных при изучении образцов под электронным микроскопом (на приборе ЭММА-2), видно, что нингиюит развивается на корродированных кристаллах коффинита и почковидных выделениях настурана (табл. XIII, а, б). По последовательности образования минералов урана (коффинит → настуран → нингиюит) кора выветривания отличается от эпигенетических пластовых месторождений, где предполагаются фазовые переходы нингиюита в коффинит.

Агрегаты нингиюита сложены уплощенными кристаллами, форма которых варьирует от игольчато-веретенообразной до удлинено-призматической. Размеры кристаллов крайне незначительны. Длина их 0,2–0,7 мкм, ширина 0,03–0,02 мкм. Кристаллы нингиюита часто собраны в пакеты, при деформации которых образуются звездчатые сростки.

В проходящем свете нингиюит буровато-зеленый, слабо плеохроирует, более темный по N_g . Удлинение положительное, угасание прямое. Средний показатель преломления 1,64 совпадает с литературными данными [8]. Двупреломление низкое.

Рентгеновский микроанализ агрегатов нингиюита на приборе ЭММА-2 показал, что, помимо кальция, урана и фосфора, в них присутствует железо (табл. 1). Редкие земли не обнаружены. Атомные соотношения между катионной и анионной частями минерала без учета железа близки к 1:1

Т а б л и ц а 1
Результаты анализов нингионита и лермонтовита (в вес.%)

Компонент	Нингионит			Лермонтовит
	изучавшийся	по [10]	синтезированный [8]	
CaO	12,3	6,1	11,5	1,0
UO ₂	29,6 _{общ}	23,3 _{общ}	50,8	36,33
UO ₃	Не опр.	Не опр.	0,7	14,53
P ₂ O ₅	22,7	16,8	29,4	20,40
FeO	6,5	4,8	Не опр.	Нет данных
TR ₂ O ₃	Не обн.	3,3*	"	1,67
SiO ₂	Следы	Нет данных	Нет данных	2,38
H ₂ O _{общ}	Не опр.	9,3	5,4	8,72
Нерастворимый остаток	—	30,9	1,0	Нет данных
Сумма	71,1	95,1	98,8	85,06
Метод анализа	Микрорентгеноспектральный на ЭММА-2	Микрохимический		Химический

*Определение из отдельной навески.

и нарушаются, если допустить вхождение железа в структуру (табл. 2).

Рассчитанные по микродифрактограммам размеры элементарной ячейки изученного нингионита, содержащего кальций и железо, практически не отличаются от таковых для нингионита с кальцием, железом и редкими землями [8], а также от сведений [1, 2] для чисто кальциевой и для железистой разновидностей (табл. 3).

Кристаллохимические особенности нингионита еще не изучены, тем не менее практически одинаковые параметры элементарных ячеек различных по составу образцов этого минерала при значительной разнице не только ионных радиусов, но и других свойств кальция и железа не согласуются с предположением об изоморфизме этих элементов в нингионите. Можно допустить, что железо находится в сорбированном виде в межблоковых нераскристаллизованных участках минерала, а в агрегатах нингионита связано и с механическими примесями гидроксидов железа. Возможно, по этой причине в первых работах железо не было включено в формулу минерала [8, 10]. Некоторое разнообразие катионной части нингионита по набору химических элементов и их концентрациям скорее объясняется условиями формирования минерала. В частности, содержание редких земель в нингионите из месторождения Нингио-Тогге колеблется от 2,3 до 5,3% и зависит от состава вмещающих пород [10].

Формирование коры выветривания с зоной цементации, содержащей нингионит, происходило в нижнем триасе — ранней юре, палеоцене, олигоцене и в неоген—четвертичное время. Триас—юрское и палеоценовое корообразование протекало в гумидных условиях. [6]. Интенсивное окисление и разрушение урановых минералов характерно только для верхних гори-

Т а б л и ц а 2
Формульные коэффициенты нингионта

Образцы	P	Ca	U	Fe	TR
Изучавшийся с железом	2	1,3	0,7	0,5	—
С железом и редкими землями [10]	2	0,9	0,7	0,6	0,2
Синтезированный кальциевый [8]	2	0,99	0,92	—	—
Кальциевый [1]	2	1,1–1,4	0,6–0,9	—	—

Т а б л и ц а 3
Параметры кристаллической решетки нингионта (нм)

Образцы	a_0	b_0	c_0
С железом и редкими землями [8, 10]	0,678±0,003	1,210±0,005	0,638±0,003
Синтезированный кальциевый [8]	0,673±0,003	1,213±0,005	0,636±0,003
Кальциевый [1]	0,677±0,003	1,210±0,005	0,637±0,003
С железом [2]	0,676±0,003	1,205±0,005	0,637±0,003
Изучавшийся с железом	0,672±0,003	1,208±0,005	0,636±0,003

зонтов коры [5]. Ниже создается восстановительная обстановка и формируется зона цементации. Нингионт характеризует, по-видимому, наиболее восстановительные условия осаждения урана, которые возникли в коре выветривания в бескарбонатной обстановке после отложения коффинита и настурана. Возможно, что коффинит связан с триас–юрскими, а нингионт с палеоценовыми гипергенными процессами. Триас–юрское выветривание определило общую мощность элювиальных образований. В палеоцене гипергенные процессы обновили нижнемезозойский профиль коры, сохранившийся от эрозии в депрессиях водораздельной части района. Эти процессы определили нижнюю границу зоны цементации. С олигоценным выветриванием в условиях умеренного влажного климата и слабо дифференцированного рельефа связано образование пестроцветного элювия и положение верхней границы зоны цементации. В неогене тектоническая перестройка района привела к частичной эрозии коры, развитию процессов окисления по зонам разрывных нарушений в сероцветном элювии и некоторому дополнительному перераспределению урана. При отсутствии циркуляции поверхностных вод современные перемещения урана в элювии незначительны.

Таким образом, под названием нингионт в настоящее время объединяется группа еще недостаточно изученных ромбических водных фосфатов четырехвалентного урана и кальция, содержащих иногда железо (до 7%)

или железо и редкие земли (до 5%), но имеющих практически одинаковые параметры кристаллической решетки. Весьма близок к этой группе по составу и условиям образования изоструктурный с нингиоитом лермонит [7], параметры решетки которого еще не определены.

Урановая минерализация в древней коре выветривания с зоной цементации, содержащей нингиоит, является элювием гидротермального уранового оруденения. Такое ее происхождение позволяет говорить об устойчивости урана в сероцветных горизонтах глубоких гумидных кор с образованием остаточных месторождений, а также предполагать возможность формирования в благоприятных геологических условиях заметных скоплений урана над бедными рассеянными его концентрациями.

В древних корах выветривания нингиоит является признаком зоны цементации урана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белова Л.Н., Горшков А.И., Иванова О.А. Первая находка нингиоита в СССР. — Докл. АН СССР, 1978, т. 238, № 1, с. 215–216.
2. Белова Л.Н., Горшков А.И., Иванова О.А. Новые данные о нингиоите: железосодержащий нингиоит. — Докл. АН СССР, 1978, т. 243, № 4, с. 1022–1024.
3. Белова Л.Н., Горшков А.И., Иванова О.А., Сивцов А.В. О природе так называемого фосфорсодержащего коффинита. — Докл. АН СССР, 1980, т. 225, № 2, с. 428–430.
4. Мелков В.Г., Пухальский Л.Ч. Поиски месторождений урана. М.: Госгеолтехиздат, 1957. 320 с.
5. Перельман А.И. Геохимия эпигенетических процессов: М.: Недра, 1965. 331 с.
6. Петров В.П. Основы учения о древних корах выветривания. М.: Недра, 1967. 327 с.
7. Сидоренко Г.А. Кристаллохимия минералов урана. М.: Атомиздат, 1978. 234 с.
8. Mito T., Meyrowitz R., Pommer A.M., Murano T. Ningyoite, a new uranous phosphate from Japan. — Amer. Miner., 1959, vol. 44, N 5/6, p. 633–651.
9. Mito T. Paragenesis of the minerals of the Ningyotoge mine. — Miner. J., 1961, vol. 3, N 4, p. 195–223.
10. Mito T. The precipitation environment of ningyoite. — Miner. J., 1962, vol. 3, N 5/6, p. 306–337.

УДК 553.45.068.5:549

Т.М. АМИЧБА

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА РОССЫПЕЙ ОЛОВА

Минеральный состав оловянных россыпей — показатель генетических особенностей коренных месторождений. Корреляция минерального состава россыпей и коренных оловорудных месторождений, установленная при изучении ряда объектов, может быть использована для решения практических задач. Как известно, оловорудные месторождения значительно различаются по своей россыпеобразующей способности, что распространяется также на способность к россыпеобразованию различных рудных тел в пределах одного и того же месторождения. Основными россыпеобра-

Т а б л и ц а 1
 Элементы-примеси в касситерите оловорудных месторождений
 и сопутствующих россыпей Северо-Восточной Якутии
 (по данным количественных химических, спектральных
 и рентгеноспектральных анализов), %

Рудная форма- ция, тип руд		Месторожде- ние и коли- чество проб	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Sc ₂ O ₃	In ₂ O ₃
Касситерит-кварцевая	Грейзе- новый тип	Кестер 5	0,690	1,500	0,025	Не анал.
		Поляр- ное 60	0,230	0,390	0,090	0,0006
		Одино- кое 20	0,030	0,210	0,0012	0,0015
	Кварцевый тип	Крайний 17	0,040	0,080	0,012	0,002
		Бакы 15	0,020	0,360	Не обн.	—
		Тенкели 53	0,010	0,096	0,009	0,0017
		Суор 14	0,003	0,041	Не анал.	Не анал.
		Кутурук 3	0,012	0,050	0,002	0,0004
		Кигилях 2	0,015	0,050	0,0008	Не обн.
		Хонор 5	Не обн.	0,004	0,004	0,001
		Зимовье 7	"	0,021	0,00057	0,0075
		Арсено- пирито- вый 2	< 0,003	0,026	0,0012	Не обн.
	Гранит- ный 1	< 0,003	0,020	0,002	0,0005	
	Касситерит- силикатно- сульфидная	Депутат- ское 12	0,0015	0,030	0,0019	0,011
Чокур- дах 5		0,0005	0,017	0,0042	0,0017	
Чур- пунья 7		Не обн.	0,035	0,00038	0,0038	
Дьяхтар- дах 3		"	0,037	0,003	0,0073	
Эге-Хая 5		"	0,0015	0,004	0,001	
Укачил- кан 2		"	0,028	0,0013	0,0019	

зующими формациями в нашей стране являются касситерит-кварцевая и касситерит-силикатно-сульфидная, характеризующиеся значительными размерами кристаллов касситерита (0,20–10–30 мм), агрегатное состояние и взаимоотношения которого с минералами рудных жил в равной мере благоприятствуют его высвобождению и сохранности в процессе накопления в россыпи. Главные причины того, что месторождения касситерит-сульфидной формации, как правило, не являются коренными источниками россыпей, следующие: 1) значительная часть олова (до 80% в отдельных рудных телах месторождений Зимнего, Дальнетаежного в Приморье) заключена в сульфидах (преимущественно станнине), неустойчивых в условиях гипергенеза; 2) часто до 50% касситерита представлено мельчай-

Zr	Hf	Ga	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO
Не анал. 0,047	Не анал. 0,035	Не анал. 0,0013	Не анал. 0,340	Не анал. 0,043	Не анал. 0,350
0,063	Не анал.	0,0028	Не анал.	0,450	Не анал.
0,030	Не анал.	< 0,0005	0,520	0,100	Не анал.
0,125	"	< 0,0005	Не анал.	Не анал.	"
0,030	"	0,0007	0,520	0,300	0,050
Не анал.	"	Не анал.	Не анал.	Не анал.	Не анал.
0,032	"	"	0,510	0,300	0,010
0,036	0,00065	"	Не анал.	Не анал.	Не анал.
0,008	Не обн.	0,0006	0,400	0,280	0,014
0,032	Не анал.	< 0,0005	Не анал.	0,240	Не анал.
0,023	Не обн.	0,0002	"	Не анал.	"
Не анал.	"	Не анал.	"	"	"
0,024	Не обн.	0,0008	Не анал.	0,250	Не анал.
0,024	"	< 0,0005	"	0,250	"
0,040	Не анал.	Не анал.	"	0,060	"
0,043	Не обн.	0,00073	"	0,430	"
0,001	"	0,0006	0,255	0,290	< 0,010
0,022	Не анал.	< 0,0005	Не анал.	0,380	

шими (0,005 мм) тонкораспыленными в станнине образованиями — продуктами гипогенного окисления станнина; 3) свободные зерна касситерита, как правило, имеют незначительные размеры (менее 0,1 мм); 4) зерна касситерита образуют тесные срастания с кварцем, карбонатами и сульфидами; при этом ассоциации с кварцем и карбонатами препятствуют высвобождению касситерита при его транспортировке в россыпь; кроме того, легко высвобождаясь из сульфидной массы, мелкий касситерит практически не образует значительных россыпных концентраций вследствие рассеяния в рыхлых отложениях.

Представляется необходимым разработать критерии установления связи россыпной касситерита с теми или иными типами коренных источ-

Таблица 1 (окончание)

Рудная форма- ция, тип руд		Месторожде- ние и коли- чество проб		Nb/In	Ta/Nb	Hf/Zr	Mn/Fe	Ti/Fe		
Касситерит-кварцевая	Грейзе- новый тип	Кестер	5		0,4					
		Поляр- ное	60	650	0,5	0,74	0,9	0,1		
		Одино- кое	20	140	0,1					
	Кварцевый тип	Крайний	17	40	0,5				0,2	
		Бакы	15		0,06					
		Тенкели	53	56	0,1			0,09	0,6	
		Суор	14		0,07					
		Кутурук	3	125	0,2			0,05	0,6	
		Киг'лях	2		0,3		0,017			
		Хонор	5	4				0,03	0,7	
		Зимовье	7	28						
		Арсено- пирито- вый	2		0,04					
		Гранит- ный	1	40						
		Касситерит- силикатно- сульфидная	Депутат- ское	12	3	0,05				
			Чокур- дах	5	10	0,03				
Чур- пунья	7		8							
Дьяхтар- дах	3		5							
Эге-Хая	5		1,5				0,02	1,0		
Укачил- кан	2		14							

ников. Такими критериями, с нашей точки зрения, являются особенности минерального состава и типоморфные свойства отдельных минералов исследуемых оловянных россыпей. Особенный интерес представляют свойства минералов, определяющие их приуроченность к определенным горизонтам коренного месторождения. Использование таких типоморфных особенностей минералов, помимо определения формационной принадлежности питающего источника, дает возможность установить глубину денудационного среза последнего, а также долю участия тех или иных рудных тел и горизонтов месторождения в питании россыпи, что позволяет оценить количество и качество оловорудного материала, перешедшего в россыпь.

Можно выделить несколько групп признаков минералов, наиболее широко используемых при выяснении условий эндогенного рудообразования: элементы-примеси и минералы-микровключения; кристалломорфология

минералов; группа физических свойств: плотность, магнитная восприимчивость, электропроводность, параметры элементарной ячейки; характер включений минералообразующей среды и ряд других. Свойства минералов, связанные с особенностями их химического состава, большинством исследователей считаются наиболее информативными среди типоморфных признаков [1—4].

В данной работе исследован касситерит ряда оловорудных месторождений и рудопроявлений Якутии, принадлежащих к касситерит-кварцевой и касситерит-силикатно-сульфидной формациям, а также касситерит из сопутствующих им россыпей. Результаты исследований свойств касситерита, несущих наибольшую информацию об условиях рудообразования изучаемых месторождений, сведены в табл. 1 и 2.

Детальный анализ особенностей касситерита и сопутствующих ему минералов изученных месторождений позволяет сделать следующие выводы.

1. Наиболее устойчивым типоморфным признаком, однозначно указывающим на условия рудообразования, является состав элементов-примесей в касситерите. Показательными являются как абсолютные значения содержаний элементов-примесей, так и индикаторные соотношения некоторых из них. Касситерит месторождений грейзенового типа характеризуется высоким содержанием пентоксида ниобия (0,20—1,5%) и тантала (0,03—0,69%), триоксида скандия (0,001—0,1%), галлия (0,0013—0,0028%), гафния (до 0,035%), а также наиболее высокими значениями отношений тантала к ниобию (0,1—0,5), ниобия к индию (140—650), гафния к цирконию (0,74), марганца к железу (0,1—0,9) и наиболее низкими — титана к железу (0,1—0,2). В месторождениях собственно кварцевого типа касситерит-кварцевой формации касситерит также содержит пентоксид ниобия (0,004—0,36%) и тантала (0,001—0,04%) и триоксид скандия (0,0004—0,012%), но в меньших количествах и характеризуется меньшими значениями отношений тантала к ниобию (0,04—0,5), ниобия к индию (4—125), гафния к цирконию (0,017), марганца к железу (0,03—0,09). Касситерит месторождений касситерит-силикатно-сульфидной формации отличается незначительными содержаниями тантала, ниобия и скандия наряду с повышенными содержаниями триоксида индия (0,001—0,011%) и цинка (0,016—0,062%) и характеризуется наиболее низкими значениями отношений тантала к ниобию (0,03—0,05), ниобия к индию (1,5—14), марганца к железу (0,02) и одновременно наиболее высокими — титана к железу (см. табл. 1).

2. Элементы-примеси изоморфно замещают олово в касситерите или входят в состав микровключений минералов, особенности которых могут также служить типоморфными признаками касситерита. В месторождениях грейзенового типа касситерит-кварцевой формации касситерит содержит микровключения циркона, рутила, магнетита, вольфрамита, тапиолита, иксиолита и вольфрамоиксиолита. Касситерит месторождений собственно кварцевого типа касситерит-кварцевой формации характеризуется наличием микровключений арсенопирита, пирита, гематита и рутила. Касситерит из месторождений касситерит-силикатно-сульфидной формации отличается незначительными содержаниями микровключений минералов, состав которых до настоящего времени остается слабо изученным. Микровключения циркона, рутила, пирита и арсенопирита довольно равномерно распределе-

Таблица 2

Зависимость микротвердости, магнитной восприимчивости и параметров элементарной ячейки касситерита от его окраски и происхождения

Рудная формация	Месторожде- ние	Окраска касси- терита	Магнитная вос- приимчивость (истинное зна- чение)	Микротвердость	
				по 10 измере- ниям	
Касситерит — кварцевая	Кестер	ч	-0,26		
		к			
	Полярное	ч			
		тк			
		сж			
	Одинокое Крайний	к			880
		ч			1100
	Тенкели	тк	-0,26		1102
		к	-0,26		
	Суор	тк			1042
		кутурук	бк	-0,26	
	Хонор	тк	-0,21		
		к	-0,12		
Арсенопирито- вый	к	-0,22			
Касситерит- силикатно- сульфидная	Депутатское	тк			
		ск			
	Эге-Хая	к	0,24		
		ск	0,04		

Примечание. к — коричневый, ск — светло-коричневый, ч — черный, тк — темно-коричневый, бк — буро-коричневый, б — бурый, сж — светло-желтый, ж — желтый. Измерения выполнены: магнитная восприимчивость — Н.В. Добровольской (ВИМС);

ны в пределах зерен касситерита. Тантало-ниобаты и магнетит, как правило, приурочены к граням роста [111], а также к ослабленным, трещиноватым участкам зерен касситерита.

3. Отмечается отчетливая зависимость микротвердости и параметров элементарной ячейки касситерита от окраски. Как правило, темноокрашенные разности касситерита характеризуются минимальными значениями микротвердости и параметров элементарной ячейки (особенно c_0), в противоположность светлоокрашенным, и максимальными значениями магнитной восприимчивости. На фоне отмеченных закономерностей намечается заметное увеличение микротвердости и магнитной восприимчивости от касситерита из грейзеновых месторождений к касситериту из месторождений касситерит-силикатно-сульфидной формации (см. табл. 2).

4. Размеры и морфология кристаллов, наличие двойников, их характер довольно отчетливо отражают условия образования касситерита.

(H), кг/мм ² , среднее значение		Параметры ячейки, мм	
по 30–50 измерениям	по 15 измерениям	a	c
978	902		
	1138		
881		0,47386±0,00001	0,31844±0,00001
1040	1075	0,47386±0,00001	0,31849±0,00004
1102	1140	0,47387±0,00001	0,31848±0,00003
	1206	0,47370±0,00001	0,31850±0,00002
		0,47368±0,00001	0,31844±0,00001
		0,47381±0,00001	0,31853±0,00002
		0,47373±0,00001	0,31843±0,00001
		0,47380±0,00001	0,31857±0,00001
	1238	0,47368±0,00002	0,31850±0,00001
	1138		
	1297	0,47362±0,00002	0,31839±0,00002
	1206		
		0,47369±0,00003	0,31850±0,010
1145		0,47378±0,00001	0,31835±0,00002
1280	1290	0,47386±0,00001	0,31846±0,00001
	1290		
	1410		

микротвердость — Е.К. Аксеновой (ВИМС), В.Н. Новиковым (МГРИ); параметры ячейки — Н.С. Петровой (ВИМС).

Касситерит из месторождений касситерит-кварцевой формации характеризуется наибольшими размерами кристаллов (до 30 мм) простого строения; обычны двойники и тройники по [101]. Монокристаллы и упорядоченные сростки отличаются изометричным обликом. В месторождениях касситерит-силикатно-сульфидной формации преобладают удлинённо-призматические кристаллы (удлинение 1,5–3) касситерита сложного строения с хорошо развитыми гранями пояса призм и пирамид. Часты колеччатые двойники, тройники и шестерники по [101].

5. Содержания шлиховых минералов, особенности их форм, окраски и состава несут важную информацию о характере питавшего россыпь коренного источника.

Для россыпей с коренными источниками касситерит-кварцевой формации характерными шлиховыми минералами являются: вольфрамит, шеелит, топаз, флюорит, мусковит; из коренных источников касситерит-силикатно-

сульфидной формации в россыпи попадают турмалин, хлорит, аксинит, карбонаты, сульфиды и большое количество гидроокислов железа с повышенным содержанием олова (до 1–3%), образующих значительные ореолы рассеяния (до 15 км), которые могут служить дополнительными поисковыми критериями названных месторождений.

Большинство шлиховых минералов, сопутствующих касситериту в россыпях (турмалин, аксинит, хлорит, топаз, вольфрамит) содержит повышенную примесь олова и может служить показателями оловоносности питающих коренных источников.

6. Вольфрамит из месторождений грейзенового типа отличается повышенным содержанием ниобия (до 1,7%), тантала (до 0,6%), а также циркония, висмута, скандия и редкоземельных элементов — в противоположность вольфрамиту кварцевых жил со сравнительно повышенным содержанием ванадия, железа и серебра. Топаз из грейзенов характеризуется заметно повышенным содержанием титана (до 0,5%), циркония (до 0,05%), ниобия (до 0,05%), олова (до 3%) и высоким германий-галиевым отношением, равным 17, что в 10 раз больше величины этого отношения в топазе из месторождений касситерит-кварцевого типа.

Особенностью химического состава турмалина изученных месторождений является повышенное содержание в нем олова и повсеместное преобладание закисного железа над окисным. При этом минимальный коэффициент окисления железа (0,18) присущ наиболее железистым разностям из месторождений касситерит-сульфидной формации, содержащим наибольшую примесь олова (до 1,6%).

Зональность минерального состава россыпей. При детальном изучении ряда оловянных и вольфрамово-оловянных россыпей Северо-Восточной Якутии была установлена довольно отчетливая закономерность в изменении минерального состава по простиранию россыпи и в вертикальном разрезе.

Один пример — эти изменения заключаются в первую очередь в закономерной смене сравнительно высокотемпературных минеральных ассоциаций более низкотемпературными в направлении к периферийным участкам рудно-россыпного узла, что отражает минералогическую зональность коренных оловорудных месторождений. Другой пример — обогащение отдельных участков россыпей теми или иными полезными компонентами или сопутствующими им минералами. Например, основные различия в минеральном составе россыпей Кербенг и Большой Тур, образовавшихся в сходных геоморфологических условиях за счет одного и того же коренного источника (Кутурукское месторождение), проявляются в более значительных запасах касситерита в первой и в относительном обогащении вольфрамитом второй: Sn/WO_3 отношение в россыпи Кербенг равно 4–8, а в россыпи Большой Тур — 2–4. Это объясняется различной глубиной эрозионного среза отдельных частей Кутурукского месторождения, характеризующегося отчетливой вертикальной зональностью минерального состава руд. Так, россыпь руч. Кербенг образовалась за счет размыва глубоких горизонтов месторождения с богатыми преимущественно оловянными рудами, вскрывающимися в верховьях ручья, в то время как в руч. Большой Тур материал поступал главным образом из верхних, менее богатых оловом, в основном вольфрамитовых рудных тел. Сходные закономерности прослеживаются в минеральном составе ряда других россыпей.

В приведенных примерах изменения минерального состава россыпей отражают вертикальную зональность неравномерно эродированных рудных полей коренного источника. В плане эта особенность проявляется в закономерном изменении минерального состава от одной части россыпи к другой (россыпь Тенкели) или от одной россыпи к другой (россыпи Кербенг, Большой Тур). В связи с этим рассмотренное свойство является еще одним видом зональности россыпей.

Ярким проявлением зональности в минеральном составе вольфрамо-оловянных россыпей является закономерное увеличение значений оловянно-вольфрамового отношения по простиранию россыпи. Как правило, по мере удаления от коренного источника величина отношения олова к триоксиду вольфрама в продуктивных пластах россыпи растет, что проявляется на примере россыпей Омчикандинского и Кутурукского рудно-россыпных узлов. Это возрастание происходит за счет более резкого снижения содержаний вольфрама по сравнению с оловом вдоль россыпи, вызванного меньшей устойчивостью к процессам выветривания вольфрамита по сравнению с касситеритом [6]. При этом процесс избирательного разрушения зерен вольфрамита по сравнению с зернами касситерита настолько эффективен, что часто затушевывает исходные различия в составе рудных тел коренного источника. Нарастание значений Sn/WO_3 отношения происходит значительно медленнее, если среди вольфрамовых минералов доминирует шеелит, обладающий большей, чем вольфрамит, устойчивостью к процессам выветривания и разрушения при транспортировке. Эта особенность может быть использована при поисково-оценочных и разведочных работах для установления протяженности вольфрамово-оловянных россыпей.

Неоднократно отмечавшееся снижение содержаний пирита, халькопирита, сфалерита и других сульфидов вдоль россыпи также объясняется их ограниченной устойчивостью в процессе выветривания.

Концентрация минералов на определенных участках россыпи нередко связана с особенностями их переноса водным потоком, в ходе которого главную роль играют плотность и морфология зерен минералов. Так, сравнительное обогащение хвостовых частей россыпи руч. Крайнего гидроксидами железа по отношению к касситериту объясняется разном более легких минералов (гетита и гидрогетита) на более далекие расстояния.

Наиболее значительные изменения минерального состава наблюдаются в вертикальном разрезе россыпей, формировавшихся в несколько этапов россыпеобразования. В оловянных россыпях Кербенг, Тенкели, характеризующихся продолжительной историей формирования (миоцен—плейстоцен), подобные изменения проявляются в заметном обогащении нижних горизонтов россыпи светлоокрашенными удлинено-призматическими, часто игольчатыми кристаллами касситерита с относительно повышенными содержаниями элементов-примесей (свинца, цинка, сурьмы, ванадия), в присутствии обломков касситерита колломорфного строения в этой же части россыпи (россыпь Тенкели), а также в относительном обогащении вольфрамитом нижних горизонтов (россыпь Кербенг), где отношение касситерита к вольфрамиту, равное 2—3, заметно ниже такового в поверхностных горизонтах россыпи [8—9]. Помимо обеднения вольфрамитом, верхние горизонты россыпи характеризуются значительным преобладанием

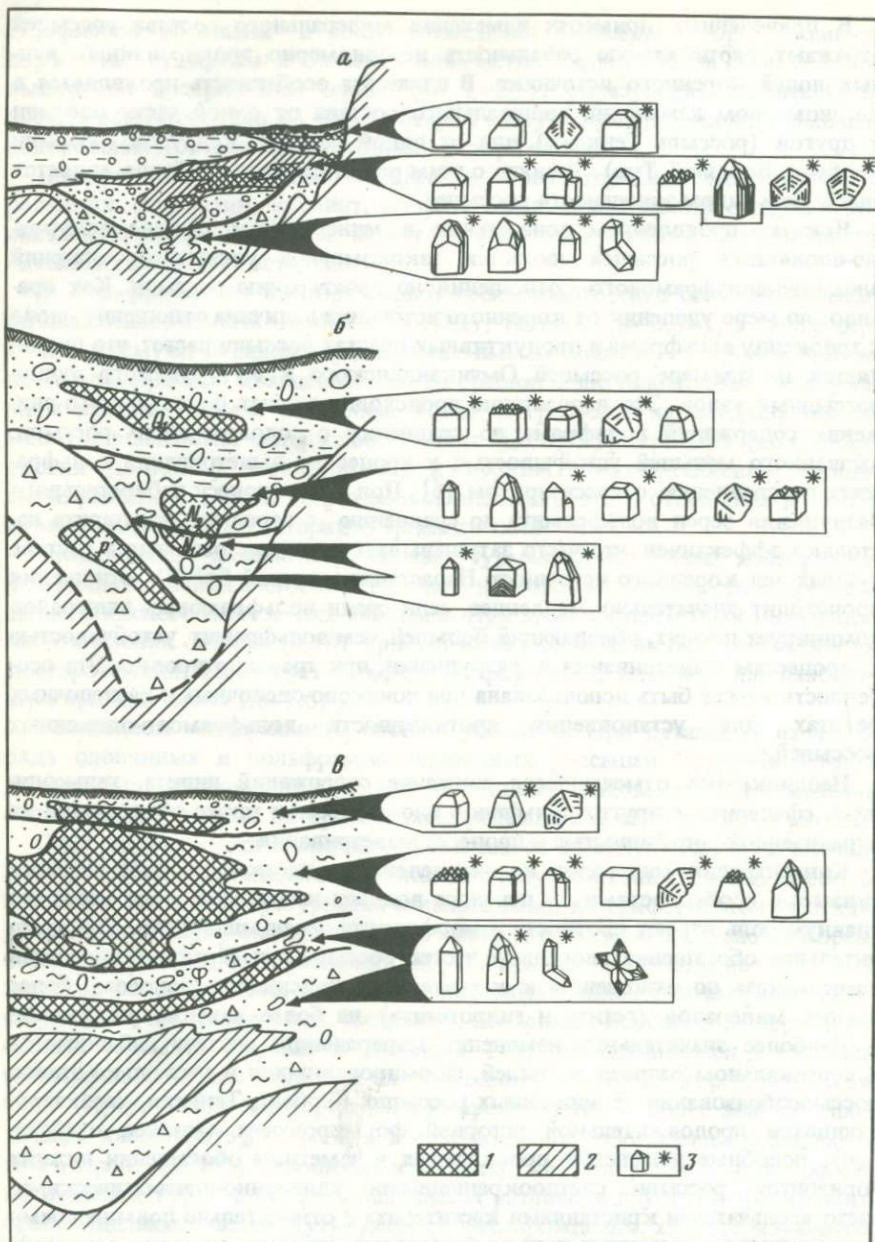


Рис. 1. Изменение морфологии кристаллов касситерита в вертикальном разрезе россыпей

a – Тенкели; *б* – Кербенг; *в* – Безымянный. 1, 2 – пласты: 1 – промышленный, 2 – непромышленный; 3 – наиболее распространенные формы кристаллов

темнокрашенного, крупного, изометричного касситерита с повышенным содержанием пинтоксидов тантала (0,012%) и ниобия (0,050%) и широким распространением сростков касситерита с мусковитом, топазом и полевым шпатом.

Изложенные изменения минерального состава в вертикальном разрезе россыпей, вероятнее всего, объясняются вертикальной зональностью коренных оловорудных месторождений — источников россыпей, нашедшей свое отражение в обогащении нижних, наиболее древних горизонтов россыпей минералами, характерными для верхних, приповерхностных горизонтов оловорудных месторождений Кутурук и Тенкели.

Кристалломорфологический анализ касситерита, проведенный по известному методу [5] в вертикальном разрезе россыпей (Тенкели, Кербенг, Безымянная), также выявил определенные закономерности, которые отражают зональность коренных оловорудных месторождений. Так, широко развитые в нижних горизонтах россыпей кристаллы касситерита с габитусными гранями дитетрагональной пирамиды {321} поступили в россыпь из верхних горизонтов оловорудных месторождений, где они были образованы в последнюю стадию формирования рудных тел. Значительное разнообразие морфологии кристаллов касситерита в средних и верхних горизонтах россыпей с преобладанием габитусных форм {111}, {110}, {001}, {100}, {101}, характерных для центральных, наиболее богатых участков коренных оловорудных месторождений, свидетельствует об образовании этих горизонтов россыпи за счет разрушения наиболее продуктивных промежуточных по вертикальному уровню зон месторождений.

Присутствие в верхних горизонтах россыпи кристаллов, образованных гранями пирамиды {552}, указывает на участие в питании названных горизонтов прикорневых частей месторождения (рис. 1).

Изложенные особенности оловянных и оловянно-вольфрамовых россыпей не всегда проявляются по ряду причин, главными из которых являются сложность и многообразие процессов россыпеобразования, сопровождающихся многократным переотложением денудированного материала, а также тот факт, что размыв верхних горизонтов большинства оловорудных месторождений начался задолго до начала формирования связанных с ними россыпей, в которых зафиксированы более поздние этапы денудации коренного месторождения.

В минеральном составе оловянных и оловянно-вольфрамовых россыпей Северо-Восточной Якутии устанавливается отчетливая зональность в плане и в разрезе продуктивных отложений, которая проявляется в смещении участков основных концентраций касситерита по простиранию россыпи и в смене минерального состава вдоль россыпи и в ее разрезе.

Главными причинами зональности минерального состава россыпей являются: 1) закономерные изменения минерального состава месторождений в пределах оловорудных узлов, 2) проявление вертикальной зональности в минеральном составе оловянных и вольфрамо-оловянных месторождений — коренных источников россыпей, 3) формирование отдельных участков россыпи за счет разных горизонтов оловорудного месторождения в результате неравномерного эрозионного среза, 4) неодинаковая устойчивость к процессам выветривания касситерита, вольфрамита и их

минералов-спутников, 5) различная способность к переносу, зависящая от плотности и морфологии зерен минералов.

С одной стороны, отражение в минеральном составе россыпи особенностей строения и состава коренного источника способствует решению вопроса о перспективах коренного оловорудного месторождения, о глубине его денудационного среза; с другой — возможность установить характер рудных тел, питавших определенные участки россыпи, позволяет оценить запасы и качество касситерита в них и, таким образом, потенциально локализовать оловоносные участки рыхлых отложений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вазбуцкий Г.Л.* Природное изменение окраски и некоторых других свойств касситерита. — Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. Сер. 2, 1941, ч. 70, вып. 2, с. 185–222.
2. *Готман Я.Д.* Типоморфные особенности касситерита оловорудных месторождений СССР. — Тр. Ин-та геологии АН СССР, 1941, вып. 46, с. 63–93.
3. *Доломанова Е.И., Боярская Р.В., Ракчеев А.Д., Яковлевская Т.А.* Касситерит и его типоморфные особенности. — В кн.: Типоморфизм минералов. М.: Наука, 1969, с. 128–184.
4. *Дудыкина А.С.* Парагенетические ассоциации элементов-примесей в касситеритах различных генетических типов оловорудных месторождений. — Тр. ИГЕМ АН СССР, 1959, вып. 28, с. 111–122.
5. *Евзикова Н.З.* Практический аспект кристалломорфологии касситерита. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1972, ч. 94, вып. 2, с. 237–249.
6. *Патык-Кара Н.Г., Амичба Т.М.* Высвобождение, миграция и концентрация полезного компонента в оловянно-вольфрамовых россыпях Северо-Восточной Якутии. — В кн.: Транспортировка полезных ископаемых: Тез. докл. Якут. фил. СО АН СССР. Якутск, 1975, с. 108–110.

УДК [549.514.81:537.533.35]:[522:331:553.22]

В.С. ГАЙДУКОВА, В.Т. ДУБИНЧУК

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЦИРКОНА ИЗ КАРБОНАТИТОВ ВОСТОЧНОГО САЯНА

Цирконий весьма характерен для ультраосновных-щелочных пород и связанных с ними карбонатитов; поведение его закономерно в ходе карбонатитового процесса.

На ранних этапах карбонатитового процесса цирконий тесно связан с титаном, и собственной минеральной формой обоих элементов является кальциртит. Затем появляются другие циркониевые минералы — бадделлит и циркелит, позднее сменяющиеся цирконом [3]. Эта эволюция отражает общую направленность карбонатитового процесса, связанную с увеличением кислотности растворов.

В ее развитии очень важно проследить смену минералов по мере изменения химизма среды на микроуровне. Цирконий при этом особенно интересен тем, что является сквозным элементом карбонатитового процесса. В качестве объекта исследования выбран характерный минерал карбонатитов — циркон.

Исследование тонкого строения циркона, микровключений и их взаимосвязи между собой и с матрицей позволило выявить ретроспективно химизм карбонатитового процесса и показать возможности метода, а в отдельных случаях определить дополнительные закономерности в формировании карбонатитов.

В одном из карбонатитовых месторождений Восточного Саяна циркон присутствует в небольших количествах, но распространен достаточно широко. Обычно он появляется в наиболее поздних существенно амфиболовых кальцитовых карбонатитах [1].

Карбонатиты, в которых встречен циркон, представляют собой разнотернистые, чаще мелкотернистые существенно кальцитовые породы, в которых в виде тонкоиглочатых образований присутствует щелочной амфибол, близкий к рихтериту. Амфибол развивается псевдоморфно по более раннему пироксену (диопсиду). Кроме амфибола, в породе обычно присутствует флогопит, в весьма незначительных количествах магнетит, пирит и гематит. Редкометалльная минерализация представлена пирохлоном и реликтивными гатчеттолитом и циркелитом.

Циркон образует дипирамидальные кристаллы, реже с узким "пояском" призмы длиной до 1–2 мм; нередки сростки многочисленных мелких кристалликов. Минерал имеет густо-розовый цвет, блеск стеклянный. Циркон наблюдается также в виде тонкотернистых сахаровидных агрегатов, образующих псевдоморфозы по пластинчатым кристаллам бадделейта. Цвет такого циркона либо светло-розовый, либо серовато-розовый.

Чаще циркон отмечается в своеобразных псевдоморфозах по циркелиту. Циркелит, устойчивый в более ранних карбонатитах, при развитии более поздних амфибол-кальцитовых разрушается. При этом возникают агрегаты: ильменит с цирконом, реже ильменит с цирконом и гатчеттолитом, которые образуют псевдоморфозы по циркелиту с сохранением характерной пластинчатой формы кристаллов последнего. В этих агрегатах циркон представлен сростками мельчайших кристалликов светло-розового цвета.

По данным спектрального анализа циркон содержит небольшие примеси Ca, Mg, Al, Hf, в меньшей степени Fe, Mn, Nb, U, Th, TR. Минерал в естественном состоянии неметамиктный.

Электронно-микроскопическое изучение выявило своеобразную микро неоднородность изученных образцов циркона.

При отборке чистых зерен для подготовки электронномикроскопического препарата во многих пробах почти невозможно было получить зерна циркона без тончайших иголок голубоватого амфибола, нарастающие лишь на грани кристаллов циркона, в закономерной ориентировке (табл. XIV, а).

В электронном микроскопе монокристаллы циркона имеют микрообломочное строение либо представлены сростками мельчайших кристалликов (табл. XIV, б). Микрообломочное строение может быть проявлено в виде овальных блоков разной величины или блоков ортогональных сечений одного размера. Величина блоков варьирует от 0,5 до 2–3 мкм. Подобное строение свидетельствует об интенсивной рекристаллизации циркона. В некоторых случаях поверхность блоков корродирована, иногда весьма значительно (табл. XV, а). В участках интенсивной рекристалли-

зации, четкого блочного строения и корродированной поверхности образца появляются микровключения минеральных фаз, характерных для большинства изученных образцов циркона.

В кристаллах и зернах циркона в небольших количествах постоянно наблюдаются включения длиннопризматических или игольчатых кристаллов длиной до 25 мкм при ширине 1 мкм. Микроdifракционные исследования позволили отнести этот минерал к катаплеиту (основные отражения в нм): 0,640; 0,379; 0,315; 0,308; 0,198; 0,173; 0,167; 1,52. В связи с тем что натрий в составе циркона отсутствует, а кальций содержится в малых количествах, наблюдаемые микровключения отнесены к кальциевой разновидности катаплеита, описанной А.М. Портновым [4]. Иголочки катаплеита чаще приурочены к новообразованным кристалликам циркона.

Обычно совместно с катаплеитом ассоциируют мельчайшие округлые зерна, местами образующие неправильные скопления (табл. XV, а). Из-за малой величины зерен получить удовлетворительную микроdifрактограмму для их диагностики обычно не удается. Лишь в одном случае от отмеченного микроагрегата получена микроdifракционная картина, позволяющая отнести его к минералам группы шпинели, скорее всего к магнетиту.

На отдельных участках поверхности циркона наблюдались скопления тонкодисперсных частичек, дающих микроdifракционную картину кальциррита. Весьма вероятно, что они принадлежат реликтовому кальцирриту, сохранившемуся при развитии амфибол-кальцитовых карбонатитов по более ранним карбонатитам. Очевидно, кальциррит, образующийся в ранних карбонатитах в виде прекрасных кристаллов, в описываемом случае, т.е. в ассоциации с цирконом, представлен сильно разрушенными образованиями, что особенно хорошо видно при сравнении рентгенограмм кальциррита (табл. 1).

В некоторых участках образцов циркона отмечались реликты циркелита в виде скоплений мелких зерен неправильной формы. Иногда в цирконе отмечались мельчайшие зернышки, по микроdifракционной картине отнесенные к фазе типа кубического ZrO_2 ($a_0 = 0,507$ нм, табл. 2). Известно [2], что из шпинель-форстеритовых кальцифиров Тажеранского массива описан новый минерал — тажеранит, являющийся природной кубической модификацией ZrO_2 со значительным содержанием Ti и Ca. Последние, очевидно, стабилизируют структуру кубического оксида циркония в природных условиях. Не исключено, что обнаруженный кубический оксид ZrO_2 в виде включений в изученном цирконе также содержит эти элементы, являющиеся типоморфными для карбонатитов.

В единичных случаях в капиллярных трещинках образцов циркона наблюдалась пленка, состоящая из тонкодисперсных частичек минерала, отнесенного по данным микроdifракции ($a_0 = 0,556$ нм) к оксиду типа ThO_2 . (табл. XV, б). Возникновение такой пленки возможно при образовании псевдоморфоз циркона по циркелиту, содержащему до 2% ThO_2 .

Электронно-микроскопическое изучение мелкозернистого сахаровидного агрегата циркона из псевдоморфоз по бадделейту и циркелиту показало, что в них отсутствуют включения каких-либо минеральных фаз. Такие псевдоморфозы построены из мельчайших (сотые доли микрона) зернышек циркона, рассеянных или концентрирующихся в монокристал-

Таблица 1
Рентгенометрические данные кальцитита (в нм)

Кальцитит (Восточная Сибирь)		Реликтовый кальцитит		Кальцитит (Восточная Сибирь)		Реликтовый кальцитит	
d	I	d	I	d	I	d	I
0,755	4			0,1958	3	0,195	8
0,512	2	0,526	1	0,1859	2	0,187	2
0,466	1			0,1832	1		
0,422	1	0,419	1	0,1801	10	0,182	4
0,386	2			0,1756	1		
0,349	4	0,349	2	0,1698	1		
0,3396	1			0,1659	2		
0,326	6	0,320	10	0,1631	1		
0,2945	10	0,302	10	0,1600	3		
0,2818	2			0,1580	1	0,156	1
0,2742	1	0,276	4	0,1537	9		
0,2552	6	0,260	5	0,1507	1		
0,2511	1			0,1471	4		
0,2413	2			0,1463	1		
0,2335	3			0,1409	1		
0,2250	2			0,1385	2	0,138	1
0,2177	4	0,218	4	0,1355	2		
0,2123	1			0,1294	2		
0,2068	1			0,1273	4		
0,2068	1			0,1261	2	0,126	5
0,1999	5			0,1232	1		
				0,11712	7	0,114	2

Таблица 2
Рентгенометрические данные ZrO₂ (в нм)

ZrO ₂ (фаза в цирконе)		Тажеранит		Синтетический ZrO ₂	
d	I	d	I	d	I
0,295	111	0,294	10	0,292	100
0,256	200	0,255	6	0,253	60
0,178	220	0,1804	10	0,1800	100
0,152	311	0,1539	10	0,1530	100
0,144	222	0,1474	4	0,1464	30
0,126	400	0,1277	4	0,1267	30
a ₀ = 0,507		a = 5108 ± 0,001		A = 0,507	

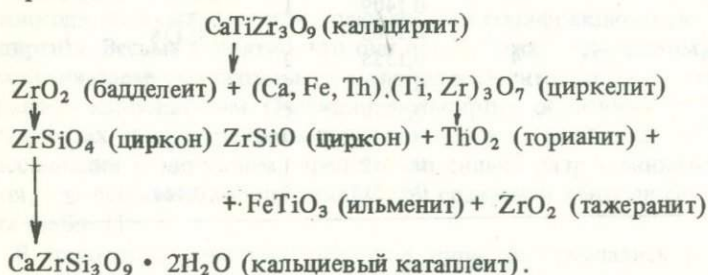
лах циркона (табл. XV, б). Возможно, это свидетельствует о неоднократном переотложении материала, его перекристаллизации и преобразовании первоначально мелкозернистого агрегата в более крупные кристаллы циркона.

Таким образом, электронно-микроскопическое исследование циркона показало возможности этого метода в расшифровке эволюции минера-

лов циркония при изменении химизма процесса минералообразования даже в том случае, когда ранние стадии этой эволюции затушеваны более поздними.

В развитии карбонатитового процесса возрастает кислотность среды, ранние минералы циркония становятся неустойчивыми, разрушаются и сменяются более устойчивыми фазами. При этом на поздних стадиях оксиды сменяются силикатами. Эти явления хорошо наблюдаются макроскопически: кальцитрит, образующийся в карбонатитах первой стадии, на второй стадии сменяется бадделейтом и циркелитом, которые, в свою очередь (в третью стадию), сменяются или цирконом, или псевдоморфными агрегатами циркона и ильменита по циркелиту. В электронном микроскопе видны более тонкие детали, например реликты ранних минералов — кальцитрита и циркелита в виде тонкодисперсных образований в цирконе. Попутно из освободившихся в ходе преобразования компонентов в небольших количествах могут образовываться оксиды циркония, тория, титана и железа (тажеранит, торианит, ильменит) — минеральные фазы, подтверждающие увеличение кислотности процесса. Дальнейшее ее повышение приводит к формированию кальциевой разновидности катапштейта.

Эволюцию минералов циркония в карбонатитовом процессе можно представить в виде схемы:



ЛИТЕРАТУРА

1. Гайдукова В.С., Здорик Т.Б. Минералы редких элементов в карбонатитах. — В кн.: Геология месторождений редких элементов. М.: Госгеолтехиздат, 1962, вып. 17, с. 86—116.
2. Конев А.А., Самойлов В.С. Контактный метаморфизм и метасоматоз в ореоле Тажеранской щелочной интрузии. Новосибирск: Наука, 1974, с. 165—171.
3. Пожарицкая Л.К., Самойлов В.С. Петрология, минералогия и геохимия карбонатитов Восточной Сибири. М.: Наука, 1972. с. 213—217.
4. Портнов А.М. Кальциевый катапштейт — новая разновидность катапштейта. — Докл. АН СССР, 1964, т. 154, № 3, с. 607—609.

УДК 549.550.8:528:553.493.542

В.В. МАТИАС, И.В. ШЕСТАКОВА

МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ КАРТИРОВАНИЕ РУДНЫХ (ТАНТАЛОВЫХ) ОБЪЕКТОВ

Вопросам минералого-технологического картирования¹ рудных объектов в последние годы уделяется значительное внимание, что видно из перечисления фамилий тех исследователей, которые занимались минералогическим (Г.Н. Вертушков, Л.В. Козырева, Н.В. Петровская, В.Г. Фекличев, Б.В. Чесноков, Н.П. Юшкин и др.), технологическим (Г.А. Коц, П.С. Матвеев, Ю.С. Кушипаренко и др.), или комплексным минералого-технологическим картированием (Д.У. Еремкбаева, О.П. Иванов, И.М. Ильина, Б.П. Пирогов и др.). Авторы данной работы попытались, с одной стороны, обосновать самостоятельность выделения собственно минералогического этапа картирования рудных месторождений, а с другой — на примере танталового объекта — показать ту практическую информацию, которую можно извлечь из минералого-технологического картирования.

Минералогическое картирование является необходимым и самостоятельным этапом изучения любого месторождения вообще и рудного, редкометального объекта, связанного с так называемыми "апогранитами" или апогранитовыми метасоматитами, в частности.

Если наметить последовательный ряд этапов различных видов картирования рудных объектов: геологическое, петрографическое, геохимическое, минералогическое и, при необходимости, технологическое, то становится ясным, что минералогическое картирование занимает строго определенное место, оно позволяет решить ряд прикладных задач, которые можно свести к выявлению следующего: 1) закономерностей в распределении количественных содержаний полезного минерала в пространстве в целях выделения минералогических разновидностей руд для выбора технологических схем и последующей селективной отработки месторождения; 2) характера пространственного распределения минералов переменного состава для тех же целей; 3) закономерностей пространственного распределения порообразующего или акцессорного минерала, являющегося носителем промышленного элемента, например германия в топазе, кварце и ряд других.

¹ Нами не затрагиваются некоторые дискуссионные вопросы терминологии различных видов картирования, так как авторами это будет сделано в специальной методической статье в ближайшее время.

Среди задач научного плана, когда обычно ставятся генетические цели, при минералогическом картировании можно: 1) выявить пути движения палеорастворов по данным картирования газовой-жидких включений в минералах, 2) определить характер распределения в пространстве типоморфных минералов, являющихся индикаторами как определенного вида оруденения, так и генетических параметров среды (щелочности—кислотности, температуры, давления и ряда других).

Для решения комплексных задач научного и прикладного характера авторами было предпринято объемное картирование одного из танталовых объектов Сибири. Танталовый объект связан с редкометальными гранитами, и оруденение характеризуется в целом приуроченностью к апикальной части гранитов на контакте с песчано-сланцевыми породами. Более детальное изучение показало, что танталовое оруденение скорее имеет мозаично-линзовидный характер развития, а не зональный, когда в приконтактных участках отмечаются максимальные концентрации этого металла.

Известно [1, 2], что в рудных месторождениях, связанных с редкометальными амазонитовыми гранитами, тантал на 90% представлен двумя минеральными формами: колумбит-танталитом (с вариациями состава от 10% до 65% Ta_2O_5) и пирохлор-микролитом (с колебанием содержаний Ta_2O_5 от 23 до 75%). Целью исследований являлось решение следующих конкретных задач: 1) выявление особенностей состава и закономерностей пространственного распределения указанных минералов, 2) установление закономерностей распределения величины отношений микроклина к альбиту в пространстве, 3) определение технологических показателей танталовых руд и выявление закономерностей их пространственного распределения.

На рис. 1–3 изображены последовательные этапы различных видов картирования на примере одного схематического вертикального разреза через массив редкометальных гранитов.

Разберем коротко каждый этап.

Этап геологического картирования. На этом этапе давалось принципиальное разделение гранитов на различные интрузивные фазы. Было проведено уточнение геологической позиции гранитов [3] и установлено, что в пределах рудного объекта развиты две интрузивные фазы (см. рис. 1). Нижние граниты I фазы ("пустые"), содержащие тантал в концентрациях, значительно ниже бортовых и представленные биотитовыми порфировидными гранитами нормальной щелочности, и верхние граниты (III фаза). Последние являются собственно редкометальными гранитами, претерпевшими ряд метасоматических изменений и представленными ныне альбитизированными и грейзенизированными амазонитовыми апогранитовыми метасоматитами, в которых, однако, удается различить первичную магматическую породу.

Контакт между гранитами I и III фаз — интрузивный, резкий. В зоне непосредственного эндоконтакта обнаружены ксенолиты гранитов I фазы. В удалении от контакта с гранитами I фазы обнаружены довольно крупные ксенолиты этих ранних гранитов, которые, как и граниты III фазы, интенсивно переработаны метасоматическими процессами. В гранитах III фазы отмечены довольно разнообразные ксенолиты, среди которых име-

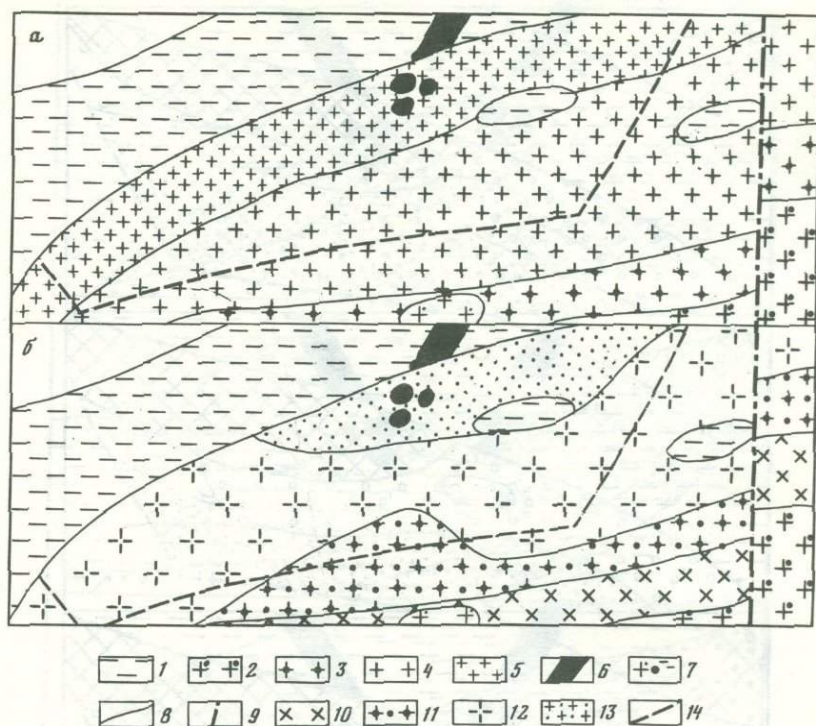


Рис. 1. Геологический (а) и петрографический (б) разрезы массива редкометальных гранитов

1 — вмещающие породы песчано-сланцевого состава; 2 — граниты юрские, порфировидные, крупнозернистые, биотитовые I интрузивной фазы; 3–5 — амазонитовые граниты III фазы: 3 — крупно- и среднезернистые, 4 — среднезернистые, 5 — мелкозернистые; 6 — жильные тела мелко- и тонкозернистых гранитов кварцевых порфиров и фельзитов; 7 — ксенолиты песчано-сланцевых пород, фельзитов и гранитов I фазы; 8 — границы фаз; 9 — разрывные нарушения; 10 — редкометальный гранит микроклин-кварц-альбитового состава с литийсодержащим мусковит-фенгитом; 11 — то же, с литиевым мусковит-фенгитом; 12 — редкометальный гранит кварц-альбитового состава с микроклином (нередко амазонитом), циннвальдитом и литиевым мусковит-фенгитом; 13 — редкометальный гранит кварц-альбитового состава с лепидолитом и микроклином (часто амазонитом); 14 — контур рудного тела

ются ксенолиты песчаников и алевролитов, а также мелкозернистых пород типа кварцевых порфиров или фельзитов, обычно наблюдающихся во вмещающих породах в виде жильных тел [3].

Итогом геологического картирования явилось выявление структурной неоднородности, образовавшейся еще на этапе становления гранитов как магматических тел. Эта первичная неоднородность также сыграла свою роль и оказала влияние на распределение танталовой минерализации.

Этап петрографического картирования. Этот этап связан с детализацией минерального состава пород и выделением более дробных петрографических разновидностей среди измененных гранитов III фазы. В результате уточнения количественных содержаний породообразующих и аксессуар-

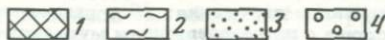
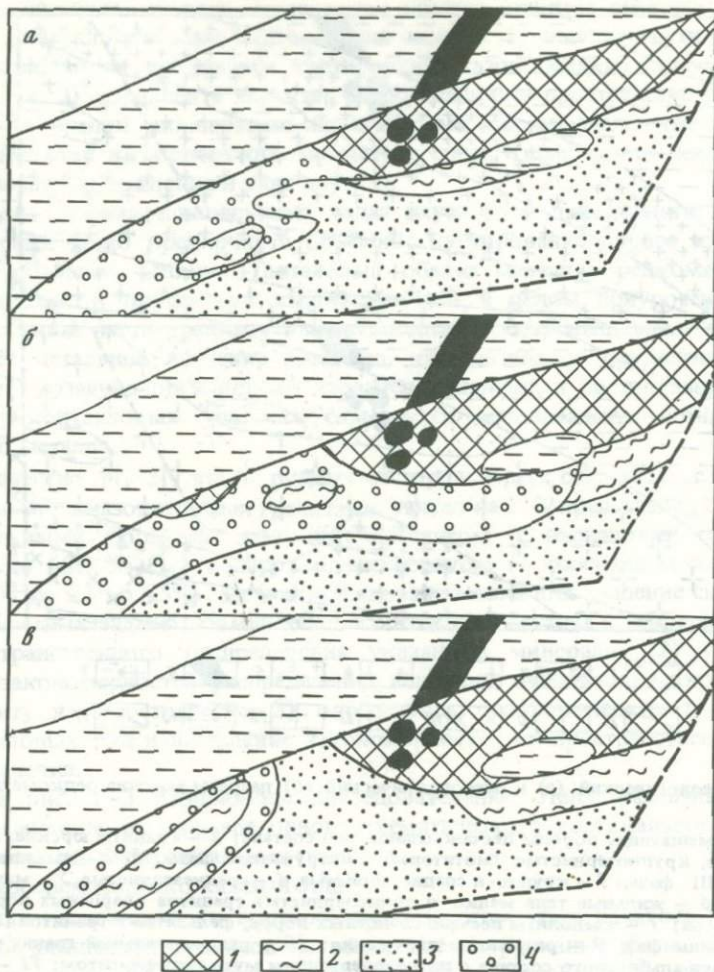


Рис. 2. Геохимический и минералогические разрезы массива редкометалльных гранитов
a — геохимический: распределение содержаний Ta_2O_5 ; *б* — минералогический: распределение содержаний колумбита-танталита; *в* — минералогический: распределение содержаний пироклор-микрорита. Условные обозначения те же, что и на рис. 1; 1-4 — дополнительные знаки — содержания тантала или танталовых минералов: 1 — очень высокие; 2 — высокие; 3 — средние; 4 — низкие

ных минералов (кварца, альбита, микроклина), более детального изучения слюд, среди которых выделяются биотит, мусковит I, мусковит-фенгит, протолитионит, циннвальдит и лепидолит, была дана номенклатура измененных пород. Удалось выделить (по данным А.А. Беуса, Н.Е. Залашковой, А.М. Гребенникова и В.В. Матиаса) альбит-лепидолитовый, амазонит-альбит-лепидолитовый, циннвальдит-фенгит-альбитовый с микроклином и фенгит-альбит-микроклиновый граниты. Выявленная петрографическим картированием внутренняя зональность массива [1, 2] выражена, с одной стороны, в смене на глубину литиево-железистых слюд

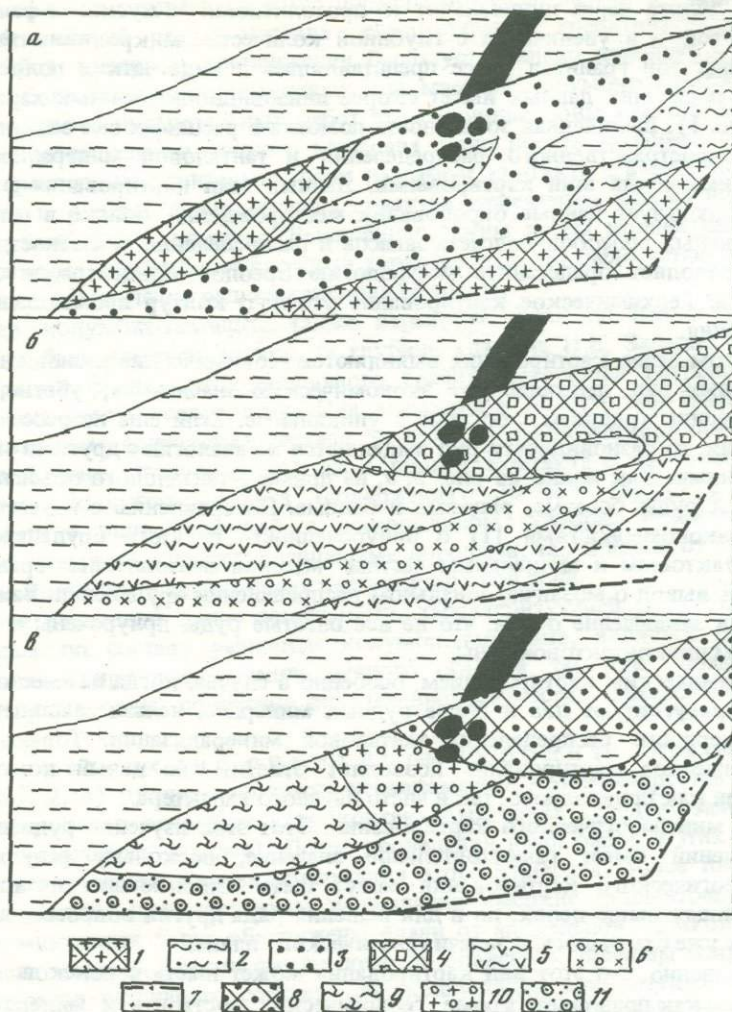


Рис. 3. Минералогический, технологический и минералого-технологический разрезы массива редкометалльных гранитов

a – минералогический: распределение величины отношения микроклина к альбиту; *б* – технологический: распределение данных по богатости руд; *в* – минералого-технологический: распределение различных видов руд по суммарному показателю богатости. Условные обозначения те же, что и на рис. 24; 1–11 – дополнительные знаки: 1–3 – величина отношения микроклина к альбиту: 1 – $> 1,2$ – примерно 1, 3 – < 1 ; 4–7 – различная степень богатости руд: 4 – хорошая, 5 – средняя, 6 – удовлетворительная, 7 – плохая; 8–11 – различные типы руд: 8 – богатые, микролит-танталитовые хорошо обогащаемые руды (первый тип), 9 – средние по содержанию колумбит-танталитовые с пироклоромикролитом, среднеобогатимые (второй тип), 10 – бедные и средние по содержанию, тантало-колумбитовые удовлетворительно обогащаемые (третий тип), 11 – бедные и убогие колумбитовые с пироклором, плохо обогащаемые руды (четвертый тип)

от лепидолита через циннвальдит к протолигиониту и мусковит-фенгиту, а с другой — в увеличении с глубиной количества микроклина. Форма отдельных зон гранитов ранее представлялась в виде четких полос, а с учетом последних данных имеет скорее линзовидно-полосчатый характер (см. рис. 1). Выявленная зональность помогла в расшифровке закономерностей пространственного распределения и танталовой минерализации.

Геохимический этап картирования. Данный этап картирования фактически использует данные опробования месторождения, однако в отличие от различных способов подсчета запасов и распределения, в частности тантала, позволяет представить морфологию ореолов концентрации этого элемента. Геохимическое картирование уточняет контур промышленного оруденения.

На этом этапе картирования выявляются геохимические разновидности танталовых руд, имеющие уже экономическую значимость; убогие, бедные, средние (рядовые), богатые и уникальные. Если еще не рассчитаны кондиции, то разновидности руд выделяются по аналогии с другими месторождениями. Как видно из рис. 2, а, на примере танталового объекта выделяются руды богатые, рядовые и бедные. По сравнению с известными ранее закономерностями [1] о приуроченности богатого оруденения к приконтактовым и апикальным частям массива амазонитовых гранитов делается вывод о мозаично-зональном распределении оруденения. Важным является заключение о том, что не все богатые руды приурочены к этим участкам приконтактовой зоны.

Геохимическим картированием, особенно в случае, когда на месторождении присутствуют два и более рудных минерала, нельзя выявить все закономерности распределения танталовой минерализации. Только минералогическое картирование позволяет ответить на целый комплекс вопросов как прикладного, так и чисто научного характера.

Этап минералогического картирования. Этот этап изучения рудных месторождений имеет самостоятельное значение, поскольку результаты минералогического картирования могут быть использованы не только в указанных выше целях, но и для решения ряда других вопросов, включая, как уже отмечалось, и задачи генетического плана.

Несомненно, что этот вид картирования может иметь и поисковое значение, так как позволяет кроме геологических составить и минералогические карты, необходимые для выявления латеральной и вертикальной минералогической зональности на больших территориях. В настоящей работе минералогическое картирование выполняет и сугубо прикладную роль. Действительно, получить концентрат 2-го сорта с содержанием более 26% Ta_2O_5 из руды колумбитовой зоны, в которой чистый колумбит содержит около 15–20% Ta_2O_5 , просто невозможно. Если перед началом эксплуатации месторождения будут заранее известны такие данные, то становится возможным планирование качества получаемого на обогатительной фабрике концентрата.

Разберем более подробно различные виды минералогического картирования, исходя из варианта мономинерального картирования танталовых руд.

Изучение распределения колумбит-танталита. Как видно из рис. 2, б, колумбит-танталит распределен в пространстве

неравномерно (в статье в качестве примера приведен наиболее характерный вертикальный разрез массива редкометалльных гранитов). Если в начале работ в первом приближении было установлено довольно значительное обогащение приконтактовых зон массива колумбит-танталитом, то после проведения детальных работ эти сплошные зоны как бы разорвались и распределение рудного минерала стало носить мозаично-полосчатый характер. Действительно, даже на самом контакте с вмещающими породами в рудных зонах массива гранитов отмечаются весьма низкие концентрации этого минерала. Выявленная таким путем концентрационная зональность носит более сложный характер, чем это было установлено в самом начале изучения редкометалльных гранитов.

Состав колумбит-танталита также варьирует. Если до наших работ колумбит был известен только на глубине (данные Н.Е. Залашковой), а в верхних фациях редкометалльного гранита встречался танталит, то теперь зональность усложнилась. Она выражена в присутствии танталита (с содержанием пентоксида тантала 50–60%) в альбит-микроклин-лепидолитовой зоне, расположенной чаще вблизи контакта с вмещающими породами; колумбит-танталита (содержащего 30–40% Ta_2O_5) в зоне альбит-фенгит-циннвальдитовой с микроклином, которая развита как на самом контакте с песчано-сланцевыми породами, так и вдали от него и, наконец, колумбит в альбит-фенгит-микроклиновой зоне.

Знание указанной выше зональности, характеризующей расположение различных по составу разновидностей колумбит-танталита, является ценной информацией при эксплуатации рудного объекта, так как позволяет заранее планировать получение определенного качества танталовых концентратов.

Распределение пироклор-микролита. Этот минерал (см. рис. 2, в) распределен также неравномерно. Концентрируется пироклор-микролит в основном в приконтактовых зонах (следует заметить, что это отмечалось и ранее). После проведения нами работ в этих зонах выявились и весьма низкие содержания этого минерала. Более того, вопреки прежним представлениям неожиданно высокие концентрации пироклор-микролита были обнаружены вдали от апикальной приконтактовой части массива. Все эти факты помогли объяснить причины получения концентратов различного состава при эксплуатации приконтактовых зон рудоносных гранитов. Стало также ясно, почему содержание тантала в этих концентратах оказалось намного ниже, чем ожидалось, исходя из прежних представлений о концентрации микролита в приконтактовой зоне.

Состав пироклор-микролита резко меняется, и это тоже является новым по сравнению с ранее известными фактами [1].

В.В. Матиасом на глубоких горизонтах массива обнаружен пироклор, содержащий всего 13% Ta_2O_5 , установлен также пироклор-микролит с 50% Ta_2O_5 . Эти факты позволяют изучаемый объект сблизить по ряду характеристик с описанным в литературе танталовым месторождением [2], в котором, как известно, присутствуют пироклор-микролит и пироклор.

Таким образом, в рассматриваемом массиве амазонитовых гранитов устанавливается вертикальная зональность как концентрационная, так

и в распределении пироклор-микролита различного состава: верхняя и чаще приконтактовая зоны, обычно представленные альбит-микроклин-лепидолитовыми гранитами, характеризуются наиболее богатым танталом микролитом (72% Ta_2O_5), а промежуточная — пироклор-микролитовая (45–50% Ta_2O_5) зона соответствует альбит-фенгит-цинвальдитовым гранитам с микроклином.

Распределение вольфрамита. Новым фактом является обнаружение в изучаемых редкометальных гранитах в повышенных количествах вольфрамита, высокие концентрации которого приурочены к нижним горизонтам массива. При этом оказалось, что вольфрамит генетически связан с танталоносными гранитами, так же как и обнаруженный здесь впервые штольцит $PbWO_4$. Вольфрамит, отмечавшийся ранее в жильных кварц-топазовых образованиях, обычно связывался с фазой II гранитов, к которой генетически тяготеет вольфрамитовое оруденение в мусковитизированных гранитах. По нашему мнению, вольфрамит (как и гипогенный штольцит) имеет временную связь с процессом альбитизации гранитов и приурочен к более ранней зоне альбит-микроклин-фенгитового состава, расположенной гипсометрически ниже танталовых зон.

Вывод о зональном распределении вольфрамовой минерализации, о смене ею на глубине танталового оруденения сделан на основании только минералогического картирования, чем лишний раз подчеркивается значение этого картирования.

Заканчивая обсуждение этапа минералогического картирования, коротко приведем сведения по распределению величины отношения микроклина к альбиту в рассматриваемом массиве. Следует отметить, что укorenившееся мнение о том, что вся приконтактовая зона измененных гранитов (и это видно на геологических разрезах) характеризуется альбит-лепидолитовым составом с резким преобладанием альбита над микроклином, не соответствует действительности. Результаты картирования величины отношения микроклина к альбиту подтверждают это положение. Как видно на рис. 3, а, имеются приконтактовые участки со значительным преобладанием микроклина над альбитом. Это доказывает, что визуальное изучение амазонитовых гранитов даже в сочетании с петрографическим картированием не гарантирует от ошибок геологов в определении количественных соотношений породообразующих минералов. Дело заключается в том, что для минералогического картирования использовался способ сплошного отбора проб массой до 20 кг, тогда как образцы и шлифы в лучшем случае являются точечным опробованием, когда используются небольшие сколки пород.

Этап технологического картирования. Этот этап изучения месторождения предусматривает выявление в пространстве таких главных показателей обогатимости руд, как сквозное извлечение полезного металла в концентрат, содержание металла в концентрате и выход в процентах концентрата (рис. 3, б). Данный вид картирования прочно вошел в практику геолого-технологического изучения месторождений и не нуждается в особых комментариях.

При технологическом картировании рассматриваемого объекта, как и при минералогическом, масса пробы равнялась 20 кг, а количество проб составило 160 шт.

Исходя из того, что на месторождении выделены геохимические (по содержанию Ta_2O_5) и минералогические разновидности танталовых руд, были отобраны технологические пробы и проведены экспериментальные работы по определению главных показателей обогатимости: выходы коллективного черногого танталового концентрата, содержания в нем пентоксида тантала и извлечения тантала в этот концентрат.

Перед авторами стояла задача испытания руд, исходя из уже известной технологической схемы получения гравитационных концентратов. Результаты исследования технологических проб позволяют геометризовать весь рудный объект на участки, характеризующие руды по обогатимости (хорошо, удовлетворительно, трудно и плохо обогатимые руды).

Как видно из рис. 3, б, наблюдается линзовидно-зональное расположение различных разновидностей руд по их характеристикам обогатимости, аналогичное распределению рудных минералов тантала. В первом приближении можно говорить о том, что не все богатые руды обладают высокой обогатимостью, хотя значительная их часть (богатые микролитовые руды) хорошо обогащаются.

На базе проведенных исследований в предварительном варианте оказалось возможным выделить следующие промышленные типы руд (3, в): I — богатые, микролит-танталитовые, хорошо обогатимые с получением концентрата 1-го сорта и высоким извлечением тантала в концентрат; II — средние руды, колумбит-танталит-пироклор-микролитовые, хорошо и удовлетворительно обогатимые, со средним извлечением и получением концентрата 2-го сорта; III—IV — низкосортные руды (до убогих) с различной степенью обогатимости и получением концентратов 3 и 4-го сортов.

Это разделение на типы руд, естественно, носит временный характер. Условно их можно назвать конъюнктурно-экономическими, так как в связи с изменением цен, увеличением или уменьшением спроса на данный металл, модернизацией технологического режима обогащения они могут или объединяться в более крупные рудные тела, или дробиться на мелкие рудные участки. При этом месторождение должно быть перекартировано. Однако (и это авторы хотели бы особенно подчеркнуть) данные геохимического и минералогического картирования имеют непреходящий характер. Эти карты можно детализировать, но суть выделенных минералогических разновидностей руд со временем не изменяется.

Пользуясь случаем, авторы приносят благодарность профессору А.И. Гинзбургу, Е.М. Эпштейну, Г.А. Сидоренко и Н.П. Юшкину за ценные советы и доброжелательную критику.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беус А.А., Северов Э.А., Ситник А.А., Субботин К.Д. Альбитизированные и грейзенизированные граниты (апограниты). М.: Изд-во АН СССР, 1962. 253 с.
2. Матиас В.В., Тимофеев И.Н., Фельдман Л.Г., Бабкин А.С. Геологические особенности формирования танталосных гранитных массивов и закономерности распределения в них редкометалльного оруденения. М.: ОНТИ ВИЭМС, 1967, № 8, с. 35—45.
3. Бескин С.М., Матиас В.В. О геологической природе некоторых мелкозернистых пород редкометалльных гранитов и пегматитов. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1979, № 9, с. 54—61.

К.С. АКОПОВА, Л.С. СОЛНЦЕВА, Н.В. КОРОЛЕНКО

**ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ
УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА МИНЕРАЛЫ**

В последние годы привлекает внимание проблема использования акустической энергии с целью интенсификации минералогических исследований. Эффекты, возникающие в зонах развитой кавитации ультразвукового поля, обуславливают микроударное разрушение твердых тел, в том числе разделение сростков, диспергирование минералов, отделение поверхностных пленок, структурное и химическое изменение поверхностных слоев минералов. В связи с этим ультразвуковая обработка проб перед минералогическим анализом позволяет ускорить диагностику минералов, значительно убыстряет отбор и обеспечивает чистоту мономинеральных фракций, повышает качество минералогического анализа. Изменение вещества, в том числе диспергирование в ультразвуковом поле, зависит от параметров поля (частоты, интенсивности колебаний) и физико-химических свойств диспергируемого минерала (твердости, спайности, хрупкости, наличия дефектов на поверхности, примесей) [1–5].

Для облегчения выбора оптимальных условий ультразвуковой обработки конкретных минералов или пород составляется минералогическая картотека, представляющая собой набор кассет из оргстекла, разделенных на четыре отделения. В кассетах помещается минерал до и после обработки и тонкодисперсный продукт (–38 мкм), полученный в результате действия ультразвука.

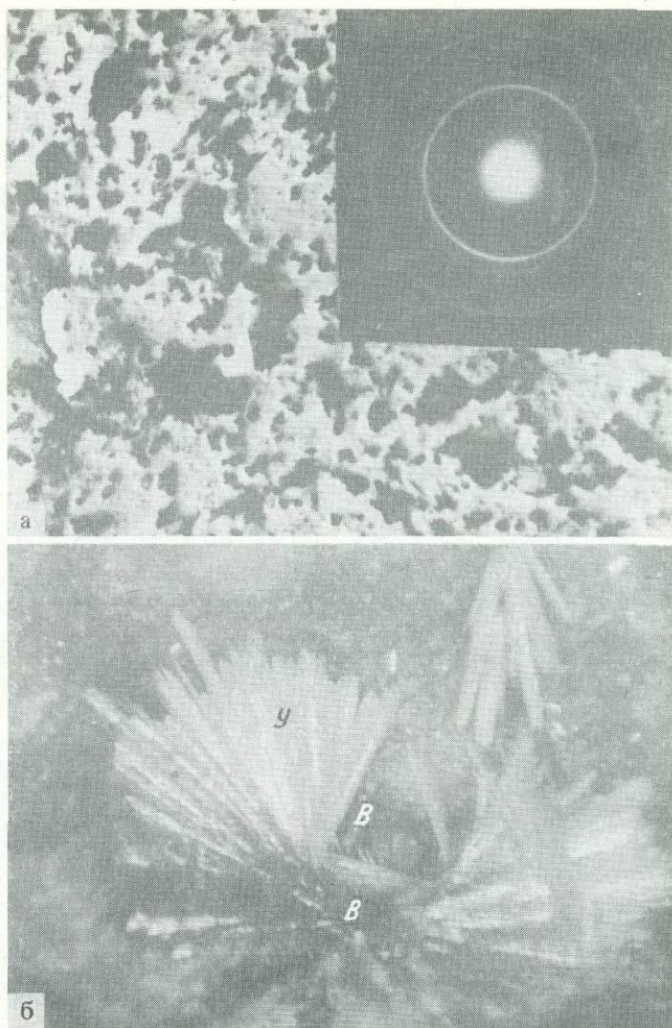
На каждой секции картотеки указывается оптимальный режим разделения или очистки в поле высокочастотных колебаний конкретного минерала, породы. Материал, не вынимая из кассеты, легко просматривать под микроскопом. В случае необходимости материал удаляется из кассеты путем выдвижения ее крышки. Количество материала, необходимого для исследования, может быть ограничено даже одним зерном.

Показано, что для минералогических исследований оптимальная частота колебаний составляет 22–24 кГц, интенсивность – 3–12 Вт/см². При увеличении интенсивности ультразвукового поля скорость диспергирования увеличивается. При одинаковом режиме воздействия с повышением твердости и спайности минералов снижается скорость их диспергирования [3, 4, 6–9].

Повышение хрупкости минералов, наличие в них дефектов и примесей способствует увеличению скорости диспергирования в ультразвуковом поле.

Материал наиболее рационально обрабатывать в жидкости (вода, растворы) при Т:Ж = 1:5. Смесь помещается в тонкодонный кварцевый стеклянный стакан, который в свою очередь погружен в ультразвуковую ванну, наполненную водой. Продолжительность ультразвуковой обработки в зависимости от цели исследования колеблется от 1 до 40 мин.

Приведем некоторые примеры использования ультразвукового воздействия на минералы и породы с целью дальнейших минералогических исследований.



Характер выделения минералов урана

а — распределение настурана (черное) в виде скоплений неправильной формы или отдельных точек высокой концентрации радиоактивных центров; в правом верхнем углу — микродифракционная картина настурана; электронно-микроскопический снимок; увел. 25 000; *б* — выделение уранофана (γ) на β -уранотиле (β); штуф; увел. 40



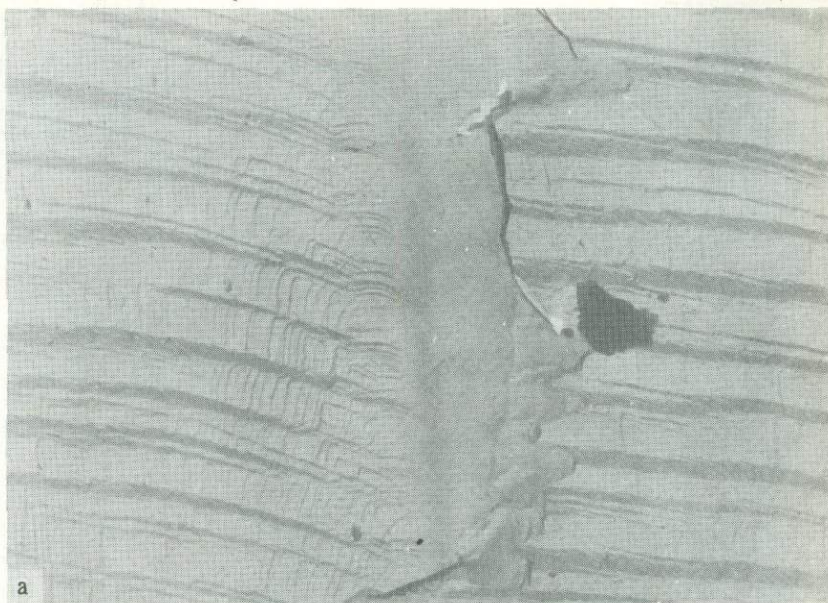
а



б

Характер выделения криолита

а – анизотропия выделений гнездового криолита; шлиф; увел. 20; николи скрещены; б – гнездовый криолит; развитие трубчатых кристаллов слоистого силиката по границам блоков; электронно-микроскопический снимок; увел. 7000

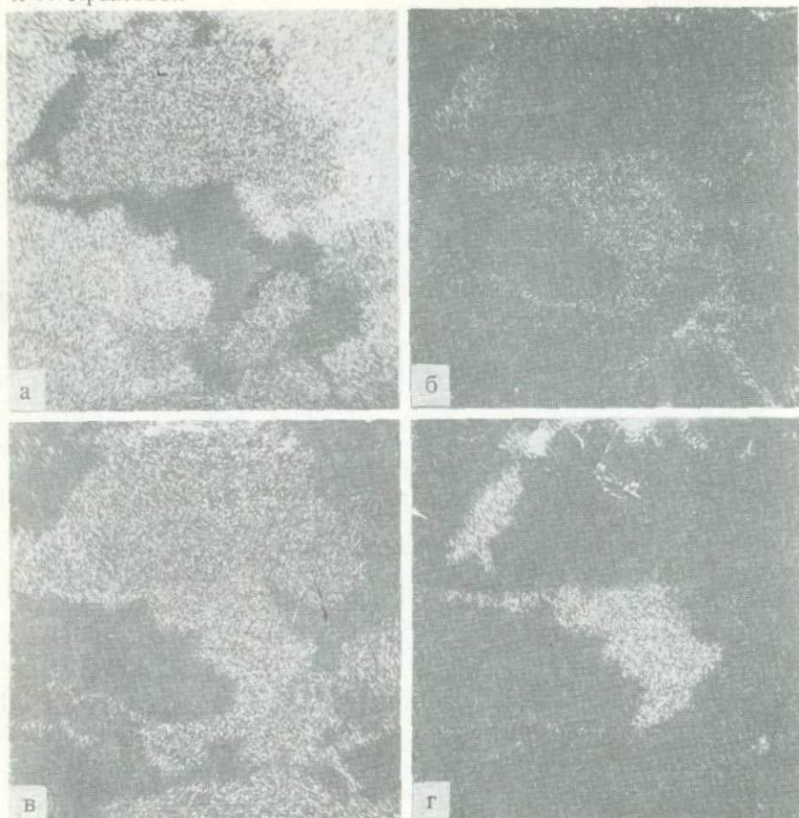


а

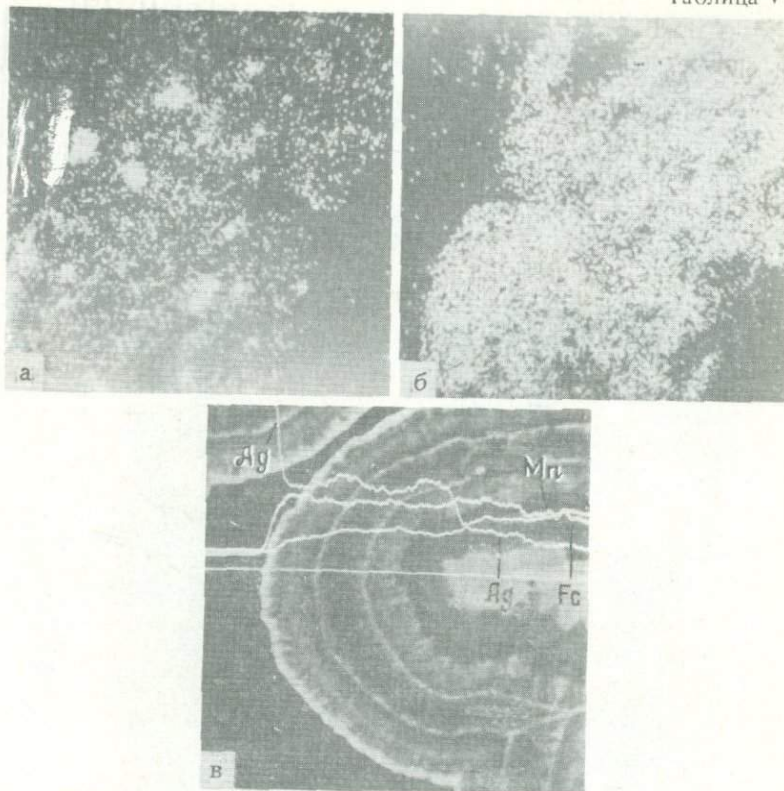


б

Электронно-микроскопические снимки минералов
а — гнездовый криолит; интенсивно деформированная поверхность; увел. 7000;
б — нарастание кубооктаэдрических кристаллов ральстонита на призматические кристаллы томсенолита; увел. 450

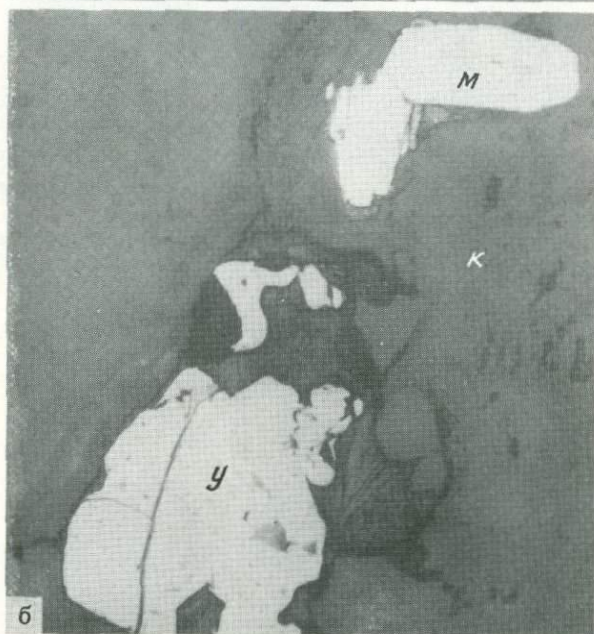


Распределение элементов в медно-серебряном оксиде марганца, замещающем выделения браунита в кварце, по данным рентгено-спектрального микроанализа снимки в рентгеновском излучении кремния (*а*), меди (*б*), марганца (*в*), серебра (*г*); увел. 2000

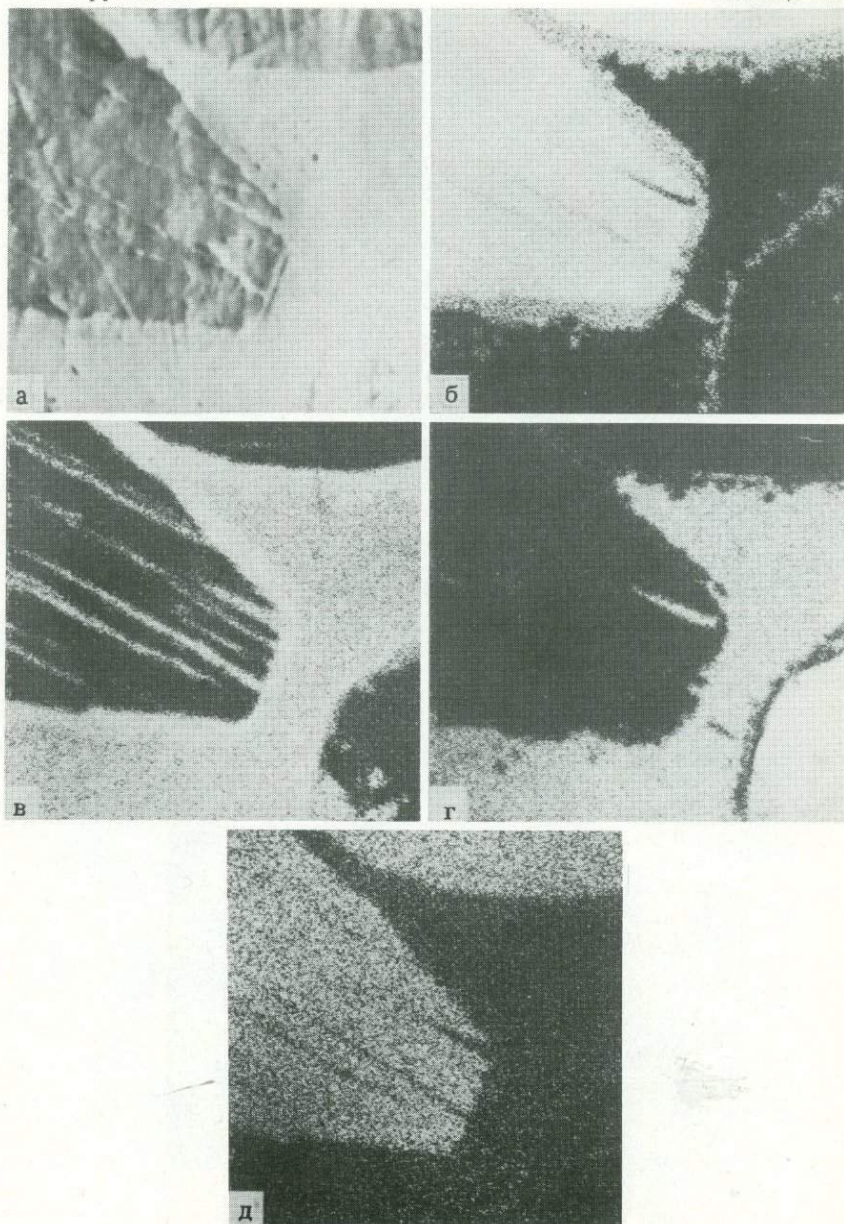


Распределение элементов в гипергенных оксидах марганца и железа по данным рентгено-спектрального микроанализа

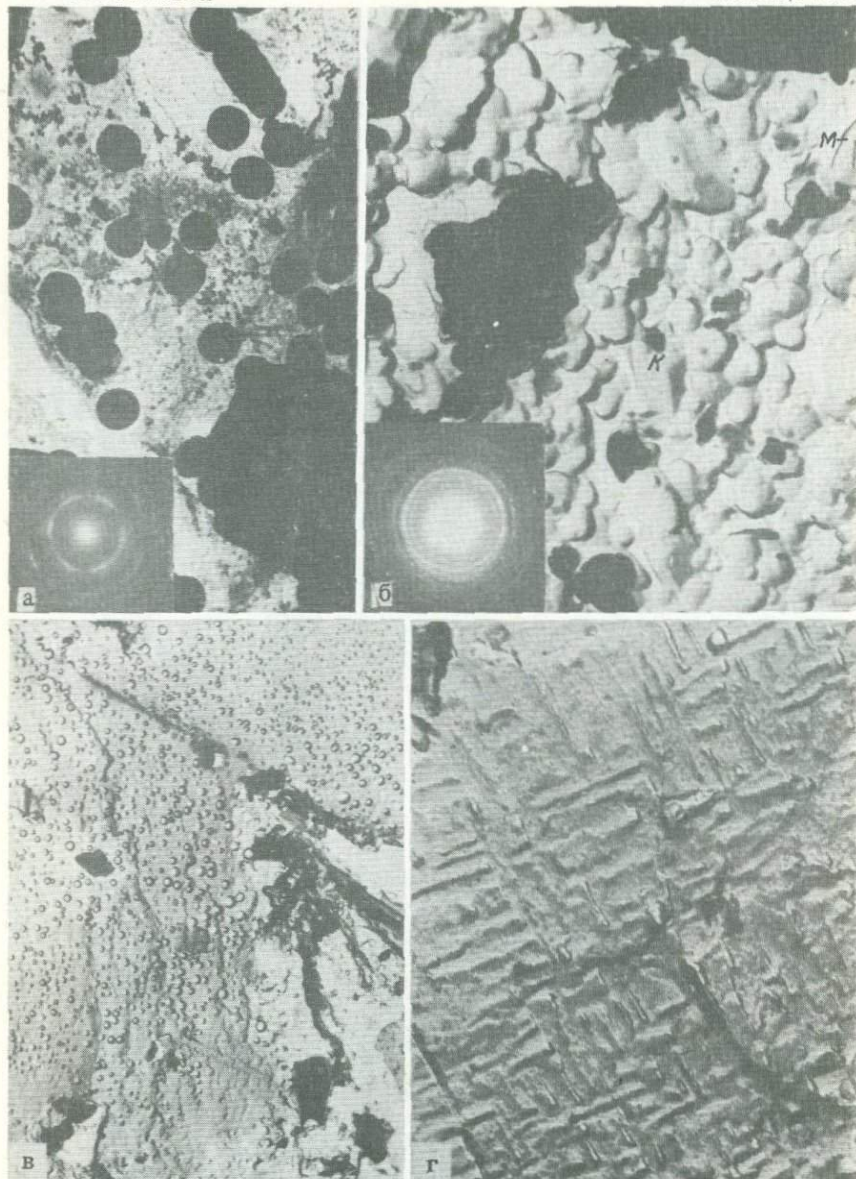
а – в рентгеновском излучении серебра; увел. 400; *б* – в рентгеновском излучении марганца; увел. 2000; *в* – концентрационные кривые распределения серебра, железа и марганца



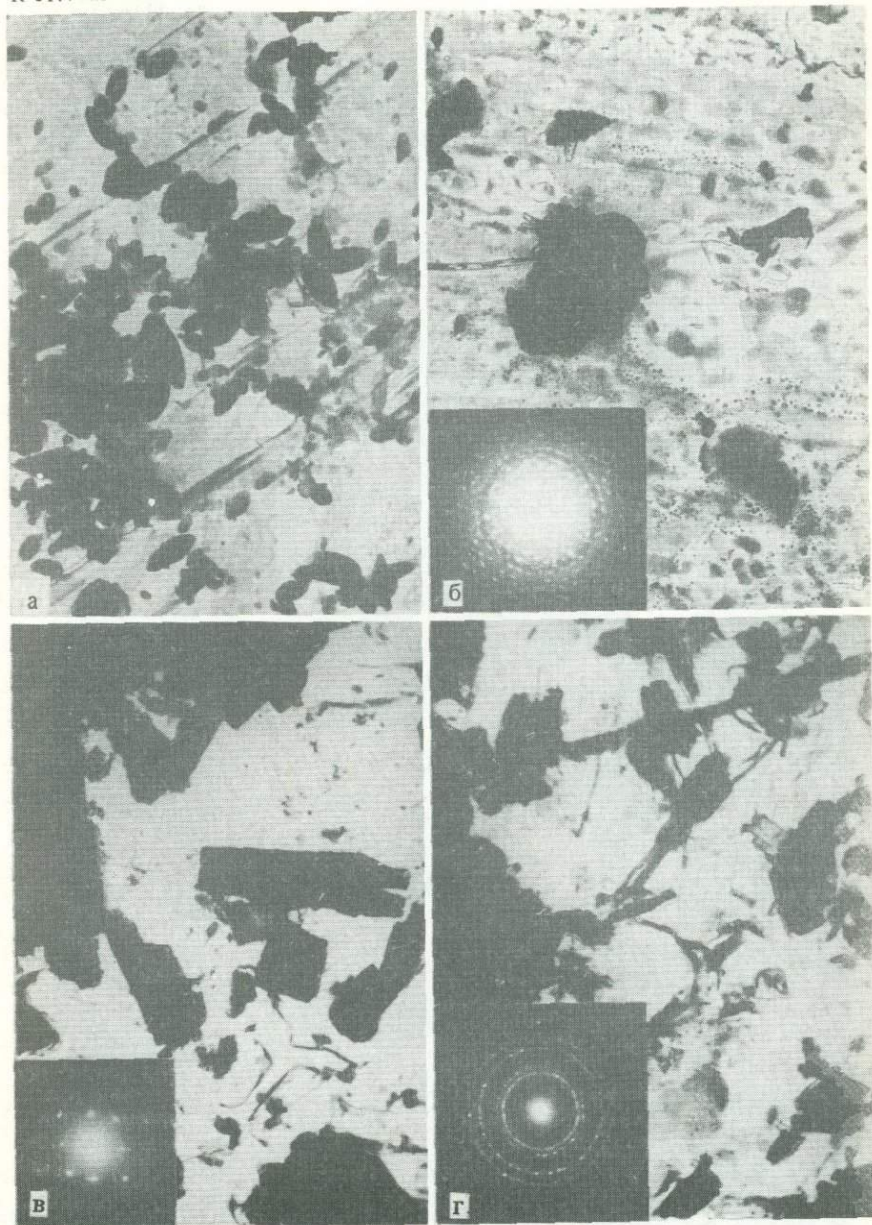
Молибденит (м) в ассоциации с кварцем (к), уранинитом (у) и графитом (г); тонко-игольчатый (а) и толстотаблитчатый (б) кристаллы молибденита; аншлиф; увел. 80



Распределение элементов в кристаллах молибденита, частично замещенных вольфенитом по данным рентгеноспектрального микроанализа; увел. 800; снимки в обратно-рассеянных электронах (а), в рентгеновском излучении молибдена (б), свинца (в), урана (г) и серы (д)

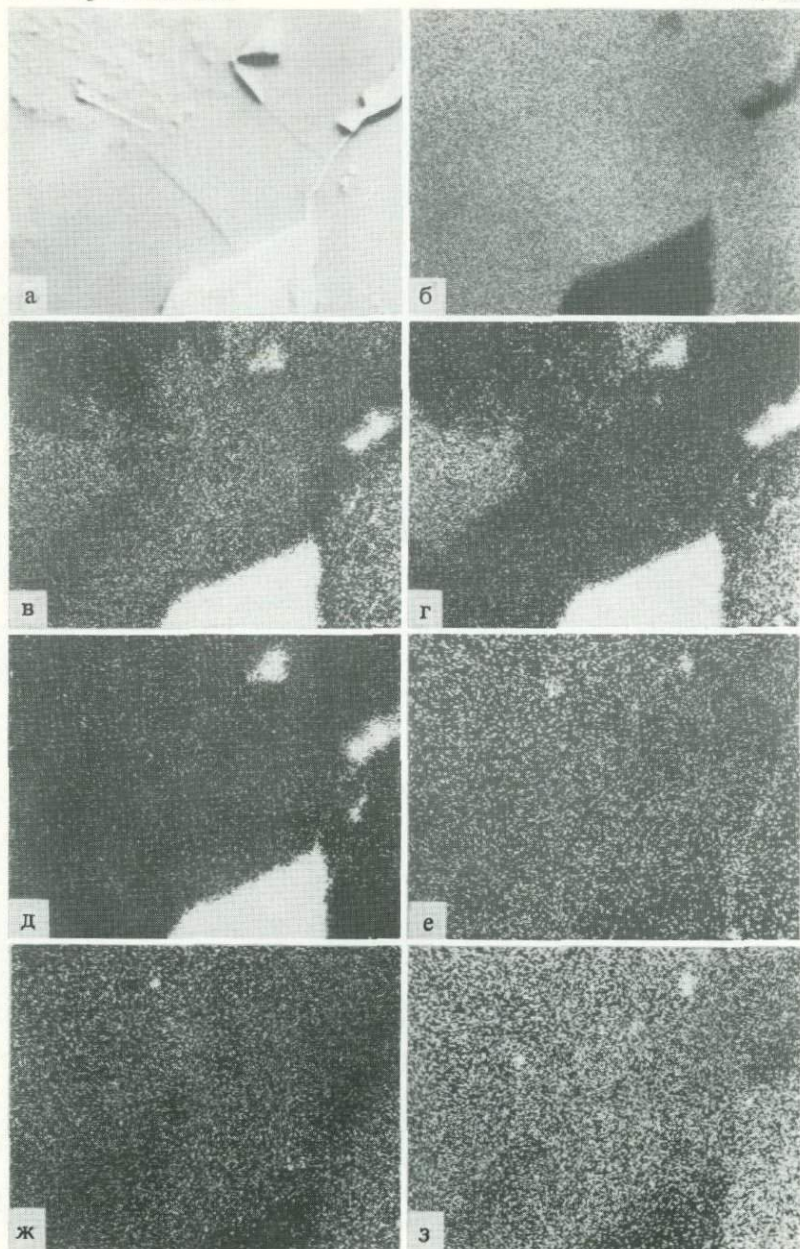


Характер выделения оксидов урана в песчанике (а, б) и в угле (в, г); м — молибденит, к — коффинит; электронно-микроскопические снимки; увел.: а — 14 000, б, г — 15 000, в — 10 000

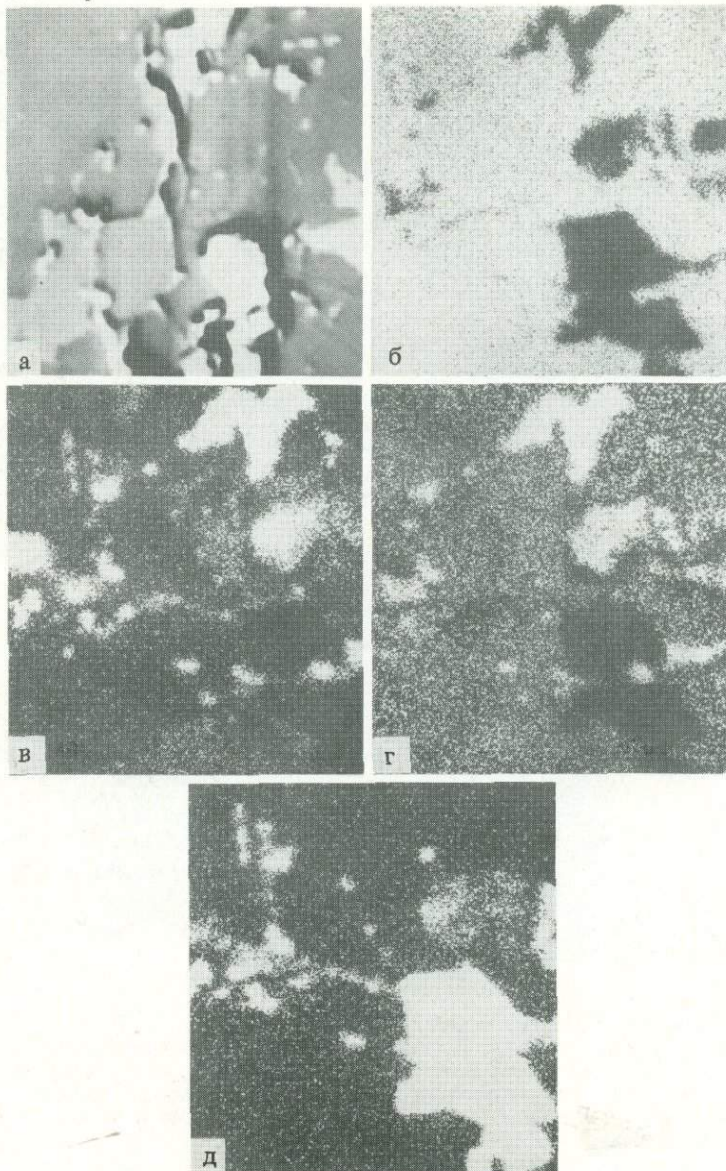


Характер выделения минералов урана в угле (*а, б*) и песчанике (*в, г*); электронно-микроскопические снимки

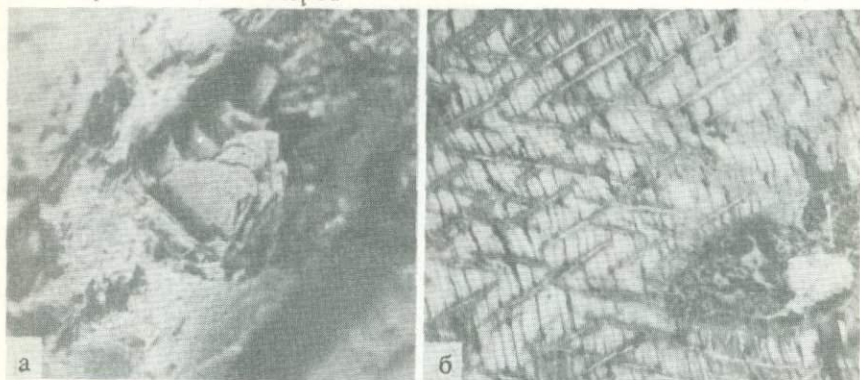
а – веретеновидные кристаллы коффинита; увел. 15 000; *б* – пленочка янтинита; увел. 15 000; *в* – кубические кристаллы оксида урана и призмочки болтвудита; увел. 20 000; *г* – пленочка, кубические кристаллы оксида урана и призмочки болтвудита; увел. 20 000



Распределение элементов в магнетите по данным рентгено-спектрального микроанализа; увел. 800; снимки в обратно-рассеянных электронах (а), в рентгеновском излучении железа (б), магния (в), алюминия (г), кремния (д), кальция (е), титана (ж), марганца (з)



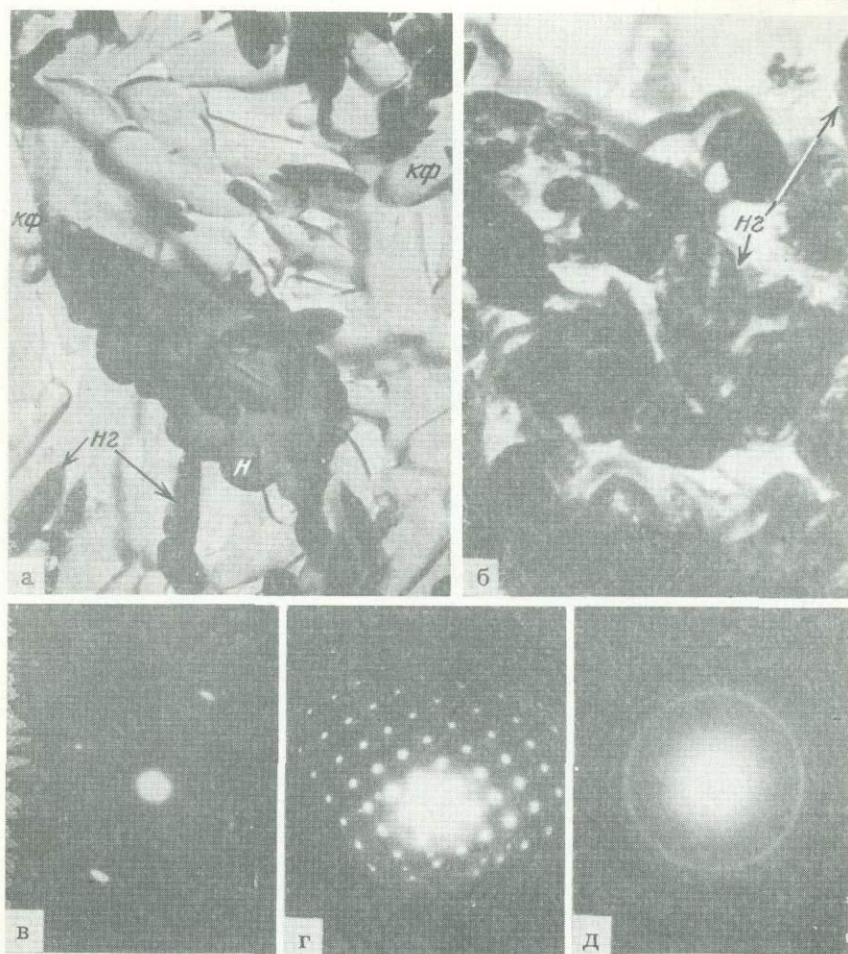
Распределение элементов в магнетите по данным рентгено-спектрального микроанализа; увел. 800; снимки в обратно-рассеянных электронах (а), в рентгеновском излучении железа (б), алюминия (в), магния (г), кальция (д)



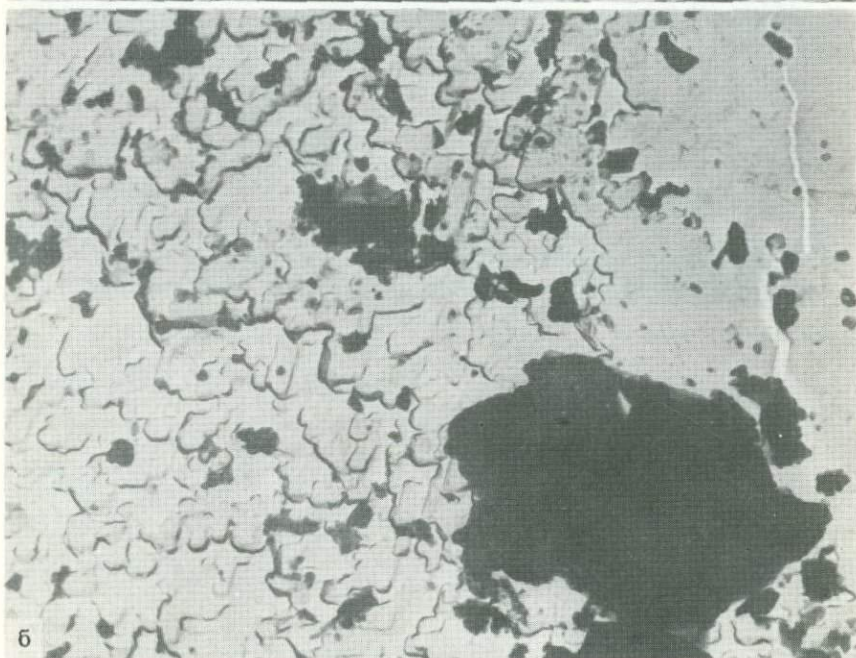
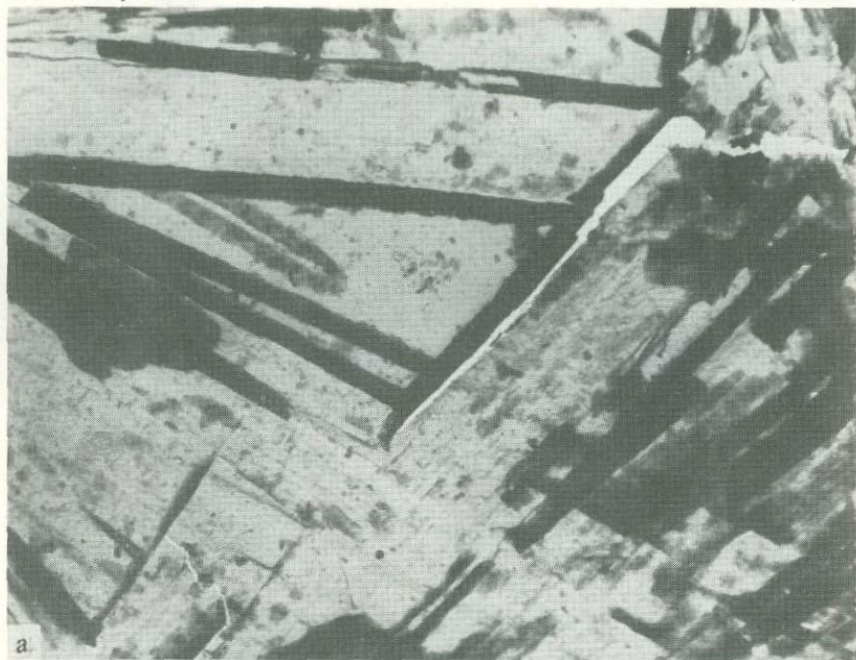
Характер выделения сульфидов меди и железа

а – выделение пластинчатого сульфида железа в пустотке среди нефелина и калиевого полевого шпата в пегматите месторождения Расвумчорр; штуф; увел. 6;
б – решетчатое строение пластинчатого сульфида меди и железа; в главной халькопиритоподобной фазе (матрица – светлое) четко видна решетка, сложенная расвумитовой фазой; аншлиф; увел. 320

К ст. Мороз: *в* – участок микроструктуры глаури V_6

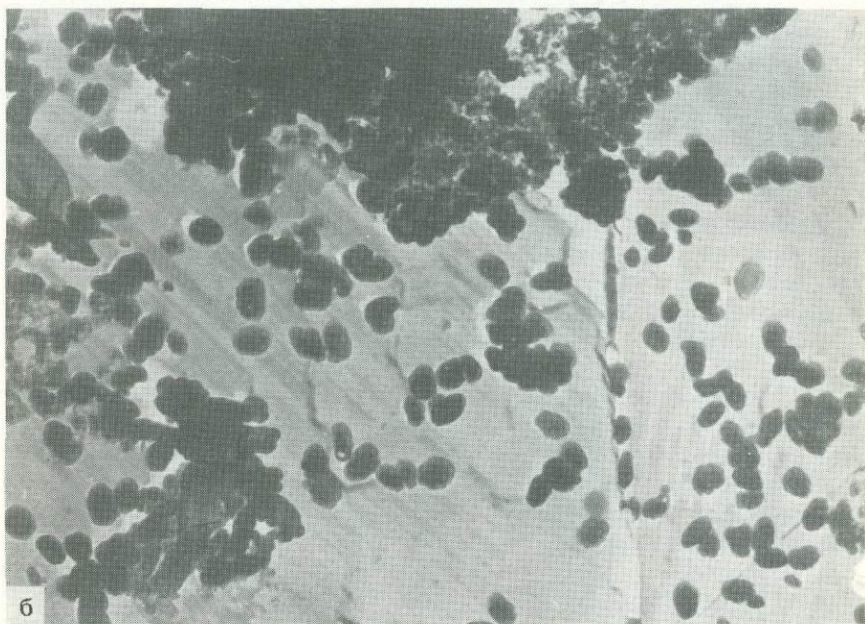
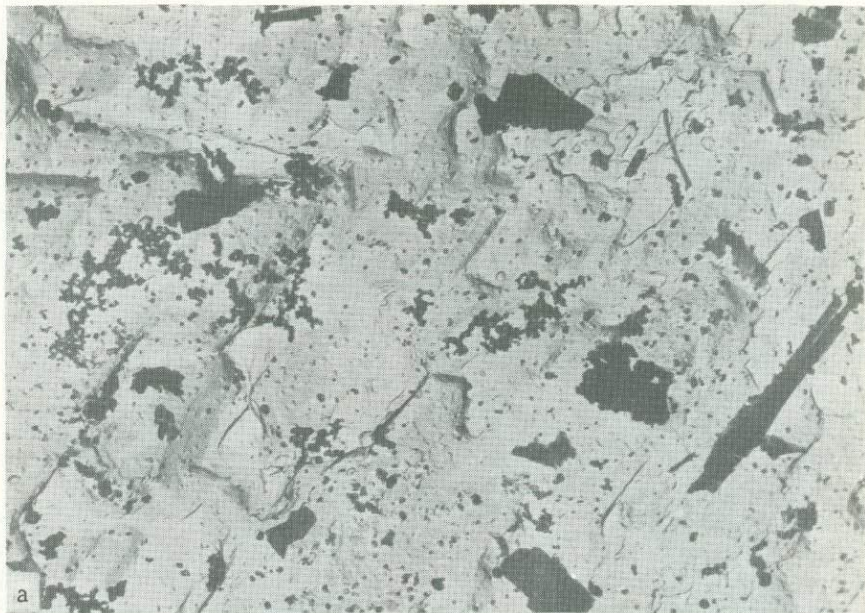


Удлиненно-призматические и веретеновидные кристаллы нингюита (нз) на поверхности агрегатов коффинита (кф) и настурана (н); электронно-микроскопические снимки; увел.: а — 36 000, б — 50 000; микродифракционные картины нингюита (в), коффинита (г), настурана (д)



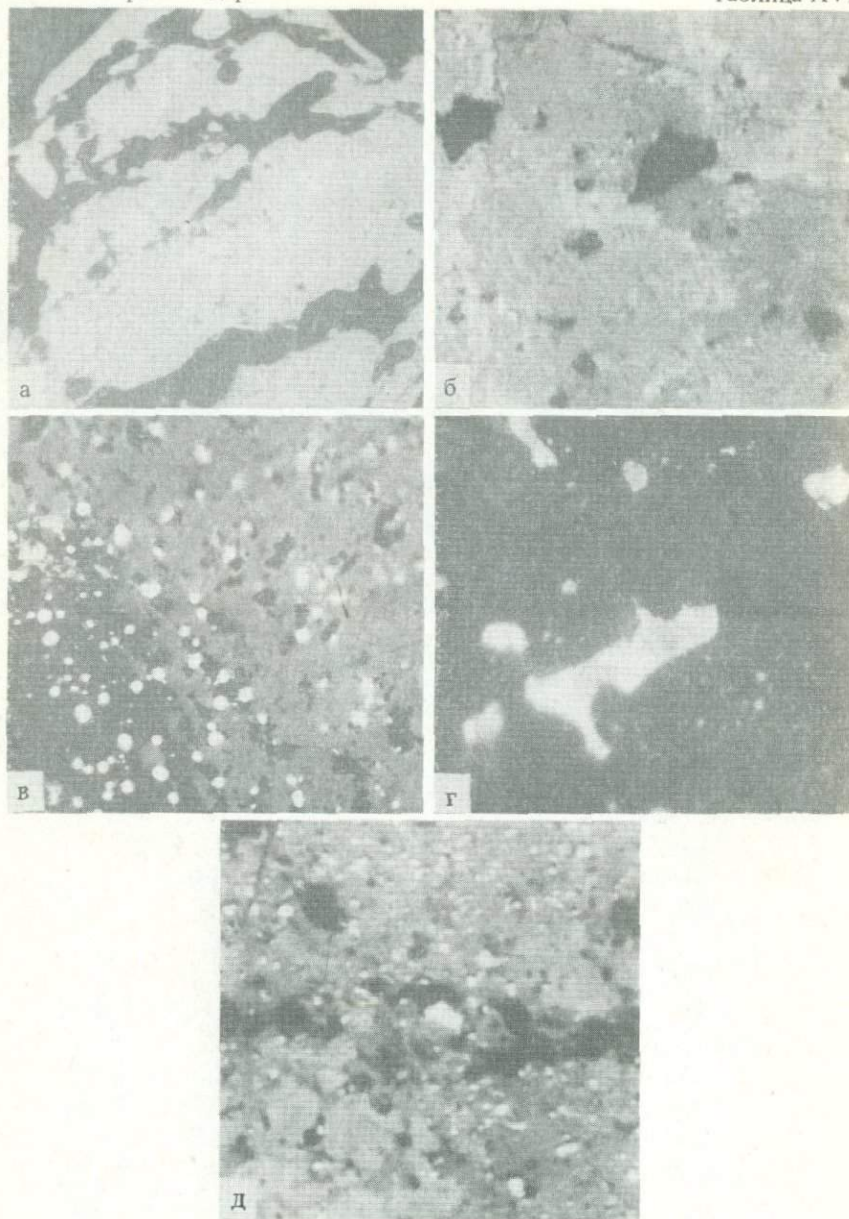
Электронно-микроскопические снимки

a – нарастание игольчатого амфибола на грани циркоона; увел. 7 000; *б* – рекристаллизованный циркон; увел. 1 000



Выделения циркона под электронным микроскопом

a – блочное микростроение циркона; на сильно корродированной поверхности скопления мелких зернышек шпинели и длиннопризматический кристалл катаплевита; увел. 7000; *б* – мелкозернистый циркон; пленки – скопление тонкодисперсных зернышек окисла типа TiO_2 ; увел. 17 000



Влияние обжига на тантало-ниобаты

а — мономинеральный колумбит в естественном состоянии; аншлиф; увел. 750; б — колумбит-танталит; обжиг в водороде при 1200°C ; колумбит (светло-серое) и тапиолит (серое) с субмикроскопической вкрапленностью железа (белое); аншлиф; увел. 840; в — тапиолит; обжиг в водороде при 1200°C ; выделения железа (белое) в тапиолите; аншлиф; увел. 700; г — иксиолит; двойной обжиг: в воздушной среде и в водороде при 1200°C , аншлиф, иммерсия; увел. 1250; д — воджинит; обжиг в водороде при 1200°C ; воджинит (серое) с субмикроскопической вкрапленностью олова (белое) и гнездами гаусманита (светло-серое); аншлиф; увел. 1200

Диагностика минералов, особенности их строения в исходном состоянии и после ультразвукового воздействия изучены методами ИК-спектроскопии (по ИК-спектрам поглощения, нарушенного полного внутреннего отражения, локального отражения на спектрофотометре UR-20 (К. Цейсс, ГДР, KRS-5 с углами 45 и 62°).

1. Обычный процесс выделения мономинеральных фракций минералов очень трудоемок, он требует большой затраты времени и при этом не всегда достигаются высокие показатели [9].

Предварительное ультразвуковое воздействие позволяет изменять структурные особенности поверхностного слоя минерала толщиной до 5 мкм. Это структурное изменение поверхностного слоя определяет поведение минерала при магнитной и электросепарации, а также изменяет адгезионные его свойства, что позволяет проводить дополнительную очистку и отбор мономинеральной фракции.

2. Ультразвуковое воздействие позволяет изучать приуроченность рассеянных элементов к определенным минералам, концентрировать материал, содержащий эти элементы, для дальнейшего изучения.

Такие элементы, как ванадий, молибден, редкие земли, уран и др. содержатся в горных породах и рудах обычно в количествах, не более чем десятые и сотые доли процента. В осадочных породах лишь частично они бывают представлены характерными для этих металлов минералами, к тому же обычно не образующими заметных скоплений. Вследствие этого возможность обнаружить эти элементы путем микроскопического исследования сравнительно невелика. Чаще всего отмечается связь этих элементов с некоторыми такими компонентами, входящими в состав осадочных горных пород, как органическое (углистое или битумное) вещество, дисперсные минералы из группы гидроксидов железа и марганца, глинистые минералы и др. Подобные компоненты нередко образуют цемент пород.

Экспериментально установлено, что после ультразвукового воздействия наибольшее количество дисперсных минералов из цемента и тонких пленок на зернах основных минералов выделяется уже в первые 5 мин [4]. При этом в зависимости от времени ультразвукового воздействия (1–20 мин) часто происходит разделение дисперсных смесей на отдельные минералы. Например, при изучении кварца Авдеевского месторождения обнаружено, что на зернах кварца имеется рыхлая хлопьевидная пленка, состоящая из гидрослюда, гидромусковита, каолинита, гетита, иногда кальцита. Пленка неравномерная по толщине (от 30 до 2 мкм). Грани некоторых зерен практически чисты. После ультразвуковой обработки в течение 1 мин в мелкодисперсной фракции преобладает гидрослюда мусковитового типа, затем кальцит; Fe_2O_3 удаляется равномерно, вне зависимости от времени обработки.

На поверхности зерен после обработки в течение 81 мин остается преимущественно каолинит. Следовательно, при ультразвуковом воздействии в течение разного времени возможно разделение тонкодисперсных минералов, первоначально сконцентрированных на поверхности зерен и в цементе между зернами.

3. Предварительное ультразвуковое воздействие на минералы обеспечивает выявление некоторых их типоморфных особенностей. Этого можно

достичь двумя путями: 1) изучением поверхностных пленок минерала: например, было обнаружено, что толщина, состав и строение пленки на поверхности зерен минералов из разных россыпных месторождений различны; на зернах кварца Ташлинского месторождения обнаружена плотная кальцит-мусковит-каолинит-гетитовая пленка толщиной 10–30 мкм, на кварце Егановского месторождения — прерывистая каолинит-кальцит-мусковитовая пленка; 2) изучением характера диспергации минерала; характер диспергирования конкретного минерала при одном и том же режиме обработки зависит от присутствия дефектов и микропримесей в зерне минерала, поэтому при изучении процесса диспергирования одинаковых по размеру зерен минерала (кварца, циркона и т. д.) из разных месторождений можно выявить особенности минерала, характерные для каждого месторождения; например, для чистых бездефектных кристаллов ильменита Иршинского месторождения характерно обкальывание поверхностного слоя зерен, в то время как кристаллы ильменита из Лемненского месторождения претерпевают существенное дробление, а очищение с их поверхности посторонних примесей практически не происходит.

4. Ультразвуковое воздействие используется для определения особенности строения поверхностного слоя конкретного минерала.

Изучая процесс удаления примесной пленки с поверхности зерна минерала при ультразвуковом воздействии можно определять степень шероховатости поверхности зерна или граней, адгезионные свойства и, следовательно, структурное (и химическое) состояние поверхностного слоя, что в свою очередь отражает генетические особенности конкретного минерала и будет определять его технологические свойства.

Например, обнаружено, что на поверхности кристаллов ильменита и рутила из россыпей Туганского месторождения нет кальцита, а из россыпей Кумкольского месторождения присутствует кальцит. На зернах кварца и циркона из обоих месторождений обнаружен в большом количестве кальцит, который хорошо удаляется при ультразвуковом воздействии; с зерен циркона Кумкольских россыпей кальцит можно удалить только при обкальывании поверхностного слоя самого циркона.

Таким образом, метод ультразвуковой обработки минералов позволяет решать следующие задачи: а) обработка проб ультразвуком в течение 5 мин облегчает визуальную диагностику минералов; б) снятие с зерен минералов налетов, корочек, примазок гидрооксидов железа и марганца позволяет получить чистые мономинеральные фракции с меньшей затратой труда; в) после ультразвукового воздействия увеличивается количество выявленных минералов (в том числе и полезных), ранее не обнаруженных в пробе, появляется возможность выделить тонкодисперсные минералы, находящиеся на поверхности минерала-носителя, и выяснить приуроченность различных полезных элементов к одной из полученных фракций — цементу или обломочному материалу; г) появляется возможность изучать типоморфные особенности минералов конкретных месторождений.

Метод ультразвукового воздействия на минералы рекомендуется к внедрению в геологическую службу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агранат Б.А., Башкиров В.И. Ультразвуковая очистка. — Ультразвуковая техника, 1965, вып. 1, с. 17–19.
2. Аконова К.С., Докшина И.Д., Якубович И.В. Применение ультразвука в обогащении и минералогии. — Тр. Механобра, 1967, № 1, с. 833.
3. Аконова К.С., Каширцева М.Ф. Применение ультразвука при выделении тонкодисперсных минералов. — Разведка и охрана недр, 1967, № 6, с. 17–21.
4. Бебчук А.С. К вопросу о механизме кавитационного разрушения твердых тел. — Акуст. журн., 1957, т. 3, вып. 4, с. 53–54.
5. Бебчук А.С., Макаров Л.О., Розенберг Л.Д. О механизме кавитационного разрушения поверхностных пленок в звуковом поле. — Акуст. журн., 1956, т. 2, вып. 2, с. 33–36.
6. Кац М.Я. Кавитационная прочность некоторых минералов. — Акуст. журн., 1961, т. 7, с. 47–50.
7. Кац М.Я., Шутов В.Д. Использование ультразвука для диспергирования и дезинтеграции минералогических сред. — В кн.: Сб. докл. Всесоюз. конф. по ультразвуку. М.: ЦИНТИ электропромышленности и приборостроения, 1960, с. 84–86.
8. Кац М.Я., Шутов В.Д., Баранов Б.Б. Использование ультразвука при минералогических исследованиях. — В кн.: Физические методы исследования осадочных пород и минералов. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 37–48.
9. Применение ультразвука для интенсификации процессов обогащения и минералогического анализа. М., 1971. 229 с. (Тр. ВНИИ минер. сырья Мингео СССР. Н.С.; Вып. 17).

УДК 622.7.017:662.7:622.3

В.Л. ЛАВЕРОВА, Н.В. ПЕТРОВА, С.А. ГОРЖЕВСКАЯ, Л.В. ЗВЕРЕВ,
В.В. КОРОВУШКИН, Н.В. ДОБРОВОЛЬСКАЯ

МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТАНТАЛО-НИОБАТОВ И ИХ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ОБЖИГЕ

В статье рассматриваются некоторые вопросы технологической минералогии применительно к тантало-ниобатам марганца, железа и олова ряда структурных типов, соответственно недавно разработанной кристаллохимической систематике [2]. При этом преимущественное внимание уделено богатым танталом минералам из собственно танталовых месторождений — пегматитов и танталоносных гранитов.

Минералогия тантало-ниобатов в настоящее время изучена довольно детально (2,5–8,11), однако, минералого-технологические исследования применительно к ним пока выполнены в незначительном объеме, а опубликованные работы касаются частных вопросов [3, 4, 9, 10].

Промышленная переработка танталовых руд осуществляется в основном по развитым гравитационно-магнитным схемам обогащения с гидрометаллургическим переделом концентратов. Тонкие особенности состава, структуры и физических свойств минералов начинают играть заметную роль при доводочных операциях и кислотном вскрытии концентратов. Авторами проведены исследования зависимости магнитной восприимчивости тантало-ниобатов и интенсивности (скорости) их растворения в кислотах от особенностей химического состава и кристаллохимической структуры. Изучено

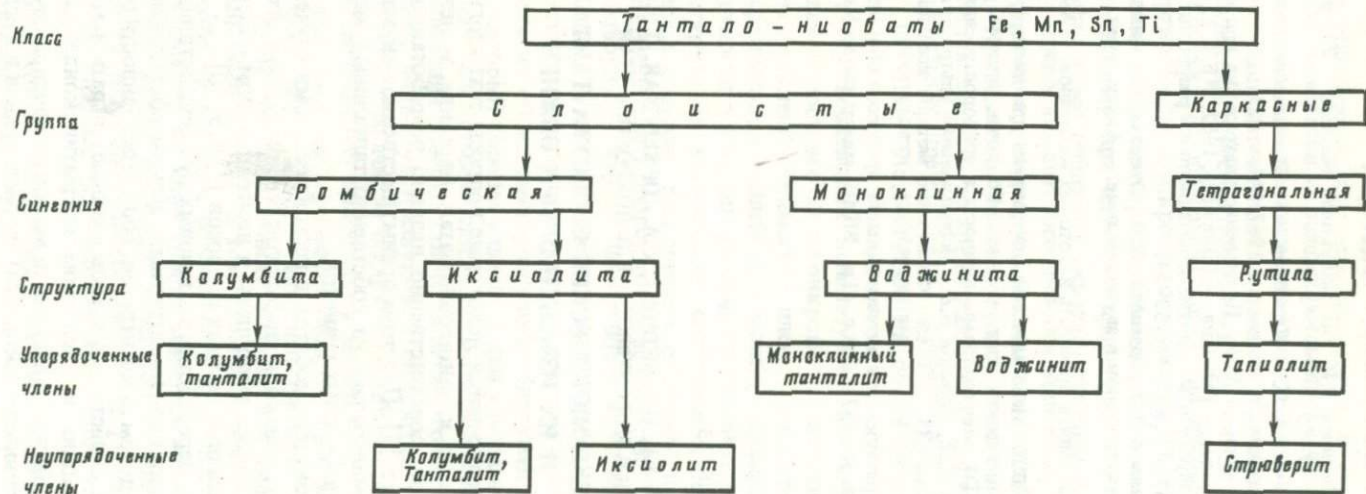


Рис. 1. Классификация тантало-ниобатов

влияние валентного состояния железа и марганца, характера позиционного распределения (степени упорядочения) катионов в кристаллической решетке тантало-ниобатов на технологические свойства данных минералов. Установлено изменение физических свойств тантало-ниобатов в зависимости от фазовых преобразований вызываемых термической обработкой в различных режимных условиях.

Объектами исследования являлись титано-тантало-ниобаты и оловотанталаты марганца и железа различных структурных типов (рис. 1).

Всего было исследовано 57 мономинеральных фракций, относящихся к нескольким отечественным и зарубежным месторождениям тантала. Чистота фракций, отбирившихся вручную, контролировалась оптически и рентгенографически. Крупность отобранного материала составляла $0,2 + 0,1$ мм, величина навески для прецизионных исследований 1 г, для технологических опытов 5–10 г. Все изученные образцы практически мономинеральные. Тантало-ниобаты исследовались комплексом современных методов, включая оптический, рентгено-дифрактометрический, микрохимический, химический, мессбуаэровский, микророндовый, ИК-спектрокопический, магнито-статический. Валентное состояние марганца определялось методами магнетохимии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС). Все исследования выполнены в соответствующих лабораториях ВИМС; определения методом РФС – в ИГЕМ АН СССР Ю.П. Диковым на приборе IEE-15 Varian.

Рентгенографические исследования проведены Л.И. Баландиной под руководством Г.А. Сидоренко, химические определения – Л.М. Паниной, микрохимические анализы – Т.И. Столяровой. Мессбуаэровские спектры тантало-ниобатов снимались на установке ЯГРС-4 в режиме постоянных ускорений с анализатором импульсов АИ-256. Источником излучения служил ^{57}Co на подложке хрома. Градуировка скоростей движения источника осуществлялась по спектру $\alpha = \text{Fe}_2\text{O}_3$. Для измерения использовались порошковые образцы, измельченные до $0,074\text{--}0,044$ мм, с плотностью слоя по природному железу не более 15 мг/см^2 . ИК-спектры поглощения получены Л.С. Солнцевой на спектрофотометре UR-20 (К. Цейс, ГДР) в области $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$. Степень катионного упорядочения структуры большинства тантало-ниобатов определяли по относительной интенсивности узких полос поглощения 580 и 640 см^{-1} к общему поглощению в этих областях, а для воджинитов – соответственно по полосе 475 см^{-1} . Микророндовые исследования выполнялись Л.С. Дубакиной на приборах IXA-3A фирмы JEOL (Япония) и SAMEBAH фирмы SAMECA (Франция). Удельную магнитную восприимчивость измеряли методом Фарадея в полях различной напряженности, с относительной ошибкой $\pm 1\%$. Магнитный анализ проводился на магнитном сепараторе I38B-СМ. Интенсивность (относительная скорость) растворения тантало-ниобатов в кислотах определялась в опытах по взаимодействию минералов со смесью $33\% \text{ HF}$ и $95\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ в отношении 3:1 при соотношении жидкой и твердой фаз Ж:Т = 50:1. Обжиг тантало-ниобатов вели в трубчатой печи, оборудованной установкой по очистке газов (водорода, аргона) от примесей O_2 , CO_2 и паров воды, при температурах от 600 до 1200°C в течение 1–4 ч. Окислительный обжиг проводился в воздушной атмосфере, нейтральный – в токе аргона, восстановительный – в токе водо-

Таблица 1
Химический состав исследованных минералов (в мас. %)

Номер образца	Минерал	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	SnO ₂
1	Колумбит	9,98	0,47	8,09	1,28	49,5	26,0	—
2	Танталит	4,56	Не обн.	11,05	1,2	22,2	60,9	0,47
3	Иксиолит	4,58	"	9,12	0,95	18,37	55,46	7,14
4	Стрюверит	5,6	4,82	0,37	37,47	9,07	37,75	2,2
5	Тапиолит	11,68	0,56	1,45	0,32	2,63	82,5	0,28
6	Мангано-танталит	0,6	0,2	15,32	0,22	27,5	46,0	0,31
7	"	—	0,74	14,74	—	0,71	83,39	—
8	"	0,22	0,04	16,09	0,1	34,23	45,51	0,51
9	Воджинит	0,33	0,31	9,13	0,15	3,46	70,78	10,65

Таблица 2
Степень упорядочения минералов исходных и прокаленных в атмосфере водорода при различной температуре (по данным ИК-спектроскопии)

Температура, °C	Колумбит		Танталит	Иксиолит	Воджинит
	обр. 10	обр. 11	обр. 8	обр. 3	обр. 9
Естественное состояние	0,08/0,04	0/0	0/0	0/0	0,21
600	0,07/0,07	0,04/0,03	0,02/0,01	0/0	0,15
800	0,17/0,18	0,08/0,05	0,06/0,07	0,07/0,02	0,15
1000	0,11/0,14	0,08/0,035	0,11/0,16	0,05/0,03	0,09
1200	0,07/0,1	0,1/0,04	0,09/0,14	0,01/0,05	0/0

рода, окислительно-восстановительный — сначала в воздухе, затем в водороде (т. е. в условиях последовательной смены окислительной обстановки восстановительной). Степень упорядочения кристаллической решетки минералов оценивалась по данным рентгенографии, ЯГР- и ИК-спектроскопии, причем первые два метода характеризуют упорядоченность структуры в целом (в том числе мессбауэровская спектроскопия — по позиционному распределению ионов железа), тогда как метод ИК-спектроскопии определяет степень ближнего порядка в расположении катионов (например, в слоистых тантало-ниобатах в пределах единичного слоя решетки). В числе изученных тантало-ниобатов представлены слоистые и каркасные минералы. К слоистым тантало-ниобатам принадлежат: серия ромбических колумбит-танталитов с переменными соотношениями тантала и ниобия, железа и марганца с различной степенью катионного упорядочения (вплоть до пол-

Таблица 3
Магнитная восприимчивость тантало-ниобатов

Минерал	Количество образцов	Среднее содержание FeO + Fe ₂ O ₃ + MnO (в %)	Магнитная восприимчивость $\chi \cdot 10^9, \text{м}^3/\text{кг}$	
			пределы колебаний	среднее значение
Колумбит железистый	8	19,14	25,9–37,2	32,1
марганцевый	8	18,44	26,5–37,2	33,5
Танталит железистый	7	15,87	24,6–30,2	27,6
марганцевый	14	16,74	26,2–32,5	29,4
моноклинный	3	14,37	21,3–22,8	22,1
Иксиолит	2	12,68	20,6–24,4	22,5
Воджинит	6	8,6	13,6–20,0	16,8
Стрюверит	5	10,65	14,3–15,5	15,3
Тапиолит	4	13,69	20,0–24,8	21,2

ностью разупорядоченных псевдоксиолитовых разновидностей), а также моноклинный танталит и оловотанталы — ромбический иксиолит и моноклинный воджинит; из числа каркасных титано-тантало-ниобатов изучены тетрагональные минералы — тапиолит (трирутиловая структура) и стрюверит (структурный тип рутила). Содержание суммы железа и марганца в изучавшихся минералах варьирует от 10 до 20%, олова от 0 до 10–11% (в том числе в оловотанталатах — от 5,85% до 10,65%), титана — от 0 до 40%, тантала и ниобия — от 10 до 70–80%. Соотношение железа и марганца варьирует от ~ 1 (марганцево-железистые разности) до $\ll 1$ (марганцевые разности — манганотанталиты, манганоколумбиты, воджиниты и другие, содержащие менее 1% железа).

Химический состав наиболее характерных тантало-ниобатов приведен в табл. 1, результаты рентгенографических, ИК-спектроскопических и мессбауэровских исследований даны в табл. 2, 5, 6.

По данным мессбауэровской спектроскопии ионы железа в решетках колумбит-танталита, иксиолита, тапиолита занимают несколько кристаллохимически неэквивалентных позиций, которые различаются степенью искажения координационных полиэдров, обусловленного статистическим распределением катионов с различными ионными радиусами (рис. 2–4). Положения ионов Fe²⁺ описываются дублетами А, В и С неодинаковой интенсивности, что указывает на различную степень катионного упорядочения; ионы Fe³⁺ характеризуются дублетом D. В упорядоченных колумбитах и тапиолитах основному положению ионов железа отвечает дублет А; статистическое распределение катионов в частично разупорядоченных колумбитах и в иксиолите отражается дублетом С. Степень упорядочения ионов железа в структуре рассчитывается по отношению площади определяющего дублета к общей площади дублетов. Для изученных минералов в естественном состоянии она меняется от 0,39 до 0,55 в колумбит-танталитах, понижаясь до 0,19 в иксиолите и достигая 0,57 в тапиолите.

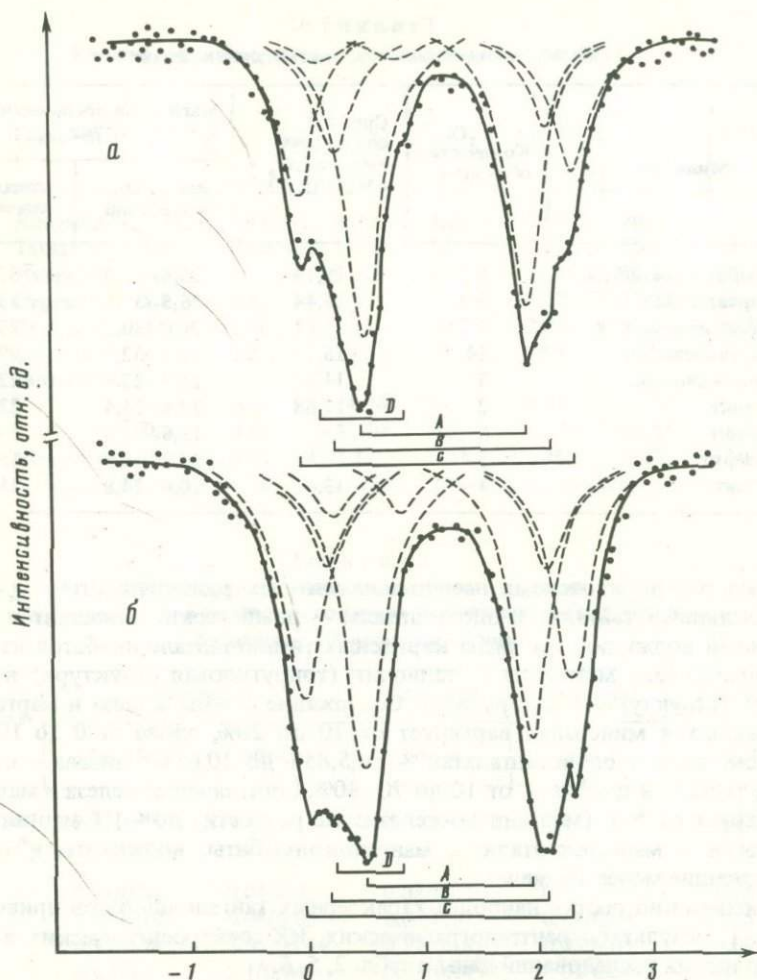
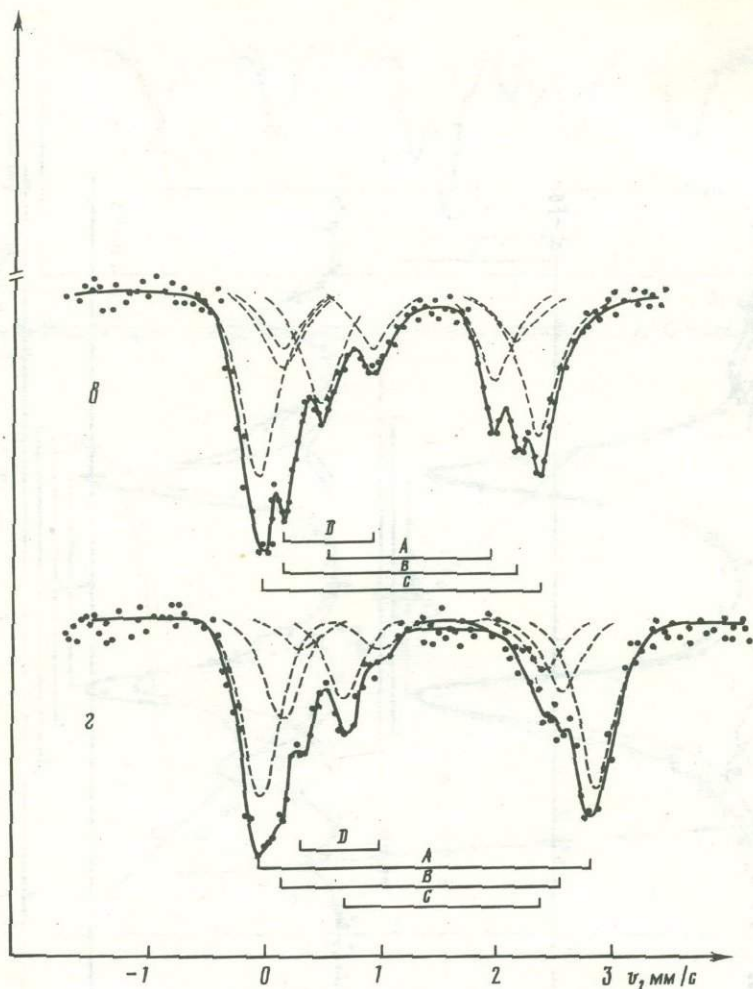


Рис. 2. Мессбауэровские спектры исходных образцов

a — упорядоченного колумбита (обр. 1); *б* — неупорядоченного колумбита (обр. 14); *в* — иксиолита (обр. 3), *г* — тапиолита (обр. 5)

Технологические свойства природных тантало-ниобатов. Все изученные тантало-ниобаты парамагнитны; их удельная магнитная восприимчивость χ составляет $(13-37) \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{кг}$, причем более высокие значения характерны для колумбитов, самые низкие — для стрюверитов и воджинитов (табл. 3).

Отмечается прямая связь между величиной χ и суммарным содержанием парамагнитных ионов железа и марганца, а также отчетливая зависимость ее от структурного мотива кристаллической решетки: при близком содержании Fe + Mn слоистые тантало-ниобаты характеризуются заметно более высокими значениями χ , чем каркасные (рис. 5, б).



Магнитная восприимчивость тантало-ниобатов уменьшается с увеличением в них тантало-ниобиевого отношения, что сопряжено с уменьшением в них суммарного содержания железа и марганца (см. рис. 5, а, б).

У марганцевых (с преобладанием Mn^{2+}) членов изоморфных серий χ выше, чем у железистых (с преобладанием Fe^{2+}), так как величина эффективного магнитного момента (в магнетонах Бора) ионов Fe^{2+} равна $4,92 \mu_B$, ионов Mn^{2+} — $5,92 \mu_B$. С ростом концентрации Fe^{3+} [$Fe^{3+} / (Fe^{2+} + Fe^{3+})$] удельная магнитная восприимчивость железистых колумбит-танталитов, стрюверитов, гапиолитов снижается на $(3-8) \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{кг}$ вследствие увеличения отрицательного значения постоянной Вейсса Θ (от 0 до

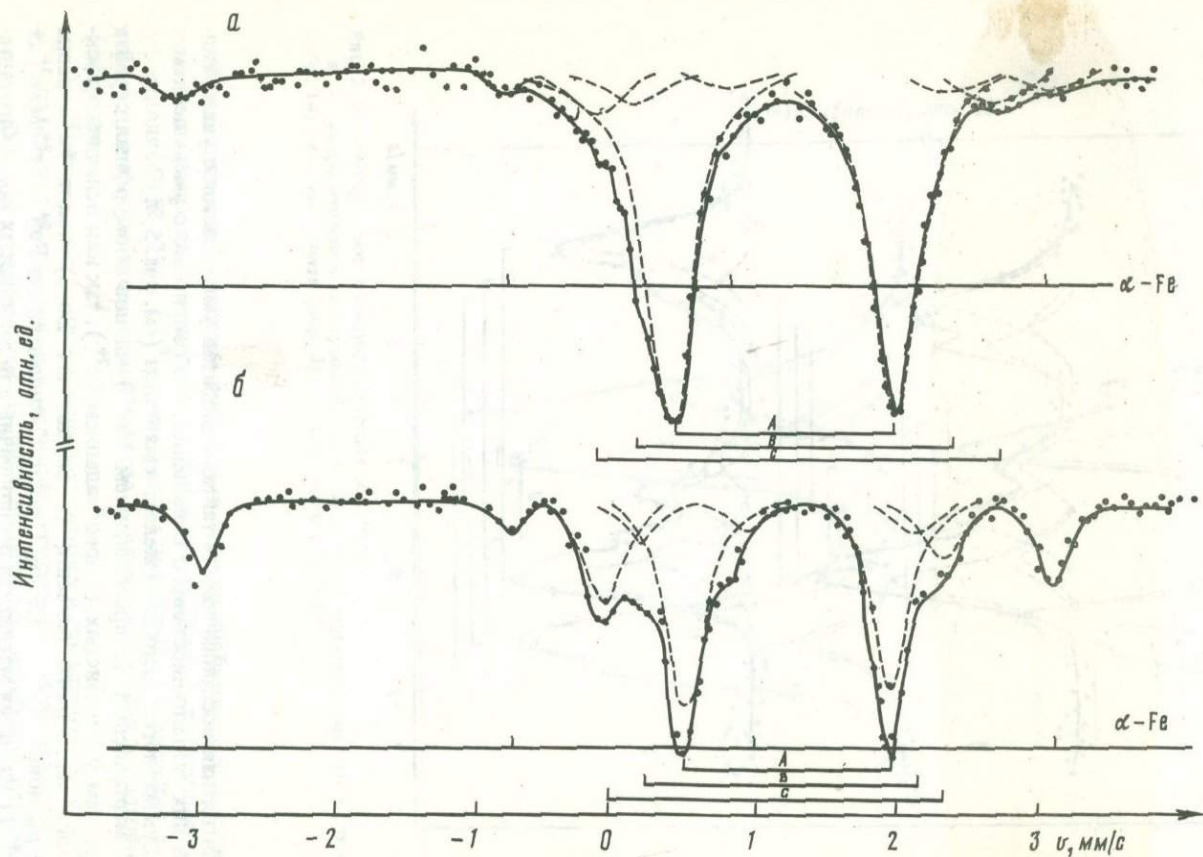


Рис. 3. Мессбауэровские спектры колумбитов после обжига при 1200° в атмосфере водорода:
 а — неупорядоченный колумбит (обр. 14); б — упорядоченный колумбит (обр. 1)

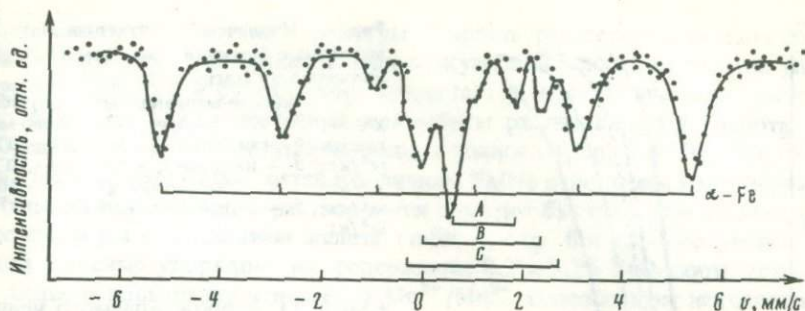


Рис. 4. Мессбауэровский спектр тапиолита после обжига при 1200° С в атмосфере водорода

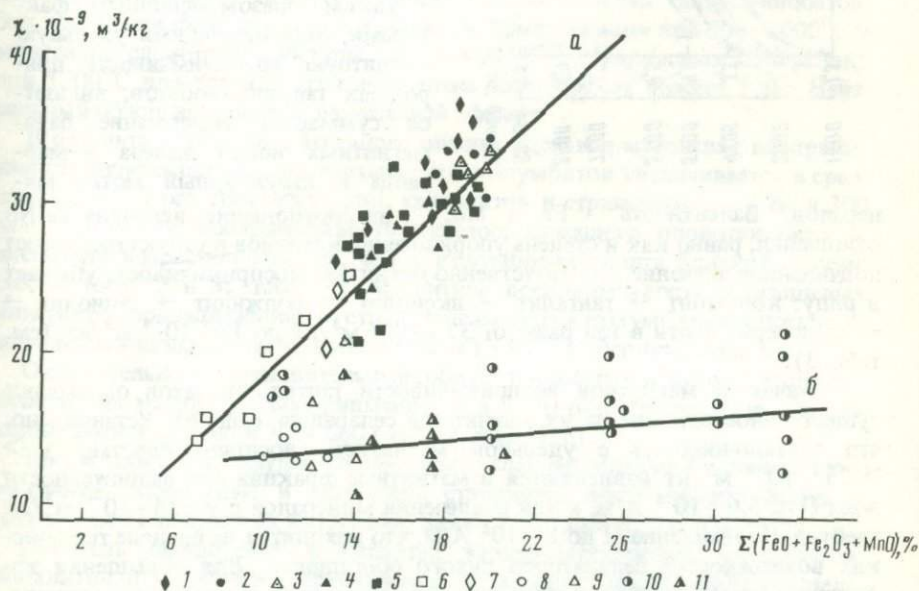


Рис. 5. Зависимость магнитной восприимчивости слоистых (а) и каркасных (б) тантало-ниобатов от суммарного содержания парамагнитных ионов

1-9 - природные минералы: 1 - марганцевый колумбит, 2 - железистый колумбит, 3 - железо-марганцевый колумбит, 4 - железо-марганцевый танталит, 5 - марганцевый танталит, 6 - воджинит, 7 - иксиолит, 8 - стрюверит, 9 - тапиолит; 10, 11 - синтетические соединения: 10 - рутил, 11 - тапиолит

—44К). С повышением степени позиционного упорядочения катионов железа χ железистых минералов возрастает на $(3-5) \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{кг}$ за счет ослабления отрицательного обменного взаимодействия между парамагнитными ионами. Наоборот, удельная магнитная восприимчивость марганцевых (Mn^{2+}) разностей колумбит-танталитов, как правило высокоупорядоченных, уменьшается на $(3-6) \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{кг}$ по сравнению с расчетным значением вследствие повышения концентрации ионов Mn^{2+} [$\text{Mn}^{2+} / (\text{Mn}^{2+} +$

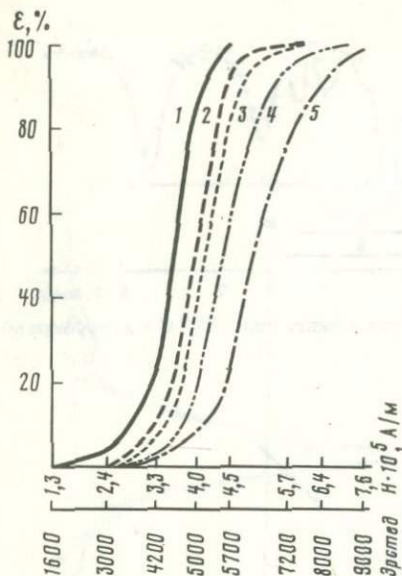


Рис. 6. Извлечение тантало-ниобатов в магнитные фракции в зависимости от напряженности магнитного поля

1 — железо-марганцевый колумбит, $\chi = 33,5 \cdot 10^{-9}$, м³/кг; 2 — железо-марганцевый танталит, $\chi = 26,5 \cdot 10^{-9}$, м³/кг; 3 — иксиолит, $\chi = 24,4 \cdot 10^{-9}$, м³/кг; 4 — воджинит $\chi = 20 \cdot 10^{-9}$, м³/кг; 5 — стрюверит, $\chi = 15,4 \cdot 10^{-9}$, м³/кг

+ Mn^{3+}), сопровождаемого усилением отрицательного обменного магнитного взаимодействия (обр. 7, $\Theta = -59K$, $S_{Mn^{2+}} = 81,3$ отн. %).

Таким образом, основными факторами, определяющими удельную магнитную восприимчивость природных тантало-ниобатов, являются суммарное содержание парамагнитных ионов железа и марганца и структурный мотив ми-

нералов. Валентность Fe и Mn, их соотношение, величина Ta/Nb отношения, равно как и степень упорядочения катионов в структуре, имеют подчиненное значение. Соответственно магнитная восприимчивость убывает в ряду: колумбит → танталит → иксиолит → воджинит → тапиолит → стрюверит почти в три раза: от $37 \cdot 10^{-9}$ м³/кг до $13 \cdot 10^{-9}$ м³/кг (см. табл. 3).

Различия в магнитной восприимчивости тантало-ниобатов оказывают существенное влияние на их магнитную сепарацию (рис. 6). Установлено, что тантало-ниобаты с удельной магнитной восприимчивостью $\chi > 25 \cdot 10^{-9}$ м³/кг извлекаются в магнитные фракции при напряженности поля $H < 5,6 \cdot 10^5$ А/м, а для извлечения минералов с $\chi \sim 14 \cdot 10^{-9}$ м³/кг требуется повышение H до $8 \cdot 10^5$ А/м, что находится на пределе технических возможностей сепараторов сухого обогащения. Для повышения эффективности извлечения тантало-ниобатов с низкими значениями χ (стрюверита, тапиолита, воджинита и иксиолита) должны применяться сепараторы с высокой интенсивностью магнитного поля (типа полиградиентных) или же необходимо искусственное увеличение удельной магнитной восприимчивости минералов не менее чем на $(5-10) \cdot 10^{-9}$ м³/кг.

Скорость растворения природных тантало-ниобатов при их кислотном вскрытии снижается в ряду: колумбит → танталит → иксиолит → воджинит → стрюверит, который почти совпадает с рядом убывающих значений удельной магнитной восприимчивости. В одинаковых условиях опыты минералы слоистой структуры растворяются значительно быстрее, чем каркасные; среди слоистых минералов разности, обогащенные ниобием, растворяются много легче, чем существенно танталовые, а оловотанталаты — гораздо труднее, чем тантало-ниобаты. Так, если для полного растворения колумбита достаточно 15 мин, то для воджинита этот эффект достигается не менее чем за 4 час, а для стрюверита — через 6 час и более (табл. 4).

При одинаковом мотиве структуры скорость растворения тантало-ниобатов близкого состава обнаруживает четкую зависимость от степени упорядочения решетки и существенно возрастает у неупорядоченных разностей: например, неупорядоченные колумбиты растворяются в кислотах в 8–10 раз быстрее, чем их упорядоченные аналоги (обр. 8 и 10). При близости структурных особенностей и величины Ta/Nb отношения марганцевые разности тантало-ниобатов растворяются заметно быстрее, чем разности с более высоким содержанием железа (табл. 4, обр. 8 и 12 – колумбиты с низкой степенью упорядочения, содержащие 0,2 и 2,2% FeO, соответственно). Однако повышение отношения Mn^{2+}/Mn^{3+} способствует некоторому снижению скорости растворения манганотанталитов (манганоколумбитов).

Изменение свойств тантало-ниобатов в процессе обжига. При восстановительном и окислительно-восстановительном обжиге происходят существенные изменения ряда важных технологических свойств тантало-ниобатов. Эти изменения фиксируются после двухчасового обжига при 900–1000°С у минералов слоистой структуры, при 600–800°С у каркасных минералов; при 1200°С для тех и других достаточно длительность обжига 1 час. Нейтральный обжиг вызывает минимальный эффект.

В результате восстановительного обжига удельная магнитная восприимчивость железосодержащих танталитов и колумбитов увеличивается в среднем в 2 и 20 раз соответственно, тапиолитов и стрюверитов – в 60 и 300 раз; магнитная восприимчивость железосодержащего оловотанталита – иксиолита возрастает меньше, чем у колумбит-танталита близкой железистости (обр. 2 и 3; табл. 5). Магнитная восприимчивость марганцевых минералов, принадлежащих к структурным типам колумбита и воджинита, повышается незначительно, всего на $(2-8) \cdot 10^{-9}$ м³/кг (см. табл. 6).

Окислительно-восстановительный обжиг танталитов и колумбитов увеличивает их магнитную восприимчивость в 2–70 раз, стрюверитов и тапиолитов соответственно в 300–600 раз (см. табл. 5, 6).

Таким образом, трудноизвлекаемые слабомагнитные в естественном состоянии стрювериты и тапиолиты становятся после обжига наиболее магнитными и поддаются выделению даже с помощью ручного магнита.

Скорость растворения в кислотах железо-марганцевых колумбитов, танталитов и иксиолитов практически не меняется после восстановительного обжига при умеренных температурах (порядка 600°С), но резко уменьшается с повышением температуры обжига. Однако для всего использованного температурного диапазона (600–1200°С) скорость растворения остается достаточно высокой, и практически полный перевод минералов в раствор достигается при умеренных параметрах процесса (60–80°С; 1,5–2 ч). В естественном состоянии эти минералы, как уже отмечалось, вскрываются достаточно легко. Скорость растворения в кислотах трудновскрываемых минералов после восстановительного обжига резко возрастает (оптимальная температура обжига для воджинита составляет 1000–1200°С, для стрюверита – 800°С). Обожженные минералы растворяются за 1 ч вместо 4–6 ч раньше. Такие минералы становятся практически полностью растворимыми в режимных условиях, близких к используемым при промышленной переработке танталовых концентратов (табл. 7), условия выщелачивания: 80°С – 1 ч.

По данным ИК-спектроскопии и рентгенографии обжиг не вызывает су-

Таблица 4

Степень растворения минералов в зависимости от продолжительности обработки смесью кислот при 80° С

Номер образца	Степень упорядочения по данным ИК-спектроскопии	Перешло в раствор (в %) от исходного веса образца при выщелачивании (продолжительность в минутах)		
		2	5	15
8	Неупорядоченный колумбит 0/0	93,0	94,2	97,5
11	То же	84,4	93,3	96,0
10	Упорядоченный колумбит 0,08/0,04	7,6	17,2	46,4
12	Слабо упорядоченный колумбит 0,02/0,02	24,0	53,4	81,8
3	Неупорядоченный колумбит 0,0/0,0 (иксиолит)	22,6	51,8	84,5
9	Воджинит 0,21	0,1	0,1	7,3
4	Неупорядоченный рутил-стриюверит	0,1	0,5	1,0
13	То же	0,1	0,5	1,0

ществленного преобразования структур изученных минералов. Устанавливается, однако, что при значительном содержании железа тантало-ниобаты претерпевают в процессе обжига изменения в степени катионного упорядочения и частичный распад, который сопровождается появлением новых фаз — металлического железа, пятиоксида тантала (ниобия), тапиолита — табл. 2, 5, 6. При обжиге марганцевых оловотанталатов возникают фазы гаусманита, β -Sn и Ta_2O_5 (табл. XVI, δ).

Позиция железа в кристаллической решетке обожженных колумбитов на мессбаузовских спектрах характеризуется практически одним дублетом А, отвечающим основному положению ионов Fe^{2+} . Это означает, что при обжиге происходит диффузия ионов железа из слоя В в слой А, и структура становится более упорядоченной, степень упорядочения возрастает до 0,6—0,89. Особенно четко это видно из сопоставления ЯГР-спектров природного и обожженного колумбита обр. 14 (рис. 2, б и 3, а). Остатки от дублетов В и С в спектре обожженного минерала невелики. Появился новый дублет Д, характеризующий образование фазы тапиолита и положение железа в его структуре. В спектре отчетливо различимы также характеристические линии новообразованного α -железа, концентрация которого в продуктах обжига колумбитов, определенная по ЯГР-спектрам, составляет 0,57—2,25%. При обжиге тапиолита (рис. 4), наоборот, произошло разупорядочение исходной структуры. Содержание фазы α -железа составило око-

Перешло в раствор (в %) от исходного веса образца при выщелачивании
(продолжительность в минутах)

	30	60	120	240	360
100	—	—	—	—	—
97,8	100	—	—	—	—
67,3	81,4	100	—	—	—
86,2	92,6	100	—	—	—
90,4	93,8	100	—	—	—
14,8	27,5	51,0	91,0	100	
1,0	10,5	28,5	48,3	72,0	
1,0	12,0	26,8	48,0	71,5	

до 6%, что соответствует восстановлению половины общего количества железа в образце. В тапиолитах выделения металлического железа более обильны, чем в колумбитах (табл. XVI, б, в). Рентгенографически установлено также появление в продуктах обжига тапиолитов фазы пятиокси тантала. Совокупность этих данных свидетельствует о частичном распаде структуры тапиолита.

При обжиге оксиолита степень упорядочения его структуры возрастает до 0,5 и выделяется обильная фаза интерметаллического соединения олова и железа (табл. XVI, г). По данным микросондового анализа эта фаза имеет зональное строение, т. е. переменный состав: повышение содержания олова (светлое) в краевых и железа (серое) в центральных участках новообразования, это ферромагнетик (точка Кюри 320°С), но более слабый, чем α -железо. В оксиолите появляются также очень незначительные количества α -Fe, β -Sn и тапиолита.

Восстановительный обжиг марганцевых разностей колумбит-танталитов сопровождается повышением концентрации Mn^{2+} , а также изменениями степени катионного упорядочения (см. табл. 2, б). При восстановительном обжиге марганцевых воджинитов обильно выделяются фазы β -Sn и гаусманита (табл. XVI, д). Степень упорядочения структуры воджинита с повышением температуры обжига уменьшается, и при 1200°С минерал становится полностью разупорядоченным (см. табл. 2, б).

Таблица 5

Изменение магнитной восприимчивости железосодержащих тантало-ниобатов* в зависимости от условий обжига (1200° С)

Номер образца	Содержание, мас. %		Вид обработки
	FeO	Fe ₂ O ₃	
1	9,98	0,47	Исходный
	1,48	11,02	Обжиг в воздухе
	9,68	α -Fe ~0,6	Обжиг в H ₂
	—	—	Обжиг в воздухе + H ₂
2	4,56	Не обн.	Исходный
	—	—	Обжиг в воздухе
	—	—	Обжиг в H ₂
	—	—	Обжиг в воздухе + H ₂
3	4,58	То же	Исходный
	—	—	Обжиг в аргоне
	1,2	4,23	Обжиг в воздухе
	4,3	α -Fe ~0,1	Обжиг в H ₂
4	—	—	Обжиг в воздухе + H ₂
	5,6	4,82	Исходный
	—	—	Обжиг в аргоне
	1,51	9,48	Обжиг в воздухе
5	6,3	α -Fe ~4,0	Обжиг в H ₂
	—	—	Обжиг в воздухе + H ₂
	11,68	0,56	Исходный
	0,3	11,72	Обжиг в воздухе
5	5,41	α -Fe ~6,0	Обжиг в H ₂
	—	—	Обжиг в воздухе + H ₂

Здесь и в табл. 6 приняты следующие сокращения: уп. — упорядоченный, н/уп. — неупорядоченный.

* FeO, Fe₂O₃ — по данным химического и микрохимического анализа; α -Fe — по данным мессбауэровского и микрохимического анализа.

Таким образом, магнитная восприимчивость продуктов восстановительного обжига железистых тантало-ниобатов определяется содержанием в них ферромагнитной фазы α -Fe, которое зависит от содержания железа в исходном образце и от структурного мотива минерала. Соответственно магнитная восприимчивость стрюверитов и тапиолитов увеличивается значительно более резко, чем колумбитов и танталитов, а магнитная восприимчивость иксиолита, наоборот, изменяется меньше, так как при его обжиге образуются менее магнитные интерметаллические фазы железа и олова. Структурные изменения тантало-ниобатов при обжиге, выраженные в небольшом упорядочении либо разупорядочении их решетки, мало влияют на магнитные свойства минералов. Напротив, изменение степени упорядочения структур

Данные рентгенометрического фазового анализа	Степень упорядочения по данным ИК-спектроскопии	Магнитная восприимчивость $\chi \cdot 10^9 \text{ м}^3/\text{кг}$ при $H \cdot 10^{-5} \text{ А/м}$	
		4,4	11,8
Колумбит уп.	0,09/0,04	33,0	32,8
Колумбит моноклинный	0,07/0,03	35,0	35,1
Колумбит уп. + тапиолит + $\alpha\text{-Fe}$	0,1/0,05	660,0	300,0
Колумбит + тапиолит + $\alpha\text{-Fe}$		1960	1000
Танталит уп.	0,1/0,05	29,0	29,2
То же	—	33,8	31,6
”	—	53,5	41,0
”	—	274,0	97,1
Иксиолит	0/0	24,5	24,4
Воджинит	—	26,1	26,1
”	—	28,8	27,2
Колумбит уп. + $\beta\text{-Sn}$ + тапиолит	0,01/0,05	28,1	25,3
То же	—	78,4	47,5
Стрюверит	—	15,4	15,6
”	—	14,8	14,9
”	—	14,4	12,5
Стрюверит + $\alpha\text{-Fe}$	—	4100	1810
То же	—	4050	1800
Тапиолит	—	20,8	20,9
Тапиолит + $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$	—	21,0	21,2
Тапиолит + $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ + $\alpha\text{-Fe}$	—	1230	650
То же	—	11100	5500

тантало-ниобатов в процессе восстановительного обжига оказывает большое влияние на скорость их растворения в кислотах. Увеличение степени упорядочения колумбит-танталитов и иксиолитов, с одной стороны, и разупорядочение воджинитов и тапиолита, с другой, — приводит к уменьшению скорости растворения первых и к увеличению скорости растворения вторых (см. табл. 2, 6, 7).

Наиболее существенные изменения тантало-ниобатов происходят при окислительно-восстановительном обжиге железосодержащих разностей, поскольку он сопровождается более обильным выделением $\alpha\text{-Fe}$ и, следовательно, более значительным изменением магнитных свойств железо-марганцевых колумбитов и тапиолитов (см. табл. 5, 6).

Таблица 6
Изменение магнитной восприимчивости марганцевых
тантало-ниобатов* в зависимости от условий
их обжига (1200° С)

Номер образца	Содержание, мас. %		Вид обработки
	MnO	Mn ₂ O ₃	
6	7,24	8,08	Исходный
	—	—	Обжиг в аргоне
	4,9	10,49	Обжиг в воздухе
	7,81	7,51	Обжиг в Н ₂
7	—	—	Обжиг в воздухе + Н ₂
	11,98	2,76	Исходный
	—	—	Обжиг в аргоне
	11,05	3,69	Обжиг в воздухе
8	13,08	1,66	Обжиг в Н ₂
	—	16,09(общ.)	Исходный
	—	—	Обжиг в воздухе
	—	—	Обжиг в Н ₂
9	4,99	4,14	Исходный
	—	—	Обжиг в аргоне
	1,95	7,18	Обжиг в воздухе
	4,89	4,24	Обжиг в Н ₂
—	—	Обжиг в воздухе + Н ₂	

* Mn²⁺ и Mn³⁺ — по данным фотоэлектронной спектроскопии.

Таблица 7
Влияние восстановительного обжига на растворение
образцов тантало-ниобатов в смеси HF и Н₂SO₄

Температура восстановительного обжига, °С	Потеря в весе, %							
	8	11	10	12	3	9	4	13
Без обжига	100	100	81,4	92,6	93,8	27,5	10,5	12,0
600	97,6	96,6	82,1	91,8	92,9	57,5	73,5	79,7
800	70,2	68,35	70,6	78,94	76,3	89,5	84,1	83,9
1000	61,3	49,35	66,7	—	—	89,5	—	—
1200	—	12,64	—	—	—	89,5	—	—

Данные рентгенометрического фазового анализа	Степень упорядочения по данным ИК-спектроскопии	Магнитная восприимчивость $\chi \cdot 10^9 \text{ м}^3/\text{кг}$ при $H \cdot 10^{-5} \text{ А/м}$	
		4,4	11,8
Манганотанталит н/уп	0,04/0,04	28,9	28,6
Манганотанталит уп.	0,08/0,06	30,0	29,7
То же	0,09/0,06	32,5	32,3
”	0,1/0,08	49,4	39,1
”	—	30,8	30,4
”	0,42/0,26	26,3	26,2
”	0,25/0,28	26,3	26,2
”	0,22/0,21	27,4	25,2
”	0,14/0,15	26,5	23,7
Манганотанталит н/уп	0/0	28,3	28,2
Манганотанталит уп.		34,8	33,5
То же	0,09/0,14	38,2	35,2
Воджинит	0,21	19,8	20,0
”	0,09	19,9	19,8
”	0,09	20,2	20,3
Воджинит + $\beta\text{-Sn}$ + гаусманит	0/0	21,2	20,0
То же	0/0	22,2	20,2

Окислительный обжиг. Удельная магнитная восприимчивость неупорядоченных тантало-ниобатов слоистой структуры после окислительного обжига возрастает на $(1-17) \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{кг}$, причем более высокие значения характерны для неупорядоченных колумбитов и танталитов с высоким Mn/Fe отношением. Наоборот, магнитная восприимчивость упорядоченных манганотанталитов, воджинитов, а также минералов каркасной структуры — стрюверитов, тапиолита несколько уменьшается.

Скорость растворения всех изученных образцов тантало-ниобатов в кислотах после окислительного обжига снижается. При обжиге ромбических железо-марганцевых колумбитов, иксиолитов происходит их упорядочение и снижение симметрии до моноклинной. Колумбиты преобразуются по схеме: неупорядоченный колумбит \rightarrow упорядоченный колумбит \rightarrow моноклинный колумбит; иксиолит \rightarrow воджинит. Упорядоченные в естественном состоянии манганотанталит, манганоколумбит, воджинит, стрюверит, тапиолит сохраняют устойчивость и претерпевают лишь внутрискруктурные изменения, проявленные в еще большем увеличении степени упорядочения решетки. Мессбауэровским методом выяснено, что при воздушном обжиге колумбит-танталита и иксиолита происходит окисление железа и образование высокоупорядоченных фаз моноклинного танталита и воджинита.

В продуктах обжига маложелезистых манганотанталитов, манганоколумбитов установлено появление свободных окислов железа — гематита и при недостатке кислорода — иоцита. При обжиге стрюверита возникают фазы гематита, $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ и $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$, при обжиге тапиолита — фазы $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$.

Таким образом, повышение удельной магнитной восприимчивости неупорядоченных колумбитов, танталита, иксиолита связано с окислением Fe^{2+} до Fe^{3+} , обладающего большей, чем Fe^{2+} , величиной магнитного момента, и с увеличением степени упорядочения их структуры; кроме того при окислительном обжиге низкожелезистых колумбит-танталитов образуются дополнительные магнитные фазы гематита или иоцита.

Снижение магнитной восприимчивости манганотанталитов, воджинитов, стрюверита и тапиолита обусловлено: для марганцевых разностей слоистых минералов — увеличением концентрации Mn^{3+} , магнитный момент которого ниже, чем у Mn^{2+} (см. табл. 5, 6); для железистых разностей каркасных тантало-ниобатов (стрюверита, тапиолита) — увеличением отрицательного обменного взаимодействия при повышении концентрации Fe^{3+} (обр. 4 и 5: $\Theta_{\text{исх}}$ равна соответственно -45K и -6K ; $\Theta_{1200+\text{O}_2} = -89\text{K}$ и -44K), отчасти также выделением диамагнитных фаз $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$, $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Уменьшение скорости растворения тантало-ниобатов в кислотах обусловлено повышением степени упорядочения структуры и концентрации Fe^{3+} .

1. Особенности химического состава и кристаллической структуры природных титано-тантало-ниобатов железа и марганца оказывают определяющее влияние на величину удельной магнитной восприимчивости минералов и скорость их растворения в кислотах.

Магнитная восприимчивость зависит от суммарного содержания парамагнитных ионов железа и марганца (прямая зависимость); мотива структуры (при близком содержании парамагнитных ионов минералы слоистой структуры имеют более высокие значения магнитной восприимчивости, чем каркасные минералы); наличия или отсутствия механических примесей (включений) сильномагнитных фаз.

Величина Mn/Fe отношения, валентное состояние Fe и Mn, степень упорядочения катионов в кристаллической решетке играют подчиненную роль.

Устанавливается следующий ряд убывающих значений удельной магнитной восприимчивости структурных типов титано-тантало-ниобатов: колумбит \rightarrow танталит \rightarrow иксиолит \rightarrow воджинит \rightarrow тапиолит \rightarrow стрюверит, в котором магнитная восприимчивость уменьшается почти втрое.

Скорость растворения в кислотах определяется степенью катионного упорядочения структуры (обратная зависимость: неупорядоченные разности растворяются в 8–10 раз быстрее, чем упорядоченные); валентным состоянием марганца и железа (например, повышение отношения $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ снижает скорость растворения); величиной отношений Mn/Fe (прямая зависимость) и Ta/Nb (обратная зависимость), а также содержанием олова (обратная зависимость) и структурным мотивом минерала.

Ряд убывающей скорости растворения структурных типов титано-тантало-ниобатов имеет вид: колумбит \rightarrow танталит \rightarrow иксиолит \rightarrow воджинит \rightarrow стрюверит, т. е. почти идентичен ряду убывающей магнитной восприимчивости.

2. Термическая обработка (обжиг) тантало-ниобатов в интервале темпе-

ратур 600–1200°С при различных окислительно-восстановительных условиях приводит к существенному изменению состава минералов, их фазовым превращениям и структурным преобразованиям, что вызывает соответствующие изменения свойств минералов и их поведения в технологических процессах.

Восстановительный обжиг тантало-ниобатов разного состава и структуры обуславливает неодинаковое изменение их магнитной восприимчивости; последняя наиболее резко повышается у минералов каркасной структуры, которые в естественном состоянии трудно извлекаются при магнитной сепарации, а после обжига поддаются извлечению даже в слабых магнитных полях.

Восстановительный обжиг, изменяя степень упорядочения тантало-ниобатов разных структурных типов, нивелирует различия в скорости их растворения в кислотах и дает возможность вести процесс кислотного вскрытия всех минералов в одинаковых условиях, принятых в промышленности для танталит-колумбитовых концентратов. Аналогичные, но еще более резкие изменения производит окислительно-восстановительный обжиг.

При окислительном обжиге у всех тантало-ниобатов повышаются концентрация Fe^{3+} и степень упорядочения структуры с соответствующим снижением симметрии вплоть до перехода ромбических фаз в моноклинные; увеличивается либо незначительно уменьшается магнитная восприимчивость $(1-17) \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{кг}$, скорость растворения в кислотах уменьшается. Малое изменение магнитной восприимчивости тантало-ниобатов при окислительном обжиге позволяет более эффективно вести процесс их сепарации от сопутствующих железосодержащих минералов (окислов железа, гранатов), магнитная восприимчивость которых после аналогичного обжига резко увеличивается. При нейтральном обжиге тантало-ниобатов изменения минимальны.

3. Условия термической обработки, подобранные с учетом состава и структурных особенностей природных тантало-ниобатов, позволяют регулировать изменения их технологических свойств.

4. Направленное изменение магнитной восприимчивости и скорости растворения минералов в кислотах путем обжига можно эффективно использовать при разработке схем и интенсификации режимов магнитного и химического обогащения промпродуктов и черновых концентратов на стадии доводки, а также при гидromеталлургическом переделе коллективных танталовых концентратов полиминерального состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург А.И., Александрова И.Т., Шманенков И.В. Задачи технологической минералогии, пути и методы их решения. – Сов. геология, 1977, № 5, с. 7–20.
2. Горжевская С.А., Сидоренко Г.А., Гинзбург А.И. Титано-тантало-ниобаты. М.: Недра, 1974. 344 с.
3. Грекулова Л.А., Горжевская С.А., Лаверова В.Л. и др. О влиянии кристаллохимических особенностей тантало-ниобатов железа, марганца и олова на их технологические свойства. – В кн.: Вещественный состав и обогатимость минерального сырья. М.: Недра, 1978, с. 105–111.
4. Исаков М.Г. Использование обжига для повышения эффективности обогащения ниобиевых, редкометалльных титановых руд. – Тр. ин-та Уралмеханобр, 1975, № 2, с. 402–411.

5. Комков А.И. Зависимость рентгеновских констант колумбитов от их состава. — Докл. АН СССР, 1970, т. 195, № 2, с. 434–436.
6. Комков А.И. О возможности определения состава колумбитов по рентгеновским данным. — В кн.: Рентгенография минерального сырья, 1973, вып. 9, с. 11–24.
7. Комков А.И. Количественные критерии оценки степени упорядоченности колумбитовых и тапиолитовых структур. — В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. М.: Недра, 1974, с. 75–82.
8. Сидоренко Г.А. О кристаллохимической классификации титано-тантало-ниобатов. — Рентгенография минер. сырья, 1970, № 7, с. 21–29.
9. Смольков Н.А., Добровольская Н.С. Магнитные свойства некоторых природных тантало-ниобатов. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1967, вып. 4, с. 453–455.
10. Черняк А.С., Перепелица Л.С. О растворимости тантало-ниобатов. — Журн. неорган. химии, 1969, т. 13, с. 94–96.
11. Ferguson R.V., Hanthorne F.C., Grice J.D. The crystal structures of tantalite, ixiolite and wodginite from Bernic Lake, Manitoba. — Canad. Miner., 1976, vol. 14, pt. 4, p. 540–560.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Минералогия рудных месторождений и их генезис	
<i>А.А. Черников, В.П. Зенченко, И.В. Шивторов.</i> Ассоциация минералов уранила с цеолитами в новом типе полигенных урановых месторождений	5
<i>Н.П. Заболотная, М.И. Новикова.</i> Диккит-берtrandитовая минерализация в субэффузивных породах мезозойской зоны активизации одного из районов Сибири	13
<i>В.В. Архангельская.</i> Минералы редких земель в приразломных редкометалльных метасоматитах	19
<i>С.В. Рябенко, В.С. Гайдукова, Т.Н. Шурига.</i> Мономинеральные скопления криолита в редкометалльных щелочных метасоматитах	25
<i>М.И. Новикова.</i> Эволюция бериллиевой минерализации на месторождении флюорит-фенакит-берtrandитовой формации	30
<i>Н.К. Маршукова, А.Б. Павловский, Г.А. Сидоренко.</i> Новые минеральные формы олова и типы руд	34
<i>М.С. Сахарова, И.А. Брызгалов.</i> Минералогия серебра гидротермальных вулканогенных образований	37
<i>В.В. Крылова.</i> Марганцевая минерализация как поисковый признак золото-серебряных руд	48
<i>В.Н. Румянцев.</i> К теории кварцво-жильного минералообразования, генетически связанного с гранитоидами	60
Особенности состава и свойств рудных минералов	
<i>О.Е. Юшко-Захарова, Л.Н. Соболева, В.С. Воронов.</i> Количественные связи между химическим составом и физическими свойствами интерметаллидов платины и железа	71
<i>Н.В. Добровольская, В.Л. Лаверова, С.А. Горжевская, Ю.П. Диков.</i> О формах нахождения марганца в тантало-ниобатах	74
<i>В.Г. Круглова, Е.Г. Рябева, Л.С. Дубакина, А.А. Потеряйкина.</i> Молибденит из кварц-полевошпатовых метасоматитов	79
<i>В.В. Коровушкин, В.Л. Лаверова, Н.В. Петрова.</i> Кристаллохимические особенности колумбит-танталита и иксюлита по данным мессбауэровской спектроскопии	82
<i>Е.Г. Рябева.</i> Изменение оптических свойств разных генераций минералов (на примере сфалерита и станнита)	90
<i>М.Ф. Максимова, В.Т. Дубинчук.</i> Оксиды и другие минералы урана в инфльтрационных месторождениях	93
<i>А.Я. Архипенкова.</i> Состав и свойства магнетита железорудных месторождений юга Сибирской платформы	99
<i>Р.Д. Куличихина.</i> К возможности использования оптических параметров n и x для характеристики электрических свойств некоторых рудных минералов ..	104

<i>Н.И. Органиова, М.Н. Соколова, М.Г. Добровольская, А.И. Цепин, А.Л. Дмитрик.</i> О халькопиритоподобной и сфалеритоподобной фазах пластинчатого калийсодержащего сульфида	109
<i>И.Х. Мороз, Н.Н. Булах, Н.С. Демидова, Х.С. Валеев.</i> Изучение влияния высокотемпературного нагрева на рентгенометрические характеристики касситерита	115
<i>А.А. Ашихмин, В.Г. Смирнова, А.М. Ильясов, В.Т. Дубинчук.</i> Нингиоит в древней коре выветривания	121
<i>Т.М. Амичба.</i> Некоторые особенности минерального состава россыпей олова	127
<i>В.С. Гайдукова, В.Т. Дубинчук.</i> Электронно-микроскопическое изучение циркона из карбонатитов Восточного Саяна	138

Вопросы технологической минералогия

<i>В.В. Матиас, И.В. Шестакова.</i> Минералого-технологическое картирование рудных (танталовых) объектов	143
<i>К.С. Аконова, Л.С. Солнцева, Н.В. Короленко.</i> ИК-спектроскопическое изучение результатов ультразвукового воздействия на минералы	152
<i>В.Л. Лаврова, Н.В. Петрова, С.А. Горжевская, Л.В. Зверев, В.В. Коровушкин, Н.В. Добровольская.</i> Минералого-технические свойства тантало-ниобатов и их изменения при обжиге	155

УДК 553.495:549.67+549.68

Черников А.А., Зеиченко В.П., Шивторов И.В. Ассоциация минералов уранила с цеолитами в новом типе полигенных урановых месторождений. — В кн.: Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, 1983.

Описаны ассоциации и зональное выделение β -уранотила, уранофана, отенита и других минералов уранила в полигенных рудах, приуроченных к тектоническим зонам интенсивно цеолитизированных гранитоидов, обогащенных редкими металлами. Минералы уранила развиваются на большую глубину и выделяются преимущественно после цеолитов и монтмориллонита.

Ил. 8. Библиогр. 17 назв.

УДК 553.493.45:[553.2.067:551.76]

Заболотная Н.П., Новикова М.И. Диксит-берtrandитовая минерализация в субэффузивных породах мезозойской зоны активизации одного из районов Сибири. — В кн.: Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, 1983.

Охарактеризовано диксит-берtrandитовое месторождение нового генетического типа, относящееся к формации гидротермально-измененных вулканических и субвулканических пород. Процесс оруденения происходил в близповерхностных низкотемпературных условиях, сопровождался привнесом воды, увеличением глинозема и железа на фоне интенсивного выноса щелочей.

Ил. 2. Библиогр. 2 назв.

УДК 552.4:553.22:552.11:549:546.65 (571.5)

Архангельская В.В. Минералы редких земель в приразломных редкометальных метасоматитах. — В кн.: Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, 1983.

Рассмотрены состав и распределение иттрофлюорита, флюоцерита, роуландита, гагаринита, мариньякита, гадолинита и других минералов в приразломных метасоматитах Восточной Сибири. Для передовых зон метасоматического процесса характерны многочисленность минеральных форм редких земель, простой состав, обогащенность кальцием, фосфором и редкими землями.

Табл. 5. Ил. 1. Библиогр. 2 назв.

УДК 549.461.12:[552.4:553.22]

Рябенко С.В., Гайдуклова В.С., Шурига Т.Н. Мономинеральные скопления криолита в редкометальных щелочных метасоматитах. — В кн.: Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, 1983.

Приводится описание мономинеральных скоплений криолита в щелочных метасоматитах одного из месторождений Восточной Сибири. Рассмотрены особенности геологического строения, минералогии и условий образования криолитовых тел. Установлено, что состав криолита характеризуется большой чистотой; выявлено различие в микростроении вкрапленного и гнездового криолита; приводится общая схема эволюции фторалюминатов.

Табл. 3. Ил. 9. Библиогр. 5 назв.

УДК 553.2:553.493.45

Новикова М.И. Эволюция бериллиево-минерализации на месторождении флюорит-фенакит-берtrandитовой формации. — В кн.: Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, 1983.

Эволюция бериллиево-минерализации на месторождении отражает понижение содержания бериллия от ранних фенакита и берtrandита к поздним милариту и бавениту. Мелинофан и лейкофан, локально развитые в скарнах ближайших экзоконтактов рудогенерирующих сиенитов, и замещающий их эвдидимит характеризуются примерно равным содержанием бериллия,

что находится в соответствии с повышенной щелочностью среды минералообразования.

Ил. 2. Библиогр. 2 назв.

УДК 553.45.08

Маршукова Н.К., Павловский А.Б., Сидоренко Г.А. Новые минералы олова и типы руд. — В кн.: Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, 1983.

Дается описание вновь выявленных минералов олова на месторождениях Средней Азии, приводится характеристика их физических и химических свойств и условия образования. Показано широкое распространение выявленных минералов олова на многих месторождениях с образованием новых хорошо обогащаемых типов руд.

Табл. 1. Библиогр. 1 назв.

УДК 549.282:549.3

Сахарова М.С., Брызгалов И.А. Минералогия серебра гидротермальных вулканогенных образований. — В кн.: Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, 1983.

Сопоставляются особенности минералогии серебра основных типов сереброносных месторождений, развитых в пределах вулканогенного пояса Северо-Востока СССР. Особенности минералогии серебра является широкое развитие самородных золото-серебряных минералов, высокосеребристых, малосурьмянистых минеральных форм, предлагается использовать для оценки условий образования и продуктивности руд.

Табл. 4. Ил. 2. Библиогр. 13 назв.

УДК 549:553.412.411:550.8 (571.6)

Крылова В.В. Марганцевая минерализация как поисковый признак золото-серебряных руд. — В кн.: Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, 1983.

Изучение последовательности минералообразования в рудах трех месторождений показало присутствие в них однотипных марганецсодержащих ассоциаций, слагающих кварц-родонит-карбонатный минеральный комплекс, завершающий процесс рудообразования. В составе этого комплекса установлена группа марганцевых оксидов, содержащих изоморфную примесь серебра, вплоть до образования собственных серебро-марганцевых оксидов с примесью свинца, цинка и меди.

Табл. 5. Ил. 4. Библиогр. 17 назв.

УДК 550.41+549.514.5:553.065

Румянцев В.Н. К теории кварцево-жильного минералообразования, генетически связанного с гранитоидами. — В кн.: Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, 1983.

Дается физико-химическое обоснование гипотезы Холмова—Левецкого—Чухрова, развивающей представления Спёрра применительно к кварцево-жильному минералообразованию. Рассматриваются механизм формирования внутриинтрузивных очагов постмагматических растворов и особенности строения образующихся гидротерм. Особенностью щелочных растворов, выявляемой экспериментально, является расслаивание с образованием высококонцентрированного по кремнезему геля.

Табл. 1. Библиогр. 20 назв.

УДК 549:546.92.72

Юшко-Захарова О.Е., Соболева Л.Н., Воронов В.С. Количественные связи между химическим составом и физическими свойствами интер-

металлидов платины и железа. — В кн.: Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, 1983.

Применение методов математической статистики позволило выразить количественно зависимость свойств от состава, корреляционные взаимосвязи между содержанием платины и железа, твердостью и отражением в виде уравнений линейной регрессии в группе интерметаллических соединений платины и железа. Это дает возможность оценить содержания главных минералообразующих компонентов по результатам измерения отражения (Р) и твердости (Н).

Табл. 2. Библиогр. 1 назв.

УДК 549.752/.757.08.001.8

Добровольская Н.В., Лаверова В.Л., Горжевская С.А., Диков Ю.П. О формах нахождения марганца в тантало-ниобатах. — В кн.: Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, 1983.

Методами магнетохимии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) определена валентность марганца в исходных и обожженных образцах воджинита и манганотанталитов. Сравнение соотношений между окисным и закисным марганцем в манганотанталитах и воджините, полученных этими методами, показало удовлетворительную сопоставимость результатов.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. 5 назв.

УДК 549.1:53

Круглова В.Г., Рябева Е.Г., Дубакина Л.С., Потеряйкина А.А. Молибденит из кварц-полевошпатовых метасоматитов. — В кн.: Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, 1983.

В ассоциации сульфида MoS_2 и окисла молибдена MoO_3 отмечается изменение оптических свойств (спектров отражения, дисперсии видимого угла вращения, цветовых характеристик) молибденита относительно образца из штокверкового молибденового месторождения. В зоне окисления исследованный молибденит псевдоморфно замещается вульфенитом.

Табл. 3. Ил. 5. Библ. 2 назв.

УДК 549.75

Коровушкин В.В., Лаверова В.Л., Петрова Н.В. Кристаллохимические особенности колумбит-танталита и иксиолита по данным мессбауэровской спектроскопии. — В кн.: Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, 1983.

Методом мессбауэровской спектроскопии показано, что в структуре колумбит-танталита могут образовываться неэквивалентные положения ионов железа, которые отличаются друг от друга степенью искажения координационных полиэдров. Установлено, что скорость растворения в кислотах неупорядоченных колумбит-танталитов в 8–10 раз больше, чем упорядоченных.

Табл. 3. Ил. 1. Библиогр. 9 назв.

УДК 549.08:535

Рябева Е.Г. Изменение оптических свойств разных генераций минералов (на примерах сфалерита и станнина). — В кн.: Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, 1983.

По данным измерения отражения и микротвердости проведено разделение генераций минералов с помощью статистического приема (сравнение средних значений выборок по t-критерию Стьюдента).

Табл. 2. Библиогр. 2 назв.

УДК 549.51:553.068.1

Максимова М.Ф., Дубинчук В.Т. Оксиды и другие минералы урана в инфильтрационных месторождениях. — В кн.: Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, 1983.

Изучена урановая минерализация четырех месторождений, приуроченных к углю и песчанику. Минералы урана представлены чаще оксидами урана, имеющими под электронным микроскопом преимущественно шаровидную, реже пленочную форму. В одном из месторождений кроме оксида урана встречен коффинит. В виде единичных находок отмечен янтинит, кларкеит, болтвудит. Минерализация и микроморфологические особенности минералов не зависят от состава вмещающих пород.

Табл. 1. Ил. 5. Библиогр. 2 назв.

УДК 553.311.08:549.731.13 (571.53/.55)

Архипенкова А.Я. Состав и свойства магнетита железорудных месторождений юга Сибирской платформы. — В кн.: Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, 1983.

Рассмотрены магнетиты различных месторождений юга Сибирской платформы. Показано, что уровень содержаний в них как главных компонентов (FeO и Fe_2O_3), так и элементов-примесей не постоянен. Применение микро-рентгеноспектрального анализа показало, что магнетиты характеризуются микро неоднородным строением и содержат субмикроскопические включения нерудных минералов, продукты распада твердого раствора, а также высокомагнезиальные фазы магнетита.

Табл. 3. Ил. 4. Библиогр. 6 назв.

УДК 549.08

Куличихина Р.Д. К возможности использования оптических параметров n и χ для характеристики электрических свойств некоторых рудных минералов. В кн.: Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, 1983.

Приводятся результаты измерения отражения в воздухе и иммерсии и вычисленные по ним значения показателей преломления (n), коэффициентов поглощения (χ), знака при диэлектрической проницаемости. Показаны целесообразность этих измерений не только для получения n и χ , но и для установления типа химической связи и интерпретации электрических свойств минералов.

Табл. 1. Ил. 6. Библиогр. 4 назв.

УДК 549.32.33 (470.21)

Органова Н.И., Соколова М.Н., Добровольская М.Г., Цепин А.И., Дмитрик А.Л. О халькопиритоподобной и сфалеритоподобной фазах пластинчатого калийсодержащего сульфида. — В кн.: Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, 1983.

На основе рентгеноструктурного, микронзондового и микродифракционного изучения пластинчатого калийсодержащего сульфида показано, что продуктами его распада являются расвумит KFe_2S_3 и две полиморфные модификации соединения Cu_2FeS_3 — халькопиритоподобная фаза (с дефектной структурой) и сфалеритоподобная фаза. Анализированы кристаллографические взаимоотношения между расвумитовой и халькопиритоподобной фазами.

Табл. 3. Ил. 6. Библиогр. 7 назв.

УДК 549.514

Мороз И.Х., Булах Н.Н., Демидова Н.С., Валеев Х.С. Изучение влияния высокотемпературного нагрева на рентгенометрические характеристики касситерита. — В кн.: Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, 1983.

Исследование оксидных спеков касситерита с добавками TiO_2 , Fe_2O_3 , Sb_2O_5 , Nb_2O_5 и фарфоровых глазурей, приготовленных на их основе, методами рентгенографии и электронной микроскопии показало, что при наличии высокой дисперсности и однородности компонентов, обожженных до температуры $1400^\circ C$, обнаруживается изменение параметров касситерита, связываемое с частичным изоморфным вхождением добавочных катионов в его решетку. В то же время структура касситерита отличается ограниченной способностью к изоморфным замещениям.

Табл. 2. Ил. 5. Библиогр. 5 назв.

УДК [549:549.755.35]:551.311.231:551.761.762

А ш и х м и н А.А., С м и р н о в а В.Г., И л ь я с о в А.М., Д у б и н ч у к В.Т. **Нингионт в древней коре выветривания.** — В кн.: Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, 1983.

Рассмотрены некоторые особенности состава, парагенезис и геологические условия нахождения нингионта в древней коре выветривания. Впервые показана возможность формирования остаточных месторождений урана в эпохи гумидного выветривания.

Табл. 3. Ил. 3. Библиогр. 10 назв.

УДК 553.45.068.5:549

А м и ч б а Т.М. **Некоторые особенности минерального состава россыпей олова.** — В кн.: Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, 1983.

Особенности минерального состава и типоморфные свойства минералов оловянных россыпей служат критерием их связи с разными типами коренных месторождений. Выявлена отчетливая зональность минерального состава в плане и в разрезе продуктивных отложений. Определены причины этой зональности.

Табл. 2. Ил. 1. Библиогр. 6 назв.

УДК [549.514.81:537.533.35]: [552.331:553.22]

Г а й д у к о в а В.С., Д у б и н ч у к В.Т. **Электронно-микроскопическое изучение циркона из карбонатитов Восточного Саяна.** — В кн.: Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, 1983.

Электронномикроскопическое исследование строения циркона из карбонатитов, микровключений и их взаимосвязи между собой и с матрицей позволили выявить процессы, протекающие после образования циркона. В цирконе в виде микровключений установлены следующие минеральные фазы: реликтовые кальцитрит и циркелит, новообразованный циркон Са катапшент, ильменит, магнетит, кубический ZrO_2 (тажеранит), торинанит, торит.

Табл. 2. Ил. 6. Библиогр. 4 назв.

УДК 549.550.8:528:493.542

М а т и а с В.В., Ш е с т а к о в а И.В. **Минералого-технологическое картирование рудных (танталовых) объектов.** — В кн.: Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, 1983.

Обосновывается самостоятельность выделения собственно минералогической стадии картирования рудных месторождений и приводятся конкретные примеры распределения тантала, колумбит-танталита, пирохлор-микролита, вольфрамит, величины отношения микроклина к альбиту, технологических показателей и сортов танталовых руд одного из месторождений Восточной Сибири, связанного с редкометальными гранитами.

Ил. 3. Библиогр. 3 назв.

УДК [549.082:543.422.4]:553.3.08.002.2

А копова К.С., Солнцева Л.С., Короленко Н.В. ИК-спектроскопическое изучение результатов ультразвукового воздействия на минералы. — В кн.: Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, 1983.

При изучении методами ИК-спектроскопии минералов россыпей показано, что ультразвуковая обработка проб разрушает сростки, удаляет поверхностную примесную пленку, изменяет строение поверхностного слоя минералов. Это позволяет облегчить визуальную диагностику минералов, получить мономинеральные фракции с меньшей затратой труда, выявить приуроченность микроколичества полезных элементов к одному из компонентов руды и изучать типоморфные особенности минералов конкретных руд.

Ил. 5. Библиогр. 9 назв.

УДК 622.7.017:622.7:622.3

Лаверова В.Л., Петрова Н.В., Горжевская С.А., Зверев Л.В., Коровушкин В.В., Добровольская Н.В. Минералого-технологические свойства тантало-ниобатов и их изменения при обжиге. — В кн.: Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, 1983.

Приведены результаты экспериментальных исследований зависимости технологических свойств титано-тантало-ниобатов и оловотанталатов железа и марганца от особенностей их структуры и состава; выявлены изменения этих свойств под воздействием термической обработки в различной газовой среде. Установлено влияние фазовых и структурных преобразований на технологические свойства минералов.

Табл. 7. Ил. 7. Библиогр. 12 назв.

МИНЕРАЛОГИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

*Утверждено к печати Московским
отделением Всесоюзного минералогического
общества АН СССР*

Редактор *А.В. Назаров*
Редактор издательства *Т.Б. Гришина*
Художник *Б.И. Астафьев*
Художественный редактор *М.В. Версоцкая*
Технический редактор *М.К. Серегина*
Корректор *В.П. Крылова*

ИБ № 27257

Подписано к печати 22.07.83. Т-16410
Формат 60x90 1/16. Бумага офсетная № 1
Печать офсетная. Усл. печ. л. 11,5 + 1,0 вкл.
Усл.кр.-отт. 12,8. Уч. изд. л. 14,9. Тираж 1000 экз.
Тип. зак. 532 Цена 2р. 30к.

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

ИЗДАТЕЛЬСТВО "НАУКА"

ГОТОВИТСЯ К ПЕЧАТИ

Ляхович В.В. Факторы рудогенерирующей способности гранитоидов. 20 л. 3 р. 40 к.

В книге дается количественная оценка факторов рудогенерирующей способности гранитоидов: генетического, дифференциационного, эманационного, кристаллохимического, ассимиляционного и мобилизационного, которые могут приводить к концентрации в магме редких и рудных элементов. Разработана научно обоснованная методика поисков месторождений рудных и редких элементов, основанная на знании динамики поведения (рассеяния или концентрации) того или иного элемента в разнообразных геологических процессах.

Масс-спектрометрия и изотопная геология. 14 л. 2 р. 10 к.

В сборнике рассматриваются вопросы совершенствования приборов и методик анализа в изотопной геохронологии и геохимии и применения изотопных данных для решения конкретных геологических задач. Разработана методика приготовления синтетических стандартов изотопного сдвига. Показана эффективность метода анализа локальных проб для изучения истории формирования рудных месторождений.

ЗАКАЗЫ ПРОСИМ НАПРАВЛЯТЬ ПО ОДНОМУ ИЗ ПЕРЕЧИСЛЕННЫХ АДРЕСОВ МАГАЗИНОВ "КНИГА-ПОЧТОЙ" "АКАДЕМКНИГА"

480091 Алма-Ата, ул. Фурманова, 91/97

370005 Баку, ул. Джапаридзе, 13

374001 Душанбе, проспект Ленина, 95

252030 Киев, ул. Ленина, 42

443002 Куйбышев, проспект Ленина, 2

197110 Ленинград, П-110, Петрозаводская ул., 7

117192 Москва, Мичуринский проспект, 12

630090 Новосибирск, Академгородок, Морской проспект, 22

620151 Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137

700029 Ташкент, ул. Ленина, 73

450059 Уфа, ул. Р. Зорге, 10

720001 Фрунзе, бульвар Дзержинского, 42

310003 Харьков, ул. Чернышевского, 37

2р. 30 к.

3972