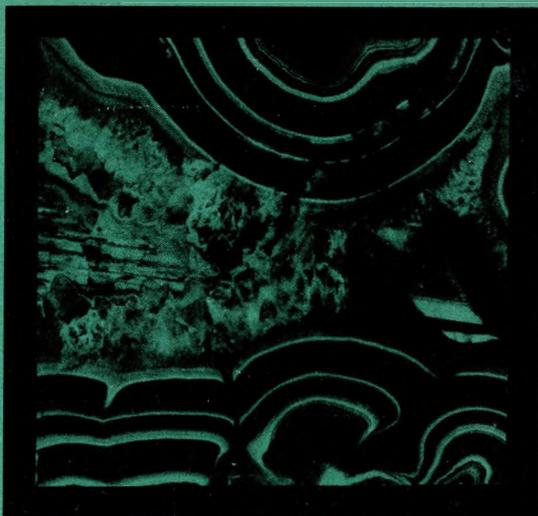
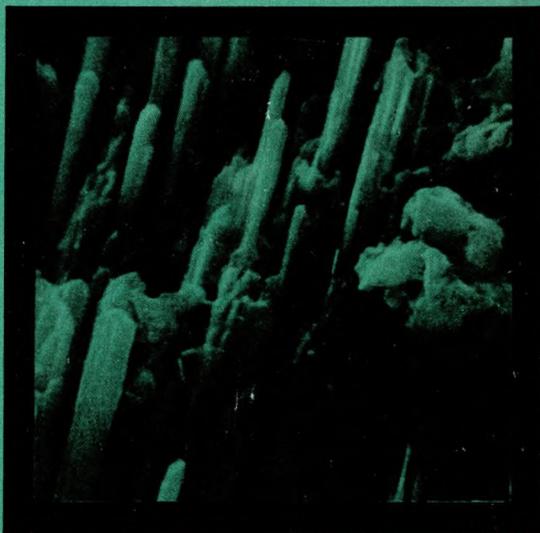


Академия наук СССР

ISSN 0203 - 5626



Новые данные о минералах



ИЗДАТЕЛЬСТВО • НАУКА •

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ МУЗЕЙ им. А.Е. ФЕРСМАНА

ЛАБОРАТОРИЯ
МИНЕРАЛОГИИ
Л. ПАУТОВА И К^о

НОВЫЕ ДАННЫЕ О МИНЕРАЛАХ

Выпуск 29



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1981

Новые данные о минералах. М.: Наука, 1981, вып. 29.

Сборник содержит статьи с описанием новых методик исследования поделочных и полудрагоценных камней, диагностику бора и др. Приводятся сведения о новых открытиях и данных редких минералов.

Редакционная коллегия:

профессор Г.П. БАРСАНОВ (ответственный редактор)
доктор геол.-мин. наук М.Д. ДОРФМАН
канд. геол.-мин. наук В.А. КОРНЕТОВА (ответственный редактор выпуска)
доктор геол.-мин. наук Ю.Л. ОРЛОВ
канд. геол.-мин. наук М.В. ЧИСТЯКОВА
канд. геол.-мин. наук М.Ф. ЯКОВЛЕВА

Новые данные о минералах, вып. 29

Утверждено к печати Минералогическим музеем им. академика А.Е. Ферсмана
Редактор издательства Л.М. Бекасова. Художник А.В. Кожунов
Художественный редактор Т.И. Алексеева. Технический редактор Н.М. Бурова
Корректоры О.А. Разуменко, Г.Б. Шишкова

ИБ № 21441

Подписано к печати 29.10.81. Т — 25851. Формат 70 × 108 1/16. Бумага офсетная № 1
Печать офсетная. Усл.печ.л. 16,1. Уч.изд.л. 19,0. Тираж 1200 экз. Тип. зак. 689. Цена 2р. 90к.

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



ЮРИЙ ЛЕОНИДОВИЧ ОРЛОВ

Минералогическая наука потеряла крупного ученого-минералога, ушедшего от нас в расцвете творческих сил на 55-м году жизни после непродолжительной тяжелой болезни. Энергичный, талантливый исследователь Ю.Л. Орлов всю свою жизнь посвятил изучению минералов, был увлечен красотой и загадочностью камня, разнообразием и сложностью его природных месторождений, ставящих перед пытливым ученым интереснейшие вопросы генезиса минералов в глубинах недр Земли.

Получив геологическое образование в Московском институте цветных металлов и золота им. М.И. Калинина, который он окончил в 1950 г., Юрий Леонидович Орлов был направлен для работы на Урал в поисково-разведочные партии Геологической экспедиции Министерства геологии СССР. Здесь в россыпях Урала он впервые встречается с кристалликами алмаза — камня, известного человечеству на протяжении нескольких тысячелетий, внимательно изучаемого и тем не менее таящего очень много научных загадок как в области строения и роста его кристаллов, так и в процессах генезиса и его месторождений. С этого времени и до конца жизни его научные интересы и творческая мысль были посвящены изучению минералогии алмаза, раскрытию тех кристаллографических, физических, генетических загадок, которые таятся в самих кристаллах алмаза, в условиях его образования и трансформации в природных месторождениях.

С 1950 по 1955 г. Ю.Л. Орлов работал в поисково-разведочной партии Третьего геологического управления Министерства геологии и охраны недр СССР по поиску и изучению алмазоносных россыпей. В процессе производственной работы он начал научное изучение минералогических особенностей уральских алмазов и уже в 1951 г. поступил в заочную аспирантуру, начав очень интересную исследовательскую работу по изучению включений в алмазах и генезису округлых форм кристаллов этого минерала. Эта работа была успешно защищена в 1955 г. как диссертация на соискание, ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. В 1955—1956 гг. им совместно с сотрудниками ВСЕГЕИ составлена большая обобщающая сводка по материалам изучения алмаза из месторождений СССР, в которой дано описание физических свойств и особенностей кристаллов алмаза в каждой группе месторождений.

В 1956 г. Ю.Л. Орлов начал работать в Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана АН СССР. Большая творческая любовь к камню, талант ученого-организатора, стремящегося увлеченно передать свои знания, накопленный за 25 лет последующей музейной работы научный и научно-организационный опыт сделали Ю.Л. Орлова крупным специалистом в области теории и практики музейного дела, организации музейной научной работы. Им проведена научная разработка многих тематических

выставок Музея, планов экспозиций выставок. Занимаясь коллекцией музея, он увлекся вопросами изучения особенностей минералогии, технической специфики группы поделочного и драгоценного минерального сырья, историей открытия месторождений и развития декоративно-художественного использования камня, вопросами методов диагностики минералов в художественных изделиях и стал крупным специалистом — экспертом в этой области минералогических знаний. Став одним из ведущих научных работников музея, Ю.Л. Орлов в 1959 г. назначается ученым секретарем музея: в 1965 г. ему присваивается ученое звание старшего научного сотрудника, а в 1976 г. он избирается директором Минералогического музея АН СССР, в качестве которого он работал до последних дней своей жизни.

Большой знаток музейного и выставочного дела Ю.Л. Орлов неоднократно направлялся АН СССР для организации и научно-пропагандистской работы в Павильонах СССР на Международных выставках.

Однако главные научные интересы Ю.Л. Орлова продолжали быть связанными с изучением в широком плане минералогии алмаза. За время с 1957 г. и до последнего месяца жизни им просмотрен, тщательно и всесторонне изучен всеми современными методами огромный минералогический материал по кристаллам и агрегатам алмаза из всех россыпных и коренных месторождений СССР, а также из крупнейших месторождений Африки, Бразилии, Австралии и др. В результате систематически проводимой огромной научно-исследовательской работы им на основании многочисленных измерений и всестороннего изучения кристаллов устанавливается различный механизм образования округлых форм алмаза как форм растворения и, в ряде случаев, как форм роста. Детально изучались особенности роста кристаллов алмаза, кристаллических агрегатов, скульптуры форм растворения и роста кристаллов, изучалась тонкими методами голографии внутренняя агрегатная структура кристаллов, ее развитие, влияние на морфологию, что свидетельствует об очень сложном механизме роста кристаллов алмаза и дает информативный материал об их генезисе. На большом материале изучалась физика алмаза с позиций связи структуры—состава—свойств, характерные дефекты структуры на атомном и электронном уровне.

Так же был критически обобщен материал о гипотезах и фактические материалы по генезису алмаза и его месторождений, и на основании полученных данных по изучению минералогии алмаза высказаны оригинальные собственные представления по этим вопросам. Результаты интенсивной и продуктивной творческой работы над изучением алмазов опубликованы Ю.Л. Орловым в 35 оригинальных статьях и двух обобщающих монографиях: "Морфология алмаза" 1963 г. и "Минералогия алмаза" 1973 г. Первая монография получила премию им. А.Е. Ферсмана в 1967 г. Вторая монография, вызвавшая большой интерес среди специалистов в СССР и за рубежом, была переведена и опубликована в 1977 г. в США. В 1972 г. Ю.Л. Орлов блестяще защищает диссертацию и ему присваивают ученую степень доктора геолого-минералогических наук.

Ю.Л. Орлов не был замкнутым ученым, а всегда стремился передать свой опыт и знания для решения практических задач, связанных с алмазной промышленностью в разных аспектах, широко пропагандировать минералогические знания, их значение для науки и практики, передавать свои знания и опыт учащейся молодежи. Он много и активно работал в научных советах по алмазной тематике ГКНТ СССР, межведомственных комиссиях по вопросам научной оценки алмазного сырья и совете по геологии алмазных месторождений, организовал и консультировал работу минералогического сектора Центральной научно-исследовательской лаборатории Минфина СССР, был консультантом Министерства геологии РСФСР по алмазной проблеме. Ю.Л. Орлов подготовил четырех аспирантов — кандидатов наук и читал спецкурс лекций по минералогии драгоценного и поделочного камня в МГРИ на вечернем отделении. Тесная связь с практикой позволила Ю.Л. Орлову изобрести специальные способы обработки алмазов при их использовании для практических нужд, за что он получил три авторских свидетельства на изобретения.

Продуктивная творческая работа, научные заслуги Ю.Л. Орлова были высоко оценены научной общественностью. За активную научно-исследовательскую работу он был награжден орденами "Знак Почета" в 1973 и в 1975 гг.

Мы, его учителя, друзья и товарищи по совместной научной работе с глубокой скорбью переживаем тяжелую для нас и советской минералогической науки потерю.

Г.П. Барсанов

Г.П. БАРСАНОВ, М.Е. ЯКОВЛЕВА

МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОДЕЛОЧНЫХ И ПОЛУДРАГОЦЕННЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ СКРЫТОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНЕЗЕМА

Целью работы, результаты которой изложены в предлагаемой статье, являлось детальное минералогическое изучение хорошо известных в камнерезной и ювелирной практике поделочных и полудрагоценных камней, обычно относимых к структурно-текстурным разновидностям халцедона разной окраски, текстуры, расцветки и т.д. На материалах, имеющихся в Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана АН СССР, нами проведено исследование хризопраза, сапфирина, так называемых сардеров и карнеолов, кахолонга, плазмы и гелиотропа, моховиков, а также некоторых кремней, широко применявшихся в указанных целях. Мы поставили своей задачей выявить характерные текстурно-структурные особенности каждой разновидности, дать каждой из них минералогическую характеристику главных минералов, слагающих "матрицу" и принадлежащих группе кремнезема, и минералов-примесей, так как с этим в сумме связаны внешние отличия их окраски, рисунка и т.д.

Предлагаемое исследование явилось продолжением аналогичной работы, выполненной нами ранее [1–3] для собственно халцедонов, и поэтому естественно, что многие положения в настоящей статье опираются на данные, установленные в этих работах (а также при исследовании яшм) и здесь подробно не аргументируются.

Хризопраз

Согласно данным, приведенным в капитальном труде Хинтце [4], первоначально хризопразом называли разные зеленые скрытокристаллические минеральные образования, состоящие существенно из кремнезема, но в 1775 г. Леманн перенес это название на зеленый камень из Силезии, в составе которого в 1797 г. Клапрот впервые установил содержание 1% NiO, тем самым связав зеленый цвет с присутствием соединений никеля. Циркель (1901 г.) и Чермак (1905 г.) отнесли хризопраз из Силезии к халцедону. Несколько ранее Бауэр (1896 г.) охарактеризовал хризопраз как роговик — плотный кварц, и отделил "истинный" хризопраз от применявшегося в ювелирном процессе халцедона, искусственно окрашенного раствором никеля в зеленый цвет.

В учебнике по минералогии Г. Лебедева (1907 г.) [5] хризопразом также назван роговой камень, окрашенный солями никеля. В "Системе минералогии" Э.С. Дана (1911 г.) [6] сказано, что хризопраз — это халцедон, окрашенный окисью никеля. А.Е. Ферсман в монографии "Драгоценные и цветные камни России" (1922 г.) [7] назвал хризопразом просвечивающую разновидность халцедона и кремня, окраска которого вызвана соединениями никеля. Более конкретное определение мы находим в труде "Минералы коры выветривания Урала" И.И. Гинзбурга и И.А. Рукавишниковой (1951 г.) [8], которые считают, что хризопраз Урала является тонкой смесью халцедона и гарниерита. Затем Дж. Дэна с соавторами в 1962 г. в "Системе минералогии" — фундаментальном труде, касающемся минералов группы кремнезема [9], отметили, что хризопраз это яблочно-зеленая просвечивающая разновидность халцедона, окраска которого обусловлена рассеянными частицами гидратированного силиката никеля.

Наконец, в 1975 г. появились результаты исследований хризопраза с конкретного месторождения — Сарыкулболды, Казахской ССР. В статьях М.Д. Дорфмана с соавторами [10] и Л.В. Никольской с соавторами [11] сделано заключение, что окраска хризопраза вызвана примесью минерала типа Ni-сапонита. Самому же кремнезему свойственна неоднородность микроструктуры, выраженная в смене участков собственно α -кварца халцедоновыми участками. Кроме того, отмечено присутствие α -тридимита и большого количества гелеобразных включений, напоминающих аморфный аллофан [11]. Содержание окиси никеля в луково-, яблочно-, травяно- и го-

Таблица 1
Характеристика исследованного хризопраза

Образец	Месторождение	Цвет и прозрачность	Рентген		Термика		Световая микроскопия	
			Отношение интенсивностей 102/111 минералов "матрицы"	Отражения (А) минералов-примесей	Потеря веса в % до 1000°С	Остановки за счет минералов-примесей (t, °С)		
30214 М	Сарыкулболды КазССР	Грязновато-зеленый, темный, полупрозрачный	2,4–2,6;	4,62 4,59 4,48	гр. серпентина	1,9–2,1	360—органика 830—гальк или гр. серпентина	Кварцин, халцедон, кварц, гальк (n _г – 1,581);
30215 М	Там же	Голубовато-зеленый, светлый, полупрозрачный	гр. халцедона	3,10 – гальк		1,2	940 – гальк	
3345 ПДК	Силезия.	Желтовато-зеленый, просвечивает	2,0; кварц	3,07 – гальк		1,3–1,7	350—органика 850 – гальк	Кварц; структура микрозернистая
3902 ПДК		Голубовато-зеленый неоднородный, полупрозрачный	2,3;	4,39 – тридимит гр. халцедона 3,07 – гальк		1,7	850 – гальк	Кварцин халцедон, гальк (n _г – 1,593); структура неоднороднозернистая
6334 ПДК	Кимперсай, КазССР	Желтовато-зеленый, темный, очень слабо просвечивает	3,4;	4,60 } гальк-стеатит 3,11 } 2,49 } 2,56 } гр. серпентина 2,43 }		2,7 3,2	370 – органика 900 – гальк	Гальк (n _г – 1,568); n _р – 1,547); структура криптокристаллическая
74805	Шкляри, Польша	Голубовато-зеленый, полупрозрачный	2,24;	Нет гр. халцедона		1,3	850 – гальк или гр. серпентина	Кварцин, халцедон; структура неоднороднозернистая

лубовато-зеленом хризопразе колеблется от 0,29 до 0,61% [10]. В хризопразе из Шкляр (Нижняя Силезия, ПНР) отмечено, что содержание NiO достигает 1,11% [12].

Таким образом, авторы, исследовавшие хризопраз с Урала и Казахстана, полагают, что это тонкокристаллический кремнезем, представленный халцедоном или смесью, состоящей из халцедона, α-кварца и α-тридимита, окрашенный в зеленый цвет никельсодержащим силикатом разного состава на разных месторождениях – гарниеритом или сапонитом.

Из коллекции Минералогического музея нами подобран и исследован хризопраз с месторождений Урала, Казахстана и Польши, полученные основные характеристики которого сведены в табл. 1. Ниже изложены результаты изучения образцов в световом и электронном микроскопах, а также с помощью рентгеновского, термического, спектрального и химического методов.

Исследование шлифов показало, что различимыми в световом микроскопе минералами кремнезема, слагающими хризопраз, являются чаще всего смеси кварцина и халцедона или кварцина, халцедона и кварца. Но встречается и хризопраз, сложенный микрокристаллическим α-кварцем (обр. 3345 ПДК), а также криптокристал-

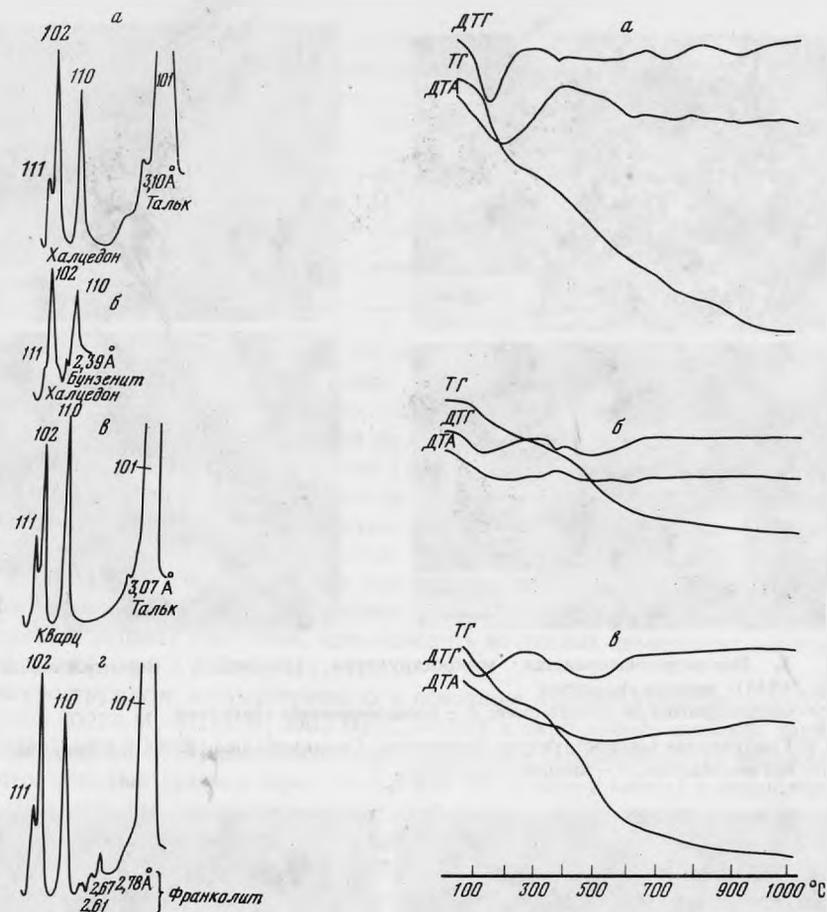


Рис. 1. Дифрактограммы

a — хризопраз Сарыкулболды, КазССР (обр. 30215 м); интенсивности отражений 110, 102 и 111 отвечают группе халцедона; отражение 3,10 Å (006) принадлежит тальку; *б* — хризопраз, Кимперсай, КазССР (обр. 6334 ПДК); интенсивности отражений 110, 102 и 111 отвечают группе халцедона; отражение 2,39 Å (111) принадлежит бунзениту; *в* — хризопраз, Силезия, Германия (обр. 3345 ПДК); интенсивности отражений 110, 102 и 111 отвечают α -кварцу; отражение 3,07 Å (006) принадлежит тальку; *г* — кремний, р. Нил, Египет (обр. 3574); интенсивности отражений 110, 102 и 111 отвечают группе халцедона; отражения 2,78, 2,67, 2,61 Å принадлежат франколиту

Рис. 2. Дериватограммы

a — хризопраз, Силезский район (обр. 6334 ПДК); *б* — сердолик, р. Тулдун, Бурятская АССР; *в* — кремний, Изюм, УССР (обр. 5702); двухступенчатая потеря веса, характерная для группы халцедона; прогиб кривых ДТГ при 340–375°С отвечает примеси органического вещества

лической, ближе не определенной массой кремнезема, размер зерен которой уходит за пределы разрешающей способности светового микроскопа (обр. 6334 ПДК).

Рентгеновская диагностика кварца и халцедона основана на сравнении интенсивностей отражений 102 и 111 на дифрактограммах [1]. В изучаемых образцах хризопраза она соответствует микроскопическим наблюдениям, но при этом, как видно на рис. 1, применение рентгена позволило установить следующее: в смесях, состоящих из кварца, халцедона и кварца (образцы из Сарыкулболды, рис. 1, *a*), последний присутствует в подчиненном количестве и не оказывает ощутимого влияния на интенсивности вышеотмеченных отражений, которые отвечают халцедоновой группе; в образце 6334 ПДК криптокристаллический кремнезем также принадлежит группе халцедона (рис. 1, *б*); для хризопраза, состоящего из кварца (обр. 3345 ПДК, рис. 1, *в*), характерно соотношение интенсивностей отражений 102 и 111, равное 2, ранее отмеченное для красных яшм Урала [13] и объясняемое как структурно-промежуточное состояние кремнезема между кварцем и халцедоном. В обр. 3902

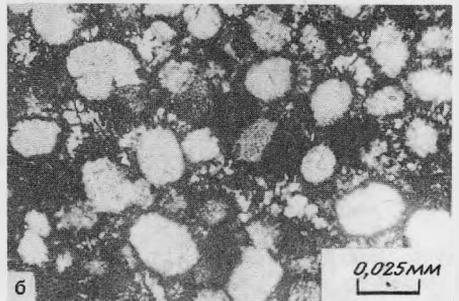
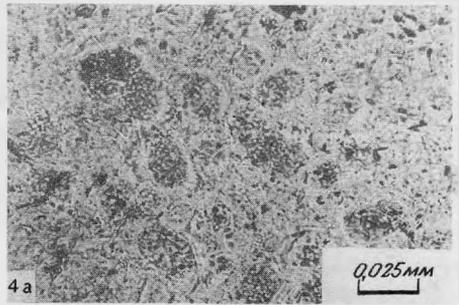
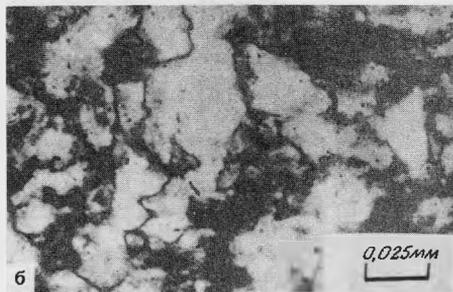
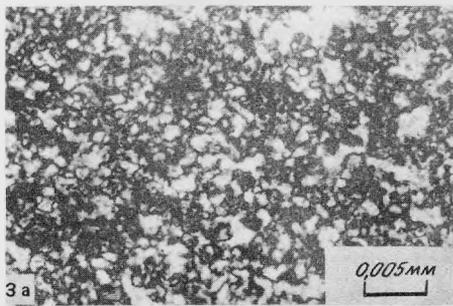


Рис. 3. Неоднороднозернистая микроструктура хризопраза, Сарыкулболды, КазССР (обр. 76844); николи скрещены
а – микрокриптокристаллическая; *б* – микрозернистая структура

Рис. 4. Глобулярная микроструктура хризопраза, Сарыкулболды, КазССР (обр. 76844)
а – без анализатора, *б* – николи скрещены

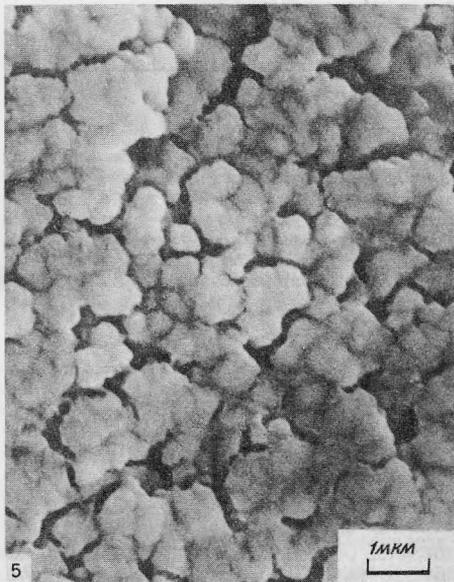


Рис. 5. Глобулярная структура хризопраза в сканирующем электронном микроскопе, Шкляри, ПНР (обр. 74805); травление HF, напыление углем и серебром

Рис. 6. Глобулярная структура хризопраза в сканирующем электронном микроскопе, Шкляри, ПНР (обр. 74805); без травления и без напыления

ПДК, сложенном кварцином и халцедоном, по дифрактограмме установлено присутствие α -тридимита.

Минералы-примеси, различимые под микроскопом, представлены во всех образцах в основном тонкочешуйчатым тальком и иногда бурыми комочками органического вещества. Тальк бесцветный, оптически одноосный, отрицательный с показателями

Таблица 2
Неполный химический состав хризопраза* (вес. %)

Образец	Fe ₂ O ₃	· FeO	NiO	MgO	CaO	H ₂ O	П.п.п.
30215 М	0,01	0,27	0,29–0,61 ^{2*}	0,23	0,09	1,21	Не обн.
74805	0,70	0,23	до 1,11 ^{3*}	0,51	0,24	1,67	0,62
6334 ПДК	0,40	0,31	4,20–5,08	1,41	0,19	2,58	1,38

Выполнены в Минералогическом музее, аналитик Г.А. Осолоджина. ^{2}Данные из статьи [10].
^{3*}Данные из статьи [12].

преломления n_g около 1,581 и 1,593 или n_g около 1,568, n_p около 1,547. Различия в величинах показателей преломления лежат в пределах известных для талька и связаны с количеством железа, изоморфно замещающего магний. Тальк и присутствующий иногда серпентин проявляются на дифрактограммах хризопраза в виде слабых, но четких характеристических пиков (рис. 1, а, в), и особенно хорошо фиксируются на дериватограммах, полученных из больших навесок, отражающих также при термическом исследовании присутствие органического вещества (рис. 2, а).

Порошок хризопраза из Казахстана окрасился спиртовым раствором ализарина. Это дает основание предполагать в нем примесь гидратов глинозема [14], что согласуется с высказанным предположением [11] о присутствии аллофана. Максимальное содержание гидрата глинозема, если исходить из данных химических анализов [10], достигает 4% (при 2,73% Al₂O₃).

Микроструктура полупрозрачного в основном кварцин-халцедонового хризопраза (обр. 30214 М, 30215 М, 3902 ПДК, 74805) в скрещенных николях характеризуется неоднородной зернистостью, выражающейся в перемежаемости участков микрокриптозернистых (размер зерен 10–1,5 или 30–5 мкм и менее) с микрозернистыми (60–30 мкм), что отражено на рис. 3, а, б. В явно зернистых участках при наблюдении без анализатора хорошо различимо глобулярное сложение с размером глобулей 0,015–0,2 мм в диаметре. Форма глобулей – от овальной до многогранной. У крупных глобулей хорошо проявлено тонкозональное строение, заключающееся в чередовании зон с разными показателями преломления. Среди последних иногда различимы тальковые зоны шириной до 7 мкм, в пределах которых оси N_g чешуек талька ориентированы параллельно зоне (обр. 3902 ПДК). Глобули при скрещенных николях в одних случаях сохраняют свои очертания, видимые при одном николе (рис. 4, а, б), в других – теряют их, и при этом конфигурация зерен, видимая в скрещенных николях, совершенно иная, чем при одном.

Различимые под микроскопом чешуйки талька достигают 30–80 и редко 120 мкм, причем в обр. 6334 ПДК тальк равномерно распределен в криптокристаллической, не действующей на поляризованный свет массе халцедона.

Микроструктура кварцевого хризопраза (обр. 3345 ПДК) микрозернистая с величиной изометричных зерен кварца не более 30 мкм. Тальк в нем микроскопически неразличим. Он обнаружен рентгеном (отражение 3,07 Å) и на дериватограммах (остановка при 850°С).

Неполный химический состав некоторых образцов хризопраза приведен в табл. 2. По данным полуколичественного спектрального анализа¹, во всех исследованных образцах присутствуют десятки доли процента Fe, Al, Na; сотые – Mn, Ca, Cr; от сотых до тысячных – As; тысячные – Cu, Ti. Кроме того, в некоторых образцах содержатся: от сотых до тысячных долей процента Zn; тысячные доли – Pb, Ba, Co, V, Y и от тысячных и меньше – Be.

Если считать, что весь магний, содержащийся в хризопразе, входит в состав талька, то количество последнего в обр. 30215М из Казахстана составит около 0,7%, в обр. 74805 из Польши – 1,6 обр. 6334 ПДК с Урала – 4,5%, что примерно соответствует микроскопическим наблюдениям.

Учитывая обнаруженное микроскопически и по дифрактограммам постоянное и относительно значительное отражение талька (реже серпентина) и установленное химически количественное отношение между MgO и NiO, трудно согласиться с

¹Выполнены в ИГЕМ АН СССР, аналитик А.И. Голудзина.

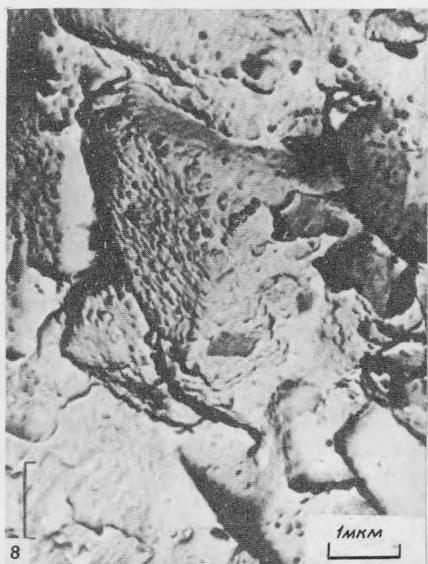
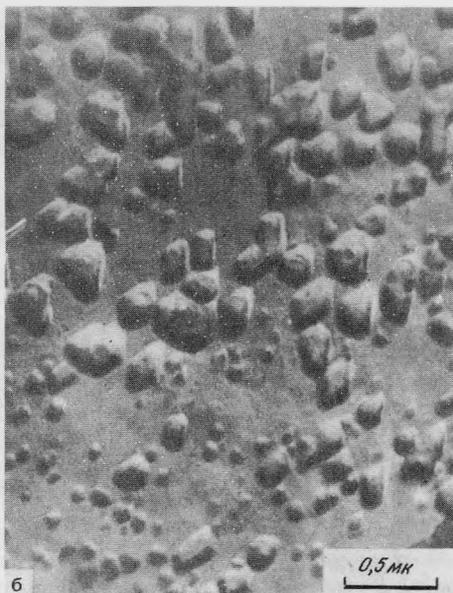


Рис. 7. Реплики с хризопраза, Кимперсай, КазССР (обр. 6334 ПДК), без травления (а)

Хорошо проявлены кристаллы бунзенита (б)

Рис. 8. Реплика с хризопраза, Шкляри, ПНР (обр. 74805); травление HF

Бунзенит на кристаллах халцедона

выводами авторов работ [8, 10, 11], что все количество последнего, а следовательно, и окраска хризопраза связаны с магнезиально-никелевыми силикатами типа гарниерита или сапонита. Очевидно, следовало искать в примесях какие-то другие, не содержащие MgO никелевые минералы.

Исследованию под электронным сканирующим микроскопом² были подвергнуты два образца хризопраза. Один (обр. 74805) был предварительно протравлен HF, а затем подвергнут напылению углем и серебром. Полученная фотография (рис. 5) отражает глобулярное сложение хризопраза с

размером глобулей не более 1 мкм. Другой образец (30214 М) не был протравлен и не был напылен. Снимок с него (рис. 6) также отражает глобулярное сложение при размере глобулей 0,5–0,2 мкм. На обоих снимках очень четко отражены извилистые очертания пор в хризопразе, обусловленные недостаточной уплотненностью глобулей.

Исследование под электронным микроскопом методом реплики³ обнаружило в хризопразе большое количество выделений округлой формы размером не более 0,1–0,2 мкм, которые хорошо различимы на рис. 7, а среди более крупных кристаллических образований. Их легко было бы принять за закрытые поры, однако выявленное сканирующим микроскопом глобулярное сложение заставляет нас думать, что наблюдаемые на репликах округлые образования не всегда соответствуют закрытым порам, а могут являться мелкими глобулями, из которых состоят более крупные стяжения.

²Выполнены в Московском институте нефтехимической и газовой промышленности им И.М. Губкина на кафедре промысловой геофизики.

³Выполнены Н.Е. Сергеевой в МГУ на кафедре минералогии геологического факультета.

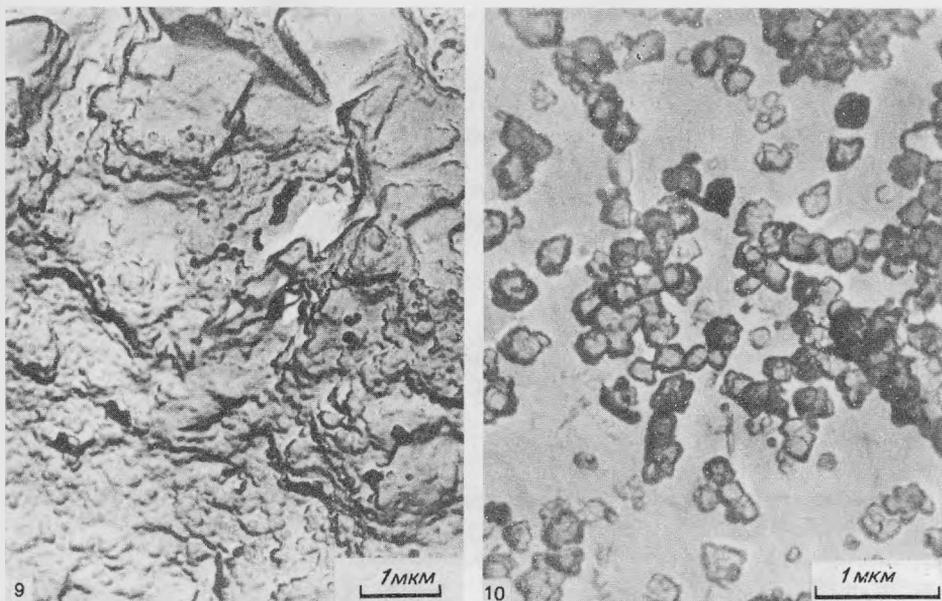


Рис. 9. Реплика с хризопраза, Сарыкулболды, КазССР (обр. 30214 М); без травления
Мелкая сыпь бунзенита в халцедоне

Рис. 10. Реплика с кабашона искусственно окрашенного "хризопраза" (обр. 5892 ПДК); без травления
Кристаллы Cr_2O_3

Кроме того, на репликах обр. 6334 ПДК четко проявлены кристаллики октаэдрического габитуса размером до 0,4 мкм (рис. 7, а, б). При трехкратном исследовании образца рентгеном только в одном случае на дифрактограмме проявился слабый, но четко выраженный пик 2,39 Å (рис. 1, б), который вполне может соответствовать одному из сильных отражений (2,41 Å) бунзенита, тогда как два других (2,09 и 1,47 Å) совпадают с близкими отражениями α -кварца. Этот вывод согласуется с высоким содержанием NiO в данном образце, которое отвечает по двум определениям — 4,20 и 5,08%, а также с октаэдрическими формами кристаллов, свойственных бунзениту.

На репликах других образцов хризопраза с более низким содержанием окиси никеля (рис. 8 и 9) также иногда различимы включения октаэдрического габитуса величиной 0,1–0,14 мкм, но чаще их трудно отличить от мелких глобулей кремнезема.

В природе бунзенит встречен только в зоне окисления никель-уранового месторождения в Саксонии (ГДР). Бунзенит прозрачный, темно-фиолетово-зеленого цвета, что соответствует окраскам хризопраза.

Окись железа, как видно из табл. 2, в исследованных образцах достигает 0,4 и 0,7%. Она, вероятно, входит главным образом в состав талька и поэтому на цвет заметного влияния не оказывает. Оба образца имеют голубовато-зеленую окраску.

Среди ювелирных изделий из хризопраза встречаются и наиболее ценятся камни густого зеленого цвета. В нашем распоряжении не было необработанных образцов хризопраза темного цвета, и мы исследовали два кабашона из коллекции поделочных камней. Оба окрашены в интенсивный темно-зеленый цвет. Месторождения их неизвестны. Полуколичественный спектральный анализ одного из них показал присутствие 0,3% Cr и только 0,03% Ni, при содержании других элементов в пределах, характерных для бесцветного халцедона [2]. В другом кабашоне установлены (%): Cr—1, Fe—2, Cu—0,7, а также Ca, Na около 4, Al—3 и Ni—0,1. Фотография реплики с поверхности второго кабашона приведена на рис. 10. Как видно из изложенного, окраска исследованных темно-зеленых кабашонов вызвана главным образом хромом, при этом состав раствора, который применялся для окрашивания второго кабашона, был очень сложный. Состав кристаллов, образовавшихся на поверхности

второго кабашона (рис. 10), нам неизвестен, но на дифрактограмме первого кабашона проявились слабые, но четкие пики 3,59 и 2,49 Å, отвечающие окиси хрома, усредненное количество которой составляет не менее 0,5% Cr₂O₃.

Результаты проведенных исследований показывают, что природный хризопраз это минеральная смесь, состоящая в основном из тонкокристаллического кремнезема: кварцина, халцедона, кварца, в котором могут присутствовать α-тридимит, тальк, минералы группы серпентина, гидраты глинозема. Зеленая окраска хризопраза, по видимому, вызывается в основном тонкодисперсной примесью окиси никеля — бунзенита. В хризопразе могут, вероятно, присутствовать и такие примеси, как гарниерит и сапонит, отмечаемые в литературе, но в основном не они окрашивают его в зеленый цвет.

В литературе описана находка в Родезии [15] зеленого прозрачного минерала, внешне сходного с хризопразом, но являющегося хромсодержащим халцедоном и получившим название по месту находки — маторолит (matorolite).

Сапфирин

Сапфирином назван халцедон, окрашенный в голубой или светло-синий цвет. Полупрозрачные образцы насыщенного цвета являются ювелирным сырьем. Нами исследован сапфирин из Румынии, Монголии и неизвестного месторождения — предположительно из Забайкалья.

Сапфирины из Румынии и из неизвестного месторождения представлены полупрозрачными образцами синевато-голубого цвета разной интенсивности. Под микроскопом состоят в основном из халцедона и подчиненного количества зернистого α-кварца. Халцедон характеризуется резко выраженной разнозернистостью (рис. 11). Агрегаты зерен размером до 10 мкм перемежаются со сферолитами, длина волокон у которых достигает 0,1–0,15 мм. Кварц представлен как разрозненными зернами величиной до 0,25 мм с секториальным погасанием, обросшими волокнистым халцедоном, так и агрегатами изометричных зерен размером до 0,1 мм, выполняющими линзочки.

По данным рентгена, соотношению интенсивностей отражений 102 и 111 на дифрактограммах отвечают 2,3 и 2,9, что свойственно халцедону [1] и свидетельствует о том, что кварц составляет незначительное количество и не влияет на интенсивности указанных отражений халцедона.

Агатовый сапфирин из Монголии также синевато-голубого цвета, но разной интенсивности в отдельных полосках. Под микроскопом, как и вышеописанные образцы, сложен халцедоном с примесью α-кварца и обладает неоднороднозернистой микроструктурой.

Полуколичественным спектральным анализом⁴ в составе двух образцов сапфирина из Румынии установлены следующие элементы примеси: десятые доли процента — Na, Al, Fe; сотые доли — Mn, Ni, Mg, Cr, Ca, Ba, B; тысячные доли — Ge, Cu, Ti, V, Co; десятитысячные — Be, Ga. Кроме того, спектральным анализом методом просыпки из малых навесок Г.Е. Белоусовым (ИГЕМ АН СССР) обнаружено повышенное содержание в сапфирине циркония, количество которого составляет в образцах из Румынии (%): 3296 — 0,013, 3291 — 0,015, 3304 — 0,11, в образце из Монголии 78888 — 0,08, в образце неизвестного месторождения 2169 ПДК — 0,1. Таким образом, содержание циркония в исследованных образцах сапфирина колеблется в пределах 0,013–0,11%.

Касаясь вопроса о том, что вызывает голубую окраску халцедона, Дейк [16] пишет, что первоначально голубой цвет образцов из Южной Калифорнии приписывался присутствию органического вещества. Такое объяснение было связано с тем, что окраска исчезала при нагревании образцов. Затем появилась теория, связывающая голубое окрашивание с гидратацией кремнезема. Она основана на том, что среди образцов, обесцвеченных нагреванием, выдержанных затем несколько месяцев в подогретой воде, высушенных и вновь подогретых в муфельной печи при низкой температуре, после охлаждения два образца восстановили голубую окраску. Лейтнер [17] голубое окрашивание связывает с солнечной радиацией, что основано

⁴Выполнены в ИГЕМ, аналитик А.Ф. Мартынова.

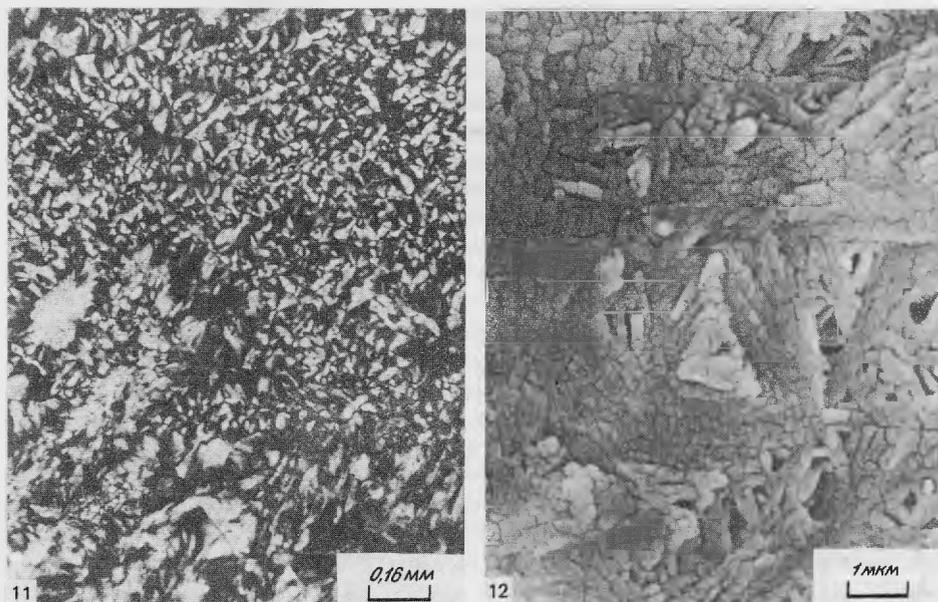


Рис. 11. Неоднороднозернистая микроструктура халцедона в сапфирине, Румыния (обр. 3291); николи скрещены

Рис. 12. Призматическая структура халцедона, слагающего сапфирин в сканирующем микроскопе, Румыния (обр. 3291); без травления, напыление углем и серебром

на его наблюдении, сделанном в Южной Дакоте, где халцедон, находящийся на земной поверхности, интенсивно окрашен, а извлеченный из земли имеет слабый серовато-голубой тон.

О голубой окраске кварца у Дж. Дэна с соавторами [9] сказано, что она обусловлена TiO_2 , присутствующей как в виде иглоподобного рутила толщиной 0,02–1 и длиной 1–500 мкм, так и в виде коллоидально рассеянного материала, невидимого под микроскопом. "Голубой цвет в отраженном свете возникает благодаря селективному рассеиванию включениями голубой части обычного света (эффект Тендаля) ... Помимо рутила, иногда присутствуют тончайшие пылевидные частицы неопределенных веществ, и голубой цвет может возникнуть вследствие рассеивания света такими включениями даже в том случае, если рутил отсутствует" (с. 242).

Кроме того, И.Н. Щеглов [18] при исследовании голубого кварца базальных горизонтов нижней свиты курской серии КМА пришел к заключению, что в нем, в сравнении с темно-серым кварцем, присутствует больше Ti, Zr, Sr, V, Cu и других элементов.

Полуколичественный спектральный анализ сапфирина из Румынии показал, что в нем содержание Ti колеблется в среднем в пределах 0,002–0,005%. В то же время в 22 образцах неокрашенного халцедона [2] содержится 0,005–0,008% Ti, отклоняясь в единичных случаях до 0,003 и 0,01%. Отсюда видно, что количество Ti в сапфирине не превышает среднего содержания его в неокрашенном халцедоне. Иное положение с Zr. Из 26 спектральных анализов халцедона он обнаружен только в 5 образцах, при этом содержание его не превышает 0,008%.

В литературе [19, 20] неоднократно отмечается, что циркон является не только первичным минералом магматогенных образований (интрузивных, эффузивных пород, пегматитов и др.), но также в ряде случаев минералом поздних гидротермальных и даже аутигенных процессов. Он описан в гидротермальных образованиях поствулканического типа (например, среди минералов, выполняющих пустоты в базальтах, липаритах, туфах области Монгка в Камбодже), в поздних метасоматических образованиях пегматитов, в осадочных породах в составе цемента фосфатных песчаников, конгломератов, туфов. В последнем он явно колломорфный, часто субмикрозернистый и имеет признаки, указывающие на образование из коллоидных растворов, аналогичные наблюдаемым у опалов и минералов группы халцедона.

При раскristализации силикоцирконовых гелей в подобных образованиях отмечаются промежуточные гидратированные субкristаллические дисперсные формы $Zr[SiO_4]$ в виде гелицирконов, аршиновита, гидроциркона, представляющих собой соединения типа $Zr[SiO_4] \cdot nH_2O$, содержащие, по-видимому, структурно группы $(OH)^-$ и отвечающие составу $Zr[SiO_4]_{1-x}(OH)_{4x}$. Отмечались также опаловые образования — так называемые циркопалы [21], содержащие иногда значительное количество (до 21%) ZrO_2 , для которых не исключена фазовая неоднородность и наличие субдисперсной фазы, такой, как гель или гидроциркон. Изложенное указывает на возможность совместного образования в аналогичных условиях гидрокolloидов SiO_2 и ZrO_2 с последующей перекristализацией их в субкristаллические смеси типа сапфирина, состоящие из опало-халцедоновой основной массы с диспергированной примесью силиката циркония в виде циркона, гидратциркона или гелициркона, обуславливающих сине-голубую окраску. Интересно, что синеголубые, фиолетово-желтые и бурые окраски отмечаются как раз для цирконов из пустоток в эффузивах Камбоджи, для некоторых аутигенных цирконов из осадочных пород, а также и для описанного в литературе циркон-опала [21].

Приведенные соображения и результаты исследования позволяют высказать предположение о связи голубой окраски сапфирина с дисперсно-рассеянным циркониевым минералом, вероятнее всего цирконом, количество которого приближенно составляет 0,026–0,22%. Авторами рассмотрены и некоторые другие возможные причины появления голубых окрасок в искусственных твердых материалах, таких, как кремнеземистые стекла и керамические глазури, наиболее отвечающих по своей структуре субмикрокristаллическим образованиям типа опала и халцедона. Как известно, красный цвет рубинового стекла вызывается коллоидальными частицами золота. Количество золота, необходимое для окрашивания стекла, составляет от 0,01% (розовый цвет) до 0,1% (ярко-красный цвет). Красная окраска может перейти в фиолетовую и далее — в голубую вследствие агрегации частиц [22, с. 252].

Предположение о том, что окраска сапфирина может быть связана с коллоидным золотом, не подтвердилось. Г.Е. Белоусов установил, что золото до десяти тысячной доли процента не обнаруживается ни в одном из исследованных образцов сапфирина.

Высказываемое нами предположение о связи голубой окраски с тонкодисперсным цирконом находится в соответствии с данными, полученными при исследовании циркониевых красителей, применяемых при изготовлении цветных циркониевых глазурей [23]. Краситель, состоящий из ZrO_2 и SiO_2 в количествах, отвечающих циркону, содержащий также 3,8% NH_4VO_3 и 2,3% NaF, предварительно обожженный при 800°С, приобретает голубой цвет. Под микроскопом в красителе видны новообразования кристаллов голубого циркона, цвет которого связывается с вхождением ванадия в его структуру, что совершается только в присутствии щелочного галлоида и лучше всего фтористого натрия. Такой краситель, введенный в количестве 9% в глазурь, имеющую в составе SiO_2 — 55%, Al_2O_3 — 12, R_2O — 13, ZrO_2 — 8,5%, а также CaO, ZnO, BaO, SrO, MgO и F, окрашивает ее в яркий чистый голубой цвет.

Если рассматривать голубую окраску сапфирина в свете изложенных данных, касающихся глазурей, то оказывается, что ванадий, необходимый для окраски циркона, обнаруживается также во всех образцах сапфирина и количество его составляет от 0,001% и меньше. Натрий же всегда присутствует в халцедоне в составе элементов-примесей, а фтор — частый минерализатор природных растворов. Следовательно, наиболее вероятно предположение, что сапфирин — это в основном халцедон, содержащий тонкодисперсный циркон или его разновидности синего цвета, придающие ему голубую окраску.

Следовательно, наиболее вероятно предположение, что сапфирин — это в основном халцедон, содержащий тонкодисперсный циркон или его разновидности синего цвета, придающие ему голубую окраску.

Исследование сапфирина в сканирующем электронном микроскопе показало очень своеобразную микроструктуру. На рис. 12 видно, что отдельные зерна халцедона имеют форму призмочек, размер которых не более 0,5x0,2 мкм. Призмочки уложены параллельно друг другу, при этом в одних участках укладка довольно плотная, тогда как в других хорошо различимы зазоры (пустоты) между призмочками. Характерно присутствие фазы, образующей зерна треугольной формы (в центре рис. 12) с треугольной пустоткой в середине, а также рассеянные треугольные пустот-

ки, оконтуренные балочками. Они напоминают скелетные формы присутствующей в сапфирине минеральной примеси. Нам кажется, что в данном случае можно предположить, что они представляют собой скелетные пирамидальные грани циркона.

Нередко коллекционеры и любители камня к сапфиру относят халцедон, окрашенный в лиловый цвет разной интенсивности. Возможно, природа лиловой окраски такая же, как и голубой, т.е. связана с коллоидально-дисперсной примесью, но если у сапфирина отмечается повышенное содержание циркония, то у исследованного лилового халцедона (обр. 71225 и 6323 ПДК — Кавказ; 6464 ПДК — Мексика) цирконий составляет 0,005–0,008%, т.е. то же количество, что у бесцветного халцедона. Все другие элементы-примеси, определяемые обычным методом спектрального анализа, содержатся в лиловом халцедоне только в количествах, характерных для бесцветного халцедона [2]. Золото не обнаружено.

Таким образом, природа лиловой окраски халцедона остается невыясненной.

Сардер (карнеол, сардион, сердолик)

По данным Дж. Дэна с соавторами [9], название сардер (сардион) и сердолик (карнеол) первоначально даны равномерно окрашенному полупрозрачному халцедону. У сардера преобладают бурый и коричневатый цвет: каштаново-бурый, оранжево-бурый, красновато-коричневый. У сердолика доминирует красный цвет: красный, красновато-бурый, телесно-красный. Граница между сардером и сердоликом неопределенная, так как наблюдаются любые промежуточные цвета: бледно-красный, желтовато-красный, буровато-красный.

В природе сардер и сердолик хорошей окраски и прозрачности встречаются редко. Большинство ценных представителей имеют густой кроваво-красный цвет, вызываемый коллоидально рассеянным гематитом. Отмечено, что для сердолика более обычна волокнистая, а не зернистая микроструктура [9].

Желтый сердолик носит древнерусское название линкурий [19].

Наши исследования проведены в первую очередь на материале из Восточной Сибири, собранном среди гальки халцедона на р. Тулдун, Бурятская АССР. Обр. 78889, 78890, 78892 полупрозрачные светлого желтовато-бурого, бурого, реже коричневого и красного цвета. Окраска распределена обычно неравномерно. Более интенсивно окрашены периферические части образцов (рис. 13) и трещины в них, но, кроме того, окраска наблюдается в виде тонких параллельных полос и неправильных участков.

Под микроскопом окрашенный халцедон имеет в основном волокнистую микроструктуру. Пучки волокон то субпараллельны и размеры их достигают 50–80 мкм в длину, то образуют перовидные сростки до 0,8 мм в длину.

Среди волокнистого халцедона встречаются зернистые скопления с величиной чешуевидных зерен до 15–25 мкм. Окрашивающий компонент иногда обнаруживается в иммерсионных препаратах. Он наблюдается в виде бурых пленок с шагреновым рисунком, прерывистых натеков бурого цвета, а также в виде включений округлой и овальной формы светлого желтовато-бурого цвета, величиной от 4 до 20 мкм (рис. 14). Последние то равномерно рассеяны в халцедоне, то образуют скопления и очень напоминают стяжения гидратов окислов железа в пленках "загара" [22].

Термический анализ наиболее густоокрашенного сердолика (рис. 2, б) показал свойственную халцедону двухступенчатую потерю веса (максимум при 100 и 500°С) и присутствие органического вещества (экзотермический пик на ДТА и прогиб кривой ДТГ при 350–360°С) [3].

Спектральный анализ двух образцов коричневатого-красного сердолика выявил тот же состав и содержание элементов-примесей, какой характерен для обычного халцедона [2]. Исключение составляет несколько повышенное содержание Fe (0,5%) в одном из них, тогда как в другом оно отвечает верхнему пределу, установленному для обычного халцедона (0,3%).

Раздельное определение (химическим анализом) окиси и закиси железа в двух темноокрашенных образцах показало: в образце бурого цвета присутствует 0,18% Fe₂O₃ и 0,11% FeO, а в образце красного цвета — 0,16% Fe₂O₃ и 0,35% FeO. Кроме того, в пяти образцах гальки бесцветного халцедона с этого же месторождения (№ обр. 78891) установлено от 0,19 до 0,26% FeO, что соответствует содержанию

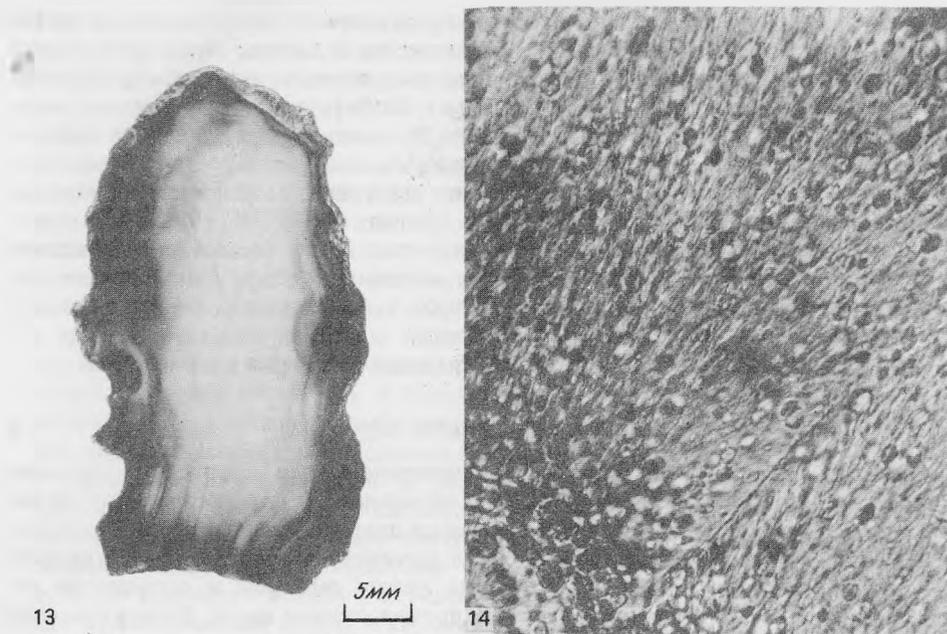


Рис. 13. Образование сердолика по периферии образца бесцветного халцедона, Тулдунское, Бурятской АССР

Рис. 14. Округлые формы выделений окислов железа в сердолике, Тулдунское, Бурятской АССР; без анализатора

закиси железа (0,20–0,34% FeO), полученному авторами для обычного халцедона [2].

Приведенные содержания закисного железа в сердолике и в обычном халцедоне с р. Тулдун позволяют предположить о существовании предельного количества его в бесцветном халцедоне, составляющего около 0,35%, которое может удерживаться без перехода в окисную форму в условиях выветривания, особенно нагревания на солнце, чему галька халцедона подвергалась длительное время. Возможно, содержание закисного железа, превышающее 0,35%, благоприятно для возникновения неоднородностей (разрыхленность, пористость, трещиноватость) в материале, способствующих доступу кислорода во внутренние части образцов. При содержании около 0,3% FeO или меньше оно также может окисляться, что наблюдается в буром образце (0,18% Fe₂O₃ и 0,11% FeO), но процесс этот, вероятно, идет труднее, о чем свидетельствует широкое распространение на месторождении обычного бесцветного халцедона.

При нагревании галек бесцветного халцедона, содержащего 0,20–0,29% FeO, в муфельной печи возникает окрашивание периферических частей образцов в результате окисления закисного железа под воздействием окружающей атмосферы и тепла.

В ювелирном деле практикуется нагревание сердолика и сардера для улучшения их окраски, при этом образцы выдерживаются длительное время на солнце и обжигаются в глиняных горшках [9].

По вопросу о том, в каком виде присутствует железо в неокрашенном и окрашенном халцедоне, мы можем высказать только предположение, основанное на данных Ф.В. Чухрова, изложенных в книге "Коллоиды земной коры" [22].

В окрашенном халцедоне (сердер-сердолик) железо присутствует, вероятно, в виде коллоида гидроокислов, которые "являются чрезвычайно чувствительными указателями процессов выветривания, — это своего рода индикаторы поверхностных процессов; даже ничтожные количества их вызывают заметное окрашивание минералов и горных пород" (с. 380). "Окраска водной окиси железа — от желтой до фиолетово-красной. Различие в окраске можно объяснить различием в величине частиц и в их кристаллической структуре" (с. 376).

Закисная форма железа в бесцветном халцедоне может находиться в виде бикар-

боната в растворе, выполняющем поры, или входит в состав органических соединений. Последние обнаруживаются термическим анализом (рис. 2, б) и под люминесцентным микроскопом в бесцветной гальке халцедона.

Если закисное железо в халцедоне находится в виде бикарбоната, то при потере углекислоты оно переходит в осадок карбоната, обладающего малой растворимостью. Карбонат закисного железа в результате окисления и гидролиза переходит в студенистый гель водной окиси железа по реакции:



Как показал В.И. Финько [24], изучавший месторождение р. Тулдун, окрашивание халцедона в красный и желтый цвет произошло после их образования (во время существования в россыпи), причем наиболее интенсивно окрашен халцедон в современных россыпях, образовавшихся за счет перемыва четвертичных россыпей. В погребенных четвертичных россыпях галька окрашена в красные и бурые тона заметно слабее, а в коренных обнажениях он никогда не бывает окрашен.

Таким образом, окраска сердолика с р. Тулдун является вторичной и возникла в процессе окисления содержащегося в халцедоне закисного железа, вероятнее всего в виде бикарбоната.

Аналогичное поверхностное окрашивание отмечает Дейк [16] в карнеоле западных штатов, что также связывается с длительным нагреванием камней солнечными лучами и воздействием ультрафиолетового излучения, вызывающих дегидратацию, сопровождаемую переходом железа из гидроокиси в окись.

По всей вероятности, в окраске сардера-сердолика желтый тон обусловлен присутствием гетита и гидрогетита, а красный — гематита и гидрогематита.

Иной характер имеет сердолик, окраска которого является первичной. К этой группе принадлежат сердолик из Казахстана и карнеол из Саксонии, описания которых приводятся ниже.

Сердолик из Джамбульской группы месторождений (Казахстан) представлен полупрозрачным обр. 75802 равномерного липовато-красного цвета. Под микроскопом он сложен зернистым халцедоном с размером чешуек не более 80 мкм. В халцедоне неравномерно рассеяны скопления хлопьевидного гематита. Размер скоплений от 40 до 100 мкм и редко более. При боковом освещении у хлопьев четко проявляются красные внутренние рефлексии, свойственные гематиту. Количество последнего, судя по содержанию окисного железа, определенного химическим анализом, составляет 0,58%. Закисное железо отсутствует.

Сердолик (обр. 78893) с месторождения Кызыл-Туган (Казахстан) окрашен сравнительно равномерно в буровато-красный цвет, просвечивает. Под микроскопом он сложен беспорядочно чередующимися участками зернистого и волокнистого халцедона, в котором неравномерно рассеян хлопьевидный гематит с красными внутренними рефлексиями. Размер обособлений гематита от 4 до 50 и редко до 100 мкм. Хлопья гематита то образуют скопления, узкие полосы которых вытянуты поперек удлинения волокон халцедона, то рассеяны в нем и имеют несколько вытянутую форму, параллельную удлинению волокон халцедона (рис. 15). В составе сердолика химическим анализом установлено 0,19% FeO и 0,17% Fe₂O₃. Следовательно, количество гематита в нем округленно не более 0,2%.

Карнеол из Саксонии (обр. 3627) однородного темного коричневатого-красного цвета, слабо просвечивает. Под микроскопом карнеол сложен преимущественно зернистым халцедоном, в массе которого резко выделяются редкие веерообразные выделения его. Гематит представлен хлопьевидными формами размером до 20–30 мкм (рис. 16) и агрегатами коротких волокон; величина их до 300 x 4 мкм (рис. 17). Гематит в карнеоле распределен неравномерно, но макроскопически на окраске образца это не сказывается. Химическим анализом в составе карнеола установлено 0,16% FeO и 0,80% Fe₂O₃. Следовательно, гематит составляет в данном образце 0,8%. На дифрактограмме он проявляется в виде двух небольших, но четких пиков — 3,70 и 2,70 Å.

Из описания отдельных образцов сердолика с первичной природой окраски, образовавшейся при одновременном или близком осаждении из раствора кремнезема и окислов железа, следует, что окрашивающим является гематит, количество которого опускается до 0,17% и поднимается почти до 0,80%, и это не является верхним

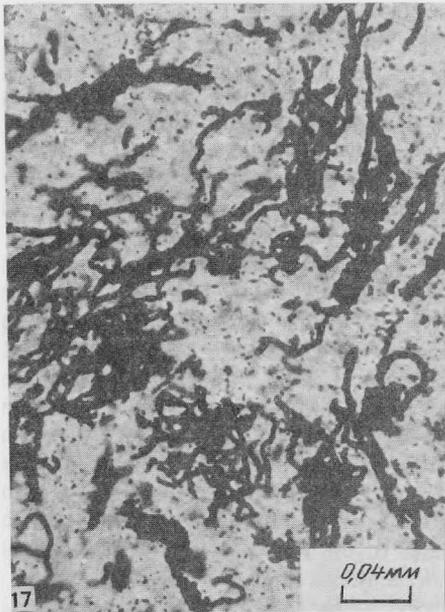
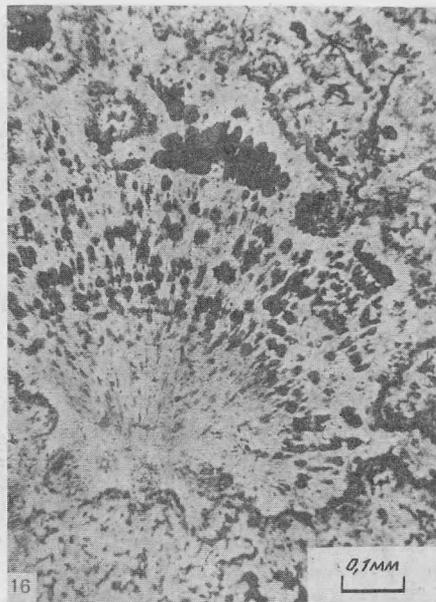
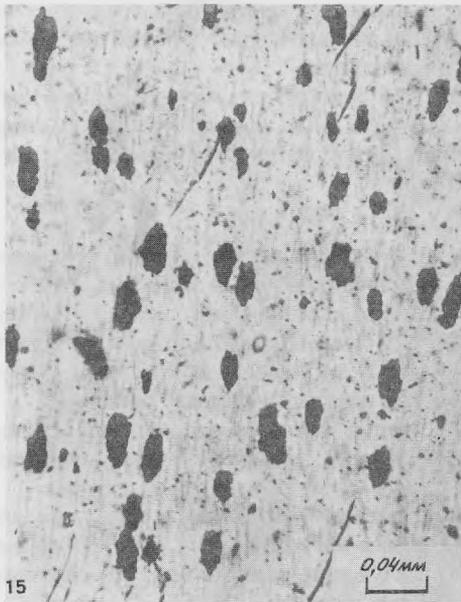


Рис. 15. Хлопьевидные скопления гематита в сердолике, Кызылтуган, КазССР; без анализатора

Рис. 16. Веерообразные выделения халцедона, перемежающиеся с хлопьевидными скоплениями гематита в карнеоле, Саксония (обр. 3627); без анализатора

Рис. 17. Формы волокнистого гематита в карнеоле, Саксония (обр. 3627); без анализатора

пределом, так как Дольтер [25] для карнеола из Шверцвальда приводит 3,23% Fe_2O_3 .

Самое низкое содержание окисного железа с исследованных нами сердоликах, как с первичной, так и со вторичной природой окраски, составляет 0,16–0,17% Fe_2O_3 и вызывает яркое окрашивание.

А.Е. Ферсман [7] отмечает как любопытный факт, что в Крыму ряд

красных сортов халцедона окрашен не окислами железа, а листочками мясо-красного гейландита.

Таким образом, наши исследования подтверждают, что окраска сардеров, сердоликов и карнеолов связана с фазовой примесью гематита (гидрогематита) или гидроокислов группы гетита, а иногда и совместным присутствием обоих минералов. В последних случаях окраска обладает желтыми и бурыми оттенками и характеризует собою различного рода вторичные процессы, накладывающиеся на халцедон, содержащий первичное закисное железо, вероятнее всего в виде бикарбоната, локализованное в растворах, заполняющих поры в халцедоне. Первичные окраски обусловлены гематитом, образующимся близкосоудременно с самим халцедоном из растворов, также содержащих бикарбонаты железа, но обладающих высоким окислительным потенциалом.

Как сообщает Хинтце [4], впервые название кахолонг (в переводе с монгольского означает "прекрасный камень") появилось в литературе в 1801 г. при описании Гаюи кварц-агата. В 1812 г. этот термин Гоффман употребил для обозначения молочно-белого халцедона. Впоследствии термин "кахолонг" применялся к молочно-белым фарфоровидным образованиям как халцедона, так и опала.

В справочной и учебной литературе последних лет нет четкости в определении кахолонга. Он описан как опал [6, 7, 9, 19, 26] и как опал, частично перешедший в халцедон [27, 28, 29]. В справочнике "Минералы" [19] дано следующее определение морфологических свойств кахолонга: непрозрачный, фарфоровидный или эмалевидный, красновато-белый, светло-желтоватый, часто липнет к языку, иногда содержит немного Al.

Исследование непрозрачного белого эмалевидного и фарфоровидного скрытокристаллического кремнезема различных месторождений под микроскопом с применением рентгена и термического анализа показало, что среди макроскопически близких образцов оказались опаловые, халцедоновые и сложенные метакolloидным кварцем.

Так как определение модификаций кремнезема с помощью указанных методов производится достаточно просто и точно, то авторы предлагают применять название "кахолонг" для непрозрачных фарфоровидных (но не цветных) разновидностей опала и халцедона с неперменным указанием принадлежности их к определенной модификации: кахолонг опаловый, кахолонг халцедоновый или опалово-халцедоновый.

Примером кахолонга халцедонового являются образцы: 29034 из Нерчинского округа, 39029 из Ставропольского края, 70189 и 70190 из Армении, характеристика которых приведена в статье Г.П. Барсанова с соавторами [3]. Они молочно-белого цвета, фарфоровидные с содержанием воды от 0 до 0,96% и с потерей при прокаливании 0,28–1,42%. Ни по содержанию воды, ни по величине потери веса при прокаливании, ни по составу и количеству элементов примесей кахолонг халцедоновый не отличается от обычного халцедона (см. табл. 1 в [3]).

Под микроскопом при одном никеле образцы обладают буровой окраской, вызванной обильным количеством мельчайших пустот, распределение которых бывает как сравнительно равномерное (рис. 18, а), так и кучное (рис. 18, б). В иммерсионных жидкостях буроватая окраска исчезает. Это позволяет считать, что в данных образцах преобладают сообщающиеся пустоты. В более ранней работе авторы [3] высказывали предположение о том, что непрозрачность и белый цвет кахолонга халцедонового связаны с интенсивной открытой пористостью, вызывающей разрыхленность материала. Эта точка зрения подтверждается микротвердостью кахолонга, которая оказалась значительно ниже, чем у обычного халцедона.

Кахолонг опаловый в нашем исследовании представлен образцами с месторождения Джетыгора КазССР (обр. 78894). Он непрозрачный, белого и слегка желтоватого цвета со стеклянным блеском. Под микроскопом, без анализатора, имеет бурую окраску, вызываемую большим количеством мельчайших "включений" размером менее 0,5 мкм, которые, как нам представляется, являются порами. Показатель преломления включений значительно меньше опалового, отвечающего 1,446. Опал изотопный. На диффрактограммах образцов хорошо проявлены отражения опалового кристобалита (4,11 Å оч. сильн., 2,49 хор.; 3, 13; 2,56; 1,61; 1,44; 1,37–1,36 слаб.); слабо — α -тридимита (4,31 Å) и иногда присутствует слабое отражение, характерное для α -кварца (3,33 Å).

Полуколичественным спектральным анализом кахолонга опалового установлены примеси по 0,2% — Mg, Fe; 0,1 — Na, Al; 0,05 — Ca; 0,02 — Ni, Cr и 0,002% — Mn, Cu, Ti. Кроме того, присутствует примесь битуминозных веществ, составляющих 0,001% и вызывающих неравномерную голубовато-белую люминесценцию в ультрафиолетовом микроскопе ($\lambda \sim 3600$ Å).

На дериватограмме образца отражена потеря веса в интервале 50–300°C, равная 2,4%, и в интервале 300–900° — 0,7%. Всего потеря веса составляет 3,1%.

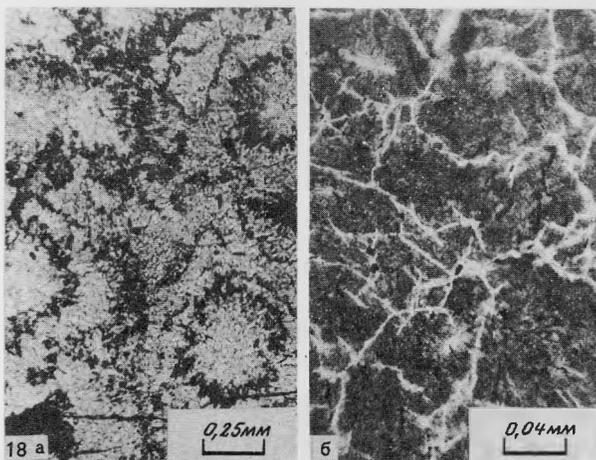
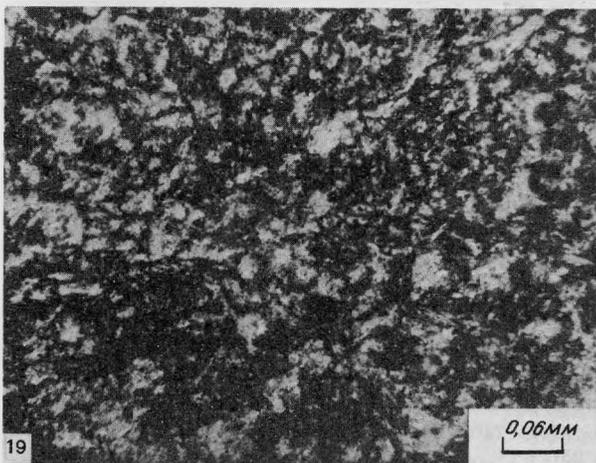


Рис. 18. Характер распределения мельчайших пустот в кахолонге халцедоном, без анализатора

a — Нерчинский округ (обр. 29034), белые нитевидные участки — трещины залечивания;
б — Армения (обр. 70190)

Черные участки — наиболее плотное скопление пор

Рис. 19. Микрокриптокристаллическая структура метаколлоидного кварца, Тасказган, УзССР (обр. 78898); без анализатора



Необходимо подчеркнуть тот факт, что кахолонг опаловый в отличие от кахолонга халцедонового не теряет своей буроватой окраски в иммерсионных жидкостях. Это, по-видимому, объясняется тем, что содержащиеся в нем поры являются закрытыми и очень мелкими. Как установлено В.А. Забелиным [30], размер пор в опалах колеблется от 5 до 45 Å. С характером пористости, вероятно, связана характерная особенность кахолонга опалового, заключающаяся в том, что он при погружении в воду не стано-

вится прозрачным в противоположность гидрофану и кахолонгу халцедонового.

Таким образом, белый цвет кахолонга опалового связан с обилием и достаточно равномерным распределением мельчайших пор в прозрачном опале, вызывающих рассеяние света.

Наконец, целесообразно привести пример метаколлоидного кварца, на который среди минералов и любителей камня распространилось, как нам кажется, необоснованно название кахолонга. Конечно, в преобладающих халцедоне и опале может присутствовать α -кварц, но количество его должно быть подчиненным и не влиять на облик камня. В нашем исследовании он представлен образцами с месторождения Тасказган (Узбекская ССР, обр. 78895). Образцы непрозрачные белого цвета с шероховатым изломом — более зернистым, чем излом у кахолонга опалового и халцедонового. В шлифе микрзернистый (рис. 19). По данным, полученным на дифрактограммах (отношение интенсивности отражений 102 и 111 равно 1,3) и ИК-спектрах, образцы сложены α -кварцем. Размер зерен кварца колеблется от 5 до 60 мкм. Спектральным анализом в метаколлоидном кварце установлена примесь 0,5% — Na; 0,1 — Al, Ca; 0,02% — Ni, Mg, Cr; тысячными долями процента представлены Mn, Cu, Ti, В.

Дериватограммы и ИК-спектры метаколлоидного кварца отличаются от таковых халцедона, что отмечено авторами ранее [3].

Так как исторически название "кахолонг" связано только с халцедоном и опалом, то в дальнейшем следует сохранить его за ними и не распространять на другие минеральные образования только потому, что они обладают белым цветом и скрытокристаллическим строением.

Плазма и гелиотроп

Плазмой, по А.Е. Ферсману [7], назван зеленый халцедон. "Цвет его обыкновенно темный, луково-, реже яблочно-зеленый. Окрашивающим веществом плазмы является "зеленая веронская земля" — селадонит, чешуйки которого, равномерно распределенные по всей массе минерала, придают плазме ее однородную окраску. Плазма просвечивает гораздо слабее других видов халцедона и по виду вполне приближается к зеленой яшме, сходство с которой увеличивается еще характером излома, не занозистого, а почти гладкого. "По наружному же виду их часто невозможно различить" (с. 263).

В самом начальном периоде исследования яшм нами также было обращено внимание на то, что как по внешним признакам, так и по минералогическому составу зеленая яшма и плазма неразличимы [31]. В настоящей работе мы исследовали вновь образец яшмы № 11194 с р. Онон (Восточная Сибирь). Макроскопически он обладает однотонной темно-зеленой окраской. Слабо просвечивает в тонких сколах. Под микроскопом окраска распределена неравномерно. В преобладающей криптокристаллической изотропной массе присутствуют слабо анизотропные участки, представляющие агрегат субпараллельных тончайших чешуек бледно-зеленого цвета. Так как по данным рентгена минералами описываемого образца являются группа халцедона и селадонит, то последний, следовательно, слагает анизотропные участки. Чешуйки селадонита имеют прямое погасание, положительное удлинение и слабый плеохроизм, по *Ng* — бледно-зеленый, по *Np* — бесцветный. На дифрактограмме образца селадонит проявлен очень четко (отражения 4,48; 3,61; 3,08; 2,88; 2,66; 2,56; 2,38; 1,50 Å). Химический анализ приведен в табл. 3.

Так как образец сложен только двумя минералами, то все окислы, кроме кремнезема, принадлежат только селадониту, в составе которого много глинозема, что позволяет отнести его к сколиту [32].

Приближенный пересчет химического анализа на минералогический состав показывает, что образец состоит на 2/3 из халцедона и 1/3 из селадонита. Элементы примеси, как показал спектральный анализ, присутствуют в образце в пределах, установленных для халцедона [2].

Гелиотроп отличается от плазмы только тем, что в зеленую основную массу вкраплены красивые кроваво-красного цвета точки и пятнышки [7].

Нами исследованы два образца гелиотропа однотонного темно-зеленого цвета, просвечивающего в тонких сколах. Один обр. 3305 из Чехословакии (гора Казакова) содержит редкие округлые и неправильной формы включения гематита размером до 3 мм. Другой (одна из мелких вставок обр. 6669 ПДК, без месторождения) содержит большое количество крапинок гематита размером до 0,1–0,15 мм в диаметре, образующих иногда скопления размером до 3 мм.

Из обр. 3305 были выделены для химического анализа участки, лишенные гематита. Результаты анализа приведены в табл.3. Под микроскопом образец представляет собой микрокриптокристаллический агрегат с размером зерен от 50 мкм и менее. Среди более крупных зерен различим кварцин. В проходящем свете четко проявлен глобулярный характер кремнезема с величиной глобулей 30–80 мкм. Промежутки между глобулями заполнены зеленым минералом, подчеркивающим их очер-

Таблица 3
Химический анализ плазмы (1) и гелиотропа (2)

Окислы	Вес. %		Окислы	Вес. %		Примечание
	1	2		1	2	
SiO ₂	84,54	89,30	MgO	1,30	0,91	1-обр. 1194
TiO ₂	0,02	0,02	CaO	0,36	0,35	плазма;
Al ₂ O ₃	5,17	1,84	Na ₂ O	0,16	0,10	2-обр. 3305-
Fe ₂ O ₃	2,75	2,90	K ₂ O	2,37	1,50	гелиотроп;
FeO	0,56	0,79	H ₂ O	2,28	1,06	Ст 0,1%
MnO	0,03	0,02	П.п.п.	0,45	1,02	P 0,1
			Сумма	100,03	99,81	Сл 0,08

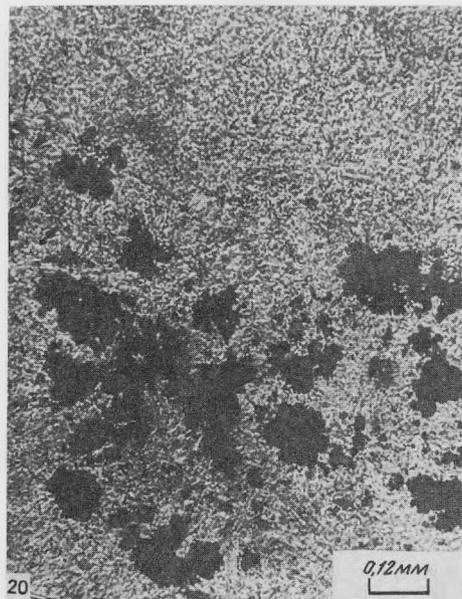


Рис. 20. Характер выделений гематита (черное) в гелиотропе; месторождение неизвестно (обр. 6669 ПДК); без анализатора

тания. Наибольший показатель преломления зеленого минерала отвечает 1,627–1,636. По данным рентгеновского и химического анализов, он принадлежит сколитселадонитовому ряду. Кремнезем в образце, как показывает соотношение интенсивностей рентгеновских отражений 102 и 111, равно 2,4, принадлежит группе халцедона. При очень приближенном пересчете химического состава на минералогический получилось, что халцедон составляет 4/5, а селадонит 1/5 образца. Спектральным анализом обнаружены 0,008% Cu; 0,1– Сг; 0,1% – Р; остальные элементы присутствуют в пределах, установленных для халцедона [2].

Во втором образце гелиотропа (обр. 6669 ПДК) под микроскопом видны перовидные обособления халцедона величиной до 0,3 мм по длинной оси, между которыми располагаются резко от них отграниченные микрокриптокристаллически зернистые участки кремнезема, ближе не определимого, с размером зерен около 4–2 мкм. Величина таких участков до 1,5 x 1,1 мм, очертания извилистые. Гематит подставлен хлопьевидными выделениями, скопления которых достигают 0,2 мм и реже более (рис. 20).

Красящий минерал основной массы не виден под микроскопом и присутствие его сказывается в очень слабом зеленоватом нацвете шлифа. По данным химического анализа в составе образца содержится 0,37% K_2O , что при очень приближенном пересчете на селадонит составляет около 6%. Количество красящего минерала невелико в сравнении с образцом из Чехословакии, однако тонкая дисперсность его создает однородное темно-зеленое окрашивание изделия.

Изложенное подтверждает [7] халцедоново-селадонитовый состав плазмы и гелиотропа, отличием которых друг от друга является вкрапленность гематита в последнем. Однако Дж. Дэна с соавторами [9] считают, что зеленая окраска плазмы может вызываться, кроме селадонита, также хлоритом, амфиболом и др. В нашем распоряжении были образцы только с селадонитом, и о других примесях мы данными не располагаем.

Встает вопрос, как же отличить плазму от зеленой яшмы. А.Е. Ферсман [7] считает, что лишь микроскоп может обнаружить их различие: плазма имеет, как все халцедоны, волокнистое строение халцедонита, яшма же мелкозернистое – агрегатов кварца. Однако этот критерий не может быть принят, так как, во-первых, в зеленой яшме может присутствовать халцедон, как и в плазме, а во-вторых, – в гелиотропе халцедон не всегда бывает волокнистый. Он может быть зернистый, микрокриптокристаллический (обр. 3305).

Мы предлагаем принять за критерий определения плазмы халцедоново (или кварцево)-селадонитовый состав, и тогда к зеленым яшмам будут отнесены все образования тонкозернистого кремнезема, содержащие хлорит, амфибол, пумпеллит, аналогично яшмам кушкульдинским и ташауловским [33, 34].

Моховики

Наиболее обстоятельно моховики, или моховые агаты, охарактеризованы в "Системе минералогии" Дж. Дэна с соавторами [9]. Ими дано определение мохового агата как халцедона обычно серого, голубоватого или молочно-белого цвета, слегка просвечивающего до полупрозрачного, с включениями, причудливо ветвящимися и напоминающими деревья, кустарники, мхи, водоросли; иногда включения имеют сетевидное, перистое, цепочковидное, цветкообразное или веерообразное строение,

а также бывают в виде трубок, волосков или тонких прожилочек. Включения чаще размещены во всех трех измерениях в содержащем его халцедоне, но могут располагаться и по плоскостям. Обычно эти включения черного цвета и относятся к окислам марганца, но они могут быть буровато-красного, красного, оранжево-красного и желтовато-красного цвета и тогда, несомненно, представлены окислами железа; реже встречаются зеленые, серые или желтовато-белые включения (с. 266).

Аналогичные по форме включения встречаются также и в опалах, которые при этом носят название моховых опалов.

К приведенному исчерпывающему определению моховиков следует добавить, что включения в них должны быть различимы невооруженным глазом. Это существенно потому, что нередко причудливые по формам включения бывают различимы только под микроскопом и при большом количестве их образцы оказываются макроскопически однородно-окрашенными и непрозрачными. Примерами являются желтые яшмы Крыма [35], содержание иголки и нитевидные образования гетита, и карнеол, описанный в данной статье, в котором (рис. 17) развиты коротковолокнистые включения гематита.

Ниже мы приводим описание некоторых моховиков с включениями бурого, красновато-бурого, вишнево-красного, зеленого и черного цвета.

Моховики с включениями бурого (обр. 413, м-ние неизвестно, обр. 78896 из Чехословакии), *красновато-бурого* (обр. 3465, м-ние неизвестно) и *вишнево-красного* (обр. 72998, Монголия, Их-Джагалан) цвета сложены смесью халцедона и обычного α -кварца. Халцедон представлен сферолитами, перовидными образованиями и чешуевидными зернами с очень колеблющимися размерами в одном и том же шлифе. Сферолиты полные и неполные имеют величину от 0,05–0,08 до 0,4 мм (обр. 78896, 413), чешуевидные зерна – 0,01 до 0,03, а перовидные выделения до 0,8 мм (обр. 3465) в длину. Кварц образует кучные скопления изометрических зерен размером не более 0,16 мм, заполняющих пустоты в халцедоновом агрегате. Величина кучных скоплений кварца не более 1,5 мм². Как видно под микроскопом и подтверждено дифрактограммами, количество халцедона в исследованных образцах существенно преобладает над кварцем. Характер морфологии пигмента под микроскопом отражен на рис. 21–23, которые, хотя и не показывают всего многообразия, дают представление о преобладающих формах, имеющих вид веточек, гусениц, коротких волокон и хлопьевидных выделений.

Спектральный полуколичественный анализ двух образцов моховика с бурыми включениями показал повышенное содержание в них железа (обр. 413 – около 1–3%, обр. 78896 – более 5%). Содержание других элементов примесей соответствует пределам, отмеченным для обычного халцедона [2], за исключением несколько повышенного количества Mg (0,1% в обр. 78896) и Sr (0,08% в обр. 413). Кроме того, присутствуют Р (0,05–0,2%) и Sb (0,1%), не встречавшиеся в халцедоне. На дифрактограммах описываемых моховиков только в обр. 78896 проявлены небольшие, но четкие пики, принадлежащие примеси. Они соответствуют отражениям 2,67 и 1,71 Å и могут быть отнесены к гетиту. Это соответствует тому, что под микроскопом при боковом освещении прозрачных и полированных шлифов бурого, а также красновато-бурого моховиков включения показывают преимущественно светло-желтую и бурю окраску, свойственную гетиту. Однако в них наблюдаются также небольшие участки с ярко-красной окраской, характерной для гематита. Количество последнего в красновато-буром моховике больше, чем в бурых. Он заполняет внутренние участки включений (черные на рис. 23) и окружен ворсинками светло-желтого цвета, принадлежащими гетиту.

Из вышеизложенного следует, что в бурых и красно-бурых агатовых моховиках в кварцево-халцедоновом агрегате содержатся включения, состоящие из смеси окислов и гидроокислов железа, причем в бурых моховиках преобладает гетит, а в красновато-буром наряду с гетитом ощутима примесь гематита. В моховике, содержащем преобладающее количество включений гематита (обр. 72998), последний под микроскопом при боковом освещении имеет ярко-красную окраску, макроскопически же свет его волокистых образований, четко выделяющихся на сероватоголубоватом фоне халцедона, ближе к вишнево-красному.

Опаловые моховики с включениями бурого цвета встречаются на месторождении в Казахстане (обр. 78897). Матрицей моховиков является кахолонг опаловый.

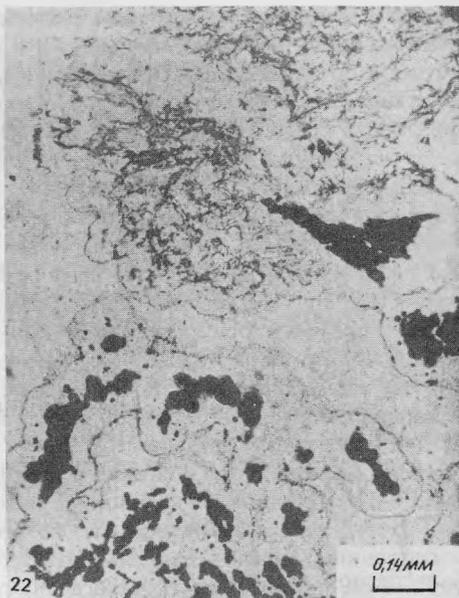


Рис. 21. Моховидные выделения бурого пигмента в моховике бурого цвета, месторождение неизвестно (обр. 413); без анализатора

Рис. 22. Формы выделений бурого пигмента в моховике бурого цвета, Чехословакия (обр. 78896); без анализатора

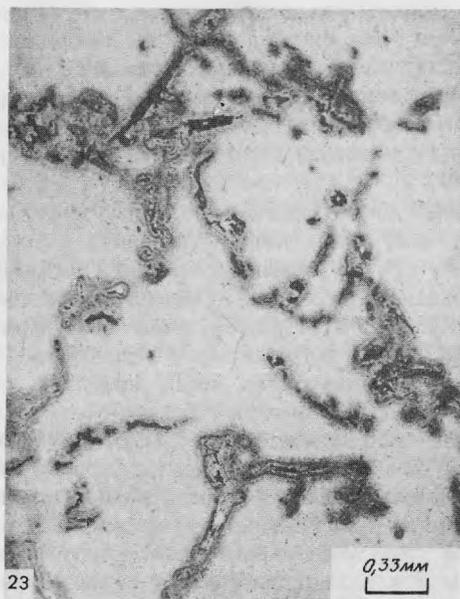


Рис. 23. Формы выделений красновато-бурого пигмента в моховике красновато-бурого цвета, месторождение неизвестно (обр. 3465); без анализатора

Рис. 24. Нитевидные выделения селадонита в моховике зеленого цвета, месторождение неизвестно

Он молочно-белого цвета, не просвечивает. Под микроскопом опал содержит большое количество мелких включений размером не более 1 мкм, относимых нами к порам. Показатель преломления опала 1,440. На дифрактограмме опала четко проявлены отражения α -кristобалита (4,07 Å сильн.; 2,49—ср.; 2,88, 2,07, 1,61 — слаб.) и слабо (4,23 Å) α тридимита. Дендриты бурого цвета распределены в опале очень неравномерно и нередко они связаны с мелкими неровными трещинами.

Наблюдается также совместное присутствие бурых и макроскопически черных дендритов, о которых будет сказано ниже.

Моховики с включениями зеленого цвета, находящиеся в нашем распоряжении, можно подразделить на кварцево-халцедоновые и опалово-халцедоновые.

Представителем кварцево-халцедонового моховика является обр. 1504 ПДК неизвестного месторождения, очень похожего на моховики из Индии. Макроскопически он сложен в основном светло-серым полупрозрачным длинно-волокнистым халцедоном с подчиненным количеством агрегатов тонкозернистого кварца, размером до 3 x 2 мм. Последние нередко имеют белесоватый нацвет, вызванный тем, что халцедон по границам со скоплениями прозрачного кварца обогащен очень мелкими порами, отчего создается впечатление тончайшей белой вуали, окутывающей агрегаты кварца.

Включения макроскопически представлены темно-зеленым "мохом" (рис. 24), на веточках которого иногда в лупу различимы мелкие глобулы красного гематита. Под микроскопом включения имеют форму травинок, веточек и округлой формы чешуек-глобулей темного желтовато-зеленого цвета. Толщина веточек чаще всего около 30 мкм, и при большом увеличении в них различима сердцевина, имеющая вид тонкой нити, от которой во все стороны отходят тончайшие чешуйки, создающие впечатление колючек.

Показатель преломления включений $n_{ср} \sim 1,63$. Чешуйки с прямым погасением и положительным удлинением. Плеохроизм неразличим. При сопоставлении полученных данных с нижеизложенными мы считаем, что включения представлены селадонитом.

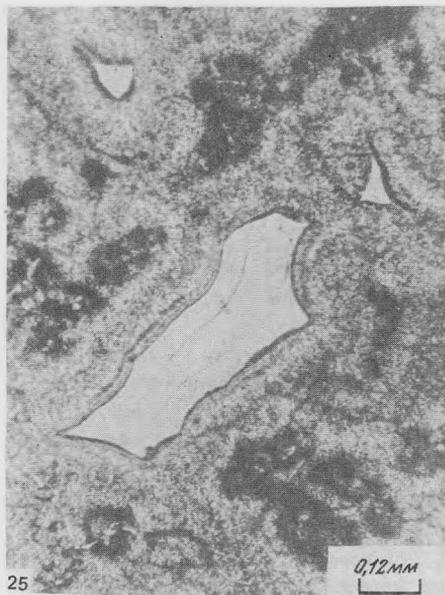
В опалово-халцедоновом моховике (обр. 78898) с месторождения Иджеван АрмССР соотношения опала и халцедона изменчивы. Опал преобладает над халцедоном вблизи контакта моховика с вмещающей породой, представленной зелено-каменными порфиритами. По мере удаления от контакта содержание халцедона постепенно увеличивается до преобладания его над опалом.

В участках с преобладающим развитием опала матрица моховика молочно-белого цвета, непрозрачна. Под микроскопом видно, что опал раскристаллизован. По нему развиваются сферолиты тонковолокнистого α -кристаллита (рис. 25) с размером волокон до 0,1–0,13 мм в длину, обладающим прямым погасением и положительным удлинением. Сферолиты нередко обладают концентрически слоистым строением. Показатель преломления раскристаллизованного опала $n = 1,419–1,451$ свидетельствует о том, что он не полностью превращен в α -кристаллит. Халцедон заполняет промежутки между сферолитами. Он макроскопически полупрозрачный и нередко имеет тонкополосчатое строение, но в скрещенных николях ведет себя как монокристалл со слабо выраженным волнистым погасением.

По мере увеличения содержания халцедона образования его становятся длинно-волокнистыми и макроскопически моховики приобретают просвечиваемость до прозрачности в тонких пластинках.

Моховидные включения голубовато-зеленого цвета. В шлифе они представлены желтовато-зелеными глобулами размером до 50 мкм в диаметре и длинными тонкими волокнами. Оптически изотропны. Те и другие окружены торчащими во все стороны очень тонкими, бледно-зеленоватыми до бесцветных чешуйками, что придает им сходство с ежами и волосатыми гусеницами. В участках с преобладающим развитием опал-кристаллитового агрегата желтовато-зеленые глобулы нередко составляют ядра сферолитов последнего, а иглообразные чешуйки пронизывают сферолиты во всех направлениях. В концентрически полосчатых опал-кристаллитовых сферолитах бледно-зеленые чешуйки иногда слагают отдельные слои. В участках с преобладающим развитием халцедона моховидные включения окружены как чехлом молочно-белым кристаллитом.

На дифрактограмме матрицы моховика, у которого опал преобладает над халцедоном, хорошо проявились следующие отражения α -кристаллита: 4,09 Å — очень сильное, 2,49 — среднее, 3,09–3,15, 2,83, 2,03, 1,60–1,61, 1,49, 1,43 — слабые. Зеленый субстрат моховидных включений не проявился. Но аналогичные образования, слагающие зеленую корочку по границе моховика и вмещающей породы, как показал рентген, принадлежат селадониту, дающему следующие четкие отражения: 4,51 Å и 2,56 — средней интенсивности и 3,07, 2,38; 2,12; 1,50 — слабой.



25



26

Рис. 25. Микроструктура селадонитсодержащего моховика зеленого цвета, Иджеван, АрмССР (обр. 78898); без анализатора

Серое поле — опалово-кristобалитовые сферолиты, черное — агрегаты тончайших чешуек селадонита

Рис. 26. Формы выделений черного пигмента в опаловом моховике, Джетыгора, КазССР (обр. 78899)

В химическом составе селадонитсодержащей корочки присутствует 1,08% Fe_2O_3 и 0,79% FeO . Спектральным анализом в ней установлены в количестве первых единиц процентов Al , Mg , K , а также (в %) 0,5 Ca , 0,3 Na , по 0,2 Zr и Sr , по 0,1 Ti и Ba .

Селадонит в корочке ассоциируется с оптически изотропным опалом, в котором по данным рентгена так же, как в моховике, развит α -кristобалит. Кроме того, присутствует примесь гидратов глинозема, о чем свидетельствует окрашивание порошка спиртовым раствором ализарина.

Интересным представляется относительно высокое содержание Zr в корочке, состоящей из опала и селадонита. Это свидетельствует о химической возможности концентрации Zr в поствулканических растворах, дающих отложения опалов и халцедонов, на что обращалось внимание при описании сапрофирина (см. с. 14), и косвенно подтверждает высказанные соображения о природе окраски последнего.

Таким образом, моховик из Иджевана представляет собой промежуточную опалово-халцедоновую разновидность с включениями, принадлежащими селадониту.

К изученным нами моховикам, содержащим включения черного цвета, принадлежат следующие.

1. Полупрозрачная серого цвета галька из Северной Америки (обр. 39652), состоящая под микроскопом преимущественно из тонкого чешуевидного халцедона с примесью тонкозернистого кварца и объемных буровато-черного цвета дендритов размером 3–10 мм, представляющих собой скопления тончайших веточек. При сравнении полуколичественного спектрального анализа моховика с содержанием элементов примесей в обычном халцедоне [2] установлено несколько повышенное количество в первом Mn (0,1%), Fe (0,5), B (0,03), V (0,05), Be (0,002) и присутствие P (0,05%). Эти данные позволяют считать, что дендриты состоят из окислов Mn и Fe .

2. Серовато-белая просвечивающая в тонких сколах матрица моховика из месторождения Джетыгора в Казахстане (обр. 78899, 78904) состоит в основном из опала, местами обогащенного равномерно рассеянным тонкозернистым магнетитом, и подчиненной примеси халцедона. На дифрактограмме опала хорошо проявлен α -кristобалит. Объемные и плоские (приуроченные к трещинам) макроскопически черные дендриты (рис. 26) имеют форму веточек и тончайших прожилков, скопления которых

иногда бывают настолько обильными, что макроскопически выглядят как отдельные зерна блестящего черного цвета размером до 1 x 0,5 см и реже более. Под бинокуляром черные участки обладают темным серо-буроватым цветом. Спектральный анализ моховика, обогащенного дендритами, показал содержание в нем около 3,5% Mg за счет тонкодисперсной примеси магнезита. Кроме того, присутствует около 0,8% Mn, 0,3–0,5 Fe, 0,02 Sb, а по 0,01% Cu и As. Сера в составе включений не обнаружена. Органический углерод составляет 0,2%. По границам черных включений наблюдается белесовато-голубоватая люминисценция, свойственная битумам. При прокаливании образца при 1000°C черный цвет включений не изменился. Приведенные данные свидетельствуют о том, что дендриты состоят из тонкой смеси окислов марганца, окислов железа и углерода.

Изложенные материалы позволяют сделать вывод, что основными минералами, слагающими матрицу моховиков, могут быть халцедон, опал и смесь их в разных соотношениях. Минеральными примесями, определяющими общее название "моховики", могут быть окислы железа и марганца, силикаты — селадонит, углеродистое вещество, образующие характерные для моховиков, описанные выше морфологические формы.

Кремни

Кремнями называют, по М.С. Швецову [36], кремнистые включения или конкреции в осадочных породах иного состава. Последними чаще всего являются мел и мергелистые известняки. Кремни обладают большой крепостью, раковистым или занозистым изломом с остроотрежущими краями. Просвечивают (не всегда) в тонких сколах.

Цвет серый, черный, желтый, бурый, красный и др. Окраска кремней как однотонная, сравнительно равномерная, так и многоцветная — пятнистая. В последнем случае образуются рисунчатые кремни, у которых сочетания окрашенных участков иногда создает впечатление пейзажа или портрета, а в случае тонкозональной и тонкополосчатой текстуры — своеобразного узора, напоминающего агат.

По минералогическому составу наиболее распространены халцедоновые кремни. Реже встречаются опаловые и кварцевые [36]. Генезису кремней и их составу посвящено большое количество исследований. Наиболее полные сведения можно найти в трудах М.С. Швецова [36], Ф.В. Чухрова [22], Дж. Дэна с соавторами [9], Г.А. Смирнова с соавторами [37], в методическом указании [39].

Характеристика окраски, текстуры и состава примесей исследованных нами кремней приведена в табл. 4.

Под микроскопом однотонные кремни серого (обр. 57020), черного (обр. 25239, 78900) и светлого лиловато-коричневого цвета (обр. 78902) сложены микрокриптокристаллической массой минералов группы халцедона с колеблющимися соотношениями микро- и криптокристаллических составляющих. Величина чешуевидных зерен достигает 10 мкм, преобладают зерна 3–8 мкм. Близкий к приведенному размер преобладающих зерен отмечается в кремнях Украины [39] и в темном кремне Дании [40]. В криптокристаллической массе черных и серых кремней встречаются редкие сферолиты халцедона размером от 50–80 мкм до 0,6 x 0,3 мм, редкие мельчайшие зерна кальцита и постоянно присутствуют псевдоморфозы SiO₂ по микроорганизмам, выполненные более крупными зернами и поэтому резко выделяющиеся на тонкозернистом фоне.

Черный кремль (обр. 25239) при прокаливании около 1000°C приобретает однородную белую окраску, что связано с выгоранием углеродистого вещества, содержание которого C_{орг} 0,23%. Включением углистого вещества объясняли черный цвет кремней и ранее [9].

Однотонные кремни красного цвета также сложены микрокриптокристаллической массой SiO₂ группы халцедона как однородной (обр. 39772), так и неоднородной зернистости (обр. 78901). В последнем беспорядочно перемежаются участки с преобладающим размером зерен менее 2 мкм, около 8 и около 30 мкм, а также присутствуют участки величиной до 1,3 мм по длинной оси, сложенные волокнистыми выделениями халцедона, кварцина и агрегатами микрозернистого кварца. В мик-

Таблица 4
Характеристика исследованных кремней*

Образец	Месторождение	Цвет, текстура	H ₂ O	Газовая составляющая	Fe ₂ O ₃	FeO
57020	Изюм, УССР	Серый, однородная	1,24	0,21	0,10	0,20
25239	Курская губерния	Черный, однородная	1,48	0,33	0,10	0,10
78900	Бодрак, Крым	Черный, однородная	0,72	0,11	0,77	0,41
39772	Дорогомиллово, Москва	Красный, однородная	1,09	— (прокал.)	0,42	0,16
78901	Ступино, Московская обл.	Красный, пятнистая	0,59	0,11	1,15	0,09
78902	Там же	Светлый лилово-коричневый, зональная	0,77	0,42	0,38	Нс обн.
45515	Ахалцих, ГССР	Бурый, однородная	1,01—0,76	0,48—0,14	0,18	0,18
3574	р. Нил, Египет	Бежевый, пятнистая	—	—	—	—
71739	Арзамас, Горьковская обл.	Грязновато-серый, тонкополосчатая	0,45	0,19	Нс обн.	0,37
6600ПДК	Дмитров, Московская обл.	Буро-белый, тонко-зональная	—	—	—	—

* Содержание H₂O определено методом Пенфильда; газовая составляющая получена как разность между потерей при прокаливании и количеством воды.

рокриптокристаллической массе кремнезема рассеян гематит (красный при боковом освещении шлифов) то в виде округлых и чешуевидных выделений величиной до 10 мкм и редко более (рис. 27, а), то в виде пыли, рыхлые комочки которой достигают 60 мкм (рис. 27, б). Содержание окиси железа в обр. 39772, составляющее 0,42% и полностью отнесенное нами к гематиту, свидетельствует о том, что образование интенсивной красной окраски кремней может быть вызвано менее чем полупроцентным содержанием минерала красителя.

Однотонный кремь нежного бежевого цвета (обр. 3574) обладает микрокриптокристаллическим сложением с наибольшим размером редких чешуевидных зерен до 15 мкм. Удлиненные чешуйки имеют и положительный и отрицательный знак удлинения. Это в совокупности с данными дифрактограмм, о которых будет сказано ниже, дает основание считать, что кремнезем, слагающий кремь, представлен смесью халцедона и кварца (рис. 1, з). Характерной особенностью структуры кремня является его пористость, в участках с высокой пористостью размеры пор в среднем около 10—20 мкм, форма бывает округлой, каплевидной и причудливой, но преобладает квадратная и ромбовидная (рис. 28, а, б). Такая необычная форма пор дает основание высказать предположение о том, что они возникли на месте растворенных зерен карбоната. В участках менее пористых размеры пор около 1—3 мкм и распределены они кучными скоплениями.

В микрокриптокристаллической массе кремнезема присутствуют зерна с более высоким, чем у халцедона, показателем преломления. Это бесцветные и слегка буроватые изотропные и слабоанизотропные зерна размером 0,16 × 0,08 и 0,3 × 0,1 мм (рис. 28, а), а также более мелкие бесцветные зерна с двупреломлением, близким к халцедоновому, величиной около 10—15 мкм, иногда квадратной и ромбовидной формы, рассеянные среди крупных пор или собранные в скопления.

Ближе определить состав этих минералов оптическим методом не удалось, но на дифрактограмме кремня (рис. 1, з) проявились 3 четких отражения франколита (наиболее сильное — 2,79 Å, более слабые — 2,67 и 2,61). Присутствие фосфата подтверждено спектральным полуколичественным анализом, по данным которого в образце содержится около 1% P и 1% Ca, что в пересчете составит (если исходить из содержания кальция) около 2,5% франколита. По всей вероятности, все образования с более высокими показателями преломления, присутствующие в кремне,

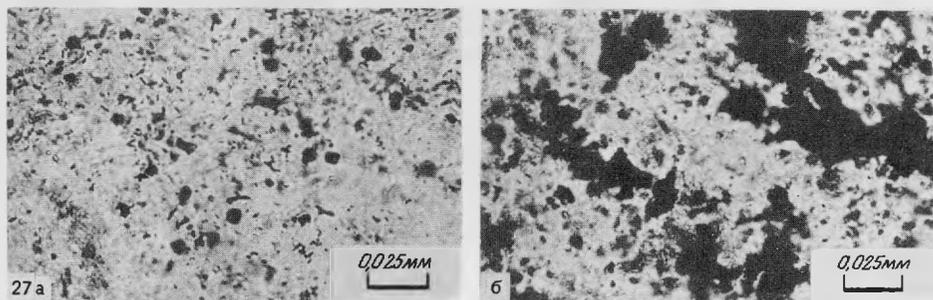


Рис. 27. Формы выделений гематита (черное) в кремнях красного цвета; без анализатора
а – Ступино, Московская обл. (обр. 78901), *б* – Дорогомилowo, Москва (обр. 39772)

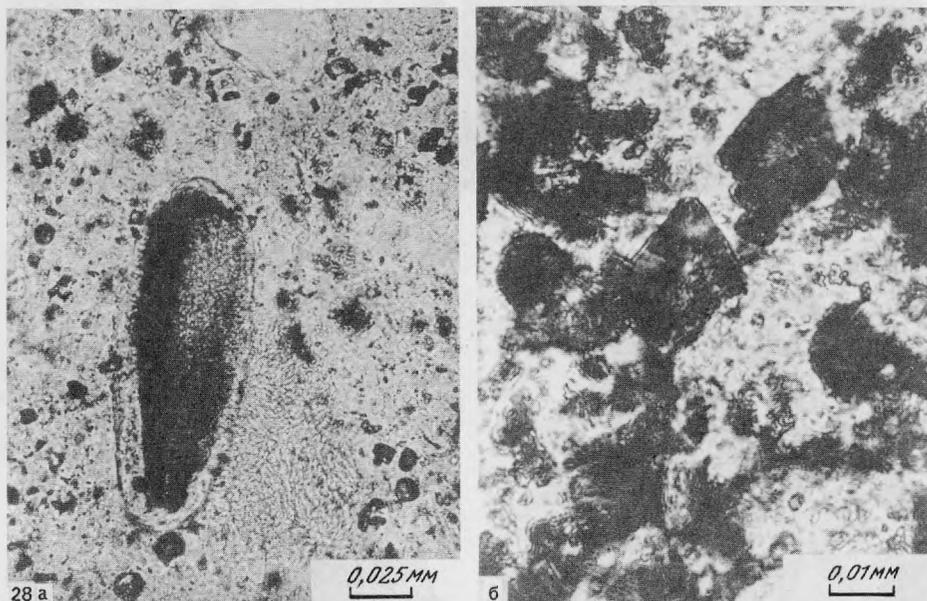


Рис. 28. Кремьень, р. Нил, Египет (обр. 3574); без анализатора
а – форма пор – черные участки по всему полю; агрегат франколита – черное в центре;
б – ромбовидная форма пор вследствие выщелачивания карбоната

принадлежат франколиту, но мелкие зерна развились по карбонату, а крупные по органическим остаткам.

Встречаются редкие скопления мельчайших округлых зерен красных окислов железа.

Однотонный кремьень бурого цвета (обр. 45515) микрокристаллический с размером зерен 8–160 мкм. Преобладает изометрическая форма зерен, в массе которых выделяются более крупные, достигающие 0,3 мм в длину перовидные образования кварцина (положительное удлинение) и реже выпянутые и сферолитоподобные выделения халцедона (отрицательное удлинение) размером до 50 мкм в длину.

Бурая сердцевина кремьень окружена желтовато-белой зоной – “патиной”, особенностью которой является повышенная пористость. Форма пор неправильная, размеры некоторых достигают 23 мкм. На снимке патины под электронным микроскопом (метод реплики, поверхность травлена HF) видны изометричные по форме зерна группы халцедона размером 0,3–1 мкм [2]. Граница между кремьень и патиной неровная, но четкая (рис. 29). Из опубликованных исследований тонкой структуры патины кремьень в сканирующем электронном микроскопе [41] известно, что существует два типа состава и структур: кремнисто-карбонатный и кремнистый. Первый тип образован каркасом из чешуек и глобул кремнезема, окружающих альвеолы, заполненные в разной степени разрушенными кокколитами. Аналогичные альвеолы наблюдаются и во внутренней части кремьень. Граница пати-

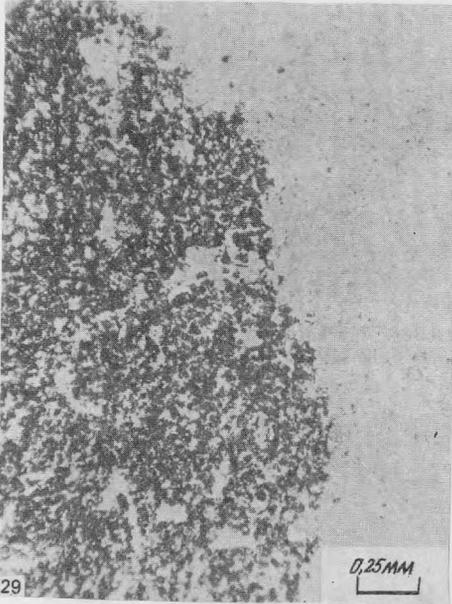
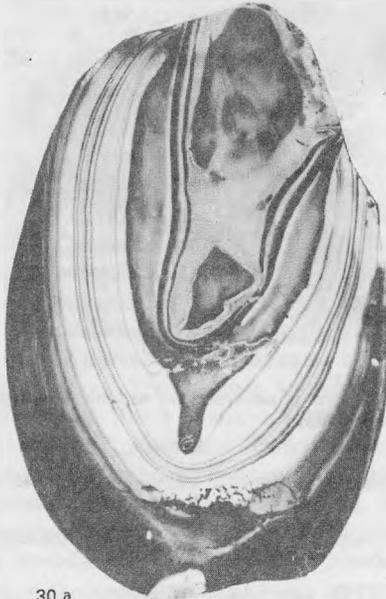


Рис. 29. Контакт кремня (светлое поле) и патины, содержащей большое количество пор (черные пятна); без анализатора

Рис. 30. Рисуночтатые кремни (уменьшено)

а — Дмитров, Московская обл. (обр. 6600 ПДК), чередование белой и бурой окраски; *б* — Арзамас, Горьковская обл. (обр. 71739), чередование белой и серой окраски



30 а



б

на-кремень резкая, подчеркнутая обильными глобулами. Второй тип образован кремнистыми глобулами, плотность упаковки которых постепенно возрастает от периферии патины в глубь кремня.

Тонкополосчатые агатоподобные кремни (рис. 30, *а, б*) сложены, как и все вышеописанные однотонные разновидности, группой халцедона. Слагающие их полоски шириной 0,3–5,0 мм под микроскопом показывают различное содержание пор размером 1–3 мкм (рис. 31). Полоски, обогащенные порами, постепенно сменяются полосками, в которых пор содержится значительно меньше. В скрещенных николях в обр. 71739 наблюдается микрокристаллическое сложение, независимое от полосчатости, присутствуют микроорганизмы, агрегаты кварца и волокнистого кварца. В обр. же 6600 ПДК отмечается чередование полосок (0,4–3,0 мм шириной) разной зернистости (рис. 32, *а, б*). Границы полос разной пористости и разной зернистости параллельны, но не совпадают, а перекрывают друг друга. По размеру зерен чередующиеся слои делятся на микрокриптокристаллические и микрокристаллические.

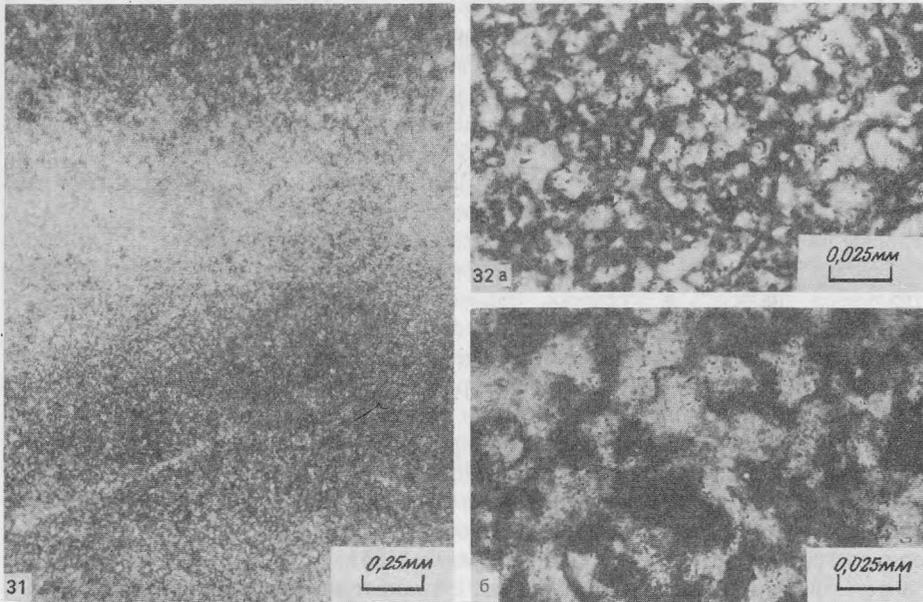


Рис. 31. Различная пористость полосок в рисунчатом агатовом кремне, Арзамас, Горьковская обл. (обр. 71739); без анализатора

Средняя полоска (светлое поле) содержит меньше пор, чем боковые (темные поля)

Рис. 32. Форма и размеры зерен группы халцедона, слагающего чередующиеся полосы в кремне, Дмитров, Московская обл. (обр. 6600 ПДК); николи скрещены

а — микрокриптокристаллическая структура, *б* — микрозернистая структура

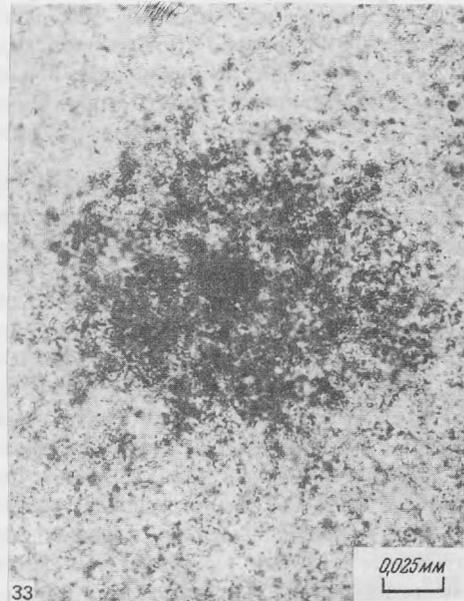


Рис. 33. Пятна гидроокислов железа в полосах бурого цвета полосчатого кремня, Дмитров, Московская обл. (обр. 6600 ПДК); без анализатора

В первых преобладающая величина зерен меньше 20 мкм. Во вторых 20–50 мкм; форма зерен то чешуевидная, то удлиненно-волокнистая (у халцедона). В полосах с повышенным содержанием пор присутствуют агрегаты (до 0,2 мм в диаметре) пылевидных частиц буровато-желтого цвета при боковом освещении (гидраты окислов железа?). Иногда с бурым более крупным зерном в центре (рис. 33). За счет этих включений полосы окрашены в буроватый цвет. Встречаются редкие рассеянные зерна кальцита.

Исследование кремней с помощью рентгена⁵ показало, что для всех вышеперечисленных образцов характерно преобладающее развитие кремнезема группы халцедона разной степени кристалличности. Этот вывод основан на сравнении интенсивностей отражений 110, 102 и 111, из которых интенсивности 110 на дифрактограммах равны или меньше интенсивностей 102, а отношение интенсивностей 102 и 111 колеблется

⁵ Геологический факультет МГУ.

в пределах 2,2–3,3. Типичные отношения интенсивностей указанных отражений представлены на рис. 1, г. Приведенные данные, как установлено [1, 2], свойственны группе халцедона (собственно халцедон и кварцин), но по ним можно судить также и о том, что наблюдающийся под микроскопом собственно α -кварц имеет подчиненное развитие. Кроме пиков группы халцедона, иногда на дифрактограммах проявлены слабые, но четкие пики α -тридимита (4,35 Å) или α -кristобалита (2,49 Å).

Согласно рентгеновским исследованиям Г.М. Ковнурко [42], в зональных кремнях Крыма ядра сложены только халцедоном (отношение 102 к 111 равно 3,0), к которому во внешних зонах присоединяется примесь α -кristобалита.

Количество элементов примесей, установленное методом полуколичественного спектрального анализа⁶, в кремнях, лишенных ощутимой минеральной примеси, составляет 1,5–2%, т.е. соответствует количеству примесей в халцедоне [2].

Отличительной особенностью состава элементов примесей в кремнях является присутствие фосфора, ни разу не зафиксированного в халцедоне. Кроме того, наблюдается повышенное содержание железа и иногда более высокое алюминия, кальция, магния и хрома. Остальные элементы присутствуют в одинаковых количествах как в халцедоновых кремнях, так и в халцедоне.

Окрашивание спиртовым раствором ализарина [14] показало присутствие гидратов глинозема почти во всех исследованных образцах кремней.

Дериватограммы четырех образцов кремней (45515, 78902, 25239, 57020) показали потерю веса от 1,06 до 1,6%, которая протекает от начала нагревания до 900–1000°C, при этом на кривых ДТГ и ТГ четко выражены две ступени: первая – от начала нагревания до 250° с максимумом при 120–130°, вторая – от 250 до 615–700° с максимумом при 445–550°, после чего кривые ТГ плавно понижаются до 900–1000°. На второй ступени происходит наибольшая потеря веса, которая в 1,8–3,2 раза превышает потерю веса на первой ступени. Наименьшая потеря веса отвечает третьему плавному этапу. Таким образом, термические особенности кремней (рис. 2, в) полностью отвечают таковым халцедона, составляющего вторую группу [3].

На дериватограммах кремней обр. 78902, 25239, 57020 на кривых ДТГ и ДТА отражены четкие небольшие остановки при 340–375°C (рис. 2, в), которые по-видимому, вызваны окислением органической примеси, так как они не проявились при нагревании образцов в азоте.

Сопоставление дериватограмм обр. 45515 из внутренней части, представленной бурым кремнем, и из внешней желтовато-белой "патины" показало, что в кремне потеря веса на второй ступени (250–700°) более чем в три раза превышает потерю на первой ступени (до 250°), тогда как у "патины" зафиксирована одинаковая потеря на обеих ступенях. Общая потеря веса кремня составляет 1,05%, а "патины" – 1,6%. Эти данные свидетельствуют о том, что "патина" в отличие от кремня содержит больше открытых крупных пор и, следовательно, является более рыхлой, чем сам кремень, что подтверждается наблюдениями в шлифах и отражено на рис. 29.

Подводя итог вышеизложенному описанию различных типов кремней, следует отметить, что они сложены чаще микрокриптокристаллическизернистым и реже микрозернистым кремнеземом, относящимся к группе халцедон – собственно халцедоном и кварцином. В качестве примеси могут присутствовать обычный α -кварц; α -тридимит, α -кristобалит, кальцит, гематит, бурые окислы железа, франколит, битумы.

Тонкополосчатая структура кремней характеризуется чередованием слоев разной пористости. Большей пористостью, чем кремни, обладает встречающаяся на них "патина".

Заключение

Основные фактические данные, определяющие минералогическую природу и характерные морфологические особенности описанных выше скрытокристаллических разновидностей кремнезема, установленные в результате нашего исследования и анализа имеющихся литературных сведений, сведены в таблице 5. Прежде всего следует отметить, что все описанные выше разновидности являются в той или иной степени

⁶ Спектральная лаборатория ИГЕМ, аналитик Р.В. Кортман.

Таблица 5

Особенности минералогического состава, морфологии и текстуры изученных скрытокристаллических разновидностей семейства кремнезема

Название	Главные минералы (разновидности) матрицы	Минералы-примеси			Окраска и морфолого-текстурные особенности
		матрицы	создающие окраску матрицы и текстуру включений	Не определяющие окраски и рисунка	
Хризопраз	Халцедон + кварцин; реже — зернистый α-кварц	Микрозернистый α-кварц, α-тридимит	Бунзенит	Тальк, серпентин, гидраты глинозема, битумы, Ni-сапонит (?), гарниерит (?)	Зеленая до яблочно-зеленой, равномерная. Равномерно- и неравномернозернистая, микрокриптокристаллическая
Сапфирин	Халцедон	Микрозернистый α-кварц	Циркон и его разновидности	—	Сине-голубая с фиолетовым нацветом, равномерная и неравномерная — полосчатая; неравномернозернистая, микрозернистая
Карносол-сердолик	Халцедон	—	Гетит (гидрогетит), гематит (гидрогематит)	Битумы	Желто-бурая, буро-красная и красно-бурая, равномерная и неравномерная (пятна; струи, хлопья); равномерно- и неравномерно-микрозернистая
Кахолонги:					
1) халцедонный	Халцедон	—	—	—	Белая, фарфоровидная равномерная; редко слоновой кости; равномернозернистая, микрокриптокристаллическая, субмикропористая
2) опаловый	Опал	α-кристобалит, α-тридимит, халцедон	—	Битумы	Зеленая разной интенсивности с включениями красных пятен, хлопьев. Неравномернозернистая, микрокриптокристаллическая
Плазма	Гр. халцедона	Нет данных	Селадонит	—	Зеленая до желтовато-зеленой, равномерная; равномернозернистая, микрокриптокристаллическая
Гелиотроп	Халцедон	Кварцин	Селадонит, гематит	—	Зеленая разной интенсивности с включениями красных пятен, хлопьев. Неравномернозернистая, микрокриптокристаллическая
Моховики:					
халцедонный	Халцедон	Микрозернистый α-кварц	Гематит, Гетит	—	Голубовато-белая, молочно-белая, красноватая, зеленоватая; обильные дендритовидные, моховидные, волокнистые и другие включения зеленого, буро-красного или черного цвета. Матрица неравномернозернистая, микрокриптокристаллическая
опаловый	Опал + халцедон Опал	α-кристобалит, α-тридимит	Оксиды Fe, Mn Углеродистое вещество. Селадонит	Магнетит битумы	Белая фарфоровидная, серая, желто-бурая, буро-черная, черная, равномерная, иногда — полосами, пятнами. Равномерно- и неравномернозернистая, микрокриптокристаллическая; неравномернопористая
Кремень	Халцедон, Халцедон + кварцин	Микрозернистый α-кварц, α-кристобалит, кварцин, α-тридимит	Гемати, гетит (гидрогетит), Углеродистое вещество	Кальцит, франколит, гидраты глинозема	Белая фарфоровидная, серая, желто-бурая, буро-черная, черная, равномерная, иногда — полосами, пятнами. Равномерно- и неравномернозернистая, микрокриптокристаллическая; неравномернопористая

полиминеральными образованиями. Однако главными слагающими их минералами, образующими матрицу камня на 90% являются: для одной группы α -кварц, представленный структурной разновидностью — халцедоном, с варьирующими количеством примесей кварцина (редко), криптокристаллического собственно α -кварца, α -кристобалита (опала) и очень редко α -тридимита. В другой группе матрица состоит существенно из структурной разновидности α -кристобалита — опала с примесями халцедона и редко криптокристаллического α -кварца и α -тридимита. Систематическое положение их должно определяться ведущим минералом матрицы. — Представители первой группы (хризопраз, сапфирин, карнеол-сердолик, плазма, гелиотроп, кремни) должны рассматриваться как разновидности, относящиеся к структурной разновидности α -кварца-халцедону. Что касается кахолонга и моховиков, то, как показала исследование, они могут относиться к разновидностям первой группы, а также представлять вторую группу, относящуюся к разновидностям опала (опаловый кахолонг и опаловый моховик).

Собственные названия в каждой из двух групп определяются общим цветом окраски камня, текстурой и морфологической формой включений и отчасти их минералогической природой (например, гелиотроп). Все эти признаки определяются минералогической природой рассеянных микровключений или формой их агрегатных скоплений. Установленными нами при исследовании минералами примесей являются: гематит (гидрогематит), гетит (гидрогетит), окислы марганца, селадонит, циркон и его разновидности, бунзениит, углеродистое вещество. К часто присутствующим примесям, иногда являющимся типоморфными, но не влияющими на облик камня, относятся тальк, гр. серпентина, гидраты глинозема, аллофаны (редко), франколит, кальцит (два последних часты в кремнях). Количество минералов примесей сильно варьирует — от десятых и сотых долей процента (сапфирин, карнеолы) до 30–20% (плазма, гелиотроп). В структурно-текстурном отношении, определяющем рисунок описанных поделочных и полудрагоценных камней, ведущую роль играет характер распределения примесей и морфология их агрегатов, что проявляется в сердоликах-карнеолах, гелиотропе, моховиках, рисунчатых кремнях. Важное значение имеет также характер и количество микропор, что проявляется в кремнях, кахолонге и некоторых карнеолах.

ЛИТЕРАТУРА

1. М.Е. Яковлева, О.Л. Свешникова, Т.С. Бут. О рентгеновской диагностике кварца и халцедона. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1976, вып. 25.
2. Г.П. Барсанов, И.И. Плюскина, М.Е. Яковлева. Особенности состава некоторых физических свойств и структуры халцедона. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1978, вып. 28.
3. Г.П. Барсанов, М.Б. Чистякова, М.Е. Яковлева. Термические особенности халцедона. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1978, вып. 27.
4. С. Hintze. Handbuch d. Mineralogie. Leipzig, 1915.
5. Г. Лебедев. Учебник минералогии. С-Пб., 1907.
6. E.S. Dana. The system of mineralogy. London, 1911.
7. А.Е. Ферсман. Драгоценные и цветные камни России. Пг., 1920–1922. Т. 1.
8. И.И. Гинзбург, А.И. Рукавишников. Минералы древней коры выветривания Урала. М.: Изд-во АН СССР, 1951.
9. Дж.Д. Дэна, Э.С. Дэна, К. Фрондель. Система минералогии. Минералы кремнезема. М.: Мир, 1966. Т. 3.
10. М.Д. Дорфман, П.В. Самородов, П.В. Осипов, Л.В. Никольская, М.И. Самойлович. О хризопразе месторождения Сарыкулболды. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1975, вып. 24.
11. Л.В. Никольская, Я.П. Самсонов, Ю.В. Гусельников, М.И. Самойлович. О природе окраски и структурных особенностях хризопраза. — Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1975, т. 104, № 1.
12. G. Drzymala, G. Serkies. On the Lechsos Opals and Chrysoprases in the Weathering Zone of Serpentinities from a Szklary (Lower Silesia). — Bull. Acad. polonaise Sci. Ser. terre, 1973, v. 21, N 2.
13. М.Е. Яковлева. Минералогический состав и причина окраски яшм красного цвета. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1977, вып. 26.
14. Л.В. Шмелев. Способ определения свободной окиси алюминия в силикатных смесях. — Труды Керамического ин-та, 1928, вып. 14.
15. Matorolite — new mineral found in Rhodesia after 2 years search. — Chamber Mines J., 1967, v. 9, N 7; P Ж, 1968, 6B207.
16. H.C. Dake. The agate book Mineral Publishing Comp. Oregon, 1951.
17. J.C. Leitner. Agates, again. — Lapidary J., 1976, v. 30, N 5.
18. И.Н. Щелов. О голубом кварце базальных горизонтов нижней свиты Курской серии КМА. — В кн.: Вопросы геологии

- КМА. Изд-во Воронеж. ун-та, 1977, вып. 1.
19. Минералы. М.: Наука, 1965. Т. 2. Вып. 2.
 20. Минералы. М.: Наука, 1972. Т. 3. Вып. 1.
 21. *Е.И. Семенов, М.Е. Казакова*. Циркониевые опалы из щелочных пегматитов. — Труды ИМГРЭ. 1961, вып. 7.
 22. *Ф.В. Чухрова*. Коллоиды в земной коре. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
 23. *З.А. Носова*. Циркониевые глазури. М.: Стройиздат, 1965.
 24. *В.И. Финько*. Тулдуновское месторождение технического и ювелирного агата. — В кн.: Драгоценные и цветные камни как полезное ископаемое. М.: Наука, 1973.
 25. *C. Doelter*. Handbuch d. Mineralchemie. Dresden—Leipzig, 1914, Bd. II/1.
 26. *А.Г. Бетехтин*. Минералогия. Гостехиздат, 1950.
 27. *Х. Штрунц*. Минералогические таблицы. Изд-во Научно-технической литературы. 1962.
 28. *Ф.Ю. Левинсон-Лессинг, Э.А. Струве*. Петрографический словарь. М.: Гостехиздат, 1963.
 29. *Е.К. Лазаренко*. Курс минералогии. М.: Высшая школа, 1971.
 30. *В.А. Забелин*. Исследование пористой структуры опалов и опалосодержащих пород. — Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1967, ч. 96, вып. 6.
 31. *М.Е. Яковлева, Л.С. Путолова*. О минеральном составе некоторых яшм и о причине их окраски. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1971, вып. 20.
 32. *К.М. Малкова*. О селадоните Побужья. — Минерал. сб. ЛГУ. 1956, № 10.
 33. *М.Е. Яковлева*. О минералогическом составе Мулдакаевской, Аушкульской Ташауловской яшмы Башкирской АССР. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1973, вып. 22.
 34. *М.Е. Яковлева*. О Наурузовском месторождении яшмы. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1974, вып. 23.
 35. *М.Е. Яковлева*. Минералогический состав и структура некоторых разновидностей яшм, связанных с основными эффузивами. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1976, вып. 25.
 36. *М.С. Швецов*. Петрография осадочных пород. М.: Гостехиздат, 1958.
 37. *Г.А. Смирнов, Г.Г. Федорова, А.М. Пумпянский*. Условия образования кремнистых тел в карбонатных породах. — Литология и полезные ископаемые, 1969, № 3.
 38. Методические указания по поискам и перспективной оценке месторождений цветных камней: Окаменелое дерево и рисунчатый кремль. 1976, вып. 14.
 39. *Т.М. Агафонов, Г.К. Гутниченко, О.В. Комарова, В.В. Назаренко, Л.А. Попугаева*. Нові дані про українські кремені. Вісник Київського унів-ту. Сер. геології, 1971, N 12.
 40. *H. Micheelson*. The structure of dark flint from Stevens, Denmark. — Medd. Dansk geol. foren 1966, vol. 16, N 3; Р Ж, 1967, 1B194.
 41. *М.Р. Aurby*. Nannopetrographie des silex de la craie la patine. 4^{ème} Réunion annu Sci. Terre. Paris, 1976, vol. 21; РЖ, 1977, 2B223.
 42. *Г.М. Ковнурко*. Кальцит, α -кристобалит и кварц в зональных конкрециях кремня. — ДАН СССР, 1970, т. 195, № 4.

М.Л. ГАФТ, Б.С. ГОРОБЕЦ, С.В. МАЛИНКО

О ВОЗМОЖНОСТЯХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДЛЯ ЭКСПРЕССНОГО ВЫЯВЛЕНИЯ И ДИАГНОСТИКИ МИНЕРАЛОВ БОРА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Как известно, многие минералы бора, в том числе промышленные, весьма трудно диагностируются в горных породах как макроскопически, так и под микроскопом ввиду сходства с породообразующими минералами, а также между собой.

Проведенное исследование позволило обнаружить люминесценцию и объяснить ее природу в 41 минерале бора [1–3]. Изучение типичности этого свойства в различных образцах каждого минерала дало возможность выделить наиболее характерные цвета и спектры люминесценции в качестве новых диагностических признаков минералов бора (см. таблицу).

На рис. 1–4 приведены эталонные спектры фотолюминесценции (ФЛ) и рентгенолюминесценции (РЛ) при комнатной температуре (300 К) и температуре кипения азота (77 К) минералов бора, а также основных сопутствующих им породообразующих минералов, обладающих способностью люминесцировать. Люминесцентно-спектральные свойства даны последовательно. Сначала перечислены те из них, которые характеризуют минеральный вид уже при визуальном наблюдении — от наиболее типичного цвета для данного вида к менее типичным цветам свечения. Далее в качестве диагностической характеристики приведены типичные спектры люминесценции минералов, определяемые с помощью монохроматоров.

1. *Данбурит*: а) РЛ синяя, резко усиливающаяся при 77 К, обусловлена собственными центрами рекомбинации и излучения, в состав которых входят катионные вакансии, захватывающие дырки, и кислородные атомы лигандов, образующие широко распространенные дырочные центры, обозначаемые O^- [4]. Этот цвет РЛ наблюдается во всех образцах данбурита;

б) ФЛ зеленая, наблюдающаяся только при 77 К, вызвана изоморфной примесью Yb^{2+} , характерна лишь для образцов из месторождений Дальнегорское, Ак-Архар (промышленные [5]);

в) ФЛ голубая при 300 К, вызвана изоморфной примесью Eu^{2+} , характерна только для образцов из месторождений Учкошкон, Титовское (непромышленные [5]);

г) набор полос примесного происхождения в спектре РЛ при 300 К практически одинаков во всех исследованных образцах данбурита (рис. 1, кривая 1). Несколько изменяется только их относительная интенсивность в зависимости от различной концентрации примесных центров: Pb^{2+} , Ce^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} .

Анализ цвета и спектров свечения сопутствующих данбуриту породообразующих минералов (кварц, кальцит, доломит, флюорит) на всех изученных месторождениях и рудопроявлениях показал, что ни один из них не обладает подобным комплексом люминесцентных свойств (см. таблицу). Таким образом, РЛ данбурита является его постоянным свойством и служит надежным диагностическим признаком. В ряде случаев обнаружение и диагностика данбурита упрощается визуальным наблюдением ФЛ, последнее свойство может, однако, иногда отсутствовать. Ошибки при диагностике данбурита по указанным люминесцентным свойствам практически исключены.

2. *Датолит*: а) РЛ желтая при 300 К, обусловлена примесным Mn^{2+} , характерна для образцов из месторождений Ак-Архар, Дальнегорское, Саяк-IV и Змейка;

б) ФЛ голубая при 77 К обусловлена примесным Eu^{2+} , характерна для образцов из месторождений Ак-Архар, Дальнегорское;

в) ФЛ зеленая при 77 К, обусловлена примесью Yb^{2+} , обнаружена только в датолите из данбуритовой залежи на Дальнегорском месторождении (участок Левобережный) [5];

г) изредка встречаются образцы датолита с отсутствием перечисленных центров свечения. Они обладают очень слабой фиолетовой РЛ, обусловленной примесью Ce^{3+} . Диагностичные по λ_{\max} полосы РЛ центра Ce^{3+} , а также Gtd^{3+} в УФ-области спек-

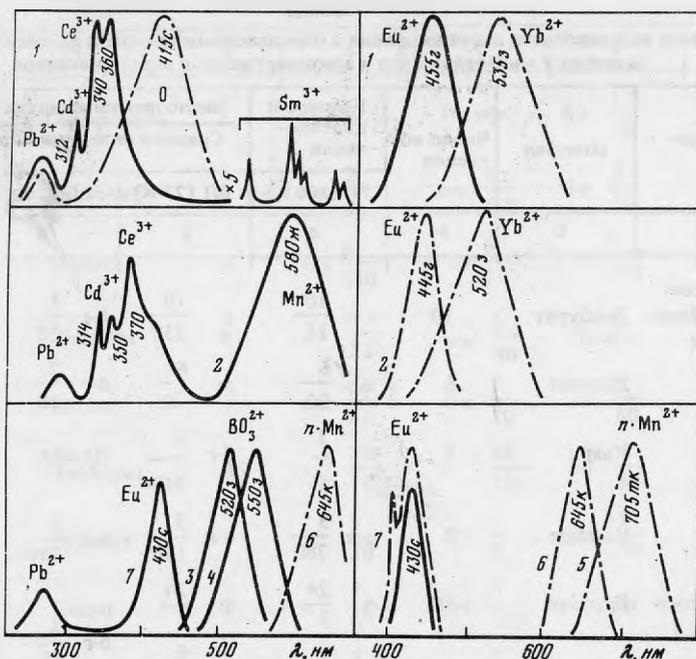


Рис. 1. Спектры рентгенолюминесценции (слева) и фотолуминесценции (справа) различных центров свечения в минералах бора

1 — данбурит, 2 — датолит, 3 — кальциборит, 4 — норденшельдин, 5 — джимбоит, 6 — севергинит, 7 — говлит; 300 К — сплошная линия, 77 К — штрих-пунктир

тра обнаружены у всех исследованных образцов, изменяется только их относительная интенсивность (рис. 1, кривая 2).

Ни один из сопутствующих датолиту люминесцирующих породообразующих минералов (кварц, кальцит, доломит, флюорит) не обнаружил подобного комплекса люминесцентных свойств (см. таблицу). Таким образом, образцы датолита, люминесцирующие в видимой области, надежно диагностируются визуально. В редких случаях отсутствия видимого свечения диагностическим признаком является спектр РЛ при 300 К в УФ-области. Отметим, что центры Ce^{3+} , Cd^{3+} в датолите и данбурите заметно различаются по спектральному положению полос (рис. 1, кривые 1 и 2).

3. *Кальциборит* всегда имеет при 300 К яркую зеленую РЛ с положением максимума при 520 нм (рис. 1, кривая 3); ФЛ отсутствует. РЛ вызвана рекомбинацией электронов на дырочных центрах, образованных, по-видимому, собственными треугольниками BO_3 , расположенными по соседству с катионными вакансиями (V_{Ca}). Ни один из сопутствующих кальцибориту минералов подобной люминесценцией не обладает (таблица).

4. *Норденшельдин* всегда имеет при 300 К яркую зеленую РЛ, отличающуюся от РЛ кальциборита смещением максимума полосы излучения до 550 нм (рис. 1, кривая 4). Свечение, скорее всего, вызвано собственными центрами, такими же, как в кальциборите. Сопутствующие минералы подобным свечением не обладают (таблица).

Зеленая РЛ является надежным, наиболее наглядным и доступным в аппаратурном отношении диагностическим признаком этих двух чрезвычайно трудно определяемых в рудах минералов.

5. *Джимбоит* имеет темно-красную низкотемпературную ФЛ в полосе с максимумом при 705 нм (рис. 1, кривая 5). Она вызвана собственными центрами Mn^{2+} и является стабильным диагностическим признаком этого редкого минерала, позволяющим проводить его надежное обнаружение и диагностику.

6. *Севергинит* имеет красную низкотемпературную ФЛ и РЛ в полосе с максимумом 650 нм (рис. 1, кривая 6). Как и у джимбоита, она обусловлена собственными центрами Mn^{2+} , но отличается смещением $\lambda_{\text{макс}}$. Люминесценция встречается во всех образцах севергинита, не содержащих примеси железа $> 1\%$. В отличие от севергинита его распространенный железосодержащий аналог — аксинит — не люминесцирует

Таблица
Частота встречаемости люминесценции с определенным цветом и интенсивностью свечения у минералов бора и ассоциирующих с ними минералов

Месторождение	Минерал	Число образцов	Условный цвет свечения	Число люминесцирующих образцов			
				Средняя интенсивность свечения			
				РЛ (300 К)	РЛ (77 К)	ФЛ (300 К)	ФЛ (77 К)
1	2	3	4	5	6	7	
Дальнегорское: участок Лео- бережный	Данбурит	10	с $\frac{10}{15}$	с $\frac{10}{150}$	б-г $\frac{4}{30}$	з $\frac{8}{60}$	
	Датолит	6	ж $\frac{6}{80}$	ж $\frac{6}{20}$	б-г $\frac{2}{30}$	з $\frac{5}{45}$	
	Кварц	3	с $\frac{3}{6}$	б-г $\frac{3}{240}$	Не обн.	Не обн.	
	Кальцит	3	о-к $\frac{3}{280}$	о-к $\frac{3}{100}$	о-к $\frac{3}{280}$	о-к $\frac{3}{280}$	
участок Цент- ральный	Датолит	30	ф $\frac{24}{3}$	ф $\frac{24}{1}$	б-г $\frac{8}{25}$	г $\frac{26}{70}$	
			ж $\frac{6}{15}$	ж $\frac{6}{4}$			
	Флюорит	2	ф $\frac{2}{120}$	ф $\frac{2}{150}$	ф $\frac{2}{120}$	ф $\frac{2}{200}$	
	Кварц	4	с $\frac{4}{6}$	б-г $\frac{4}{240}$	Не обн.	Не обн.	
	Кальцит	5	о-к $\frac{5}{280}$	о-к $\frac{5}{100}$	о-к $\frac{5}{280}$	о-к $\frac{5}{280}$	
Гаурдак	Данбурит	3	с $\frac{3}{15}$	с $\frac{3}{150}$	Не обн.	Не обн.	
Титовское	Данбурит	1	с $\frac{1}{15}$	с $\frac{1}{150}$	г $\frac{1}{45}$	г $\frac{1}{45}$	
	Харкерит	1	о-к $\frac{1}{8}$	о-к $\frac{1}{2}$	Не обн.	Не обн.	
	Ольшанскит	2	Не обн.	Не обн.	$\frac{2}{40}$	$\frac{2}{70}$	
	Кальцит	3	о-к $\frac{3}{180}$	о-к $\frac{3}{70}$	о-к $\frac{3}{180}$	д-к $\frac{3}{180}$	
	Доломит	3	о-к $\frac{3}{150}$	о-к $\frac{3}{60}$	Не обн.	Не обн.	
	Кварц	4	с $\frac{4}{6}$	б-г $\frac{4}{250}$	"	"	
Солонго	Мп-курчато- вит	4	т-к $\frac{2}{120}$	т-к $\frac{4}{80}$	т-к $\frac{2}{120}$	т-к $\frac{4}{80}$	
	Боркарит	3	ж-о $\frac{3}{75}$	ж-о $\frac{3}{30}$	Не обн.	Не обн.	
	Солонгоит	1	о-к $\frac{1}{30}$	о-к $\frac{1}{10}$	"	"	
	Пентагидро- борит	4	т-к $\frac{4}{130}$	т-к $\frac{4}{30}$	Не обн.	Не обн.	

Таблица (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
	Гексагидро-борит	1	Не обн.	Не обн.	б-г $\frac{1}{30}$	б-г $\frac{1}{50}$
	Фроловит	2	о-к $\frac{2}{3}$	о-к $\frac{2}{0,5}$	б-г $\frac{2}{30}$	б-г $\frac{2}{50}$
	Кальцит	6	о-к $\frac{6}{250}$	о-к $\frac{6}{100}$	о-к $\frac{6}{250}$	о-к $\frac{6}{250}$
	Доломит	6	о-к $\frac{6}{220}$	о-к $\frac{6}{90}$	Не обн.	Не обн.
	Свабит	5	о-к $\frac{5}{60}$	о-к $\frac{5}{20}$	о-к $\frac{5}{60}$	о-к $\frac{5}{60}$
Ак-Архар	Данбурит	35	с $\frac{35}{15}$	с $\frac{35}{150}$	б-г $\frac{6}{30}$	з $\frac{28}{25}$
	Датолит	6	ж $\frac{6}{30}$	ж $\frac{6}{8}$	б-г $\frac{3}{30}$	г $\frac{5}{30}$
	Кварц	7	с $\frac{7}{6}$	б-г $\frac{7}{250}$	Не обн.	Не обн.
	Кальцит	5	о-к $\frac{5}{250}$	о-к $\frac{5}{80}$	о-к $\frac{5}{250}$	о-к $\frac{5}{250}$
	Доломит	4	о-к $\frac{5}{250}$	о-к $\frac{5}{70}$	Не обн.	Не обн.
Учкошкон	Данбурит	6	с $\frac{6}{15}$	с $\frac{6}{150}$	г $\frac{6}{20}$	г $\frac{6}{20}$
	Норден-шельдин	3	з $\frac{3}{130}$	з $\frac{6}{60}$	б-г $\frac{3}{10}$	б-г $\frac{3}{20}$
	Кварц	5	с $\frac{5}{6}$	б-г $\frac{5}{240}$	Не обн.	Не обн.
	Кальцит	6	о-к $\frac{6}{280}$	о-к $\frac{6}{120}$	о-к $\frac{6}{280}$	о-к $\frac{6}{280}$
	Доломит	4	о-к $\frac{4}{220}$	о-к $\frac{4}{90}$	Не обн.	Не обн.
	Флюорит	1	ф $\frac{1}{100}$	ф $\frac{1}{50}$	"	ж $\frac{1}{150}$
Саяк-IV	Данбурит	16	с $\frac{16}{15}$	с $\frac{16}{150}$	Не обн.	Не обн.
	Датолит	2	ж $\frac{2}{20}$	ж $\frac{2}{8}$	"	"
	Кварц	10	с $\frac{10}{6}$	б-г $\frac{10}{200}$	"	"
	Кальциборит	5	з $\frac{5}{170}$	з $\frac{5}{60}$	Не обн.	Не обн.
	Кальцит	10	о-к $\frac{10}{300}$	о-к $\frac{10}{100}$	ф $\frac{10}{100}$	ф $\frac{10}{100}$
	Манган-кальцит	4	Не обн.	г-к $\frac{4}{120}$	Не обн.	Не обн.
	Доломит	7	о-к $\frac{7}{250}$	о-к $\frac{7}{250}$	"	"

Таблица (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
Рудопроявления Югославии, Канады	Говлит	2	с $\frac{2}{20}$	с $\frac{2}{10}$	с $\frac{2}{20}$	с $\frac{2}{20}$
Япония	Джимбоит	1	Не обн.	Не обн.	Не обн.	т-к $\frac{1}{70}$
Новофрловское	Кальциборит	1	з $\frac{1}{170}$	з $\frac{1}{90}$	"	Не обн.
	Кальцит	2	о-к $\frac{2}{200}$	о-к $\frac{2}{100}$	о-к $\frac{2}{200}$	о-к $\frac{2}{200}$
	Доломит	2	о-к $\frac{2}{200}$	о-к $\frac{2}{100}$	Не обн.	Не обн.
	Свабит	2	о-к $\frac{2}{120}$	о-к $\frac{2}{70}$	о-к $\frac{2}{120}$	о-к $\frac{2}{120}$
Камыс	Свергинит	1	о-к $\frac{1}{50}$	к $\frac{1}{75}$	Не обн.	Не обн.
Индерское	Улексит	3	с $\frac{3}{0,5}$	Не обн.	"	б-г $\frac{1}{40}$
	Преображенский: измененный	2	с $\frac{2}{2}$	"	ж-з $\frac{2}{30}$	ж-з $\frac{2}{75}$
	неизмененный	1	с $\frac{1}{2}$	"	б-г $\frac{1}{80}$	б-г $\frac{1}{130}$
	Инбоит	2	Не обн.	"	г $\frac{2}{75}$	г $\frac{2}{170}$
	Сульфоборит	1	"	"	б-г $\frac{1}{20}$	б-г $\frac{1}{40}$
	Колеманит	2	"	"	б-г $\frac{2}{30}$	б-г $\frac{2}{80}$
	Пандермит	1	"	"	б-г $\frac{1}{10}$	б-г $\frac{1}{80}$
	Индерборит	1	"	"	б-г $\frac{1}{15}$	б-г $\frac{1}{30}$
	Пинноит	1	"	"	б-г $\frac{1}{5}$	б-г $\frac{1}{10}$
	Гидроборцит	4	"	"	б-г $\frac{4}{50}$	б-г $\frac{4}{60}$
	Индерит	2	"	"	б-г $\frac{2}{20}$	б-г $\frac{2}{40}$

Примечание. Для обозначения цвета люминесценции использованы общепринятые в оптике сокращения: ф — фиолетовый, с — синий, г — голубой, з — зеленый, ж — желтый, к — красный, б — белый, б-г — бело-голубой; ж-з — желто-зеленый; ж-о — желто-оранжевый; о-к — оранжево-красный; т-к — темно-красный. Над чертой указано число образцов минерала, обладающих данным цветом люминесценции; под чертой дано среднее арифметическое значение интенсивности люминесценции в максимуме соответствующей полосы всех изученных образцов данного минерала. Полужирным шрифтом отмечена фотолюминесценция сорбированных примесей в тех минералах, в которых она характеризуется послесвечением, хорошо наблюдаемым визуально.

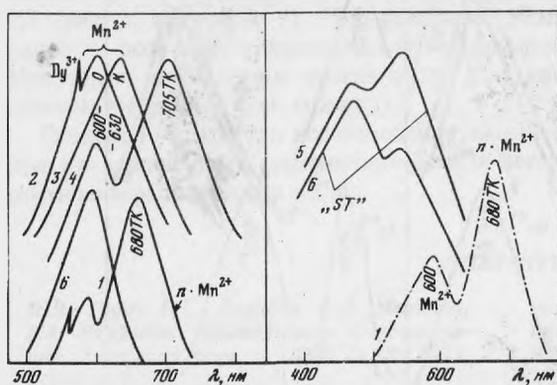


Рис. 2. Спектры рентгенолюминесценции (слева) и фотолюминесценции (справа) минералов бора из месторождения Солонго

1 – Мп-курчатовит, 2 – боркарит, 3 – солонгоит, 4 – пентагидроборит, 5 – гексагидроборит, 6 – фроловит; 300 К – сплошная линия, 77 К – штрих-пунктир

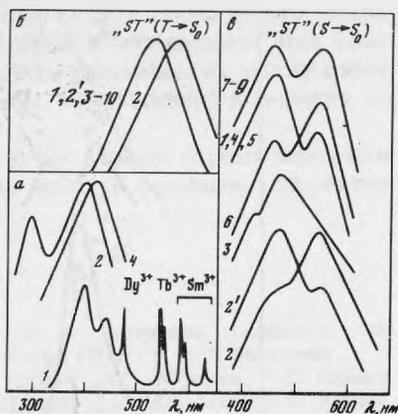


Рис. 3. Спектры рентгенолюминесценции (а) и фотолюминесценции (б – фосфоресценция, в – флуоресценция) при 300 К минералов бора месторождения Индерское

1 – улексит; 2 – преобразенсит измененный и 2' – неизмененный; 3 – иньоит; 4 – колеманит; 5 – пинноит; 6 – сульфоборит; 7 – пандермит; 8 – индерборит; 9 – гидроборацит

вследствие тушения люминесценции железом. По этому свойству аксинит легко отличается от люминесцирующих данбурита и дадолита, часто встречающихся с ним в ассоциации.

7. *Говлит* обнаруживает голубую ФЛ и РЛ, которые обусловлены примесным Eu^{2+} . Признаком, позволяющим проводить люминесцентно-спектральную диагностику этого относительно редкого минерала, является узкая бесфонная линия в спектре ФЛ при 77 К (рис. 1, кривая 7). Такая же особенность в люминесценции Eu^{2+} известна еще у флюорита, однако от последнего говлит легко отличается по внешнему виду благодаря своей бесцветности, непрозрачности, выделению в виде мелоподобных бесструктурных масс, что не свойственно флюориту.

Указанные семь минералов оказалось возможным находить и уверенно определять с помощью перечисленных люминесцентных свойств во всех изученных нами месторождениях, что свидетельствует о достаточно общем характере этих свойств и возможности их повсеместного использования.

Многим другим минералам бора характерная "диагностическая" люминесценция присуща лишь на отдельных месторождениях. В этих минералах свечение обусловлено примесными центрами, обычно изоморфными ионами Mn^{2+} , и сорбированными органическими или водными комплексами, содержания которых в минералах непостоянны и потому люминесценция их сильно варьирует по интенсивности, вплоть до ее исчезновения. Ниже приводятся данные, показывающие возможность успешной люминесцентной диагностики многочисленных минералов двух изученных месторождений – Солонго и Индерское.

Минералы месторождения Солонго. 1. *Мп-курчатовит* диагностируется по темно-красной ФЛ с максимумом при 680 нм, появляющейся при 77 К, обусловленной видообразующим Mn^{2+} . Отдельные образцы с пониженным содержанием Мп обнаруживают темно-красную люминесценцию (ФЛ и РЛ), не потушенную при 300 К. В этом случае курчатовит труднее отличить от кальцита и некоторых борных минералов визуально, однако его можно уверенно различать по наличию полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 680$ нм (рис. 2, кривая 1), тогда как у кальцита цвет свечения оранжево-красный и $\lambda_{\text{макс}} = 630$ нм.

2. *Боркарит* диагностируется по оранжево-желтой РЛ с $\lambda_{\text{макс}} = 600$ нм (рис. 2, кривая 2). Наиболее просто отличается от кальцита и свабита по отсутствию ФЛ. От доломита, также не имеющего ФЛ, боркарит визуально отличается с трудом (по оттенку РЛ), однако хорошо диагностируется по различному положению $\lambda_{\text{макс}}$ в спектре РЛ (у доломита 630 нм).

3. *Солонгоит* диагностируется по оранжево-красной РЛ с $\lambda_{\text{макс}} = 630$ нм при от-

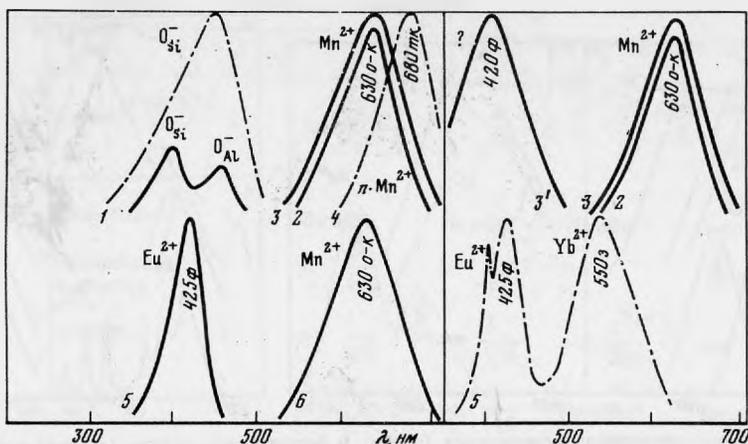


Рис. 4. Спектры рентгенолюминесценции (слева) и фотолюминесценции (справа) порообразующих минералов, сопутствующих минералам бора

1 – кварц; 2 – свабит; 3, 3' – кальцит; 4 – манганкальцит; 5 – флюорит; 6 – доломит

сутствии ФЛ, что отличает его от всех остальных борных минералов этого месторождения (рис. 2, кривая 3). От кальцита и свабита отличается отсутствием ФЛ. Ошибка возможна при разделении солонгоита и доломита, однако последний обычно характеризуется заметно большей интенсивностью свечения (см. таблицу).

4. *Пентагидроборит* диагностируется по темно-красной РЛ при 300 К, обусловленной центрами неизвестного происхождения с полосой при 710 нм (рис. 2, кривая 4).

5. *Гексагидроборит* обнаруживается и диагностируется на фоне нелюминесцирующего при фотовозбуждении пентагидроборита по бело-голубой ФЛ при 300 К (рис. 2, кривая 5). При 77 К свечение усиливается, к тому же начинает проявляться зеленое послесвечение, обусловленное сорбированными комплексами.

6. *Фроловит* диагностируется по бело-голубой ФЛ при слабой оранжево-красной РЛ при 300 К (рис. 2, кривая 6). Последнее отличает фроловит от гексагидроборита, не имеющего РЛ.

Показанная возможность использования люминесценции для выявления и диагностики солонгоита, фроловита, пентагидроборита и гексагидроборита важна ввиду внешнего сходства выделения этих минералов.

Минералы месторождения Индерское. Особенностью всех люминесцирующих минералов этого месторождения является обусловленность свечения сорбированными органическими и водосодержащими комплексами, вхождение которых особенно благоприятно в экзогенных условиях минералообразования.

1. *Улексит* визуально выделяется по синей РЛ и бело-голубой ФЛ при 300 К. Это единственный минерал на данном месторождении, в спектре РЛ которого обнаружены узкие линии центров TR^{3+} (Sm, Tb, Dy) (рис. 3, кривая 1). Поэтому однозначное определение улексита должно быть подтверждено наличием этих линий в его спектре РЛ.

2. *Преображенскит* характеризуется при 300 К синей РЛ и желто-зеленой ФЛ (рис. 3, кривая 2), при 77 К интенсивность ФЛ возрастает и проявляется яркое желто-зеленое послесвечение. Такую ФЛ имеет внешняя поверхность образцов, измененная взаимодействием с окружающей средой. Внутренняя неизменная поверхность характеризуется яркой бело-голубой ФЛ с зеленовато-голубым послесвечением. По люминесцентным свойствам преображенскит хорошо отличается визуально от всех минералов месторождения.

3. *Иньбит* диагностируется по яркой чисто-голубой ФЛ при 300 К. При 77 К ФЛ еще более усиливается и появляется голубовато-зеленая фосфоресценция (рис. 3, кривая 3). Такого цвета ФЛ не имеет ни один минерал на месторождении.

4. *Сульфоборит, колеманит, пандермит, индерборит, гидроборацит, пинноит, индерит* отличаются от остальных минералов по голубовато-белой ФЛ при 300 К с

зеленой флуоресценцией, резко усиливающейся при 77 К, а также по отсутствию РЛ (рис. 3, кривые 4–9). Невыраженный спектральный состав свечения этих минералов не позволяет использовать ФЛ для достоверного разделения их между собой. Некоторую информацию иногда могут дать различия в интенсивности свечения отдельных минералов (см. таблицу).

Следует ожидать, что использование люминесцентных свойств борных минералов при их выявлении и диагностике внесет весомый вклад в повышение эффективности минералогических работ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *М.Л. Гафт, Б.С. Горобец, С.В. Малинко, Р.А. Некрасова.* Исследование флуоресценции минералов бора. — ДАН СССР, 1977, т. 236, № 2.
2. *М.Л. Гафт, Б.С. Горобец, С.В. Малинко.* Центры люминесценции в минералах бора: (Крат. сводка). — В кн.: Закономерности распределения примесных центров в ионных кристаллах. М.: Ротапринт, ОЭП ВИС, 1977, вып. 5.
3. *М.Л. Гафт, Б.С. Горобец, С.В. Малинко.* Люминесцентная спектроскопия минералов бора. — В кн.: Использование результатов исследования люминесценции минералов в геологии. — Материалы совещания. Галлин: Изд-во АН ЭССР, 1978. Ротапринт.
4. *Ч.Б. Луцик, И.Л. Куусман, Т.Н. Кярнер, Н.Е. Луцик, А.Ф. Малышева, Н.В. Миленина, А.А. Ратас, Т.И. Савихина, Х.А. Соовик.* Электронные возбуждения и люминесценция окиси магния. — В кн.: Люминесценция и дефекты ионных кристаллов. — Тр. ИФ АН ЭССР. Тарту: Изд-во АН ЭССР, 1977, вып. 47. Ротапринт.
5. *М.Л. Гафт, Б.С. Горобец, С.В. Малинко.* Типохимический характер люминесценции редких земель в кальциевых боросиликатах. — ДАН АН СССР, 1979, т. 244, № 5.

Е.И. ДОЛОМАНОВА, Г.А. ГОРБАТОВ, Г.О. ПИЛОЯН, А.Б. УСПЕНСКАЯ

ТЕМПЕРАТУРА ИНВЕРСИИ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И ДРУГИЕ СВОЙСТВА КВАРЦА РАЗНОГО ГЕНЕЗИСА

Кварц является одним из основных породообразующих минералов. Он входит в состав многих горных пород и является жильным минералом большинства рудных месторождений. Поэтому знание его физических и химических особенностей необходимо для выявления типоморфных свойств, характеризующих условия образования кварца. Полученные данные могут быть использованы и в поисковых целях. Изучение физических свойств выявляет также оптимальные условия разрушения горных пород, содержащих кварц, с целью добычи полезных ископаемых.

Нами изучался преимущественно кварц жильных оловорудных месторождений. Со сравнительной целью исследовался кварц некоторых пород, вмещающих эти месторождения, а также кварц пегматитов, кварцевых порфиров и нерудоносных жил, образованием которых заканчивается гидротермальный процесс на месторождениях.

Кварц кристаллизуется в широком диапазоне физико-химических условий, начиная от магматических и кончая гипергенными. Существует несколько модификаций кремнезема, но нами изучались только β - и α -модификации. Известно, что β -кварц существует в интервале температур от 830 до 573°С. При более низкой температуре он переходит в α -модификацию, т.е. изменяется его сингония с гексагональной на тригональную. Но несмотря на это в структуре α -кварца, как показали исследования [1], сохраняются следы его бывшей гексагональной структуры. Это обстоятельство позволяет отличать бывший β -кварц от α -кварца по физическим свойствам в любой породе, так как оказалось, что он влияет на эти свойства.

У кварца разного генезиса ранее измерялись скорости распространения упругих продольных волн [2], коэффициенты линейного расширения при нагревании [3], пьезоэлектрические модули [4], инфракрасные спектры (ИК-спектры) в области 3800–2000 см⁻¹ [5–7]. В настоящей статье приведены данные о плотности кварца, о температуре инверсии, потере веса при его нагревании и диэлектрической проницаемости при комнатной температуре.

В процессе изучения установлено, что физические свойства зависят от химического состава кварца, его структуры и строения агрегатов. В совокупности все это характеризует условия образования кварца.

Температура инверсии кварца разного генезиса

В 60 образцах разного генезиса изучалась температура инверсии (табл. 1). Термические кривые записывались на терморегистраторе НТР-70 в лаборатории ИГЕМ АН. Скорость нагрева 1,25°/мин; чувствительность накала регистрации кривой ДТА — 0,5°/см; разрешающая способность — 0,3° в мин; навеска вещества — 300 мг; предельная абсолютная ошибка измерения температуры $\pm 0,5^\circ$. Высокая чувствительность и разрешающая способность термической установки позволила выявить на термических кривых различных кварцев некоторые особенности полиморфных превращений.

У кварца из оловоносных гранитов (3 образца) температура инверсии колеблется в среднем в пределах 570,5–572,1°С (при доверительной вероятности 0,95 доверительный интервал $\pm 3^\circ\text{C}$). Гистерезис между нагреванием и охлаждением отрицательный и составляет — 0,2–0,3° и только у кварца из гранита месторождения Алдакачан он больше +1,7°С и положительный.

У сливного кварца из пегматитовых жил (12 образцов), сложенных часто α - и β -модификацией, отличающихся различным содержанием изоморфных примесей Al^{3+} и Ti^{3+} и химической природой элементов — компенсаторов заряда (Na^+ ,

Таблица 1
Данные термографического изучения кварца

Образец	Месторождение и порода, из которой взят кварц	Температура инверсии, °С			Термический гистерезис	Характер термического эффекта
		при нагревании	при охлаждении	средняя		
1	2	3	4	5	6	7
3196	Адун-Чолон; порфирированный лепидомелановый гранит	572,0	572,2	572,1	-0,2	Расщепленный
1-зу	Зун-Ундурское; порфирированный двуслюдяной гранит	572,1	571,5	571,8	-0,3	
8	Алдакачанское; порфирированный двуслюдяной гранит	571,4	569,7	570,5	+1,7	Слабо расщепленный
β-модификация,	Вольнское, кварц с "сотовой" структурой из пегматита	571,3– 571,4	571,5– 570,7		+0,7	Сильно расщепленный
3120 ^а	Адун-Чолон; кварц с "сотовой" структурой – внутренняя зона кристалла; из пегматита	571,6	571,5	571,5	+0,1	То же
3120 ^б	Адун-Чолон; кварц дымчатый, внешняя зона кристалла; из пегматита	571,6– 572,9	571,8– 573,2			"
3262	Адун-Чолон; кварц серый из кристалла в блоковой зоне пегматита	572,8	573,2	573,0	-0,4	Расщепленный
3155	Адун-Чолон; кварц бесцветный прозрачный, из центральной зоны пегматитовой жилы	571,1	570,0	570,5	+1,1	"
3241	Адун-Чолон; кварц голубовато-серый, сливной, из центральной зоны пегматитовой жилы	568,4– 570,9	572,1– 569,6	569,9	+1,3	Сильно расщепленный
3283 ^а	Этыкинское; кварц бесцветный из крупноблокового пегматита	573,5	575,0	574,2	-1,5	
3283	Этыкинское; кварц дымчатый из того же пегматита	572,1	572,9	572,5	-0,8	Расщепленный
3312	Этыкинское; кварц дымчатый из линзы с пегматоидным строением	572,3	571,4	571,8	+0,9	"
3286	Этыкинское; кварц светло-серый, из центральной зоны пегматитовой жилы	572,9	573,9	573,4	-1,0	Слабо расщепленный
32	Ононское; кварц темно-серый, местами с "сотовой" структурой, из центральной зоны пегматитовой жилы	573,1– 574,5	572,5– 575,8			Сильно расщепленный
1-ин	Ингодинское; кварц темно-серый из пегматоидных обособлений в г ₁ анипорфире	570,5	569,0	569,7	+1,5	
3320 ^а	Этыкинское; кварц бесцветный, жильный, первой стадии минерализации	572,4 572,4	571,9 573,0	572,1 572,7	+0,5 -0,6	Слабо расщепленный
3320 ^б	Этыкинское; кварц дымчатый, жильный, первой стадии минерализации	572,7	572,2	572,4	+0,5	Сильно расщепленный
3310	Этыкинское; кварц светло-серый и белый; вторая стадия минерализации	572,2	571,4	571,9	+0,8	

Таблица 1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
3284	Ималкинское; кварц жильный серый, сливной, местами с "сотовой" структурой; первая стадия минерализации	572,4	572,5	572,4	-0,1	
1-И	Ималкинское; гребенчатый нерудоносный кварц	545,0				
368	Адун-Чолон; кристалл мориона поросший турмалином; первая гидротермальная стадия; из жилы кварца, секущей пегматитовую	572,7	572,9	572,8	-0,2	Сильно расщепленный
3122	Адун-Чолон; двухконечные кристаллы коричнево-серого кварца, вторая гидротермальная стадия	573,4	572,8	573,1	+0,6	
17	Шумиловское; кварц серый, сливной, жильный; первая стадия минерализации	571,6	571,5	571,5	+0,1	Расщепленный
191	Молодежное; кварц серый, сливной, жильный; первая стадия минерализации	572,5	573,1	572,8	-0,6	Слабо расщепленный
240	Зун-Ундурское; кристаллы шестоватого, зонального кварца светло-серого и белого цвета из центра жилы; 1-3 стадии минерализации	543,0				
415	Зун-Ундурское; кварц гребенчатый, прозрачный бесцветный, нерудоносный	540,0				
395	Зун-Ундурское; кварц серый, сливной, жильный; первая стадия минерализации	571,7	571,6	571,6	+0,1	
180	Дедова Гора; кварц серый, сливной, жильный; первая стадия минерализации	572,2	573,2	572,7	-1,0	Слабо расщепленный
115	Дедова Гора; кварц белый и бесцветный, гребенчатый или шестоватый, нерудоносный	550,0				
3364	Алдакачанское; кварц серый, сливной, из зальбанда жилы; первая стадия минерализации	571,2	571,8	571,5	-0,6	То же
3365	Алдакачанское; плоские кристаллы зонального кварца из центра жилы; 1-2 стадии минерализации	573,0	572,9	573,0	+0,1	Расщепленный
3366	Алдакачанское; пластинчатые мелкие кристаллы белого кварца второй стадии минерализации	572,6	571,6	572,1	+1,1	
153	Ушмунское; кварц серый сливной жильный; первой стадии минерализации на контакте с грейзеном по граниту	572,3	571,5	571,9	+0,8	Слабо расщепленный
264	Ушмунское; тот же кварц на контакте с грейзеном по алевролиту	572,0	572,1	572,0	-0,1	
119	Ушмунское; тот же кварц на контакте с грейзеном по углисту известняку	572,3	571,8	572,0	+0,5	

Таблица I (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
1021	Ушмунское; тот же кварц на контакте с грейзеном по доломиту	573,0	572,3	572,6	+0,7	Расщепленный
124	Баджираевское; кварц серый сливной, жильный, первой стадии минерализации	573,6	573,5	573,6	+0,1	Расщепленный
102	Приваловское; кварц серый сливной, жильный, первой стадии минерализации	571,8	573,1	572,3	-1,3	"
46	Ононское; кварц серый, сливной, жильный; первая стадия минерализации	571,3	574,0	572,6	-2,7	Слабо расщепленный
65	Ангатуйское; кварц серый и голубовато-серый, сливной, жильный; первая стадия минерализации	573,4	573,0	573,2	+0,4	То же
263	Будюмканское; кварц серый, сливной, жильный; первая стадия минерализации	572,4				Расщепленный
104	Будюмканское; кварц серый, сливной, жильный; первой стадии минерализации	574,4	574,4	574,4	0,0	
1152	Шерловая Гора; кварц темно-серый и дымчатый, почти черный; первая стадия минерализации; из жилы, залегающей в гранитном массиве	572,3	572,2	572,2	+0,2	Сильно расщепленный
2014	Шерловая Гора; кристалл зонального мориона из занорыша в жиле, залегающей в гранитном массиве	573,0	572,3	572,6	+0,7	То же
6	Шерловая Гора; кварц серый, сливной; из молибденит-кварцевых прожилков, залегающих в гранитном массиве	572,2	571,2	571,6	+0,9	Расщепленный
250	Шерловая Гора; кварц серый, сливной; первая стадия минерализации; из штокверка в роговиках	571,3	569,8	571,0	+0,5	"
248	Шерловая Гора; кварц серый, сливной; второй стадии минерализации; из штокверка в роговиках	571,4	571,3	571,3	+0,1	"
298	Шерловая Гора; кварц светло-серый, сливной, полупрозрачный, мелкозернистый; пятой стадии минерализации	571,7	572,0	571,8	-0,3	Слабо расщепленный
3086	Шерловая Гора; кварц гребенчатый, бесцветный, мелкокристаллический; VI стадии минерализации. Из штокверка в кварцевом порфире	572,7	572,4	572,5	-0,3	
1192	Лево-Ингодинское; мелкие кристаллы прозрачного кварца из штокверка	572,5	572,4	572,9	+1,1	Расщепленный
8	Сохондо; кварц бесцветный, прозрачный; первая стадия минерализации	572,8	572,3	572,5	+0,5	Сильно расщепленный
900	Сохондо; кварц серый, сливной, жильный; первая стадия минерализации	571,2	571,3	571,2	-0,1	Слабо расщепленный

Таблица 1 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
1-К	Комсомольское; кварц серый, сливной, жильный; первая стадия минерализации	571,5	571,2	571,3	+0,3	Не резкий
529	Беринское; кварц серый, сливной жильный; первая стадия минерализации	573,6	573,8	573,7	-0,2	Не резкий
302	Тарбальджей; кварц серый, сливной, жильный; первая стадия минерализации	572,4	571,7	572,0	+0,7	Слабо расщепленный
3515	Хапчеранга; кварц светло-серый сливной, жильный; первой стадии минерализации	572,2	573,0	572,6	-0,8	Не резкий
3585	Южно-Харатуйское; кварц гребенчатый, серовато-белый, мелкокристаллический, непрозрачный; первая стадия минерализации	571,3	571,6	571,4	-0,3	То же
1-П	Подольское; кристаллы бесцветного кварца из жезд в карбонатных породах	574,2	574,3	574,3	-0,1	
1-Оз	Озерное; аналогичный кварц, что и в месторождении Подольское	573,2	573,1	573,1	-0,9	Расщепленный
497	р. Алгома (Алдан); синий кварц из гранита	574,3	573,8	574,0	+0,5	"

Li⁺), средняя температура инверсии варьирует широко от 569,7 до 574,2°С; гистерезис значительный и достигает ± 1,5°, причем он больше у сливного кварца, состоящего из различных по величине и окраске зерен, и меньше у кварца из кристаллов.

У жильных кварцев первой стадии минерализации (3 образца) из месторождений касситерит-полевошпат-кварцевой формации средняя температура инверсии очень близка к 572,7–573,1°С. Гистерезис ± 0,5–0,1°. У кварца второй стадии минерализации температура инверсии 571,8°, а гистерезис +0,8°, т.е. температура инверсии ниже, а гистерезис больше. У гребенчатого нерудоносного кварца (1 образец) из этих месторождений эффект инверсии наблюдался при 545°.

У жильных гидротермальных высокотемпературных кварцев (15 образцов) первой стадии минерализации из месторождений касситерит-кварцевой формации средняя температура инверсии колеблется от 571,5 до 574,4°; а гистерезис от ± 0,1 до +0,8–1,3°; положительные и отрицательные его величины составляют примерно по 50%. Неясно, какими причинами вызван наиболее высокий (–2,7°) гистерезис в обр. 46 из Ононского месторождения. Средняя температура инверсии у жильного кварца, залегающего в гранитах, несколько меньше, чем у аналогичного кварца, залегающего в песчанико-сланцевых и карбонатных породах. В кварце второй стадии минерализации (3 образца) средняя температура инверсии более стабильна 572,1–573,1°; гистерезис положительный от +0,1 до +0,6. У гребенчатого нерудоносного кварца эффект инверсии наблюдался в интервале 540–550°.

У кварца первой стадии минерализации из месторождений касситерит-кварц-сульфидной формации, залегающего в гранитоидах, средняя температура инверсии колеблется от 571,2 до 573,7°, а гистерезис чаще положительный от 0,1 до 0,7° и реже отрицательный от –0,1 до –0,2°. У кварца из штокверка месторождения Шерловая Гора (от I до V стадий минерализации) средняя температура инверсии очень близка 571,0–571,8°; гистерезис в большинстве случаев положительный +0,1; +0,9° и реже, в кварце последних (V, VI) стадий минерализации, отрицательный –0,3°. Лишь в кварце VI стадии минерализации средняя температура инверсии несколько выше – 572,5°.

У кварца первой стадии минерализации (2 образца) из месторождений касситерит-сульфидных формаций средняя температура инверсии также несколько различает-

ся: она выше у кварца из месторождения Халчеранга ($572,6^\circ$) и ниже у кварца из Южно-Харатуйского месторождения ($571,4^\circ$). Гистерезис у обоих кварцев отрицательный, но больше у первого кварца ($-0,8^\circ$) и меньше ($-0,3^\circ$) у второго. К сожалению, этот тип месторождений редок в Забайкалье и количество образцов кварца недостаточно для выявления закономерностей изменения температуры инверсии.

У кварца экзогенного происхождения средняя температура инверсии либо очень близка ($573,1^\circ$) к теоретической ($573,3^\circ$), либо несколько выше ее ($574,3^\circ$). Гистерезис отрицательный, но резко различный: в первом образце $-0,1^\circ$; во втором $-0,9^\circ$.

У синего кварца из гранитного массива в районе р. Алгома (Алдан) средняя температура инверсии $574,0^\circ$. Гистерезис положительный и небольшой ($+0,5^\circ$). По температуре инверсии синий кварц из неоловоносных гранитов архейского возраста резко отличается от серого и дымчатого кварца оловоносных гранитов верхнеюрского возраста.

Исследованиями установлено, что самые большие колебания температуры инверсии наблюдаются у сливных кварцев, представляющих собой агрегат неодинаковых по размеру и химическому составу зерен, среди которых присутствует α - и β -модификация кварца.

По характеру термограмм все изученные кварцы можно разбить на три группы.

1. Кварц, на термограммах которого термический эффект полиморфного перехода имеет один простой пик, т.е. классическую форму. Но у кварца из разных месторождений площадь этого пика неодинакова. К этой группе относится более или менее однородный жильный кварц разных оловорудных формаций.

2. Кварц с необычной формой термического эффекта, т.е. последний бывает расщеплен на две, три и более части. У одних кварцев расщепление пика резко выражено, у других — слабо или едва намечается. Глубина пика больше у первых и меньше у вторых. Наиболее сильное расщепление пика у кварца, ранее прошедшего инверсию (β -модификация), или у тех сливных кварцев, где много зерен такого кварца, а также у кварца с высоким содержанием элементов-примесей. Часто они окрашены в темно-дымчатый цвет, но бывают и бесцветными или слегка голубоватыми. Преимущественно сильное расщепление термического эффекта наблюдается у высокотемпературных пегматитовых и гидротермальных кварцев.

3. Кварцы, на термограммах которых термический эффект полиморфного перехода происходит при температуре ниже 550° . К числу их относятся гребенчатые нерудоносные кварцы из жил, образованием которых заканчивается гидротермальный процесс на многих месторождениях.

Вариации температуры инверсии кварца, как предполагают исследователи [8], обусловлены вариациями химического состава кварца. Нашими исследованиями показано, что нет прямой связи между содержанием различных элементов в структуре кварца и температурой полиморфного перехода. Зависимость более сложная и обусловлена совокупностью различных факторов, характеризующих условия образования кварца. Главными среди них являются термическая предыстория кварца, температура кристаллизации его, присутствие изоморфных элементов-примесей, их состав и количество. Возможно, что на температуру инверсии оказывает влияние и состав растворов, заполняющих структурные и дефектные каналы в кварце.

Диэлектрическая проницаемость кварца

Диэлектрическая проницаемость ϵ кварца из пород и рудных тел оловянных месторождений изучалась в лаборатории ВИМС. Всего изучен 61 образец кварца разного генезиса (табл. 2). Определение ϵ производилось способом погружения порошков кварца (фр. $-0,25 + 0,15$ мм) в жидкие диэлектрики гетеродинным методом на частоте 1 МГц при температуре $+25^\circ\text{C}$ [9].

Выделены три группы образцов кварца, характеризующихся различной зависимостью ϵ от содержания суммы щелочей в кварце, от степени дефектности, обусловленной вхождением в кварц изоморфных примесей Al^{3+} и Ti^{3+} [10], и от химического состава газовой-жидких включений в кварце.

Таблица 2
Диэлектрическая проницаемость кварца разного генезиса, потеря веса и плотность

Образец	Диэлектрическая проницаемость, ϵ	Потеря веса, %	Плотность, г/см ³	Образец	Диэлектрическая проницаемость, ϵ	Потеря веса, %	Плотность, г/см ³
Первая группа							
3196	4,52						
3120 ^а	4,53	0,0482	2,635	1/Ин	4,72		
3120 ^б	4,55	0,0419		2001	4,60		
3262	4,48	0,0450	2,641	β -модификация	4,46	0,0225	2,641
3155	4,44						
3241	4,54	0,0436	2,637				
368	4,45	0,0648	2,630				
3183	4,50	0,0548		3122	4,46	0,0984	2,641
3312	4,49	0,0606		3310	4,66	0,0997	
3286	5,46	0,1296	2,659	240		0,2785	2,621
3320	4,54	0,0705	2,638	115	4,62		2,626
3284	4,63		2,610	3365	4,55		
32	4,50	0,0090	2,641	1152	4,48	0,0233	2,648
46	4,54	0,0714	2,648	1149	4,56	0,0127	2,641
17	4,72	0,0853	2,639	2014	4,50	0,0089	2,654
1051	4,74	0,0777	2,637	6	4,51	0,1021	2,640
76	4,83	0,1097	2,637	250	4,57	0,1084	2,638
59	4,59		2,632	248	4,61	0,1125	2,642
1-зу	4,59			3276	4,47	0,0415	2,638
395	4,77	0,1927	2,633	298	4,59	0,1569	2,647
180	4,60		2,641	8-сх	4,43	Не обн.	2,643
8-А	4,60			900	4,68	0,1539	2,637
3364	4,70	0,0833	2,638	1-к	4,82		2,640
3366	4,70	0,0429		529	4,74		2,633
153	4,66	0,1926	2,627	370	4,45		2,631
264	4,70			3515	4,70	0,0608	2,647
119	4,74	0,2046	2,627	3519	4,74	0,0455	2,646
1021	4,75	0,2035	2,624	3585	4,46		2,635
263	4,68	0,0972	2,625				
104	4,92	0,1097	2,620				
65	4,63	0,0973	2,623	1-н	4,47	0,0698	2,646
124	4,75	0,0977	2,645	415	4,48	0,0214	2,635
102	4,76	0,1534	2,643	3086	4,44		2,642
				1482	4,48		2,636
				1-п	4,45		2,647
Третья группа							

Примечание. Обр. 1 — Зун-Ундурское м-ние. Кварц темно-серый из гранита; обр. 1-Ин — Ингодинское м-ние. Кварц темно-серый и серый из пегматоидных выделений в гранит-порфире; обр. 8 — Алдакчанское м-ние. Кварц темно-серый и серый из порфиридного гранита; обр. 76 — Молодежное м-ние. Кварц темно-серый из участка жилы № 5 с пегматоидным строением; обр. 59 — Асаканское м-ние. Кварц темно-серый и серый, катаклазированный, первая генерация; обр. 2001 — Шерловая Гора. Кварц темно-серый из порфиридных выделений в гранит-порфире; обр. 1149 — Шерловая Гора. Кварц серый сливной, катаклазированный, из жилы, залегающей в граните, первая генерация; обр. 1 — Ималкинское м-ние. Кварц гребенчатый, белый, нерудоносный; обр. 415 — Зун-Ундурское м-ние. Кварц гребенчатый, бесцветный, полупрозрачный, нерудоносный; обр. 3086 — Шерловая Гора. Кварц гребенчатый, прозрачный из штокверка, VI стадия минерализации; обр. 1482 — Ингодинское м-ние. Кварц гребенчатый, бесцветный, нерудоносный. Характеристика остальных образцов дана в табл. 1.

В первую группу (38 образцов) вошел кварц оловоносных гранитов, пегматов и жильный кварц первой стадии минерализации месторождений касситерит-полевошпат-кварцевой и касситерит-кварцевой формации, состоящий нередко из α - и β -модификаций [5-7]. Эти кварцы характеризуются относительно небольшим количеством щелочей и наибольшим содержанием (о.д.-о.оп%) изоморфной примеси Al^{3+} и Ti^{3+} . Компенсатором заряда обычно выступает Na^+ , так как при γ -облучении эти кварцы интенсивно окрашиваются в дымчатый цвет. С увеличением содержания в кварце изоморфных Al^{3+} и Ti^{3+} резко уменьшается значение

ϵ от 5,46 до 4,44, а с повышением количества газовой-жидких включений ϵ увеличивается. По-видимому, в этом случае сказывается преобладание жидкой фазы над газовой, представляющей собой ионный солевой раствор, проводящий электричество. По величине диэлектрической проницаемости резко различаются α - и β -модификации, от соотношения которых в жильном кварце также зависит диэлектрическая проницаемость: $\epsilon_{\alpha} = 4,72 \pm 0,05$ (5 образцов), $\epsilon_{\beta} = 4,50 \pm 0,03$ (6 образцов). Намечается тенденция влияния степени катаклаза кварца на величину диэлектрической проницаемости.

Во вторую группу (19 образцов) вошли кварцы второй стадии минерализации из месторождений касситерит-кварц-сульфидной и касситерит-сульфидной формации. Эти кварцы относятся к α -модификации и содержат больше щелочей и меньше ($\sim 0,01-0,001\%$) изоморфной примеси Al^{3+} и особенно Ti^{3+} . С увеличением содержания щелочей величина диэлектрической проницаемости повышается от 4,50 до 4,78. В этой группе компенсаторами заряда являются Li^{+} , H^{+} и реже Na^{+} .

В третью группу (9 образцов) объединяются нерудоносные гребенчатые α -кварцы, содержащие много щелочей и мало изоморфной примеси Al^{3+} ($\sim 0,001\%$). Компенсаторами заряда являются Li^{+} и H^{+} . Для всех кварцев ϵ близка по значению и варьирует от 4,44 до 4,48.

Потеря веса при нагревании

Термогравиметрическое изучение кварца разного генезиса показало, что в пределах одного месторождения наблюдается тенденция увеличения потери веса при нагревании от высоко- к низкотемпературным рудоносным кварцам (табл. 2). Гребенчатый нерудоносный кварц имеет меньшую потерю веса. Потеря веса происходит за счет вскрытия при нагревании вакуолей, содержащих минералообразующий раствор. В связи с этим кварц, содержащий преимущественно включения газообразной фазы, имеет меньшую потерю веса, чем кварц, в вакуолях которого преобладает жидкая фаза. Кроме того, установлено, что потеря веса зависит и от размера вакуолей. Очень мелкие однофазовые вакуоли не вскрываются даже при нагревании до $900^{\circ}C$. Очевидно, в связи с этим гребенчатый нерудоносный кварц имеет небольшую потерю веса, так как содержит очень много мелких вакуолей. Величина потери веса кварцем при нагревании зависит также от степени его катаклаза, который приводит к вскрытию преимущественно наиболее крупных вакуолей. Она зависит и от состава вмещающих пород, в которых формируются жилы. Например, наблюдалось обогащение кварца углекислотой в тех случаях, когда он кристаллизовался в карбонатных породах.

Плотность кварца разного генезиса

Плотность кварца измерялась методом гидростатического взвешивания в лаборатории ИГЕМ АН СССР. У кварцев, взятых из разных структурных зон пегматитовых жил, она колеблется от 2,631 до 2,654. Наиболее высокая плотность присуща недеформированному (или слабо деформированному) сливному кварцу из пегматитовых жил Ононского, Этыкинского, Шумиловского месторождений (рис. 1, табл. 2). В пределах одного месторождения более высокая плотность у кварца из крупноблоковых зон и меньшая у кварца из центральных зон пегматитовых тел. Плотность высокотемпературного гидротермального кварца из жил, секущих пегматитовые тела, зависит также от характера деформации кварца. Если он претерпел сильное одностороннее сжатие (рис. 2), то плотность очень высокая (2,651–2,654). Плотность низкотемпературного нерудоносного гребенчатого кварца из жил, распространенных на пегматитовых месторождениях, более низкая (2,631). Плотность халцедона из таких жил составляет 2,636.

Плотность жильного кварца первой стадии минерализации из месторождений касситерит-полевошпат-кварцевой формации колеблется в пределах от 2,632 до 2,659 (рис. 2). Наибольшая плотность у кварца, подвергшегося сжатию с изгибом (2,659). У гребенчатого кварца из низкотемпературных гидротермальных жил она равна 2,646 и выше, чем у аналогичного кварца из пегматитовых месторождений.

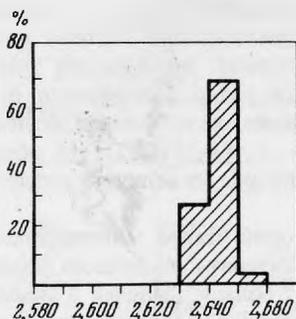


Рис. 1. Гистограмма плотности кварца из пегматитовых жил

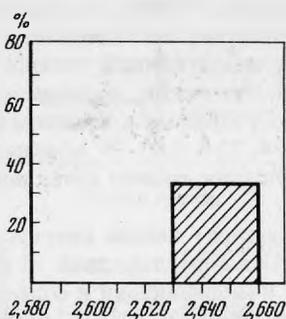


Рис. 2. Гистограмма плотности кварца из жил, секущих пегматитовые тела и из месторождений касситерит-флюорит-кварцевой формации

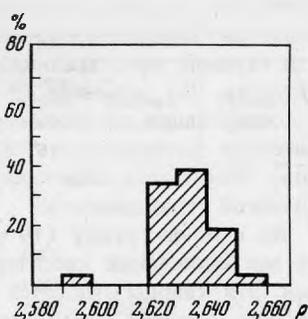


Рис. 3. Гистограмма плотности кварца из месторождений касситерит-кварцевой формации

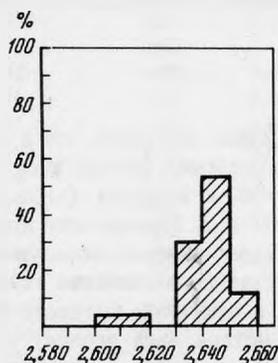


Рис. 4. Гистограмма плотности кварца из месторождений касситерит-кварц-сульфидной формации

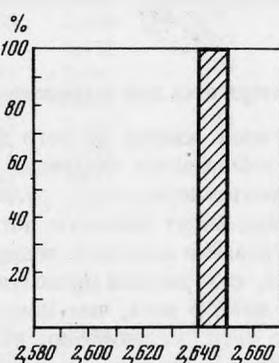


Рис. 5. Гистограммы плотности кварца из эффузивных пород

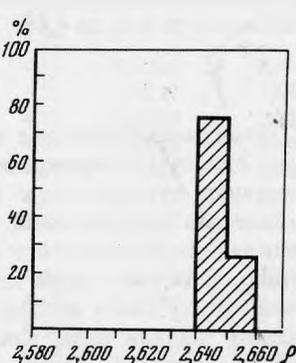


Рис. 6. Гистограммы плотности кварца из осадочных пород

Плотность жильного кварца первой стадии минерализации из месторождений касситерит-кварцевой формации колеблется в пределах 2,621–2,651 (рис. 3, табл. 2). В большинстве случаев она ниже, чем у кварца из пегматитовых жил. Здесь также очень ярко проявляется зависимость плотности от степени катаклаза и насыщенности кварца газово-жидкими включениями. По данным газового анализа наиболее газонасыщены кварцы жил, залегающих в карбонатных породах из месторождений Ушмунское и Будюмканское. Плотность этих кварцев колеблется в пределах 2,625–2,631 и в среднем составляет 2,627. Средняя плотность кварца из жил, залегающих в гранитах, ниже, чем из жил, залегающих в песчанико-сланцевых породах. Плотность шестоватого зонального кварца (Зун-Ундур) из осевой части жил, сложенного кварцем первой, второй и третьей генераций, наиболее низкая – 2,621. Плотность гребенчатого нерудоносного кварца 2,626 и 2,635 и кварцина и халцедона, кристаллизующихся в конце гидротермального процесса, – наименьшая 2,621–2,591.

Кварц из месторождений касситерит-кварц-сульфидной формации более мелкозернистый, чем ранее описанный, и менее интенсивно катаклазированный. Плотность кварца главной продуктивной стадии минерализации колеблется в пределах от 2,619 до 2,648 и в среднем составляет 2,638 (табл. 2, рис. 4).

В пределах одного месторождения, например Комсомольского, Сохондо, более низкая плотность у кварца, сильнее раздробленного и содержащего больше газово-жидких включений. В более сложном Шерловогорском месторождении плотность кварца первой стадии минерализации из жил, залегающих в граните, колеблется от 2,636 до 2,648 и в среднем составляет 2,642. Почти такая же плотность (2,640) и у кварца второй стадии минерализации.

Плотность кварца из кварцевого грейзена, прилегающего к упомянутым жилам, колеблется от 2,642 до 2,657 и в среднем выше, чем у кварца жил, — 2,648. Плотность кристаллов кварца из занорыша в жиле — 2,654; из занорыша в грейзене — 2,657, т.е. наиболее высокая, так как этот кварц не деформирован тектоническими процессами. Плотность кварца разных стадий минерализации из рудоносного штокверка (Шерловая Гора) колеблется в пределах от 2,638 до 2,657, а в среднем та же, что и у кварца жил, т.е. 2,644. На месторождениях этой формации также встречаются жилы и прожилки гребенчатого нерудоносного кварца, плотность которого значительно ниже, — 2,607–2,636.

Плотность кварца из месторождений касситерит-сульфидной формации, например из месторождений Хапчеранга и Южно-Харатуйского, колеблется менее значительно (от 2,643 до 2,652), чем в месторождениях упомянутых выше формаций (табл. 1, рис. 4).

Плотность кварца из жеод эффузивных пород 2,640 и 2,649; порфиридных вкрапленников из кварцевых порфиров месторождений Самшвильди и Кафан равна соответственно 2,643 и 2,645 (табл. 1, рис. 5).

Плотность недеформированного кварца экзогенного происхождения из жеод в карбонатных породах Подмосковья несколько различается. У кварца из месторождения Озерное она равна 2,645, из Подольского — 2,647, из Русавкина и Верей — 2,640 (рис. 6).

Теоретическая плотность кварца равна 2,65. Наиболее близкие к ней значения плотности имеет кварц из жеод и занорышей в породах, жилах и грейзенах. Деформация кварца по-разному влияет на его плотность: сжатие увеличивает, а дробление — уменьшает ее. Большое количество газовой жидкой включений также снижает плотность кварца.

Впервые установлено, что температура инверсии гребенчатого нерудоносного кварца происходит в интервале 540–550°С.

По-видимому, это обусловлено тем, что гребенчатый кварц содержит больше лития и воды, чем все другие генетические типы кварца.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Б.И. Доломанова, С.С. Квитка.* Рентгенометрическое излучение β - и α -модификаций кварца с целью их диагностики в сливных жильных его агрегатах — ДАН СССР, 1972, т. 204, № 4.
2. *А.Б. Успенская, М.Г. Абдульманов, Е.И. Доломанова.* Зависимость скорости распространения упругих продольных волн в жильных кварцах оловорудных месторождений от генезиса. — Изв. вузов, Сер. геология и разведка, 1969, № 11.
3. *А.Б. Успенская.* Изменение коэффициента линейного расширения жильных кварцев оловорудных месторождений в зависимости от температуры нагревания. — Изв. вузов, Сер. геология и разведка, 1970, № 7.
4. *Е.И. Доломанова, А.Б. Успенская.* Пьезоэлектрические свойства жильных кварцев оловорудных месторождений. — В кн.: Очерки по геологии и геохимии рудных месторождений. М.: Изд-во АН СССР, 1969.
5. *Е.И. Доломанова, М.С. Гасоян, Е.С. Рудницкая, Г.К. Тютнева, А.Б. Успенская.* Возможность применения метода ИК-спектрокопии для определения температуры образования сливных жильных кварцев. ДАН СССР, 1970, т. 192, № 1.
6. *Е.И. Доломанова, М.С. Гасоян, Е.С. Рудницкая, Г.К. Тютнева, А.Б. Успенская.* Определение состава примесей и температуры образования жильного и других кварцев по инфракрасным спектрам. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1972, вып. 21.
7. *Е.И. Доломанова, М.С. Гасоян, Н.В. Королев, Е.С. Рудницкая, Г.К. Тютнева, А.Б. Успенская, М.М. Элинсон.* Типоморфные особенности гидротермальных жильных кварцев. — В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М.: Недра, 1972.
8. *М.Л. Кейт, О.Ф. Туттл.* Значение вариаций точки превращения кварца. — В кн.: Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования. М.: ИЛ, 1954.
9. *Г.А. Горбатов, Е.И. Доломанова.* Влияние генезиса кварца на величину диэлектрической проницаемости (ϵ). — Автореф. работ сотрудников ИГЕМ АН СССР за 1971 г. М., 1972.
10. *Е.И. Доломанова, Л.В. Ершов, М.С. Гасоян.* Изоморфные элементы примеси в жильном кварце оловорудных месторождений Забайкалья и их генетическое значение. — Изв. АН СССР. Сер. геол. 1972, № 6.

Ю.М. ДЫМКОВ, В.А. СЛЁТОВ

СОВМЕСТНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ И ЗЕРНИСТЫХ АГРЕГАТОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ "ОТСТОЙНИКАХ"

На дне друзовых пустот, на выступах лежачего бока и над брекчиевыми пробками крустификационных гидротермальных жил, а также на дне карстовых полостей можно обнаружить субгоризонтально-слоистые зернистые агрегаты минералов. Такого рода агрегаты по текстурным особенностям мало чем отличаются от осадков современных природных и техногенных отстойников, на дне которых в виде таких же горизонтальных слоев отлагается песок, ил, современные минералы и искусственные химические соединения.

В предлагаемой заметке разобрано несколько примеров минералогических отстойников, в которых удалось наблюдать совместное образование зернистых агрегатов и растущих в них кристаллов тех же минеральных видов.

В образце флюорит-баритового отстойника из крустификационных жил Усуглинского месторождения (Забайкалье)¹ прослеживаются некоторые закономерности роста кристаллов барита одновременно с образованием зернистого агрегата барита, флюорита, белого глинистого материала (рис. 1). Отдельные слои тонкозернистого или фарфоровидного агрегата в виде волнистой, косослойной корки, покрывающего дно отстойника, отличаются соотношением в них барита и флюорита и окрашены в различные по интенсивности голубые тона, что позволяет четко восстановить геометрию роста корки.

Слоистый агрегат отложился на друзовую корку зеленого (ниже — фиолетового) флюорита (см. рис. 1, 1) верхней части крупной кокарды. В основании слоистого агрегата можно проследить ряд тончайших крустификационных корок фиолетового флюорита, разделенных фарфоровидными слоями, — серию ритмов: микрошетки флюорита — зернистый агрегат (2). К первым ритмам приурочены многочисленные мелкие разобщенные кристаллы барита (3). Часть из них послужила затравками для более крупных баритовых кристаллов (4). Заканчивается флюорит-баритовая субгоризонтальная корка слоем зернистого, преимущественно флюоритового, агрегата с обломками раннего флюорита (5). Флюорит частично замещает слоистый агрегат и более поздний зернистый агрегат барита (6). В пустоте (7) выступают таблитчатые и призматические кристаллы барита (8) и кубические кристаллы светлоокрашенного позднего флюорита (9), обрастающего обломки кокард фиолетового флюорита (1).

Рисунок не отражает количественных соотношений флюорита и барита в отдельных слоях зернистого агрегата, подчеркивая лишь геометрию слоев, отличающихся по окраске. В прозрачных шлифах можно видеть незакономерное чередование слоев тонкозернистого флюорита, содержащего по меньшей мере 1–2% каолинита, слоев преимущественно флюоритовых, с вкрапленностью кристаллических зерен барита, слоев преимущественно баритовых и флюорит-баритовых.

Отдельные слои флюорита содержат вкрапленность идиоморфных удлинённых кристаллов барита. Среди них можно выделить три-четыре зарождения, отличающиеся размером кристаллов (например, 1-е зарождение 100–150 мкм, 2-е — около 50 мкм, 3-е — около 10 мкм). Зернистые слои барита сложены сросшимися зернами с извилистыми границами, к которым приурочены цепочки мельчайших разобщенных кубов флюорита. Кубические кристаллы флюорита в кристаллических зернах барита, имеющих 0,3–0,5 мм в поперечнике, достигают 15 мкм, чешуйки минерала группы каолинита — примерно 20 мкм.

¹ Образец получен от Т.Н. Чвилевой (ИМГРЭ). Судя по окисленным сульфидам и брекчиевой текстуре флюоритовых руд, образец характеризует верхние части жил Усуглинского месторождения [1].



Рис. 1. Строение флюорит-баритового отстойника (гравитационная текстура одновременного роста) на поверхности флюоритовой кокарды, месторождение Усуглинское

Зарисовка полированного штуфа: черное — флюорит; белое — барит. 1—9 — пояснение в тексте

Нет признаков замещения или коррозии одного минерала другим; часто встречаются пойкилиты барита, свидетельствующие о росте зерен барита в каком-то вязком осадке (в иле), содержащем мельчайшие взвешенные кристаллы флюорита.

Рассмотрим ориентировку и морфологию кристаллов барита. Прежде всего намечаются признаки своеобразного геометрического отбора: кристаллы, ориентированные под небольшим углом к основанию, практически отсутствуют, в связи с консервацией таких зародышей зернистым материалом. Количество разобщенных кристаллов барита убывает по мере их укрупнения — факт, свидетельствующий о близости скоростей отложения осадка и роста лишь субвертикально ориентированных кристаллов. Одновременно с ростом крупных кристаллов в моменты замедления отложения осадка появляются, но быстро консервируются несколько зародышей мелких призматических кристаллов барита.

Показательно, что многие крупные кристаллы барита могли разрастаться лишь ребрами, образуя скелетные кристаллы. В морфогенетическом отношении ступенчато-конические основания таких кристаллов барита сходны с основаниями ступенчатых кристаллов берилла [2]. Они являются индукционными по своей природе и свидетельствуют об одновременном формировании кристалла и осадка или зернистого агрегата. Участки расширения кристаллов барита — показатели увеличения относительной скорости роста кристаллов барита по сравнению со скоростью отложения осадка (осаждения зернистого агрегата) или перерыва в осаждении последнего.

Сходные структуры совместного образования лучистых сростков кристаллов и глинисто-кальцитового осадка, перешедшего затем в зернистый агрегат кальцита, обнаружены в кальцитовых жилах Хайдарканского ртутного месторождения. В лежачем боку жил и особенно в раздувах часто наблюдаются субгоризонтально-полосчатые агрегаты, сложенные зернистым кальцитом (рис. 2). Основная масса таких агрегатов состоит из плотного тонкозернистого кальцита, содержащего примесь глинистого материала и окрашенного тонкодисперсным гематитом (рис. 2, 2). Наблюдаются прослои, сложенные существенно глинистым материалом (3). Отдельные слои агрегата тонкозернистые, другие (реже) — крупнозернистые; встречаются прослои, сложенные округлыми пизолитами концентрически-зонального строения (4). В пределах одного слоя можно видеть признаки гравитационной сортировки материала по размеру частиц: в основании слой сложен относительно более крупными зернами кальцита.

В отмеченных кальцитовых жилах наблюдается повсеместно переслаивание зон, сложенных зернистым осадком, с зонами друзового строения (рис. 2). В от-

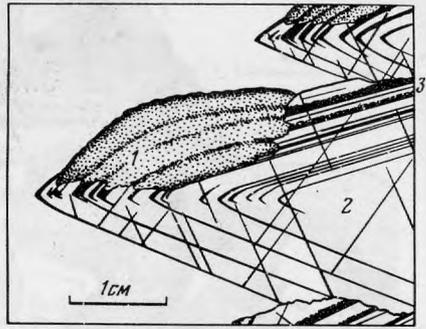
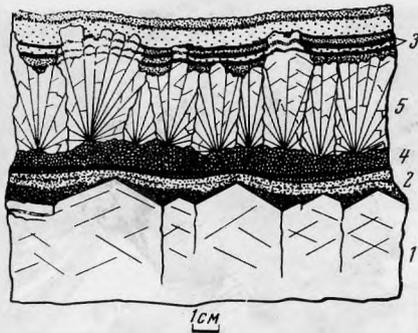


Рис. 2. Строение нижней части кальцитовой крустификационной коры с участками одновременного образования лучистых сростков и зернистого агрегата (верхняя часть разреза), месторождение Хайдаркан

Зарисовка полированного штуфа. 1–5 – пояснения в тексте

Рис. 3. Включения зернистых осадков кальцита (1) в скаленоэдрических кристаллах (2) с зонами, насыщенными дисперсным гематитом (3), Уч-Курган (район месторождения Чаувайское). Деталь штуфа

дельных участках возникают структуры одновременного роста друзы лучистых сростков кристаллов кальцита (рис. 2, 5) и зернистого агрегата. Характерен прогиб слоев осадка между кристаллами кальцита, грубые "индукционные" поверхности кристаллов на контакте с зернистым агрегатом, маркировка отдельных зон кристалла глинистым материалом.

Число примеров одновременного образования осадка и кристаллов в отстойниках нетрудно увеличить, привлекая объекты из других крустификационных жил и месторождений².

С другой стороны, рассмотренные примеры одновременного образования индивидов и агрегатов в отстойниках позволяют по-иному расшифровать ряд аналогичных гравитационных текстур, рассматривавшихся ранее как текстуры перекристаллизации.

Наиболее показательна в этом отношении интерпретация слоистых агрегатов полосчатого мелкозернистого кварца с шестоватыми "метакристаллами" ("метабластами") кварца из Забайкалья, изображенных на рис. 4 и 5 в работе А.А. Ивановой [4] и на рис. 31 у В.С. Кормилицина [5], а также "бластокристаллов" кальцита во "вторичном известняке" из Средней Азии, специально изученных А.В. Скропышевым [6].

В первом случае геологические условия нахождения, характерный прогиб слоев тонкозернистого кварца или адуляра около кристаллов кварца и обволакивание отдельных крупных кристаллов кварца тонкозернистым агрегатом, зоны геометрического отбора и ритмические крустификационные текстуры при направленности разрастания друз в одну сторону – все это свидетельствует об образовании кварц-адуляровых агрегатов и агрегатов из отстойников, рассмотренных нами выше, единым способом.

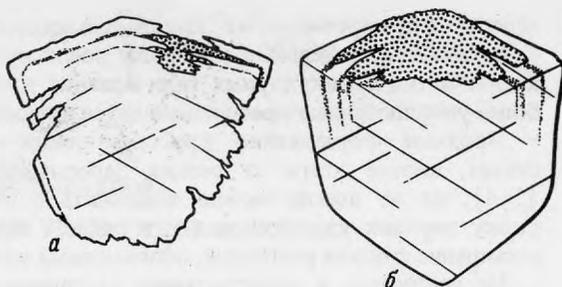
Аналогичные осадки в лежащем боку асимметричной жилы описаны А.В. Скропышевым [6]. Здесь кристаллы кальцита развивались не путем перекристаллизации, как это предполагает автор, а росли одновременно с отложением тонкозернистого агрегата кальцита с примесью гидрослюд и окислов железа ("вторичный известняк" по терминологии А.В. Скропышева). Доказательством этому служат текстурно-структурные особенности осадков, сходные с охарактеризованными примерами текстур из отстойников, признаки расщеления граней кристаллов кальцита и переход их в многоглавый скелетный рост ("своеобразные углубления"), геометрия взаимоотношений кристаллов, столбчатых корок и тонкозернистых осадков кальцита.

Естественно, что при одновременном росте не происходит характерное для перекристаллизации (но не наблюдаемое в "перекристаллизованном" известня-

² Несколько более сложный пример мы видим на рис. 11, в [3].

Рис. 4. Поперечные срезы скалено-эдрических кристаллов кальцита с включениями зернистого осадка (Уч-Курган)

a — форма природного растворения, *б* — первичная форма



ке) постепенное укрупнение зерен вокруг "бластокристаллов" — факт, отмеченный А.В. Скропышевым [6], но не нашедший своего объяснения.

Отметим, что рашифровка структур (текстур) одновременного роста практически однозначна, поскольку существуют все переходы в аналогичных морфогенетических взаимоотношениях "индивид — агрегат" среди гравитационно текстурированных агрегатов: от индивидов (кристаллов и сферолитов) в массе зернистого агрегата до скоплений зернистого агрегата в массе одного индивида.

Ниже дается пример другого крайнего случая одновременного образования кристаллов и зернистых агрегатов.

В районе Чаувайского месторождения ртути была обследована крупная полость раздува мощной кальцитовой жилы, инкрустированной друзовой корой, завершающейся скаленоэдрическими кристаллами кальцита. Кристаллы до 5 см длиной; верхние части их окрашены карстовой глиной или дисперсным гематитом в красный цвет (рис. 3). Полость достигает 15 м в поперечнике, уплощена в наклонной, почти вертикальной плоскости и имеет много боковых ответвлений. Дно полости представляет собой глыбовый завал. В составе глыб — вмещающие жилу известняки и обломки кальцитовой коры потолка полости. Характерно, что глыбы оказываются всесторонне обросшими скаленоэдрами кальцита, что указывает на их обрушение еще в заполненной минералообразующим раствором полости во время продолжавшегося роста кальцитовых друз. Обрушения меньших масштабов неоднократно происходили и впоследствии, на что указывают присыпки многочисленных обломков, неодинаково глубоко вросших в кристаллы кальцита. В состав присыпок входят обломки кристаллов кальцита и вмещающих жилу известняков.

На рис. 3 и 4 индивид выступает в качестве "хозяина", или субстрата, на котором одновременно с ним на верхней части скаленоэдров формируется зернистый агрегат кальцита и глинистого материала. Поскольку рост кристаллов происходит от вершин и ребер, часть осадка в момент прекращения осаждения материала обрастала кальцитом, а осадок в целом локализовывался в виде пятна с угловатыми в плане контурами. При отделении агрегата, а также при частичном (рис. 4, *a*) или полном растворении его, на кристалле остается ступенчатое углубление с площадками погребенных граней скаленоэдра, свидетельствующими о колебаниях относительных скоростей роста кристалла и осаждения зернистого агрегата.

Любопытно, что в таких условиях, как это видно на рис. 3, агрегат приобретает некоторые внешние черты сходства со сферолитовыми корками, растущими совместно с кристаллом. И в том и в другом случае геометрия корок определяется послойным отложением вещества, независимо от того, отлагалось ли оно кристаллографически упорядочено (в кристаллах и сферолитах) или неупорядоченно (в зернистых агрегатах).

Факты совместного роста кристаллов и зернистых агрегатов одного и того же минерала не единичны³ и представляют большой генетический интерес. Условия, при которых скорость роста граней кристалла и скорость осаждения (консолидации?) зернистого осадка практически равны, по-видимому, могут осуществляться различным способом. Так, например, в гетерогенных растворах, т.е. растворах, содержащих жидкую и дисперсную твердую фазы [9], в то время как зернистый

³ Например, факты совместного роста зернистого (с гематитом) агрегата и кристаллов флюорита [7, 8].

агрегат формировался из зародышей-микроблоков, оседающих под действием силы тяжести, отдельные индивиды росли путем ориентированного присоединения к ним частиц молекулярных (или близких к ним) размеров, что позволило строить более упорядоченные самоочищающиеся в процессе роста кристаллы⁴.

Массовое образование кристаллических зародышей-микроблоков свидетельствует, скорее всего, о резких пересыщениях в результате падения давления [5; 4], но не всегда можно исключить и обратный вариант — например, закупорку верхних участков жил и в связи с этим резкое повышение давления и пересыщение фтором растворов, обогащенных кальцием⁵.

Не исключено и существование различных условий в растворах, выполняющих одну полость. Так, осадки на поверхности кристаллов, изображенных на рис. 3, могли возникнуть из осаждающихся нерастворимых частиц или реликтов, образовавшихся при растворении или диспергировании вмещающих известняков в своде полости, в то время как в нижних частях происходил рост скаленоэдров из слабо пересыщенных растворов.

Представления о непременно нисходящем течении растворов как причине образования слоистых зернистых агрегатов [5; 4], по меньшей мере не обоснованы. Бугристая поверхность и следы течения сверху вниз — указатели перемещения неконсолидированных дисперсных или коллоидных осадков под действием силы тяжести, которое может происходить и навстречу потоку. Дисперсные частицы оседают не только при движении растворов снизу вверх⁶, но и при застойном режиме и в условиях ламинарного течения снизу вверх в участках завихрения и при снижении скорости потока. Косая слоистость зернистого осадка (см. рис. 1) позволяет провести некоторую аналогию с русловыми отложениями и, может быть, служит указанием на субгоризонтальное перемещение осевшего под действием силы тяжести вещества.

Совместный рост кристаллов и зернистых агрегатов свидетельствует о близости скоростей роста граней и формирования слоев зернистого агрегата. Геометрия совместного роста кристалла-«хозяина» и кристалла-включения и геометрия совместного роста слоистого зернистого агрегата-хозяина и кристалла-включения имеют элементы сходства. В отмеченных примерах она определяется соотношением скоростей осаждения слоев осадка и слоев растущего среди них индивида (кристалла или сферолита). Аналогичные взаимоотношения возникают при любом послонном и синхронном отложении вещества агрегата и индивида, например при послонном разрастании радиально-пластинчатых агрегатов мусковита, одновременно с которыми росли ступенчатые кристаллы берилла [2], при разрастании сферолитов, растущих на гранях кристаллов [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ф.Я. Корытов*. О зональности и рудных столбах на флюоритовых месторождениях Забайкалья. — В кн.: Проблемы образования рудных столбов. М.: Наука, Новосибирск, 1972.
2. *Г.А. Дымкова* — К онтогении ступенчато-пирамидальных кристаллов берилла — В кн.: Генезис минеральных индивидов и агрегатов (онтогения минералов). М.: Наука, 1965.
3. *Ю.М. Дымков, В.В. Казанцев, В.А. Любченко*. Крустификационные карбонатные жилы уран-арсенидного месторождения. — В кн.: Месторождения урана: зональность и парагенезисы, М.: Атомиздат, 1970.
4. *А.А. Иванова* — Флюоритовые месторождения Восточного Забайкалья. М.: Недра, 1974.
5. *В.С. Кормилицин*. Рудные формации и процессы рудообразования (на примере Забайкалья). Л.: Недра, 1973.
6. *А.В. Скропышев*. О перекристаллизации кальцита и распределении механических примесей в кристаллах. Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1961, ч. 90, вып. 5.
7. *Д.П. Григорьев*. Онтогения минералов. Изд-во ЛГУ, 1961.
8. *Ю.М. Дымков* — Одновременный совместный рост кристаллов и сферолитов. — В кн.: Тр. Минералогического музея АН СССР, 1957, вып. 8.
9. *Н.П. Юшкин*. Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах. — Изд. Коми ФАН СССР, Сыктывкар, 1971.

⁴ Представление о росте кристаллов одновременно из блоков и «молекул» впервые было высказано Е.С. Федоровым [10].

⁵ Д.П. Григорьев [7] рассматривает зернистый агрегат как скопление осколков минерала, образовавшихся при тектонических подвижках.

⁶ Структуры, подобные охарактеризованным для отстойников, можно встретить и на поверхности отдельных участков арагонитовых сталактитов из пещер Казахстана (образцы Н.И. Волкова).

Е.Н. ЗАВЬЯЛОВ

О КОНСТИТУЦИИ ТЕЛЛУРИДОВ ВИСМУТА

Пожалуй, мало найдется двухкомпонентных систем, положение компонентов в которых столь неопределенно как в системе Bi-Te . Первое упоминание о теллуриде висмута относится к XVIII в. [1], когда был описан "серебросодержащий молибденит" с месторождения Дойч-Пильзень (Бёржён, Венгрия). Впоследствии этот теллурид висмута был назван *верлитом* [2] или *пильзенином* [3]. Наиболее распространенный теллурид висмута – *теллуровисмутит* Bi_2Te_3 [4], долгое время считался бессернистой разновидностью тетрадимита $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ и окончательно установлен как самостоятельный минерал на основании его сосуществования с тетрадимитом как в искусственных сплавах [5], так и в образцах со шведского месторождения Болиден [6] и с канадских месторождений Хантер и Эшлоу [7]. Ввиду того, что химический состав верлита очень варьирует, а его рентгеновские данные близки к данным теллуровисмутита, было предположено, что они относятся к одной области твердых растворов. Эта точка зрения соответствовала данным по исследованию диаграммы состояния системы Bi-Te , в которой первоначально была установлена область гомогенности (от 40 до 53%)¹ на основе соединения Bi_2Te_3 [8]. В соответствии с этой фазовой диаграммой еще один теллурид висмута – *хедлиит* рассматривался первооткрывателями [9] как неустойчивый твердый раствор на основе Bi_2Te_3 при значительном избытке висмута с приблизительной формулой $\text{Bi}_5\text{Bi}_2\text{Te}_3$ (или $\text{Bi}_{14}\text{Te}_6$). Таким образом, в природе были установлены три теллурида висмута – теллуровисмутит, верлит (пильзенин) и хедлиит, из которых самостоятельность двух последних вызывала сомнение. Однако при исследовании равновесных (длительно отожженных) сплавов висмута и теллура, кроме соединения Bi_2Te_3 (47,8%), была выделена область гомогенности (34–42,5%) на основе соединения BiTe^2 , область гомогенности (22,5–26%) на основе соединения Bi_2Te и соединение $\text{Bi}_{14}\text{Te}_6$ [11], т.е. подтвердилось существование нескольких фаз в системе Bi-Te , тем не менее, несмотря на значительное число работ, посвященных как природным, так и искусственным теллуридам висмута, ряд существенных моментов в системе Bi-Te до конца не был выяснен.

С целью выявления индивидуальных особенностей теллуридов висмута, уточнения их диагностики, определения положения этих соединений на фазовой диаграмме системы Bi-Te и распространения областей твердых растворов на их основе, а также изучения зависимости структурных особенностей от химического состава нами были проведены микрорентгеноспектральные и рентгенографические исследования 23 образцов³ природных теллуридов висмута в основном из минералогических музеев ИМГРЭ, МГРИ, АН СССР, ЛГИ и 11 образцов искусственных сплавов с различным соотношением висмута и теллура.

От каждого образца взята проба (иногда несколько проб) в виде отдельных пластинок или листочков (около 1–5 мг), запрессована в "протакрил" и отполирована поперек спайности. Однородность материала проверялась сначала под микроскопом в отраженном свете, а затем на рентгеновском микроанализаторе. Предварительно от каждого из листочков бралась порошковая проба для рентгенограммы, в случае неоднородности проба отбиралась под микроскопом из шлифов из проанализированных микрорентгеноспектрально участков. Микрорентгеноспектральные анализы выполнены на установке MAP-2 В.Д. Бегизовым (МГРИ). Принимая во внимание литературные данные о переменности составов природных теллуридов

¹ Здесь и далее составы даны в вес. % Te.

² Позже область гомогенности на основе BiTe была расширена до 46,5% [10].

³ Все исследованные нами образцы пронумерованы от 1 до 31.

висмута и об их структурных особенностях, особое внимание в настоящей работе было обращено на получение надежных рентгеновских данных, для чего с каждого препарата снималось и просчитывалось по несколько дебаегрмм с усреднением результатов. Дебаегрмм со всех изученных соединений индицировались с определением параметров элементарных ячеек с применением ЭВМ "Одра-1204".

Теллуrowисмутит Bi_2Te_3 – наиболее детально и всесторонне изученный теллурид висмута (особенно его искусственный аналог) благодаря термоэлектрическим полупроводниковым свойствам: многократно определялись параметры его элементарной ячейки, изучена кристаллическая структура, изотипная структуре тетрадимита [5, 12, 13], тщательно исследовались физические свойства – теплопроводность, электропроводность, термо-эдс и др., установлено незначительное отклонение его химического состава от стехиометрического соотношения Bi_2Te_3 [14]. При такой полной изученности теллуrowисмутита вызывает сомнение то, что из 26 опубликованных ранее анализов его химического состава только 8 отвечают стехиометрическому соотношению (табл. 1). Причем из 26 анализов только 3 были увязаны с рентгеновскими данными, которые, однако, не совпадают с эталонными, потому что их составы не соответствуют теллуrowисмутиту. Эталонная же рентгенограмма теллуrowисмутита установлена по аналогии с рентгенограммой искусственного соединения Bi_2Te_3 . Недавно опубликована работа по исследованию теллуrowисмутита, в которой химические составы проконтролированы надежными рентгеновскими данными [19]. В этой работе показано, что присутствие в составе теллуrowисмутита сурьмы приводит к уменьшению обоих параметров ячейки, а примеси свинца – к увеличению параметра a_0 (табл. 1 и 3).

Из изученных образцов шесть значились в музеях под названием "теллуrowисмутит", из них три содержит теллурид висмута, соответствующий литературным данным теллуrowисмутита, остальные три содержат минерал, имеющий химический состав, отвечающий формуле PbBi_2Te_4 или $(\text{Bi}, \text{Pb})_3\text{Te}_4$, отличающийся от теллуrowисмутита по рентгеновским данным и утвержденный Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации (КНМ ММА) как новый минерал – раклиджит [23]. Теллуrowисмутит установлен нами в следующих образцах с различных месторождений.

1. "Тетрадимит" (получен от С.А. Сосновского, Сеймчанская КЭ), Омолон, Магаданская обл. Слабо окатанный обломок (10 x 7 x 5 мм), почти целиком сложенный теллуридом.

2. "Жозеит" (минералогический музей АН СССР, № 72468), Болиден, Швеция. Листочки (до 1 мм) теллурида, ориентированные вдоль тонких трещин в основной эффузивной породе (?).

3. "Теллуrowисмутит" (получен от В.Б. Сейраняна, ГУ СМ АрмССР), Алаверды, Армения. Мелкие включения (до 1 x 0,5 мм) теллурида в пирите.

4. "Теллуrowисмутит" (минералогический музей ИМГРЭ, поступило от Г.О. Пиджян), Зод, Армения. Очень тонкие (до 0,2 мм), широкие (до 8 мм) листочки теллурида в сростаниях с мелкими выделениями (до 0,2 мм) самородного золота в разноориентированных трещинках в кварце, содержащем также тонкие иголки мелонита (до 11 x 1 мм).

5. "Теллурид висмута" (минералогический музей ИМГРЭ, поступило от Р.М. Томпсона, университет, Ванкувер, Уайт-Элефант, Британская Колумбия, Канада). Листоватые выделения теллурида, частично выполняющие тонкие трещинки (толщиной до 1 мм) в сплошном кварце.

6. "Теллуrowисмутит" (коллекция кабинета минераграфии ИМГРЭ, нами получен от М.С. Безмертной, ИМГРЭ), Болиден, Швеция. Выделения теллурида до 1,5 мм.

Микрорентгеноспектральные и рентгеновские исследования показали в обр. 3 и 6 сростания теллуrowисмутита и тетрадимита, в остальных образцах теллуrowисмутит однороден. Химический состав изученных теллуrowисмутитов рассчитывается на формулы, близкие к стехиометричной Bi_2Te_3 , несмотря на существенные содержания сурьмы (4,7 вес. %) в обр. 5 и сурьмы, свинца, селена (3,3; 2,2; 1,9 вес. % соответственно) в обр. 6 (табл. 2). Полученные рентгеновские данные по обр. 1–4 соответствуют справочным данным по природному и искусственному теллуrowисмутиту (табл. 3), причем, несмотря на близость химических составов, параметры ячеек у этих образцов несколько отличны: у обр. 1 параметр a_0 , близок к эталонному,

Таблица 1
Известные стехиометричные химические составы теллуровисмутита

Месторождение	Источник	Содержание (вес. %)			Сумма	Химическая формула
		Bi	Te	Другие		
Теллурием-майн, США	[15]	53,07	48,19	Se-сл.	101,26	$Bi_{2,01}Te_{2,99}$
Филдс-вейн, США	[15]	50,83	48,22	0,23*	100,00	$(Bi_{1,95}Fe_{0,02}Cu_{0,01})_{1,98}Te_{3,02}$
То же	[15]	50,97	47,25	0,31 ^{2*}	99,33	$(Bi_{1,97}Fe_{0,03}Cu_{0,01})_{2,01}Te_{2,99}$
"	[4]	51,46	48,26		99,72	$Bi_{1,97}Te_{3,03}$
Оя, Япония	[16]	51,99	47,89	S-0,12	100,00	$Bi_{1,98}(Te_{2,99}S_{0,03})_{3,02}$
Хантер, Канада	[17]	49,7	45,1		94,8	$Bi_{2,01}Te_{2,99}$
Болиден, Швеция	[18]	46,40	48,92	Sb-3,92 ^{3*}	99,85	$(Bi_{1,71}Sb_{0,25}As_{0,01})_{1,97} \times$ $\times (Te_{2,94}S_{0,03}Se_{0,06})_{3,03}$
То же	[18]	52,49	46,10	1,27 ^{4*}	100,03	$(Bi_{1,99}(Fe, Ag, Au)_{0,02})_{2,01} \times$ $\times (Te_{2,86}Se_{0,04}S_{0,09})_{2,99}$
Джеламбет	[19]	51,07	48,92	Sb-1,43 ^{5*}	101,47	$(Bi_{1,91}Sb_{0,09})_{2,00}(Te_{2,99}S_{0,01})_{3,00}$
Жана-Тюбе	"	41,01	48,92	Sb-8,67	98,60	$(Bi_{1,51}Sb_{0,55})_{2,06}Te_{2,94}$
Аксу	"	51,90	47,38	0,685 ^{6*}	99,97	$(Bi_{1,96}Sb_{0,01}Fe_{0,03})_{2,00} \times$ $\times (Te_{2,93}S_{0,07})_{3,00}$
"	"	50,11	47,20	Pb-2,13 ^{7*}	100,28	$(Bi_{1,87}Pb_{0,08}Fe_{0,05})_{2,00} \times$ $\times (Te_{2,89}Se_{0,01}S_{0,10})_{3,00}$

* Fe 0,17, Cu 0,06, S и Se сл.; ^{2*} Fe 0,25, Cu 0,06, S и Se сл.; ^{3*} Плюс: Se 0,58, S 0,13, As 0,10, Fe 0,03, Ag 0,02; ^{4*} Se 0,94; S 0,18; As 0,06; Fe 0,04, Ag 0,01, Au 0,04; ^{5*} Плюс: 0,05; ^{6*} Sb 0,14, Fe 0,21, Cu 0,015, Se 0,05; S 0,27; ^{7*} Плюс: Fe 0,35, Se 0,08; S 0,41.

Примечание. Из 24 анализов Э.М. Спиридонова приведены проконтролированные рентгеновскими данными. Все пересчеты наши.

Таблица 2
Химические составы теллуровисмутита в изученных образцах

Месторождение	Номер образца	Содержание (вес. %)			Сумма	Химическая формула
		Bi	Te	Другие		
Омолонское	1	52,7	47,7		100,4	$Bi_{2,01}Te_{2,99}$
Болиден	2	52,6	47,8		100,4	$Bi_{2,01}Te_{2,99}$
Алаверды	3	52,0	47,8		99,8	$Bi_{2,00}Te_{3,00}$
Зод	4	50,0	47,8	Sb 0,8	98,6	$(Bi_{1,93}Sb_{0,05})_{1,98}Te_{2,02}$
Уайт-Элефант	5	46,7	48,4	Sb 4,7	99,8	$(Bi_{1,74}Sb_{0,30})_{2,04}Te_{2,96}$
Болиден	6	47,6	46,5	7,4*	101,5	$(Bi_{1,74}Pb_{0,08}Sb_{0,21})_{2,03} \times$ $\times (Te_{2,79}Se_{0,18})_{2,97}$

* Pb 2,2; Sb 3,3; Se 1,9.

Примечание. Условия анализов всех изученных нами теллуридов висмута: микроанализатор МАР-2, эталоны - химически чистые висмут, серебро, сурьма, галенит, искусственные Bi_2Te_3 и $PbTe$. Количественный анализ проводился при ускоряющем напряжении 35 кВ по линиям L_{α} для Bi, Pb, Sb, Ag, Te; K_{α} - для Se. При пересчете относительных интенсивностей на концентрации вводились поправки на поглощение и атомный номер [20].

c_0 немного меньше, тогда как у обр. 2-4 наоборот - a_0 немного меньше, c_0 близок к эталонному. Существенное уменьшение параметра a_0 наблюдается у сурьмяного теллуровисмутита в обр. 5, и особо следует отметить наряду с уменьшением параметра a_0 значительное уменьшение параметра c_0 у селенистой разновидности теллуровисмутита со свинцом и сурьмой в обр. 6 при некотором отличии ее дебае-

Таблица 3
 Параметры теллуrowисмутита

Месторождение	Источник, образец	$a_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$	$V (\text{Å}^3)$	$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$
Искусственный	[5]	4,379	30,48		
Уайт-Хорн	[6]	4,39	30,66		
Зод	[21]	4,33	30,06		
Алаверды	[22]	4,380	30,54		
Желамбет	[19]	4,377	30,49	505,88	
Жана-Тюбе	[19]	4,358	30,44	500,67	7,50
Аксу	[19]	4,378	30,49	506,11	7,81*
"	[19]	4,410	30,49	513,53	7,76*
Омолонское	Обр. 1	4,387	30,45	507,51	7,87
Болиден	Обр. 2	4,380	30,48	506,39	7,88
Алаверды	Обр. 3	4,380	30,48	506,39	7,88
Зод	Обр. 4	4,380	30,48	506,39	7,82
Уайт-Элефант	Обр. 5	4,367	30,48	503,38	7,70
Болиден	Обр. 6	4,369	30,19	499,05	7,74

* Измеренная плотность.

граммы (4 линии исчезли, 3 линии раздвоились и изменились индексы ряда линий), вызванном, очевидно, присутствием в минерале селена.

Верлит (пильзенит) $\text{Vi}_{4-x}\text{Te}_{3+x}$ и *цумоит* $\text{Vi}_{2-x}\text{Te}_{2+x}$. Ввиду значительной переменности химических составов природных соединений висмута и теллура, известных под названием верлит (или пильзенит) (табл. 4), не было четкого представления ни об их химической формуле⁴, ни о диагностике, более того, как уже отмечалось, сам факт существования такого минерала неоднократно подвергался сомнению, что находило подтверждение и в микроскопических наблюдениях образцов с первоначального месторождения Дойч-Пильзень, где определялся теллуrowисмутит с полиминеральной каймой замещения [30, 31] или полиминеральный агрегат [29].

Впервые рентгенограмма (дебаграмма) "верлита" была получена с материала без химического состава с Дойч-Пильзень [32]. Данные дебаграммы Г.А. Хакоурта были проиндексированы М.А. Пикоком [9] по аналогии с теллуrowисмутитом. Близкая дебаграмма была получена с материала (тоже без химического состава) с месторождения Тридвелл (Онтарио, Канада), на которой отмечена сверхструктурная линия ($d = 4,91 \text{ Å}$), не индексирующаяся в параметрах М.А. Пикока [28]. Для материала с этого же месторождения приведена еще одна близкая дебаграмма под названием "верлит - разновидность теллуrowисмутита" со сверхструктурной линией ($d = 4,98 \text{ Å}$), соответствующей параметрам М.А. Пикока [33]. Однако рентгенография монокристаллов искусственного соединения ViTe , предположительно соответствующего составу верлита, показала в отличие от пятнадцатислойности структуры теллуrowисмутита ($c_0 = 30,48 \text{ Å}$) двенадцатислойность ($c_0 = 24,00 \text{ Å}$). Открытие минерала цумоита (Озава, Шимазаки, личное сообщение) с химической формулой и параметрами ячейки, отвечающими фазе ViTe (вернее, Vi_2Te_2), усугубило неопределенность верлита.

Для выяснения того, что же представляет собой материал с Дойч-Пильзень и вообще верлит (пильзенит) нами проведены микрорентгеноспектральные и рентгенографические исследования одиннадцати музейных образцов "верлита" с различных месторождений.

7. "Верлит" (МГРИ, № 20633), Дойч-Пильзень, Бёржён, Венгрия, Выкол по спайности ($20 \times 11 \times 0,6 \text{ мм}$), состоящий в основном из теллурида⁵.

8. "Верлит" (ИМГРЭ, поступило от О.Е. Юшко-Захаровой), Ильковцы-Подулки, Закарпатье. Мелкие листочки (до 1 мм) в тонких прожилках мелкозернистого кварца в окремненной породе.

⁴ Предложенные варианты: $\text{Vi} \cdot \text{Vi}_2\text{Te}_3$ [9], $\text{Vi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$ [28], Vi_3Te_2 [16], ViTe [29].

⁵ Более подробные данные по обр. 7-16 приводятся в той же последовательности в статье о верлите и цумоите [35].

9. "Верлит" (ИМГРЭ, поступило от Р.М. Томпсона), Уайт-Элефант, Британская Колумбия, Канада. Спайные выколки (до 10 x 8 мм).

10. "Цумоит" (ИМГРЭ, поступило от Х. Хори), Цумо, Симане, Япония. Агрегаты (до 10 x 7 x 5 мм), сложенные разноориентированными пластинками (до 3 мм) в кварце.

11. "Тетрадимит" (ЛГИ, № 31/7, получен от В.И. Степанова), Бурчагикан, Магаданская обл. Широкие пластинки (до 40 x 25 мм), оконтуренные мелкозернистой каймой (около 1 мм), состоящей из сульфотеллуридов висмута, в кварце.

12. "Верлит" (ИМГРЭ, поступило от Ю.С. Кобяшова), Тырныауз, Центральный Кавказ. Пластинки (до 25 x 15 x 2 мм) в диоксид-гранатовом скарне.

13. "Верлит" (Львовский ун-т, № 10996, получен от М.С. Безсмертной, ИМГРЭ), Ильковцы-Подулки. Листочки (до 2,5 x 0,3 мм) в такой же породе, как в обр. 8.

14. "Верлит" (МГРИ, № 50112), Тырныауз. Крупные листоватые агрегаты (до 30 x 15 x 7 мм) с мелкочешуйчатой оторочкой в гранат-пироксеновом скарне.

15. "Верлит" (ИМГРЭ, поступило от Р.М. Томпсона), Миллер-Коппер майн, Квебек, Канада. Листочки (до 1,5 мм) в интерстициях друзовидного кварца.

16. "Теллуrowисмутит" (нами получен от А.Г. Липовецкого, МГУ), Алексеевское, Становой хребет. Отдельные мелкие зерна (до 1 мм).

17. "Тетрадимит" (минералогический музей АН СССР, № 42715), рудник "Знаменитый", Хакасская А.О. Пластинки (до 2 x 0,4 мм) теллурида в сростании с самородным золотом, частично заполняющие тонкие трещинки в кварце.

Микрорентгеноспектральные исследования теллуридов висмута в изученных образцах показали переменность в их составе содержаний Те от 33,7 до 46,9% (табл. 5), а рентгенографические исследования позволили разделить их на две гомогенные области: 1) 33,7–35,1% – обр. 7–10 и 2) 36,5–46,5% – обр. 11–16 с обособлением обр. 17 (46,9%). Дебаграммы соединений обеих областей весьма близки и имеют общие черты с дебаграммами всех слоистых халькогенидов висмута (и собственно висмута), выражающиеся присутствием на них интенсивных линий (рефлексов) подструктуры и слабых линий сверхструктуры, расположение которых относительно линий подструктуры зависит от количества атомов халькогена в соединении (впервые установлено по рентгенограммам монокристаллов [36]). Эта зависимость применена нами для индирования порошковых рентгенограмм (дебаграмм) слоистых халькогенидов висмута [37]. Линии подструктуры у соединений обеих областей одинаковые – 3,23 и 2,37 Å, а линии сверхструктур у соединений первой области – 4,65–4,70 Å (пробы 7–10), второй – 4,80–4,86 Å (пробы 11–16). Отсюда вычисленные индексы отмеченных трех линий у первых соединений – 0009, 0117, 01114, у вторых – 0005, 0114, 0118. По этим индексам рассчитаны параметры ячеек, уточненные по всем линиям дебаграмм (табл. 6). Как видно из табл. 5 и 6, с уменьшением содержания висмута параметр a_0 постепенно уменьшается, тогда как параметр c_0 меняется дискретно – 41,98–42,00 Å (пробы 7–10), 24,04–24,06 Å (пробы 11–13), 24,18 Å (пробы 14–16). Так как параметр c_0 определяется числом атомных слоев, а следовательно, и атомов в ячейке [38, 36, 39], то у первых соединений в элементарной ячейке (формуле) должен содержаться 21 слой (атом), у вторых – 12, или при числе формульных единиц 3 у первых – 7, у вторых – 4. Следовательно, рентгенограммы соединений первой области гомогенности, имеющих химические составы, отвечающие составу верлита (пильзенита) с первоначального месторождения Дойч-Пильзень (обр. 7–10), определяют 21-слойную структуру и идеальную формулу, содержащую 7 атомов – Bi_4Te_3 . Соединения второй области гомогенности (обр. 11–16) при различных составах имеют рентгенограммы, определяющие 12-слойную структуру, идеальную формулу, содержащую 4 атома – Bi_2Te_2 и соответствующие цумоиту. Однако составы соединений обеих областей значительно отклоняются от стехиометрических соотношений (табл. 5), поэтому их формулы приобретают вид:

1) $Bi_{4-x}Te_{3+x}$ (при x = от +0,11 до 0,28 у обр. 7–10).

2) $Bi_{2-x}Te_{2+x}$ (при x = от –0,05 до +0,18 у обр. 11–14).

Составы образцов 15 и 16 при расчете на 4 атома имеют x = +0,34, но хорошо рассчитываются на 12 атомов в формуле при $Z = 1$ с соотношением (Bi, Pb) : Te = 5 : 7.

Дополнительно следует отметить еще некоторые отличия дебаграммы верлита

Таблица 4
Химические составы верлита

Месторождение	Источник	Содержание, вес. %		
		Bi	Ag	Pb
Дойч-Пильзень	[15]	61,15	2,07	
То же	[15]	59,74	4,37	
"	[15]	70,02	0,48	
Ильковцы	[24]	70,63		
Сингхбхам	[25]	67,3		
Дарасун	[26]	62,5		2,5
"	[26]	63,4		1,7
Садбёри	[27]	57,8		6,0
"	[27]	62,8		1,6
"	[27]	66,1		3,9
"	[27]	62,9		4,0
"	[27]	68,2		1,3
"	[27]	73,4		0,48

Формулы рассчитаны на 7 атомов, последний анализ соответствует хеллиту, рассчитан на 3 атома.

от цумоита (рисунок). У обоих минералов есть линии, отсутствующие у другого: 2,17 и 1,048 Å у верлита, 1,193 и 1,148 Å у цумоита; по мере уменьшения количества висмута две линии верлита (1,411 и 1,396 Å) у цумоита постепенно сближаются (1,408 и 1,400 Å – обр. 11–13) и сливаются в одну (1,402 Å – обр. 14–16). Индексы линий верлита отвечают условию ромбоэдричности ($h - k + l = 3n$), а часть индексов цумоита не подчиняется ему, т.е. пространственная группа у верлита, вероятно, – $R\bar{3}m$ аналогично искусственному соединению Bi_4Te_3 [39], а у цумоита – одна из трех: $P\bar{3}m1$, $P3m1$, $P321$ аналогично искусственным соединениям $BiTe$ (Bi_2Te_2) и $BiSe$ (Bi_2Se_2) [34, 40].

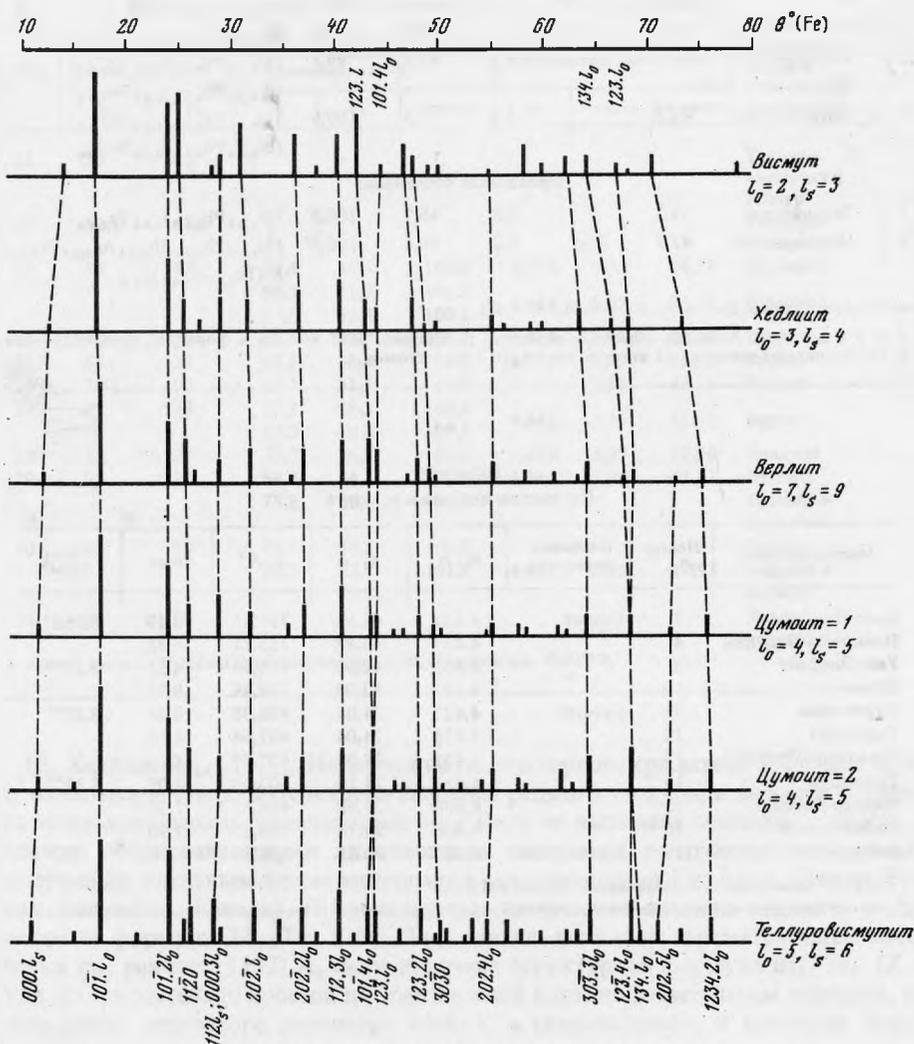
Таким образом, в результате изучения природных "верлитов" нами выявлены две области гомогенности: 1) на основе соединения Bi_4Te_3 – верлит (пильзениит) и 2) на основе соединения Bi_2Te_2 – цумоит, с фазовым переходом между 35,1 и 36,5%. Кроме того, судя по резкому изменению параметра c и по различию индексов некоторых линий дебаеграмм обр. 11–13 и 14–16, область цумоита, вероятно, имеет еще один фазовый переход при 41,1–41,4%, т.е. делится на две части: цумоит-1 и цумоит-2.

Особого внимания заслуживает обр. 17, в котором установлены теллуровисмутит и соединение, очевидно, переходное между теллуровисмутитом и цумоитом-2, так как дифракционная картина его дебаеграммы такая же, как у цумоита, но сверхструктурная линия ($d = 5,01$ Å) показывает пятнадцатислойность структуры (параметр ячейки c_0 равен 30,35 Å) и, следовательно, химическую формулу, состоящую из пяти атомов – $Bi_{2+x}Te_{3-x}$. Похожую рентгенограмму имеет материал с Тридвелла [33], рентгенограмма которого соответствует нашим данным по цумоиту-2 [29]. В целом опубликованные ранее рентгеновские данные "верлита" представляются нам весьма неопределенными.

В рудах Мергеновского рудопроявления (Рудный Алтай) обнаружен "необычный" теллурид висмута, химическая формула которого по данным микрорентгеноспектального анализа (60,7%) – Bi_2Te_5 [41]. Дебаеграмма, снятая с неоднородного материала, говорит о том, что это соединение гомотипно с другими теллуридами висмута. Повторное микрорентгеноспектальное определение этого теллурида висмута в образце, который ранее изучал В.С. Аксенов (ЛГИ, № 306/1), проведенное И.П. Лапутиной (ИГЕМ АН СССР), показало ошибочность первоначального анализа. Полученный состав (обр. 18) соответствует крайнему члену области гомогенности цумоита (табл. 5).

Содержание, вес. %				Кристаллохимическая формула*
Sb	S	Te	Сумма	
	2,33	29,74	95,29	Смесь
		35,47	99,58	$(\text{Bi}_{3,31} \text{Ag}_{0,47})_{3,78} \text{Te}_{3,22}$
	1,33	28,52	100,35	Смесь
	Сл.	28,33	99,76	$\text{Bi}_{4,22} \text{Te}_{2,78}$
			н.о. 0,8	
		28,0	95,3	$\text{Bi}_{4,16} \text{Te}_{2,84}$
		33,5	98,5	$(\text{Bi}_{3,65} \text{Pb}_{0,15})_{3,80} \text{Te}_{3,20}$
		35,6	100,7	$(\text{Bi}_{3,60} \text{Pb}_{0,09})_{3,69} \text{Te}_{3,31}$
0,23		34,9	98,93	$(\text{Bi}_{3,33} \text{Pb}_{0,32} \text{Sb}_{0,02})_{3,70} \text{Te}_{3,30}$
0,05		34,4	98,85	$(\text{Bi}_{3,64} \text{Pb}_{0,09} \text{Sb}_{0,01})_{3,74} \text{Te}_{3,26}$
0,15		29,2	99,35	$(\text{Bi}_{3,92} \text{Pb}_{0,23} \text{Sb}_{0,02})_{4,17} \text{Te}_{3,83}$
0,15		32,0	99,05	$(\text{Bi}_{3,68} \text{Pb}_{0,24} \text{Sb}_{0,02})_{3,94} \text{Te}_{3,06}$
0,17		28,1	97,77	$(\text{Bi}_{4,12} \text{Pb}_{0,08} \text{Sb}_{0,02})_{4,22} \text{Te}_{2,78}$
0,11		25,1	99,09	$(\text{Bi}_{1,91} \text{Pb}_{0,01} \text{Sb}_{0,01})_{1,93} \text{Te}_{1,07}$

Примечание. Первые четыре анализа — химические, остальные — микрорентгеноспектральные.



Схемы дебаграмм висмута и висмутовых теллуридов

Таблица 5
Химические составы верлита и цумоита в изученных образцах

Образец	Месторождение	Содержание, вес. %				Сумма	Кристаллохимическая формула
		Bi	Ag	Pb	Te		
Верлит $Bi_{4-x}Te_{3+x}$							
7а	Дойч-Пильзень	61,6	3,9	1,0	34,4	100,9	$(Bi_{3,41}Ag_{0,42}Pb_{0,06})_{3,89}Te_{3,11}$
7б	То же	62,6	2,0	1,2	33,7	99,5	$(Bi_{3,57}Ag_{0,22}Pb_{0,07})_{3,86}Te_{3,14}$
7в	"	62,1	2,7	1,0	34,1	99,9	$(Bi_{3,50}Ag_{0,29}Pb_{0,06})_{3,85}Te_{3,15}$
8	Ильковцы-Подулки	67,6			34,2	101,8	$Bi_{3,83}Te_{3,17}$
9а	Уайт-Элефант	65,3		0,5	34,8	100,6	$(Bi_{3,72}Pb_{0,03})_{3,75}Te_{3,25}$
9б	То же	65,0			34,7	99,7	$Bi_{3,74}Te_{3,26}$
10а	Цумо	63,9		1,2	34,9	100,0	$(Bi_{3,66}Pb_{0,07})_{3,73}Te_{3,27}$
10б	"	63,9		1,3	35,1	100,3	$(Bi_{3,65}Pb_{0,07})_{3,72}Te_{3,28}$
Цумоит $Bi_{1-x}Te_{2+x}$							
11	Бурчагикан	62,7			36,5	99,2	$Bi_{2,05}Te_{1,95}$
12	Тырныауз	61,3			39,8	101,1	$Bi_{1,94}Te_{2,06}$
13	Ильковцы-Подулки	60,2			41,1	101,3	$Bi_{1,89}Te_{2,11}$
14а	Тырныауз	59,2			40,7	99,9	$Bi_{1,88}Te_{2,12}$
14б	"	58,8			41,3	100,1	$Bi_{1,86}Te_{2,14}$
14в	"	57,4			42,1	99,5	$Bi_{1,82}Te_{2,18}$
15	Миллер-Коппер	50,4		3,3	46,1	99,8	$(Bi_{1,56}Pb_{0,10})_{1,66}Te_{2,34}$ $(Bi_{4,67}Pb_{0,31})_{4,98}Te_{7,00}$
16	Алексеевское	48,8		5,3	46,5	100,6	$(Bi_{1,50}Pb_{0,16})_{1,66}Te_{2,34}$ $(Bi_{4,49}Pb_{0,49})_{4,98}Te_{7,00}$
Переходные соединения							
17	Знаменитый	53,1		0,8	46,9	100,8	$(Bi_{2,03}Pb_{0,03})_{2,06}Te_{2,94}$
18	Мергеновское	42,9	0,65	6,2	46,6	100,2*	$(Bi_{1,59}Pb_{0,23}Sb_{0,24}Ag_{0,05}Fe_{0,05})_{2,16} \times$ $\times (Te_{2,83}S_{0,01})_{2,84}$

* Присутствуют также Sb — 3,7; Fe — 0,34; S — 0,3.

Примечание. Анализы образцов верлитов рассчитаны на 7 атомов в формуле, цумоитов — на 4; ан. 15, 16 рассчитаны также на 12 атомов, ан. 17, 18 — на 5 атомов.

Таблица 6
Параметры верлита и цумоита

Месторождение	Номер обр.	Название минерала	$a_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$\rho_{\text{выч}}$	$\rho_{\text{изм}}, \text{г/см}^3$
Дойч-Пильзень	7	Верлит	4,437	41,98	715,71	8,19	8,368*
Ильковцы-Подулки	8		4,437	41,98	715,71	8,38	
Уайт-Элефант	9		4,432	42,00	714,44	8,35	8,12**
Цумо	10		4,432	42,00	714,44	8,34	
Бурчагикан	11	Цумоит	4,427	24,06	408,35	8,26	8,22**
Тырныауз	12		4,425	24,04	407,64	8,16	
Ильковцы-Подулки	13		4,421	24,06	407,24	8,12	
Тырныауз	14		4,411	24,18	407,43	8,05	8,37**
Миллер-Коппер	15		4,408	24,18	406,87	7,90	
Алексеевское	16		4,408	24,18	406,87	7,90	
Знаменитый	17	Переходный	4,400	30,35	508,84	7,88	

* [9]. ** Измерено В.С. Амелиной, ИГЕМ АН СССР.

Таблица 7
Химические составы хедлиита

Месторожде- ние	Источник	Содержание, вес. %				Кристаллохимиче- ская формула*
		Bi	Te	Другие	Сумма	
Гуд-Хоуп	[9]	80,60	18,52	S 0,12	99,24	$Bi_{2,16}(Te_{0,81}S_{0,02})_{0,83}$
То же	[9]	81,55	17,60	S 0,04	99,19	$Bi_{2,21}(Te_{0,78}S_{0,01})_{0,79}$
Восток-2	[42]	81,3	19,2	Se 0,6	101,1	$Bi_{2,13}(Te_{0,83}Se_{0,04})_{0,87}$
Угат	[42]	80,5	18,8	Se 0,4	99,7	$Bi_{2,15}(Te_{0,82}Se_{0,03})_{0,85}$
Чармитан	[43]	76,54	19,68		96,22	$Bi_{2,11}Te_{0,89}$
Кумбельское	[44]	80,4	18,2	Au 1,0; Ag 0,1	99,7	$(Bi_{2,16}Au_{0,03}Ag_{0,01})_{2,20} \times$ $\times Te_{0,80}$
Восток-2	Обр. 19	81,1	17,9	Se 0,7	99,7	$Bi_{2,17}(Te_{0,78}Se_{0,05})_{0,83}$
Питкьяранта	Обр. 20	79,6	19,4	Pb 1,5; Se 0,2	100,7	$(Bi_{2,11}Pb_{0,04})_{2,15} \times$ $\times (Te_{0,84}Se_{0,01})_{0,85}$
То же	Обр. 20а	78,1	19,4	Pb 1,4; Se 0,2	99,1	$(Bi_{2,10}Pb_{0,04})_{2,14} \times$ $\times (Te_{0,85}Se_{0,01})_{0,86}$

* Рассчитана на 3 атома.

Таблица 8
Результаты изучения искусственных сплавов висмута и теллура

Номер обр.	Заданные содер- жания, вес. %		Состав полученных со- единений, вес. %			Параметры ячейки, Å			Природные аналоги полученных соединений
	Bi	Te	Bi	Te	Сумма	a_0	c_0 под	c_0 сверх	
21	35	65							Теллу- висмутит и теллур
22	52,1	47,9							Теллу- висмутит
23	55	45	54,4	46,5	100,9	4,408	6,05	24,18	Цумоит-2
			60,1	41,2	101,3	4,428	6,02	24,06	Цумоит-1
			57,6	42,5	100,1				
24	60	40	60,4	40,7	101,1	4,425	6,01	24,04	Цумоит-1
25	64	36	64,2	36,3	100,5	4,439	5,99	41,93	Верлит
26	70	30	68,1	31,1	99,2	4,442	5,96	41,75	Верлит
27	72	28	72,1	28,5	100,6	4,465	5,96	41,71	Верлит
			67,3	32,3	99,6				
28	75	25	75,2	26,8	102,0	4,472	5,97	17,90	Хедлиит
29	78	22	64,2	34,3	98,5	4,444	5,96	41,72	Верлит, хедлиит и висмут
			75,8	23,1	98,9				
30	80	20	70,7	30,5	101,2				Верлит, хедлиит и висмут
			78,1	23,7	101,8	4,469	5,98	17,93	Висмут и хедлиит
31	85	15							

Примечание. Сплавы синтезированы А.Ю. Малевским, ИМГРЭ.

18. Хедлиит $Bi_{2+x}Te_{1-x}$. Несмотря на то, что первооткрыватели [9] очень осторожно отнеслись к самостоятельности наиболее редкого теллурида висмута – хедлиита, его индивидуальность впоследствии ни у кого не вызывала сомнения, так как была надежно обоснована двумя химическими анализами, рентгеновскими данными и измеренным удельным весом материала с месторождения Гуд-Хоуп (Хедли, Британская Колумбия, Канада). Первоначальные химические анализы хедлиита рассчитываются на формулы $Bi_{13}Te_5$ и $Bi_{14}Te_5$, однако, исходя из параметра гексагональной ячейки c_0 , равного 119,0 Å, была получена структурная формула $Bi_{14}Te_6$ ($Z = 3$). Судя по относительно простой дифракционной картине дебаеграммы хедлиита, реальность столь огромного параметра ячейки, а следовательно, и принятой формулы маловероятна.

Таблица 9
Сверхструктурные изменения теллуридов висмута

Название минерала	Межплоскостные расстояния			Индексы	
	$d/n(000.l_S)$	$d/n(01\bar{1}.l_0)$	$d/n(01\bar{1}.2l_0)$	l_S	l_0
Теллур	3,87	3,23	2,36	3	2
Висмут	3,97	3,30	2,37	3	2
Хедлиит	4,45	3,25	2,37	4	3
Верлит	4,65	3,23	2,36	9	7
Цумоит-1	4,82	3,23	2,37	5	4
Цумоит-2	4,86	3,23	2,37	5	4
Переходное соединение	5,01	3,23	2,38	6	5
Теллуровисмутит	5,09	3,22	2,38	6	5

Примечание. N — число слоев в структуре.

Нами исследовался хедлиит в образцах с двух советских месторождений.

19. Восток-2, Приморье (нами получен от Г.Н. Нечелюстова, ИМГРЭ). Мелкое выделение (1 x 0,5 мм) самородного висмута с включением хедлиита (0,2 x 0,1 мм) в интерстиции грубозернистого кварца.

20. Питкяранта, Южная Карелия (нами получен от Е.И. Нефедова, ВСЕГЕИ, через В.И. Степанова). Полуокатанные зерна самородного висмута, хедлиита и их сростаний (около 0,5–0,2 мм) в шлихе.

Химический состав этих образцов близок к известным составам хедлиита (табл. 7), данные дебаеграммы также, однако параметр c_0 , рассчитанный нами на основании той же зависимости числа слоев и атомов в ячейке от состава, примененной при индировании дебаеграммы верлита и цумоита, почти в 7 раз меньше известных ранее: обр. 19 – $a_0 = 4,472$, $c_0 = 17,82 \text{ \AA}$, обр. 20 – $a_0 = 4,475$, $c_0 = 17,95 \text{ \AA}$. Следовательно, ячейка хедлиита содержит 9 слоев, а его химическая формула при $Z = 3$ должна состоять из трех атомов. Однако химические составы хедлиита (табл. 7) имеют почти одни и те же отклонения от идеальной формулы Bi_2Te , обусловленные, очевидно, частичным замещением теллура висмутом, т.е. в общем виде химическая формула хедлиита – $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{1-x}$ [37].

Искусственные соединения, аналогичные теллуровисмутиту, хедлииту, верлиту и цумоиту, установлены при микрорентгеноспектральном и рентгенографическом изучении сплавов висмута и теллура, имеющих наиболее интересные химические составы (табл. 8). Помимо подтверждения фазового состава, полученного на природном материале, исследование искусственных соединений позволило определить распространение областей гомогенности на основе хедлиита (23,1–26,8 вес. % Te) и верлита (28,5–36,3 вес. % Te), т.е. определилась ситуация по всей системе Bi–Te, где существуют: стехиометричный теллуровисмутит (Bi_2Te_3), соединения с переменными составами (от 17,6 до 46,9%), разделяющиеся по структурным особенностям на гомогенные области на основе хедлиита (Bi_2Te), верлита (Bi_4Te_3), цумоита-1 (Bi_2Te_2 или Bi_6Te_6), цумоита-2 (Bi_5Te_7 ?), и, вероятно, соединение, переходное между теллуровисмутитом и цумоитом-2 ($\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$).

В заключение более подробно остановимся на структурных особенностях соединений в системе Bi–Te, отражающихся на рентгенограммах. При сопоставлении параметров элементарных ячеек известных слоистых халькогенидов висмута (и собственно висмута) была предположена гомотипия их структур [38]. Рентгенография монокристаллов искусственных теллуридов и селенидов висмута позволила выявить общий принцип их структур, выражающийся подструктурой – слоистым расположением атомов по мотиву трехслойной (кубической) упаковки⁶ и сверхструктурой – группировкой слоев в пакеты и характером заполнения слоев висмутом и халькогеном [40], причем сверхструктура обуславливает число слоев в ячейке и, следовательно, истинный ее параметр c_0 . Изменение сверхструктур в зависимости от состава вещества отражается на монокристаллических рентгенограммах систематическим перемещением сверхструктурных рефлексов по отношению к рефлексам подструктуры [36]. По мнению Х. Штрунца, сверхструктурные слои группируются в три пакета, содержащих число слоев, равное сумме атомов в химической формуле [38], интерес-

l_S/l_0	$a_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$	N	Z	Структурная формула
1,50	4,450	11,85	6	3	Te ₂
1,50	4,560	11,87	6	3	Bi ₂
1,33	4,475	17,96	9	3	Bi _{2+x} Te _{1-x}
1,28	4,437	41,98	21	3	Bi _{4-x} Te _{3+x}
1,25	4,427	24,06	12	3	Bi _{2-x} Te _{2+x}
1,25	4,408	24,18	12	1	Bi ₁ Te ₇
1,20	4,400	30,35	15	3	Bi _{1+x} Te _{3-x}
1,20	4,387	30,45	15	3	Bi ₁ Te ₃

но, что на монокристалльных рентгенограммах соединений BiTe, BiSe и Sb₂Te наиболее интенсивные рефлексы имеют индексы, также равные (или кратные) сумме атомов в формуле [34].

По нашим наблюдениям, изменения сверхструктуры теллуридов висмута при уменьшении количества теллура проявляются на дебаграммах систематическим смещением сверхструктурного базального рефлекса (000. l_S) к рефлексам подструктуры (011. l_0) и (011.2 l_0). Используя значения межплоскостных расстояний этих трех рефлексов (линий), можно легко рассчитать индексы l_S и l_0 из трех уравнений по квадратичной форме $1/d^2 = 4/3(h^2 + k^2 + hk)$. $1/a_0^2 + l^2/c_0^2$:

$$1/d_{(000.l_S)}^2 = l_S^2/c_0^2, \quad 1/d_{(011.l_0)}^2 = S + l_0^2/c_0^2, \quad 1/d_{(011.2l_0)}^2 = S + 4l_0^2/c_0^2, \quad \text{откуда}$$

$$\frac{1/d_{(000.l_S)}^2}{1/d_{(011.2l_0)}^2 - 1/d_{(011.l_0)}^2} = \frac{l_S^2}{3l_0^2}$$

На штриховой диаграмме (рис. 1) показано систематическое смещение подструктурных и сверхструктурных линий на дебаграммах висмута и его теллуридов с изменением их химического состава. Для выделенных трех линий (000. l_S , 011. l_0 , 011.2 l_0) всех изученных соединений рассчитаны индексы l_S и l_0 и соответственно истинные параметры ячеек, уточненные по остальным линиям (табл. 9). Таким образом, были установлены количества слоев (атомов) в ячейках теллуридов висмута, что дало возможность определить их структурные химические формулы, причем суммы радикалов в формулах оказались равными индексам l_0 . Аналогичную зависимость имеют и другие слоистые халкогениды висмута – сульфотеллуриды, селениды и сульфоселениды. Интересно отметить, что дебаграмма теллура, весьма сходная с дебаграммой висмута, тоже подчиняется описанной закономерности, т.е. теллур так же, как и висмут, имеет слоистую структуру и параметры ячейки (табл. 9) типа мышьяка, а не селена, как это принято считать⁸.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Born. *Zythophylacium bornianum*. – Index fossilium-qualcollight, etc., Pt. 1. Prague, 1772.
2. J.J. Huot. *Manuel de Minéralogie*, vol. 1. Paris, 1841.
3. G.A. Kenngott. *Das Mahs'che Mineralsystem*. Vienna, 1853.
4. D.M. Balch. On tellurbismuth from Dahlonega, Georgia. – *Am. J. Sci.*, vol. 35, 1863.
5. P.W. Lange. Ein Vergleich zwischen Bi₂Te₃ – Bi₂Te₂S. – *Naturwiss.*, vol. 27, 1939.
6. C. Frondel. Redefinition of tellurobismuthite and vandiestite. – *Am. J. Sci.*, 1940, vol. 238, N 12.

⁶ Параметр подъячейки c'_0 равен толщине трех атомных слоев (около 6 Å).

⁷ $4/3(h^2 + k^2 + hk)$ $1/a_0^2$ обозначим S .

⁸ Дебаграммы теллура и селена имеют существенные отличия. Известны параметры теллура, близкие с нашими [45], тем не менее его структура интерпретируется в виде винтовых цепочек по аналогии с селеном.

7. M.A. Peacock, L.G. Berry. Röntgenographie observations on ore minerals. — Univ. Toronto stud., Geol. ser., 1940, N 44.
8. М. Хансен, К. Андерко. Структура двойных сплавов. М.; Л.: ГОНТИ, 1962, т. 1.
9. H.V. Warren, M.A. Peacock. Hedleyite a new bismuth telluride from British Columbia. — Univ. Toronto stud., Geol. ser., 1945, N 49.
10. A.C. Glatz. An evaluation of the bismuth-tellurium phase system. — J. Electrochem. Soc., 1965, vol. 112, N 12.
11. Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина. Исследование диаграммы состояния системы Bi-Te. — Ж. неорганич. хим., 1958, т. 3, вып. 3.
12. С.А. Семилетов. Электронографическое исследование структуры сублимированных слоев состава Bi-Se и Bi-Te. — Тр. института кристаллографии АН СССР, 1954, вып. 10.
13. S. Nakajima. The crystal structure of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{S}_x$. — J. Phys. Chem. Sol., 1963, vol. 24.
14. Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М.: Наука, 1972.
15. C. Doelter. Handbuch der Mineralchemie, Dresden; Leipzig, 1926, vol. 4.
16. Дж. Дэна, Э.С. Дэна, Ч.П. Пэлач, Г. Берман, К. Фрондель. Система минералогии. ИЛ, 1951, т. 1, полут. 1.
17. H.V. Warren, P. Davis. Some bismuth minerals from British Columbia. — Univ. Toronto stud., Geol. ser., 1940, vol. 44.
18. Ödman O. Geology and ores of the Boliden-deposit, Sweden. — Sver. geol. undersokh, Arsbok, 1941, vol. 35.
19. Э.М. Спиридонов Э.М., Н.Ф. Соколова, Н.Г. Шумкова, Т.Н. Чивлева. Теллуриовисмутиты и тетрадимиты Северного Казахстана. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1973, вып. 26.
20. G. Springer. Die Berechnung von Korrekturen für die quantitative Elektronenstrahl - Mikroanalyse. — Fortsch. Miner., 1967, vol. 45, N 1.
21. И.Г. Магакьян. Сурьмянистый теллуриовисмутит Зодского золоторудного месторождения. — Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1957, ч. 86, № 3.
22. В.Б. Сейранян, С.Ш. Саркисян, Е.Н. Завьялов. Первая находка теллуридов в рудах Алавердского медноколчеданного месторождения. — Изв. АН АрмССР. Науки о Земле, 1975, вып. 28, № 2.
23. Е.Н. Завьялов, Б.Д. Бегизов. Раклиджит (Bi , Pb) $_3\text{Tl}_4$ — новый минерал из золоторудных месторождений Зоди Кочкарь. — Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1977, ч. 106, вып. 1.
24. Э.А. Лазаренко. К геохимии теллура в измененных породах Закарпатья. — Проблемы геохимии, 1959. ГУ, 1959.
25. S.C. Sarker, M. Deb. Tetradymite and wehrilite from Sindhbhum Copper-Belt, India. — Miner. Mag., 1969, vol. 37, N 287.
26. М.С. Сахарова. Новые данные о составе верлита. — ДАН СССР, 1971, т. 200, № 5.
27. L.J. Cabri, J.H.G. Laflamme. The mineralogy of the platinum-group elements from some copper-nickel deposits of the Sudbury area, Ontario. — Econ. Geol., 1976, vol. 71, N 7.
28. R.M. Thompson. The telluride minerals and their occurrence in Canada. — Amer. Mineral., 1949, vol. 34, N 5-6.
29. П. Рамдор. Рудные минералы и их срращения. ИЛ, 1967.
30. K. Sztrokay. Über den Wehrilite (Pilsenit). — Ann. Hist. Nat. Mus. Nat. Hung., 1946, vol. 39.
31. М.С. Безсмертная, Л.А. Логинова, Л.Н. Соболева. Определение теллуридов под микроскопом. М.: Наука, 1969.
32. G.A. Harcourt. Tables for the identification of ore minerals by x-ray powder patterns. — Amer. Mineral., 1942, vol. 27, N 2.
33. L.G. Berry, R.M. Thompson. X-ray powder data for ore minerals. The Peacock atlas. — Mem. Geol. Soc. Amer., 1962, vol. 85.
34. М.М. Стасова. Рентгенографическое исследование некоторых халькогенидов висмута и сурьмы. — Ж. структ. хим., 1964, № 5.
35. Е.Н. Завьялов, В.Д. Бегизов, В.И. Степанов. Переопределение верлита, первая находка цумоита в СССР. — Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1978, ч. 107, вып. 5.
36. М.М. Стасова, О.Г. Карпинский. О слоистости в структурах селенидов и теллуридов висмута и теллуридов сурьмы. — Ж. структур. хим., 1967, т. 8, № 1.
37. Е.Н. Завьялов, В.Д. Бегизов, Г.Н. Нечелюстов. Новые данные о хедллите. — ДАН СССР, 1976, т. 230, № 6.
38. H. Strunz. Homotypic Bi_2Se_2 - Bi_4Se_3 - Bi_3Se_4 - Bi_4Se_5 u.s.w. Platynit, Ikonolit, Laitakariit. — Ns. Jb. Miner. Monatshefte, 1963, N 7.
39. М.М. Стасова. Кристаллическая структура селенида висмута Bi_4Se_5 — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1968, т. 4, № 1.
40. В.С. Аксенов, Е.А. Косяк, Ш.К. Мергенов, Т.К. Рафиков. Новый теллурид висмута Bi_2Te_5 . — ДАН СССР, 1968, т. 181, № 2.
41. Г.Н. Нечелюстов, А.С. Авдонин, Е.Б. Халезова. О первой находке хедллита в СССР. — ДАН СССР, 1973, т. 210, № 6.
42. Ф.Я. Ишмурзин, Э.П. Николаева, Г.П. Пергат. — Хедлейит — редкий теллурид висмута — на Кумбельском скарново-рудном поле в Северной Киргизии. — ДАН СССР, 1975, т. 221, № 2.
43. К. Шуберт. Кристаллические структуры двух компонентных фаз. — Металлургия, 1971.

В.А. КОРНЕТОВА, В.С. МАЛОВ, С.С. СТЕПАНОВ, Н.Д. СЕРЕБРЕНИКОВА

О МИНЕРАЛОГИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ПСЕВДОМОРФОЗ ПО ИЛЬМЕНИТУ
ИЗ ПЕГМАТИТОВ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

Псевдоморфозы по ильмениту, часто светлоокрашенные, с давних пор называются лейкоксенами (лейкос – белый, ксенос – чужой, с греческого). Считается, что это беловатое вещество – продукт изменения ильменита – представляет собой сфен в тонкораспыленном состоянии. Очень часто, однако, эти псевдоморфозы состоят из твердого каркаса, представленного окислами титана (рутил и брукит, рутил и анатаз), заполненного беловатыми, сероватыми или зеленоватыми землистыми массами различного и часто неопределенного состава.

В гранитных пегматитах ильменит, отложившийся на ранних стадиях развития процесса, обычно замещается сростаниями вышеперечисленных окислов титана [1–3].

Брукит и анатаз как более низкотемпературные разновидности окиси титана по сравнению с рутилом редко образуют самостоятельные псевдоморфозы, чаще всего они встречаются в тесной ассоциации друг с другом.

Иногда, помимо псевдоморфоз, они располагаются поблизости в трещинках, ассоциируя с минералами, возникающими при гидротермальной переработке более ранних минералов пегматита, таких, как поздние гидрослюда, прозрачный поздний альбит и т.д.

К. Бехтигер [4] подсчитал для альпийских жил Швейцарии, что из 100 случаев – 99 лейкоксенов содержат рутил и совместно с ним анатаз, а присутствие брукита вместе с вышеупомянутыми минералами отмечается лишь в 5 случаях. По его мнению, брукит из альпийских жил Граубюнден (Швейцария) возник из гидротермальных растворов, температура которых была 160–190° и рН среды равна 7.

Анатаз-брукитовые лейкоксены встречаются также в экзоконтактных фенитизированных породах интрузии миаскитов [5] и, по-видимому, возможны и во многих других случаях.

В описываемых камерных гранитных пегматитах ильменит не сохранился, но, судя по псевдоморфозам, он образовывал тончайшие (менее 0,01 мм толщиной) пластины, довольно большие по площади, достигающие размера ладони. Ильменит расщепал блоки микроклина в разных направлениях, возможно, развиваясь по трещинам.

При детальном изучении этих листоватых псевдоморфоз при большом увеличении отчетливо видно, что они состоят из тонких красноватых иголок, закономерно сростающихся друг с другом под углом 60° (типа сагенита) и образующих как бы решетку скелетного вида (рис. 1). Последняя, вероятно, наследует тригональную симметрию ильменита, по которому она развивается. На снимке (рис. 1), сделанном под электронным микроскопом, отчетливо видны грани головок кристаллов рутила. Каждая "иголочка" рутила вполне прозрачна, окрашена в красновато-желтый цвет, показатель преломления очень высокий, погасание прямое. Принадлежность к рутиллу подтверждается рентгеном.

Иногда, помимо рутила, здесь же присутствуют две остальные модификации TiO_2 : брукит в виде пластинчатых кристаллов и анатаз в виде острых бипирамидок.

Кроме минералов окислов титана, под бинокляром отчетливо видна пылеватая примесь, придающая лейкоксену светло-серый цвет и рыхлую землистую фактуру. На снимке, сделанном под электронным микроскопом, (рис. 1), хорошо видны плохо оформленные чешуйчатые кристаллы, собранные в розетки (рис. 2), которые оказались редким минералом – черчитом (см. ниже).

Любопытно, что рутил образуется *in situ* и в отличие от брукита и анатаза за пределами псевдоморфоз не встречается.

Брукит – ромбическая модификация TiO_2 . Развивается в хороших кристаллах, явно превосходящих своими размерами все остальные модификации TiO_2 . Он в

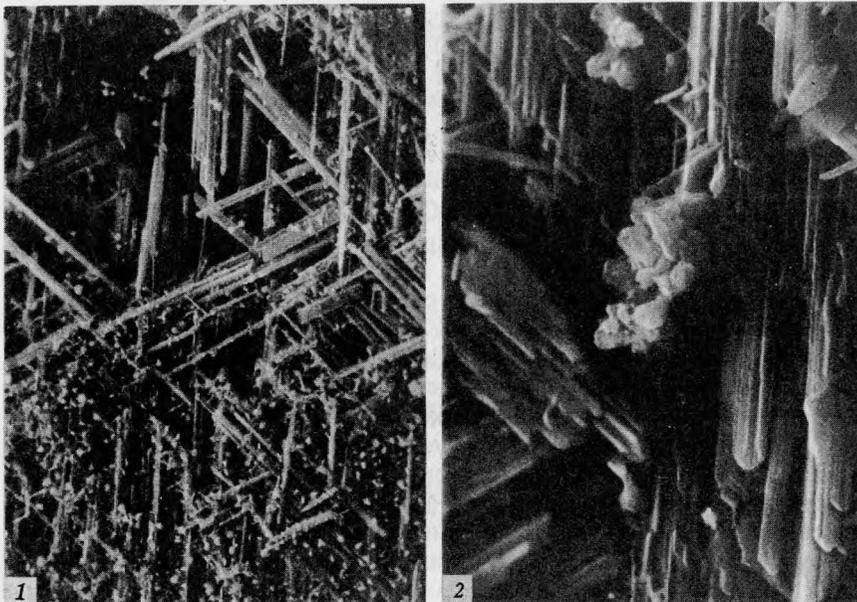


Рис. 1. Рутиловая псевдоморфоза по ильмениту. Снимок перпендикулярен L_3 ильменита
Рутил в столбчатых кристаллах. Белые комочки – чёрчит, увел. 650 (электронный микроскоп)

Рис. 2. Розетка-друза кристалла чёрчита (размер 8 мкм) на столбчатом рутиле, увел. 3250 (электронный микроскоп)

данном случае, в противоположность описанию К. Бехтигера, преобладает и количественно. Кристаллы брукита пластинчатые по (100) и достигают 2–3 мм. Всегда развиты грани x (102), e (122), a (100) и m (110). Последние исштрихованы параллельно оси c (рис. 3). Окраска пятнистая и распределяется по зонам: желтая (ж), черная (ч) и промежуточная между ними грязно-зеленая (г.з.). Черная окраска развита со стороны грани x (102), а от m (110) всегда идут светло-желтые совершенно прозрачные участки (рис. 4). Распределение окраски напоминает "конвертик" или песочные часы, т.е. осуществляется по секторам (рис. 3–5). Контуры окрашенных участков имеют прерывистый ступенчатый рисунок. Академик А.В. Шубников объяснял такое явление существованием "закона Бекке": "реальный кристалл сложен пирамидами роста, которые физически различны" [6]. С другой стороны, непостоянное отношение скоростей роста граней также играет главенствующую роль.

В нашем случае пирамиды роста $\langle 021 \rangle$ окрашены в черный цвет, а пирамиды роста $\langle 021 \rangle$ в грязно-зеленый цвет.

В серии работ Н.Ю. Икорниковой [6, 7, 8] приводится подробное объяснение развитию секториальной окраски брукита, а также и ее хромофорам. По ее мнению, прерывистый рисунок – контур пирамид роста, дающий угловатые ломаные линии, свидетельствует о "порционном" поступлении примесей в растущий кристалл, которые тормозили его рост по $\langle 001 \rangle$, а затем следовало максимально быстрое зарастание [6, с. 260].

Вследствие гексагоналоидности брукита по (100) имеет место структурная сходственность граней (001) и (021). В результате этими гранями поглощается одна и та же примесь, окрашивающая участки кристалла в один и тот же цвет, но разной интенсивности [7]. Хромофоры, по мнению Н.Ю. Икорниковой, закисное Fe (зеленый цвет) и окисное Fe (желтый цвет), входящих в состав включений.

В работе [8] делается предположение, что в желтых участках брукит несет примесь гематита (Fe_2O_3), а в зеленых – колумбит, содержащий закисное железо и занимающий наивыгоднейшие позиции в решетке брукита. Отсюда вытекает и приуроченность примесей только к определенным пирамидам роста – $\langle 001 \rangle$ и $\langle 021 \rangle$.

В работе К. Бехтигера [4], описывающего брукит из альпийских жил Швейцарии, отмечается, что еще в 1929 г. Арнольд спектрально установил в черных зонах брукита

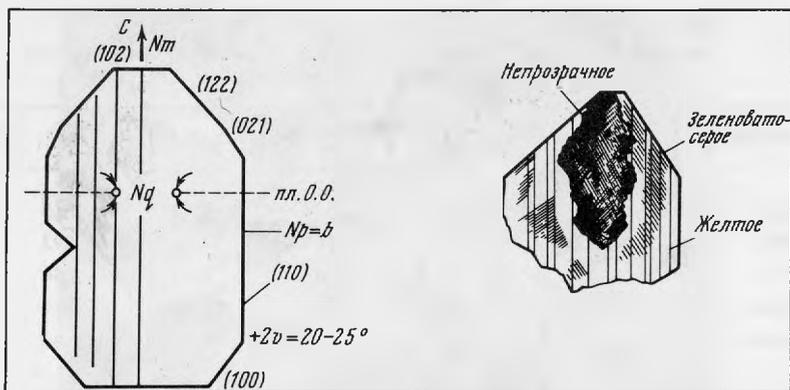


Рис. 3. Характер развития граней плоского кристалла брукита, его оптическая ориентировка и распределение окраски

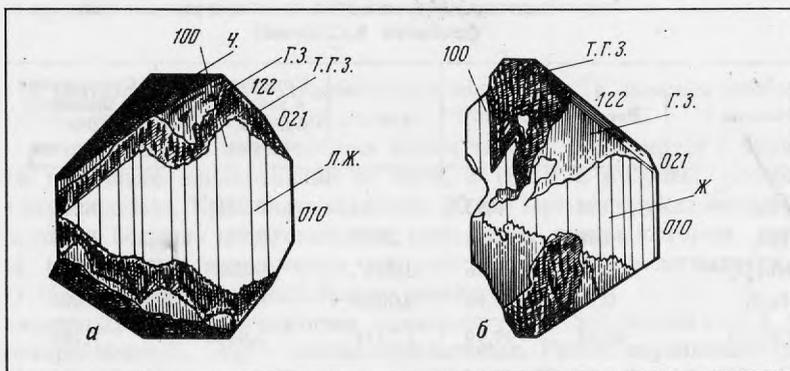
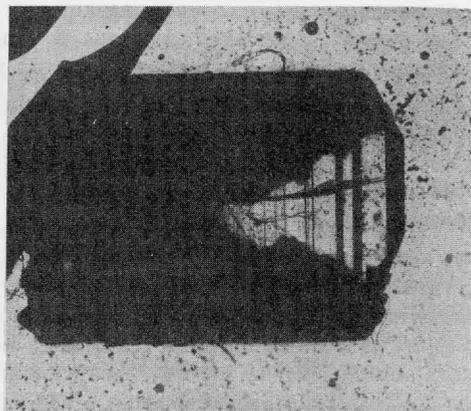


Рис. 4. Распределение окраски в кристаллах брукита: черная (ч.), темно-грязно-зеленая (т.г.з.), грязно-зеленая (г.з.), желтая (ж.), лимонно-желтая (л.ж.)

Рис. 5. Кристалл брукита в иммерсионном препарате при одном никеле, увел. 20

Отчетливо видна секториальная окраска. По пирамидам роста $\langle 001 \rangle$ и $\langle 021 \rangle$ кристалл окрашен очень интенсивно, штриховка параллельна оси c . В перпендикулярном направлении к штриховке, т.е. от грани (010) брукит бесцветен



Nb и Fe, а в 1957 г. Втеленский обнаружил в черных участках брукитов из трещин в гнейсах Чехословакии до 1% Nb и Fe.

В описываемых нами образцах брукита спектральным анализом были установлены: Ti – линии выше средней интенсивности; Fe, Y – средние "+"; Si, Nb – средние; Sr, Ce – слабые; Mg, Al, Ca – очень слабые; Ta, Ge – следы.

В связи со всем вышеизложенным мы посчитали необходимым изучить на рентгеновском микроанализаторе состав желтой и черной зон в бруките.

Предварительные исследования однородности желтой и черной зон на сканирующем электронном микроскопе (при увеличении до 10 000), сделанные на свежем

Таблица 1
Рентгеноспектральный анализ желтой (1) и черной (2) зон в бруките
(аналитик В.С. Малов)

Окислы	Вес. % (1)	α	Содержание в эл. яч.	Вес. % (2)	α	Содержание в эл. яч.
Fe ₂ O ₃	2,53	0,0316	0,1044	1,72	0,0215	0,0706
TiO ₂	92,29	1,1550	3,8166	92,63	1,1593	3,8097
Nb ₂ O ₅	3,09	0,0233	0,0769	4,60	0,0346	0,1137
Ta ₂ O ₅	0,16	0,0006	0,0019	0,41	0,0018	0,0059
Сумма	98,07	1,2105	3,9998	99,36	1,2172	3,9999

Примечание. $K_1 = 0,302625$, $K_2 = 0,3043$.

Таблица 2
Рентгеноспектральный анализ анатаза
(аналитик В.С. Малов)

Окислы	Вес. %	K 100%	α	Содержание в элементар. ячейке катиона	Содержание в элементар. ячейке кислорода	W_K
FeO	0,91	0,93	0,012	0,038	0,038	0,076
TiO ₂	94,58	96,46	1,207	3,901	7,802	15,604
Nb ₂ O ₅	2,42	2,46	0,018	0,058	0,145	0,29
Ta ₂ O ₅	0,14	0,14	0,0006	0,002	0,004	0,01
Сумма	98,05	99,99	1,2376	3,999	7,989	15,98

Примечание. $K = 0,3094$.

поперечном сколе, захватывающем обе зоны (ж. и ч.), не обнаружили никаких включений и никакой разницы в строении между желтым и черным участками. Однако рентгеноспектральный анализ этих зон установил некоторую разницу в их составе (табл. 1).

1. $(\text{Fe}_{0,26}^{3+}\text{Ti}_{0,954}\text{Nb}_{0,019}\text{Ta}_{0,000(5)})_{0,999(5)}\text{O}_{1,997}$
2. $(\text{Fe}_{0,018}^{3+}\text{Ti}_{0,952}\text{Nb}_{0,028}\text{Ta}_{0,001})_{0,999}\text{O}_{2,006}$.

Таким образом, в желтой зоне, несмотря на расчет с учетом Fe³⁺, кислорода чуть маловато, а в черной, напротив, некоторый избыток. Это обстоятельство свидетельствует о справедливости предположения, высказанного ранее Н.Ю. Икорниковой о том, что в желтой зоне содержится Fe³⁺, а в черной Fe²⁺.

Мы рассчитали примеси Nb и Ta на минерал-примесь из группы воджинита. В желтой зоне расчет на все Fe³⁺ все же обнаружил уже значительный недостаток кислорода. Это, возможно, связано с недоопределением Nb и Ta в этом анализе также.

Fe³⁺ (Fe_{1,2773}³⁺Nb_{1,6707}Ta_{0,0519})_{2,999}O_{7,7219}, а в черном — Fe_{0,999}(Fe_{0,485} × Nb_{2,387}Ta_{0,127})_{2,999}O_{8,014}, напротив, избыток кислорода. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что часть Fe³⁺ в этой формуле взята с избытком, что количество Fe²⁺ надо при расчете увеличить.

В желтой зоне брукита железа больше, чем в черной, но менее Nb и Ta. Вследствие того, что в бруките даже на электронном микроскопе не удалось обнаружить неоднородность, можно предположить, что Nb и Ta являются изоморфными примесями этого минерала, тем более, что количество пятиокисей не покрывает количество железа (последнее в избытке) при расчете анализа на минералы группы колумбита-танталита или воджинита. Очень возможно, что присутствие трехвалентного железа, изоморфно замещающего титан, компенсируется пятивалентными Ta и Nb.

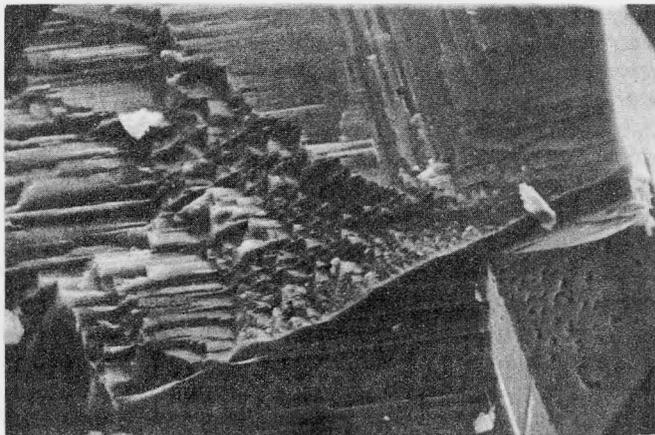


Рис. 6. Свежий излом анатаза в электронном микроскопе. увел. 3250. В правом нижнем углу отчетливо виден кристалл анатаза, переполненный клиновидными включениями

Впервые в анатазе и бруките количественно определен Та, помимо ниобия, что мог дать только рентгеноспектральный анализ.

Анализ — тетрагональная модификация окиси титана. Ассоциирует с брукитом, располагаясь несколько изолированно от него, а также с кварцем, прозрачным альбитом, гидрослюдами. Кристаллы анатаза в 20 раз меньше брукитовых. Обычно это двуконечные острые тетрагональные пирамиды, грани которых покрыты штриховкой (совершенно аналогичные тем, что встречаются в пегматитах Адун-Чолона [2]). Цвет его иссиня-черный, блеск граней алмазный.

Под поляризационным микроскопом плеохроирует в зеленовато-серых тонах: N_e — густо-серо-зеленый, N_o — светло-серо-зеленый. Гаснет параллельно следам спайности. Расчет рентгеноспектрального анализа (табл. 2) привел к формуле, которая соответствует анатазу с небольшой примесью железа, ниобия и тантала, унаследованных им из ильменита.

При пересчете анализа мы подсчитали все железо за двухвалентное, и обнаружился некоторый дефицит кислорода, в то время как при пересчете с трехвалентным железом, напротив, оказался избыток его. В связи с этим мы допустили возможность присутствия в анатазе фазы типа воджинита (или, по другой терминологии, — моноклинного танталита), содержащей и Fe^{2+} и Fe^{3+} : $(Fe_{0,038}Ti_{3,901} \times Nb_{0,058}Ta_{0,002})_{3,999}O_{7,987}$.

Изучение свежего скола анатаза в электронном сканирующем микроскопе обнаружило, помимо многоблочности его строения и ступенчатости излома (рис. 6), включения клиновидной формы размером 1,5–2 мкм, возможно, принадлежащие фазе типа воджинита.

В случае с анатазом примеси рассчитываются лучше, чем в зонах брукита. Возможно, это объясняется более низкой температурой образования этого минерала по сравнению с брукитом, отсюда и меньшее содержание пятиокисей в минералообразующих растворах и даже выпадение самостоятельной фазы (воджинита?).

Судить точно о температуре выделения всех трех модификаций TiO_2 трудно, хотя, вероятнее всего, здесь имеет место такая последовательность: рутил, брукит, анатаз. Все три минерала — продукт поздней гидротермальной деятельности пегматита, подобной той, которая протекает в альпийских жилах Швейцарии.

В псевдоморфозах по ильмениту в тесной ассоциации с рутилом развивается еще один минерал, образующий мельчайшие чешуйчатые пластинки плохо оформленных кристаллов, собранные в розетки они хорошо видны на электронографическом снимке (рис. 2) в виде белых комочков на балках рутила.

На рентгеновском электронном микроанализаторе "Камебакс" (аналитик С.С. Степанов) был установлен состав этого чешуйчатого минерала: P, Y, Ca, Si около 5%, Al — 2–2,5%, Ti — (последний элемент, вероятно, принадлежит рутилу, на котором прикрепилась розетка-друзочка анализируемого минерала).

Эти данные с учетом морфологических особенностей и генезиса позволяют предположить в чешуйчатом минерале – чёрчит – $(\text{TR}, \text{Ca})\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – водный фосфат иттрия. Присутствие в составе этого минерала Si и Al также правомерно, если учесть работы В.И. Нонешниковой [9], где в чёрците отмечается 2,48% SiO_2 и В.Ю. Эшкина [10], где $\text{SiO}_2 = 2,10\%$, а также исследование А.В. Костерина и др. [11], описывающих в чёрците содержание $\text{Al}_2\text{O}_3 - 5,82\%$ и $6,23\%$.

В.Ю. Эшкин [10] объясняет возможность замещения $[\text{PO}_4]^{-3}$ группой $[\text{SiO}_4]^{-4}$ незначительной разницей в их размерах, хотя А.В. Костерин [11] считает присутствие Si механической примесью кварца.

Морфологически чёрчит из лейкоксенов весьма похож на ранее описанные различными авторами его выделения, наблюдаемые под бинокляром: коломорфные, почковидные, натечные агрегаты, отдельные образования, напоминающие плохо оформленные кристаллы, а также "сферолитообразные агрегаты очень мелких вытянутых чешуек" [9, 11].

Содержание иттрия, обнаруженное спектральным анализом в бруките, по-видимому, связано также с примесью чёрчита.

В СССР чёрчит встречен в коре выветривания, развившейся на щелочных породах Красноярского края [9], на лампрофирах Приморья [11], на гранитных пегматитах Южного Урала [10], и считается типичным гипергенным минералом. В нашем случае совершенно аналогично позднегидротермальному чёрчиту из пегматитов Кента в Казахстане [12] наш чёрчит также образовался в позднегидротермальную стадию жизни пегматита, когда ее разрушающему действию подвергаются ранее отложившиеся иттрийсодержащие минералы, такие, как гадолинит, например [13].

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Н. Лабунцов. О нескольких новых минералах из Ильменских гор. – Тр. Минералогического музея АН СССР. М.: Наука, 1950, вып. 2.
2. В.А. Корнетова. Брукит и анатаз в пегматитах Восточного Забайкалья. Тр. Минералогического музея АН СССР. М.: Наука, 1954, вып. 6.
3. М.Б. Чистякова, М.Е. Казакова. Ильменит и продукты его изменения из хрусталеносных пегматитов Кента (Центральный Казахстан). – В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1975, вып. 24.
4. К. Bächtiger. Schweiz. Min. und Petr. Mitt., 1965, В. 45, Н. 1.
5. А.Г. Жабин, Г.Н. Мухитдинов, М.Е. Казакова. Парагенетические ассоциации акцессорных минералов редких элементов в экзоконтактовых фенитизированных породах интрузии миаскитов Вишневых гор. – Тр. ИМГРЭ, 1960, вып. 4.
6. Н.Ю. Икорникова. К морфологии брукита. – Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1948, ч. 77, № 4.
7. Н.Ю. Икорникова. Окраска брукита. – ДАН, 1948, т. 59, № 8.
8. Н.Ю. Икорникова. Примеси в бруките. – ДАН СССР, 1948, т. 59, № 9.
9. В.И. Нонешникова. Чёрчит из Красноярского края. – Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1960, ч. 89, вып. 2.
10. В.Ю. Эшкин, С.А. Руденко, Т.А. Бакланова. Чёрчит из пегматитовых жил Южного Урала. – Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1967, ч. 96, вып. 6.
11. А.В. Костерин, К.Н. Алехина, В.Е. Кизньора. Чёрчит из Приморья. – Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1963, ч. 92, вып. 6.
12. М.Б. Чистякова. Минералогические и генетические особенности хрусталеносных пегматитов Кента. – В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1974, вып. 23.
13. В.А. Корнетова, М.Е. Казакова, В.Б. Александров. Окисленный кристаллический гадолинит из хрусталеносных пегматитовых жил Сибири. – Тр. Минералогического музея АН СССР. М.: Наука, 1966, вып. 17.

Е.С. ЛЕВШИН, Н.А. БУЛЬЕНКОВ, Х.И. МАКЕЕВ

СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ ПОРИСТОСТЬ
В ИСКУССТВЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ КОРУНДА

Кристаллизация корунда из расплава, находящегося в тигле, происходит в условиях частичной диссоциации расплава с растворением в нем газа. Газ скапливается на фронте кристаллизации и в виде пузырьков захватывается растущим кристаллом, образуя в нем поры [1]. Не исключена также возможность образования пор вследствие захвата кристаллом частиц расплава и их последующей кристаллизационной усадкой [2]. Хотя явление захвата изучалось неоднократно [3–7], противоречивость полученных результатов свидетельствует, по-видимому, о недостаточно полном учете основных факторов реального кристаллообразования. Так, при анализе условий захвата растущим кристаллом корунда включений другой фазы не учитывалась шероховатость поверхности фронта кристаллизации, которая, как показано в [8], играет важную роль в образовании пористости. Противоречивость выводов различных авторов об образовании пористых включений в корунде вызвана также тем, что поры не были дифференцированы по различным причинам их образования.

Изучение реальных условий образования пористости имеет важное практическое значение, так как в настоящее время кристаллы корунда высокого качества (по плотности и структурному совершенству) получают при довольно низких скоростях кристаллизации, а повышение скорости ограничено, прежде всего, возникновением пористости.

Цель настоящей работы – изучение строения и условий возникновения пористости в корунде, получаемого методом Чохральского при повышенных скоростях выращивания. Особое внимание заслуживает пористость, возникающая в центральной области кристаллов и поэтому наиболее "вредная" для их раскрытия и наиболее чувствительная к изменению технологических параметров (скорость выращивания, стабилизация тепловых условий, качество сырья и др.).

Типы пористости

Поры в искусственных кристаллах корунда, в частности выращенных методом Чохральского, образуют скопления и значительно реже встречаются в виде единичных образований.

Зонами наиболее часто и закономерно повторяющегося скопления пор в кристаллах являются (рис. 1): зона затравления и начала разращивания конуса (a, δ), зона перехода от конуса к постоянному диаметру (b), конец слитка (z) и участки резких изменений диаметра слитка (e). Таким образом, пористость возникает в первую очередь там, где неизбежна (или наиболее вероятна) спонтанная кристаллизация, что соответствует наблюдениям, приведенным в [1]. Расположение, форма пор и их ориентировка в скоплениях различны.

Скопления, возникающие при относительно плавном разращивании конуса слитка (рис. 1, a), состоят из мелких (обычно $< 0,1$ мм) пор шаровидной формы. Поры образуют расходящиеся от оси слитка цепочки, в основном ориентированные по определенным кристаллографическим направлениям.

При затравлении на излишне холодном расплаве, резком разращивании конуса и особенно при использовании недостаточно чистого сырья образуются скопления с крупными вытянутыми примерно вдоль оси слитка порами (рис. 1, δ). На концах этих пор часто наблюдаются повышенное содержание окрашивающей примеси или инородные твердые частицы. Форма вытянутых пор, их ориентировка и другие характерные особенности (рис. 2, a) свидетельствуют о том, что их возникновение обусловлено проплавлением прозрачного кристалла корунда непрозрачной тугоплавкой частицей, например включением вольфрама, или скоплением окрашиваю-

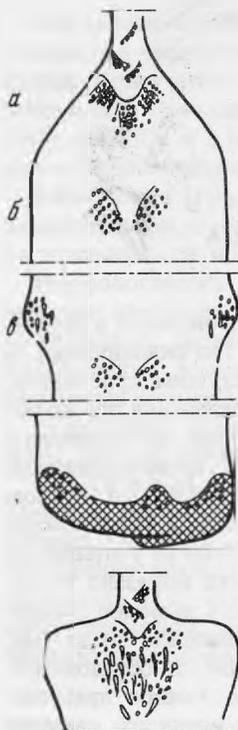
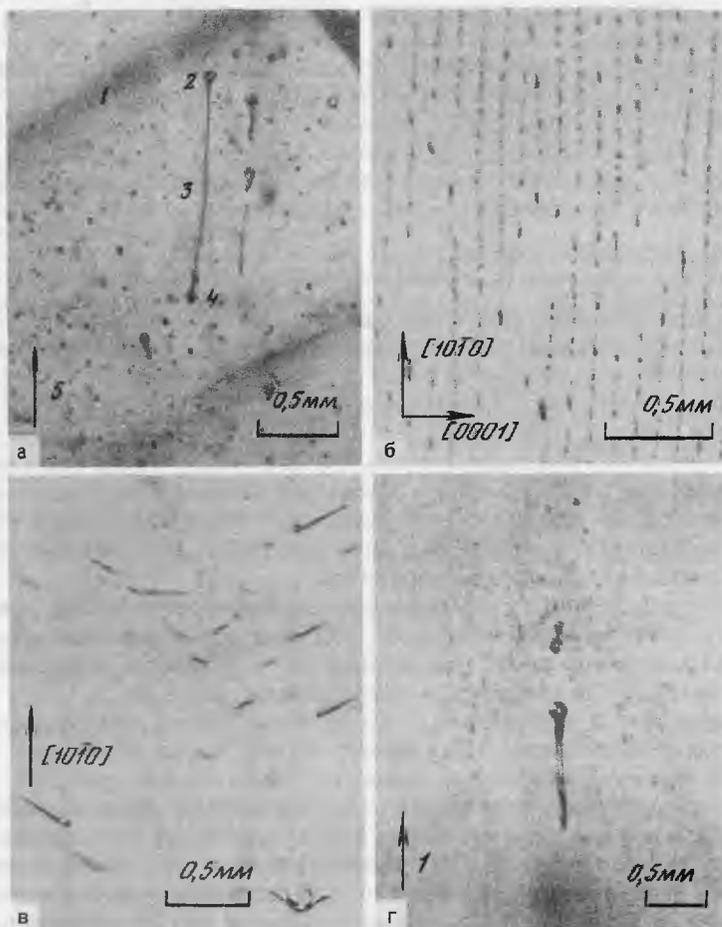


Рис. 1. Скопления пор в различных частях кристаллов корунда

a — зона затравления и начала разрастания конуса; *b* — зона перехода от конуса разрастания к постоянному диаметру; *в* — участок, соответствующий резкому изменению диаметра кристалла; *г* — пористость в конце слитка; *д* — зона пористости, обусловленная быстрым разрастанием кристалла

Рис. 2. Типы пор в кристаллах корунда

a — пора, образованная проплавлением кристалла перегретой тугоплавкой частицей: 1 — фронт кристаллизации, выделенный окрашиванием; 2 — первичный газовый пузырек, захваченный кристаллом с нерастворимой тугоплавкой частицей; 3 — канал в кристалле, проплавленный тугоплавкой частицей; 4 — инородная тугоплавкая частица; 5 — направление оси выращивания; *б, в* — структурно-морфологическая ориентированная пористость в центральной части кристалла, обусловленная соответственно двух- и трехгранным рельефом на поверхности фронта кристаллизации; *г* — "собирательная" пора в центральной части кристалла (1 — направление выращивания)



щих растворимых примесей, которые способны аккумулировать лучистую энергию. Ориентация таких пор всегда параллельна оси роста, так как перемещение в кристалле перегретых частиц происходит под действием силы тяжести. Аналогичные скопления пор, содержащие включения, могут возникать также при резком увеличении диаметра слитка (рис. 1, а) вследствие увеличения скорости кристаллизации.

Возникновение крупных, вытянутых индивидуальных пор может быть также обусловлено поглощением растворенного в расплаве газа пузырьком, частично захваченным фронтом кристаллизации. Развитие такой "собирающей" поры происходит в направлении, нормальном к фронту кристаллизации, и приводит к уменьшению концентрации мелких пор в смежных с ней областях. При "обрыве" "собирающей" поры концентрация мелких пузырьков возрастает вновь (рис. 2, з).

Возникновение скоплений пор в центральной части слитка (рис. 1, б, в) является наиболее чувствительным к различной нестабильности процесса роста и величине скорости кристаллизации. Скопления здесь состоят, как правило, из закономерно ориентированных цепочек мелких пор (рис. 2, б) или также закономерно ориентированных вытянутых пор в виде одно-, двух- и трехмерных реберных фигур (рис. 2, в). В распределении скоплений наблюдается определенная закономерность. Скопления пор в виде одномерных цепочек обычно компланарны плоскости (0001) (рис. 2, б). В другом виде закономерных скоплений пористости в центральной части кристалла (рис. 2, в) поры ориентированы по $\{10\bar{1}1\}$, т.е. по ребрам морфологического ромбоэдра.

Таким образом, вывод о механизме образования того или иного вида пористости необходимо делать с учетом формы, ориентации и положения их скоплений в кристалле.

Кроме ориентированной пористости (в отмеченных выше частях кристалла), образование всех остальных видов пор может быть относительно легко исключено без существенного снижения производительности процесса выращивания (использование более чистого сырья, плавное разрачивание конуса, более точный подбор температуры загрева и т.д.). Кроме того, эти виды пористости приходится на те части кристалла, которые отрезаются при его дальнейшей обработке. Поэтому наиболее важным для получения совершенных кристаллов корунда (при повышенных скоростях выращивания) является изучение закономерностей образования ориентированной пористости.

Структурно-морфологическая пористость

Если образование ориентированной пористости связано с проявлением граней $\{10\bar{1}1\}$ и $\{0001\}$ на фронте кристаллизации, то форма скоплений пор должна соответствовать форме поверхности фронта. Это соответствие может быть установлено с помощью окрашивания кристалла периодическим легированием расплава, например окисью хрома. На рис. 3, а показана выявленная периодическим окрашиванием форма фронта кристаллизации и соответствие ее "конусам" ориентированной пористости в центральной части кристалла. Форма изотерм кристаллизации в расплаве, составленная по формам фронтов кристаллизации, представлена на рис. 3, б.

Характерно, что с увеличением заглубления фронта кристаллизации градиент температуры уменьшается. Поэтому центральная часть кристалла формируется в условиях наибольшей нестабильности фронта (увеличенное расстояние между изотермами), что соответствует проявлению грубого гранного рельефа в этой части фронта кристаллизации. Наши опыты по деконтированию кристалла из расплава и аналогичные данные [9] действительно подтверждают, что гранный рельеф, образованный $\{10\bar{1}1\}$ и $\{0001\}$, характерен только для самого конца конуса фронта кристаллизации. Изучение морфологии поверхности конуса фронта кристаллизации (рис. 4, а) и ориентированной пористости под этим же участком поверхности (рис. 4, б) показывает соответствие ориентации пор ребрам 3-гранного рельефа, образованного гранями $\{10\bar{1}1\}$. Ориентированные скопления пористости в виде параллельных цепочек, подобные представленным на рис. 2, б, наблюдаются также в кристаллах корунда, полученных другими методами [1]. На рис. 5, помимо скоп-

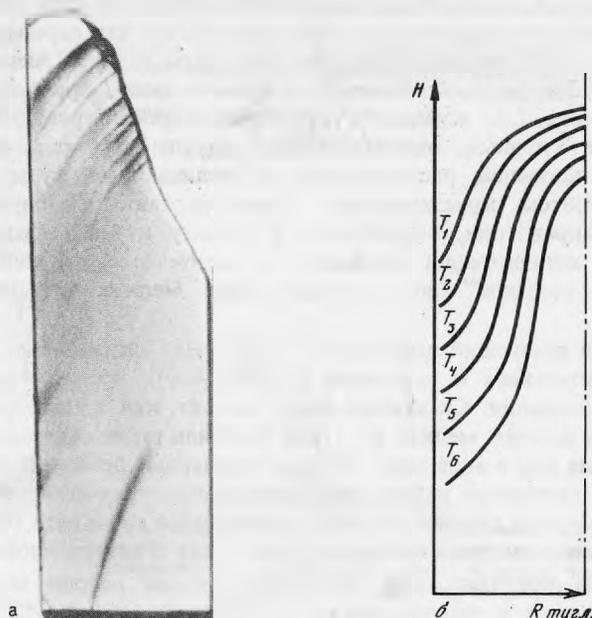


Рис. 3. Ход изотерм кристаллизации (б), выявленный периодическим окрашиванием кристалла при выращивании (а)

лений ориентированных пор в виде цепочек, виден и "сопряженный" с ним двухгранный рельеф.

Таким образом, образование ориентированной пористости связано с реберными формами 3- и 2-гранного рельефа, созданного активными гранями роста на поверхности фронта кристаллизации в зонах его наибольшей неустойчивости. Поэтому такую ориентированную пористость целесообразно называть структурно-морфологической как обусловленную реберными формами гранного рельефа, проявляющегося на фронте кристаллизации, которые соответствуют векторам ПЦС в структурной морфологии корунда [10].

Оставляя в стороне вопрос о механизме образования пор путем захвата газовой либо жидкой фазы по реберным вершинам обычных или входящих граничных углов, рассмотрим другой практически важный вопрос о взаимосвязи закономерного проявления скоплений структурно-морфологической пористости с направлением роста и формой фронта кристаллизации.

Особенности симметрии трехгранного рельефа на поверхности конуса

Рассмотрим условия образования отрицательных трехгранных фигур (что равноценно рассмотрению обычных, выпуклых форм) на конусе фронта кристаллизации, которые ответственны за образование конических скоплений пористости в центральной зоне кристалла.

В морфологии вынужденных форм роста кристаллов корунда, выращенных по методу Чохральского [11] и на деконтурированной из расплава конической поверхности фронта кристаллизации (рис. 4, а) проявляются только наиболее активные грани роста $\{10\bar{1}1\}$, $\{\bar{0}001\}$ и ребра (вектора ПЦС) $\langle 10\bar{1}1 \rangle$, $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, $\langle 10\bar{1}2 \rangle$, $\langle 0001 \rangle$.

Для определения условий возможного образования трехгранного рельефа (безразлично, с обычными или входящими углами) на "конусе роста" фронта кристаллизации вполне достаточно рассмотрение одной грани и противоположного ей ребра (из числа активных форм роста, перечисленных выше).

Обозначим угол полураствора конуса k , угол между осью конуса и одним из ребер трехгранного рельефа — r и угол между осью конуса и противоположащей ребру гранью — p . Исследуя взаимное положение ребра (R) и противоположащей ему грани (P) относительно конуса (K) с различными углами полураствора (без учета кон-

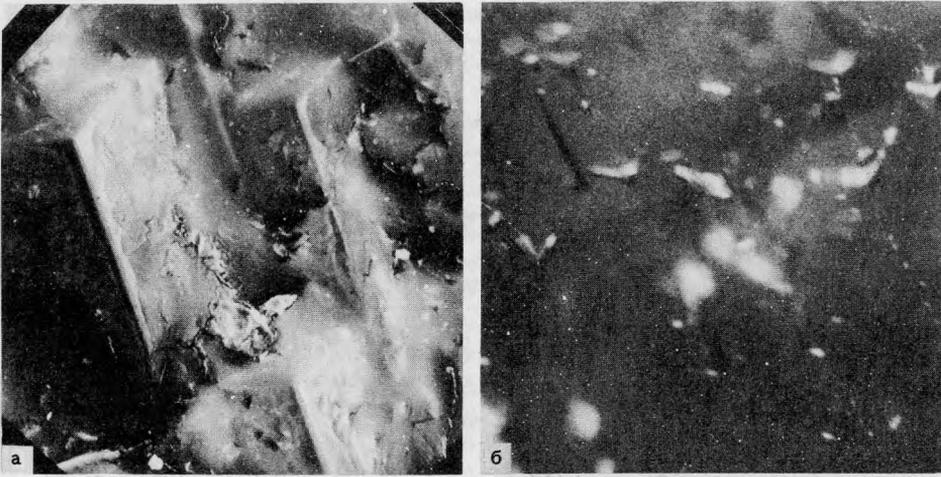


Рис. 4. Гранный рельеф деконтированной поверхности фронта кристаллизации (а) и форма пор под этим рельефом (б)



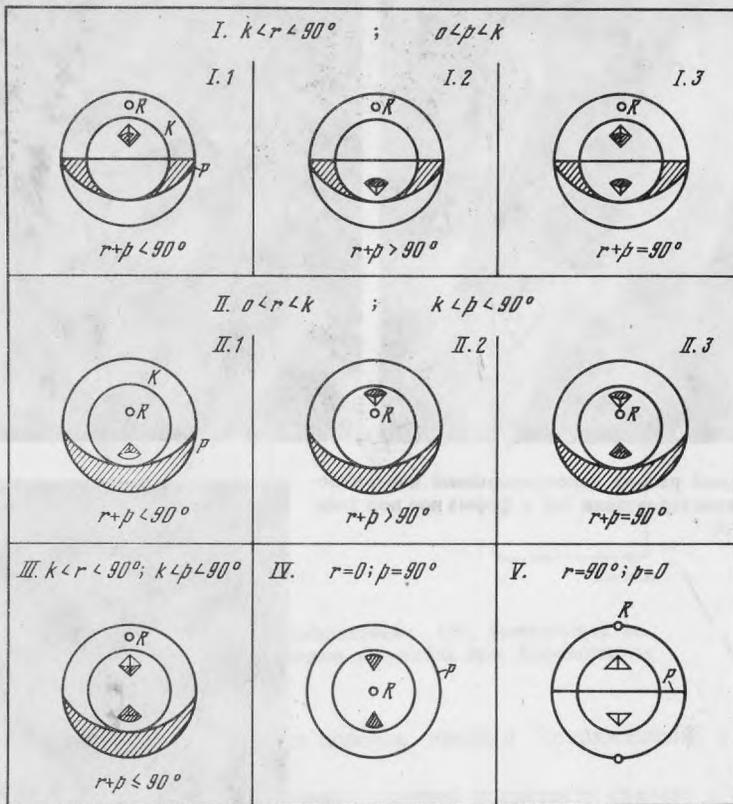
Рис. 5. Структурно-морфологическая пористость под двухгранным рельефом деконтированной поверхности фронта кристаллизации

кретных направлений выращивания и проявляющихся в корунде простых форм), не трудно найти, что, например, для рельефа с входящими углами $\geq 90^\circ$ может быть 18 вариантов различного взаимного положения R , P и K . В табл. 1 проанализированы случаи: 1) $0 < r < k$, $k < p < 90^\circ$; 2) $k < r < 90^\circ$, $0 < p < 90^\circ$; 3) $k < r < 90^\circ$, $k < p < 90^\circ$; 4) $r = 0$, $p = 90^\circ$; 5) $r = 90^\circ$, $p = 0$.

На рисунках табл. 1 заштрихованы области возможного положения плоскости противоположащей ребру грани (P) вне и внутри малого круга проекции конуса, в пределах которых не происходит изменение положения зон образования трехгранных ямок и обусловленной им пористости относительно ребра (R). В пределах заштрихованных областей не изменяется и ориентация трехгранных ямок (ребром вверх или вниз) в зонах их образования на поверхности конусов роста. На схемах стереографических проекций показана также ориентация ямок на поверхности конуса и их положение относительно ребра ямки.

Следует отметить, что все разобранные в табл. 1 случаи не учитывают симметрии кристалла по направлению оси выращивания, так как мы рассматриваем только одну пару "ребро – противоположащая грань". Однако из табл. 1 видно, что в ряде случаев (I.3, II.3, III, IV, V) имеет место образование симметричных зон ямок (т.е. пористости) на поверхности конуса роста, что не связано с симметрией направления роста кристалла. Имеется два типа симметричных зон ямок на поверхности конуса. В одном из типов зон ямки ориентированы одинаково по обе стороны оси конуса (зеркальная симметрия $P - IV$ и V в табл. 1), в другом типе – они ориентированы

Таблица 1



противолежущим ребром в противоположные стороны (ось L_2 , перпендикулярная оси роста, — I.3, II.3, III в табл. 1).

Ориентация ямок (ребро вверх и вниз) не имеет в принципе значения для образования на них пористости, поэтому в наблюдаемых реальных распределениях пор эти типы симметрии зон ямок не должны различаться.

Рассмотренные в табл. 1 случаи можно использовать как своеобразные шаблоны для определения характера распределения зон пористости и ориентации ямок на поверхности конуса в зависимости от взаимного положения ребра и грани ямок по отношению к образующей конуса.

Очевидно, что на симметричное распределение зон пористости на "конусе роста", обусловленное только определенным взаимным положением грани (P) и ребра (R) ямок относительно конуса роста, будет накладываться симметрия кристалла по направлению выращивания.

Положение ребра (R) и грани (P) относительно поверхности конуса при заданном направлении выращивания можно изменить только за счет изменения угла полураствора конуса роста, тем самым меняя картину распределения зон структурно-морфологической пористости на разных этапах выращивания одного и того же кристалла (рис. 6).

Распределение скоплений структурно-морфологической пористости в кристаллах, выращенных по $[11\bar{2}0]$

Рассмотрим влияние величины угла полураствора "конуса роста" на изменение характера распределения областей структурно-морфологической пористости в центральной части кристалла, выращенного по $[11\bar{2}0]$. В табл. 2 на схемах стереографических проекций показаны возможные положения образующей конуса относительно ребер $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ и граней $\{10\bar{1}1\}$ и $\{0001\}$ при выращивании кристалла по $[11\bar{2}0]$.

Рис. 6. Изменение распределения структурно-морфологической пористости с изменением угла полураствора конуса фронта кристаллизации

Рассмотрены также случаи, когда конусная поверхность вырождается в цилиндрическую или плоскость. Ориентация и форма возможных ямок на поверхности конуса, цилиндра и плоскости, их положение относительно ребра ямок показаны на осевых сечениях, параллельных одному из ребер $\langle 10\bar{1}1 \rangle$, и аксонометрических рисунках. На сечениях положения ребер нанесены в виде сплошной толстой линии, а положения слоев противлежащих граней и поверхности конуса фронта кристаллизации — соответственно в виде двойной и тонкой линии.

Используя схемы табл. 1 и 2, можно определить возможные зоны структурно-морфологической пористости, обусловленной 3-гранным рельефом поверхности фронта кристаллизации.

На стереографической проекции по оси $[11\bar{2}0]$ (рис. 7) нанесены дуги больших кругов и направления, соответствующие граням $\{10\bar{1}1\}$, $\{0001\}$ и векторам ПЦС $\langle 10\bar{1}1 \rangle$, $\langle 0001 \rangle$ в кристаллах корунда. На ту же проекцию нанесены малые круги "конусов роста" (от 0 до 60°), которые можно наблюдать на поверхностях фронтов кристаллизации.

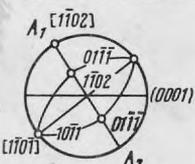
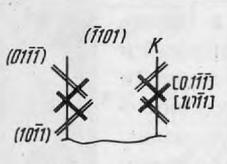
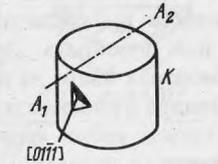
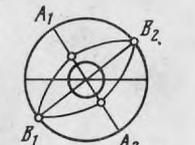
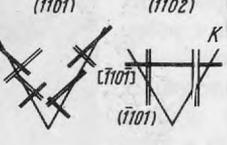
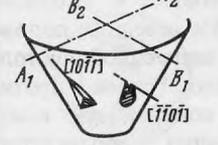
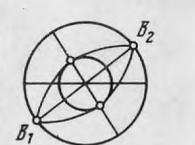
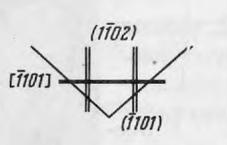
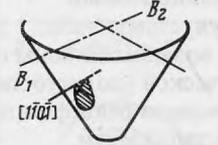
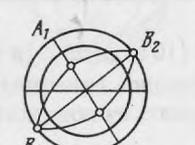
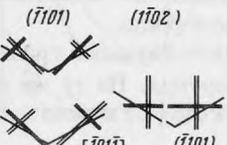
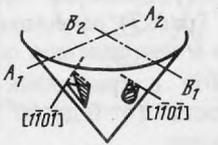
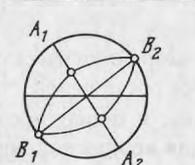
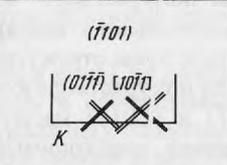
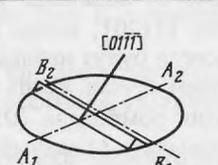
Независимо от величины угла полураствора "конуса роста" на кристаллах, выращенных по $[11\bar{2}0]$, вдоль азимутального направления $[1\bar{1}02]$ перпендикулярно оси роста всегда будут наблюдаться зоны структурно-морфологической пористости, за исключением случая, когда угол полураствора конуса роста равен $\sim 47^\circ$. При этом угле обе грани ромбоэдра $(01\bar{1}\bar{1})$ и $(10\bar{1}1)$ касательны к поверхности конуса и не могут образовывать 3-гранный рельеф, необходимый для возникновения структурно-морфологической пористости по этому азимутальному направлению. По азимутальному направлению $[1\bar{1}0\bar{1}]$ пористость также может наблюдаться при всех возможных конусах роста, за исключением фронта кристаллизации в виде цилиндра ($k = 0^\circ$), так как 3-гранный рельеф может быть образован во всех случаях гранями $(\bar{1}101)$, $(10\bar{1}1)$ и $(01\bar{1}\bar{1})$, но и при благоприятной цилиндрической форме заглубленного фронта кристаллизации, когда параллельно оси роста $[11\bar{2}0]$ расположены важные морфологические грани $\{0001\}$ и $\{10\bar{1}1\}$, все-таки возможно возникновение структурно-морфологической пористости в азимутальном направлении $[1\bar{1}02]$ и $[0001]$.

В этом случае 3-гранный рельеф обусловлен гранями $(01\bar{1}\bar{1})$, $(10\bar{1}1)$ и соответствующими им ребрами $[01\bar{1}\bar{1}]$, $[1\bar{0}1\bar{1}]$. Направление роста $[11\bar{2}0]$ в структуре корунда совпадает с двойной осью симметрии, поэтому независимо от величины угла полураствора конуса симметричный характер расположения полудуг зон пористости на поверхности "конуса роста" не изменяется. В азимутальном направлении $[0001]$ в образовании рельефа на фронте кристаллизации принимают участие две грани ромбоэдра $(10\bar{1}1)$, $(01\bar{1}\bar{1})$ и пинакоида.

Для выращивания в ориентации $[11\bar{2}0]$ характерно отсутствие структурно-морфологической пористости для всех конусов роста по азимутальному направлению $[\bar{1}100]$. Все возможные зоны 3-гранного рельефа на поверхности "конусов роста" с различными углами полураствора показаны на рис. 7 штриховкой. Это распределение гранного рельефа совпадает с распределением ориентирован-



Таблица 2

Взаимное положение ребер $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ и плоскостей $\{10\bar{1}1\}$, $\{0001\}$ с образующей фронта кристаллизации	Общее сечение поверхности фронта кристаллизации	Вид ямок на поверхности фронта кристаллизации
$K=0$ 		
$0 < K < 47^\circ$ 		
$K=47^\circ$ 		
$47^\circ < K < 90^\circ$ 		
$K=90^\circ$ 		

ной пористости, наблюдаемой в кристаллах при выращивании их по $[11\bar{2}0]$ (рис. 8, а, б).

Для направлений роста, не соответствующих элементам симметрии, изменение азимутальных направлений распределения пористости на поверхности "конуса роста" носит несимметричный характер и изменяется в зависимости от угла полураствора конуса. На рис. 9 показано распределение зон пористости на поверхности фронта кристаллизации с изменяющимся углом полураствора конуса, снятое по оси роста, отклоняющейся от $[10\bar{1}0]$ примерно на 15° . Таким образом, имеется полное соответствие между распределением ориентированной пористости, наблюдаемой в центральных областях кристалла, и возможным проявлением гранного рельефа, образованного важнейшими формами структурной морфологии корунда.

Пористость в кристаллах корунда, выращенных из расплава, различается по форме, размеру и характеру распределения. Скопления мелкой пористости в зависимости от причин образования имеет закономерно-повторяющееся или случайное строение. Крупные вытянутые поры в зависимости от причин их образования ("проплавливающие" или "собирательные" процессы) различаются по ориентации относительно оси роста и нормали к фронту кристаллизации.

Закономерные скопления мелкой пористости в центральной части кристалла обусловлены гранным рельефом на поверхности фронта кристаллизации, в котором проявляются наиболее активные простые формы корунда.

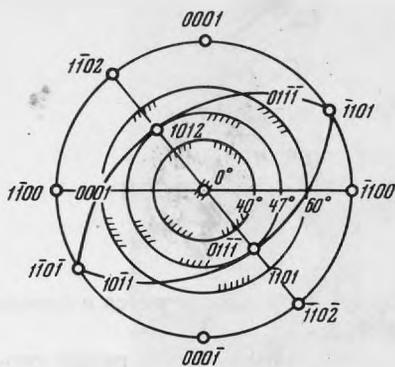


Рис. 7.



Рис. 9.

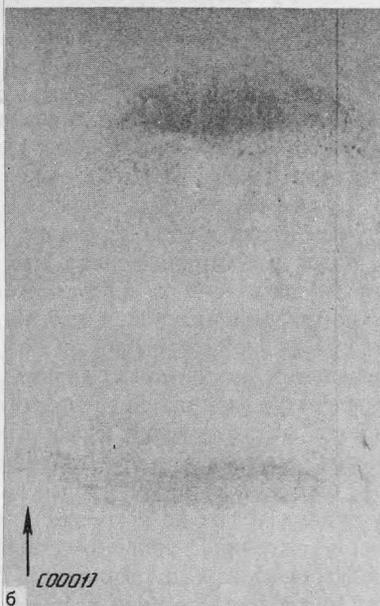


Рис. 8.

Рис. 7. Распределение трехгранного рельефа, образованного $\{10\bar{1}1\}$ и $\{0001\}$, на конических поверхностях с различными углами полураствора. Ось конуса параллельна направлению $[1120]$

Рис. 8. Распределение структурно-морфологической пористости в срезах $(11\bar{2}0)$ при выращивании по $[1120]$

a – при величине конуса фронта кристаллизации $\sim 94^\circ$, *б* – при конусе $\sim 70^\circ$

Рис. 9. Распределение структурно-морфологической пористости при выращивании с отклонением $\sim 15^\circ$ от направления $[10\bar{1}0]$

ЛИТЕРАТУРА

1. Рубин и сапфир. Коллектив авторов. М.: Наука, 1974.
2. М.И. Мусатов. – В кн.: Монокристаллы и техника, Харьков, Всес. н-и институт монокристаллов. 1973, вып. 1 (8).
3. D.R. Uhlmann, E. Chalmers, K.A. Jackson. Appl. Phys. 1964, vol. 35, N 10.
4. Д.Е. Темкин, А.А. Чернов, А.М. Мельникова. Кристаллография, 1977, 22, вып. 1.
5. Д.Е. Темкин, А.А. Чернов. Кристаллография, 1977, 22, вып. 5.
6. А.А. Чернов, Д.Е. Темкин, А.М. Мельникова. Кристаллография, 1977, 22, вып. 6.
7. А.М. Зубко, В.Г. Лобанов, В.В. Никонова. Кристаллография, 1973, 18, вып. 2.
8. Я.Е. Гегузин, А.С. Дзюба. Кристаллография, 1977, 22, вып. 2.
9. В.Р. Чарват. В кн.: Рост кристаллов. Ереван: Изд-во Ереванского ун-та, 1977, XII.
10. П. Хартман. Записки Всесоюзного минералогического общества, 4 XCI, вып. 6, 1962.
11. Е.С. Левшин, Н.А. Бульенков, Х.И. Макеев. – В кн.: 'Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1979, вып. 28.

А.С. НАЗАРОВА, Е.Г. РЯБЕВА, К.В. ЮРКИНА, Н.И. ЗЕНКИНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТАННИНА ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
КАССИТЕРИТ-СИЛИКАТНОЙ И КАССИТЕРИТ-СУЛЬФИДНОЙ
ФОРМАЦИЙ**

По сравнению с касситеритом станнин мало изучен, хотя и встречается в оловорудных месторождениях всех генетических формаций.

В месторождениях касситерит-кварцевой формации станнин обычно развит спорадически, встречается в виде мелкой вкрапленности и редких гнезд в грейзенах, например в месторождениях Аргы-Ынных-Хайского массива. Однако в некоторых из этих месторождений он присутствует в заметных количествах. Так, на Кестерском месторождении [1, 2] станнин наблюдается в станнино-кварцевых прожилках с амблигонитом в ассоциации с халькопиритом и кубанитом и в кварц-полевошпатовых прожилках, где вместе с микроклином образует относительно крупные гнезда. На Этыкинском месторождении станнин постоянно присутствует в кварц-амазонитовых жилах с касситеритом, образуя ксеноморфные крупные выделения, тесно ассоциирующие с пирротинном, пиритом и халькопиритом [3, 4].

Если в месторождениях касситерит-кварцевой формации станнин ассоциирует преимущественно с высокотемпературными минералами, то в месторождениях касситерит-силикатной и касситерит-сульфидной и переходной касситерит-силикатно-сульфидной формаций он обычно встречается в нескольких одновременных минеральных ассоциациях, характеризующих ранние сульфидные и поздние (низкотемпературные) стадии рудного процесса. Кроме того, в силу генетических особенностей месторождений названных формаций (таких, как прерывистость рудоотложения, обусловившая ее стадийность, а в некоторых случаях и двухэтапность [5, 6], широкое развитие процессов метасоматоза) станнин распространен не только в рудных телах, но встречается и в метасоматически измененных породах. Так, на месторождении Дубровском станнин обнаружен в микроскопических кварц-хлорит-полевошпатовых прожилках в биотитовых роговиках на выклинивании рудных тел в пространственной ассоциации с молибденитом, вазситом и висмутином; на месторождении Силинском — в кварц-хлоритовых околожилльных метасоматитах в виде мелких кашлевидных выделений, иногда окруженных каймой халькопирита.

В рудных телах месторождений этих формаций обычно встречается две генерации станнина. Первая выделялась в раннюю сульфидную стадию и наблюдается в виде неправильных зерен вместе с халькопиритом, пирротинном, на некоторых месторождениях — со сфалеритом, часто в виде эмульсионных включений в сфалерите. Этот станнин корродирует касситерит I, цементирует его раздробленные зерна (рис. 1). Он беден включениями, среди которых чаще всего встречаются пирротин и халькопирит. Обычно по сравнению со станнином второй генерации он менее распространен. Вместе с тем в некоторых месторождениях касситерит-сульфидной формации станнин первой генерации встречается в количествах, сопоставимых с касситеритом, а иногда преобладает, например, в отдельных рудных телах месторождений Зимнего, Дальнего, Хетинского, Смирновского.

На Хетинском месторождении (по данным П.Б. Вайнермана) станнин I широко распространен и образует тонкозернистый сфалерит-халькопирит-станниновый агрегат почти одновременно выделившихся минералов, неоднородной, нередко петьчатой структуры. Часто наблюдается в виде эмульсионных включений в сульфидном агрегате и содержит включения самородного серебра [7].

На Смирновском месторождении (Приморье) станнин I преобладает над касситеритом в рудных телах на северо-восточном фланге. Там в прожилково-вкрапленных зонах, залегающих в кварц-топаз-мусковитовых грейзенах, станнин встречается в хорошо образованных кристаллах, до одного сантиметра в поперечнике, похожих на халькопирит. Эти кристаллы образуют скопления или рассеянную вкрапленность и, ассоциируясь с арсенопиритом, сфалеритом и кварцем, слагают

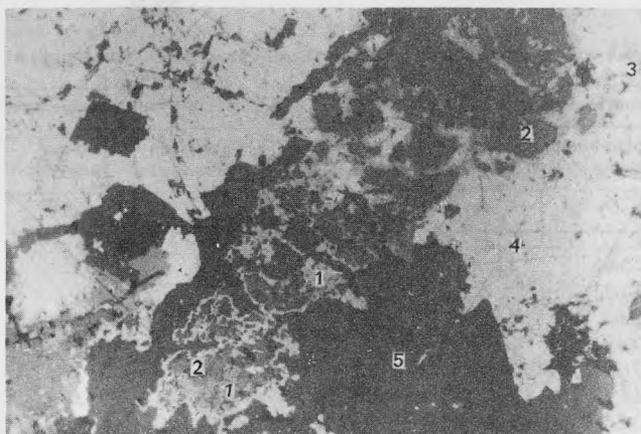


Рис. 1. Станнин первой генерации (1) корродирует касситерит (2), арсенопирит (3), халькопирит (4), карбонат-кварцевый агрегат (5). Отраженный свет, увел. 120, месторождение Юбилейное

маломощные прожилки. Одновременно в кварц-касситерит-сульфидных жилах основной жильной серии, несущих оловянно-полиметаллическое оруденение этого месторождения, станнин I образует выделения микроскопических размеров, ассоциируясь со сфалеритом и в виде эмульсионной вкрапленности в нем. Станнин в этих жилах присутствует в значительно меньших количествах, чем касситерит.

Станнин II генерации выделялся в позднюю сульфидную стадию. Он замещал все ранние сульфиды, в том числе и сфалерит, образуя пленки вокруг них, а также нерудных минералов. Крупные его выделения обычно неправильной формы, приурочены к трещинкам, рассекающим агрегаты ранних минералов. Они часто содержат реликты пирротина, халькопирита и сфалерита. В некоторых месторождениях станнин II наблюдается в ассоциации с сульфосолями свинца и меди. Например, в Смирновском и Встречном месторождениях — с джемсонитом и буланжеритом, в Березовском — стеннантитом. Вероятно, к этой же генерации можно отнести и субмикроскопические включения станнина в галените, которые вместе с сульфосолями серебра образуют густую эмульсионную вкрапленность. Так, например, в галените из руд месторождения Зимнего наблюдаются каплевидные выделения станнина с пираргиритом по трещинам спайности и дробления, чем объясняются высокие содержания в нем серебра и олова, достигающие соответственно 0,5 и 0,9%.

Таким образом, ассоциация станнина с разновозрастными комплексами минералов свидетельствует, по крайней мере, о двухкратном его отложении в процессе формирования месторождений касситерит-силикатной и касситерит-сульфидной формаций. Распределение станнина в рудных телах сложное. Некоторым общим мотивом в этом распределении является следующее: 1) в месторождениях, характеризующихся прямой вертикальной зональностью, станнин локализуется вместе с другими сульфидами в верхней зоне, причем содержание его увеличивается к флангам рудных тел; 2) в месторождениях касситерит-сульфидной формации, для которых такая зональность не характерна, наблюдается увеличение содержания станнина с глубиной (месторождения Зимнее и Хетинское).

Внутреннее строение выделений станнина неоднородно. Так, в станнине I нередко наблюдаются ориентированно расположенные микроскопические включения халькопирита, которые, возможно, образовались вследствие проявления распада твердого раствора; в позднем станнине (месторождение Магистральное) иногда наблюдаются полисинтетические двойники. Для выделений станнина II характерны структуры разъедания, раздробления и реликтовая. Последняя развита вследствие метасоматического способа образования станнина, связанного с избирательностью замещения более ранних минералов. Поэтому в нем обычно присутствуют реликтовые включения пирротина, халькопирита, сфалерита, а микрозондовым

Таблица 1
Химический состав станнина из месторождений различных формаций, в %

Формация	Касситерит-кварцевая		Касситерит-силикатно-сульфидная			
	Аргы-Ынных-Хайский массив		Березовское	Арсеньевское	Магистральное	Нижнее
Месторождение						
Образец	1	2	3	4	5	6
Cu	26,69	28,02	28,1	28,6	29,10	29,5
Zn	10,32	10,61	1,9	2,0	2,90	2,5
Fe	2,62	3,80	9,7	9,8	8,40	12,2
Ag	0,49	Не опр.	Не обн.	0,2	0,1	0,1
Sn	31,8	29,41	27,3	27,8	25,8	24,1
S	27,58	26,64	28,9	29,0	31,0	31,0
НО	0,36	1,37	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Сумма	99,86	99,85	95,9	97,4	97,3	99,4
Аналитик	Л.Е. Новороссова (по В.В. Иванову и др. [2])		К.В. Юркина. Рентгеноспектральный анализ,			

Таблица 2
Спектры отражения стanniнов из месторождений различных формаций, %

Образец	Длина волны, <i>nm</i>					
	440	460	480	500	520	540
4, R ₁	28,5	28,9	29,2	29,3	29,4	29,4
4, R ₂	24,8	25,8	26,6	27,1	27,5	27,7
5	23,0	24,0	24,8	25,4	25,9	26,3
6	23,2	24,5	25,4	26,3	27,1	27,5
12	23,8	25,3	26,3	27,2	27,9	28,5
9	21,3	22,3	23,3	24,2	25,0	25,7
16	23,2	24,5	25,6	26,4	27,1	27,7

анализом устанавливаются небольшие вариации содержаний цинка и железа в исследуемом зерне минерала.

Химический состав станнина из месторождений касситерит-силикатной и касситерит-сульфидной формаций характеризуется в общем довольно выдержанным соотношением компонентов — табл. 1.

Состав восьми образцов станнина определен методом локального рентгено-спектрального анализа на микроанализаторах JXA-3A фирмы JEOL и Camebax фирмы Сатеса. Анализ производился при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока электронного зонда $2-5 \cdot 10^{-8}$ А по K_{α} линиям на медь, железо, цинк, серу и по Z_{α} линиям на олово и серебро. В качестве эталонов при определении содержаний Cu, Sn, Zn, Fe, Ag применялись их чистые металлы, а при определении серы — природный галенит. Поверхность образцов и эталонов напылялась медью. При расчете содержаний вводились поправки на атомный номер и поглощение [8]. Измерения производились в 7–10 точках, для расчета концентраций взяты усредненные значения. В отдельных образцах отмечалось неоднородное распределение элементов в пределах выделений.

Почти все известные анализы стanniнов, в том числе и приведенные в табл. 1, не пересчитываются на обобщенную формулу [9]: $Cu_x(Fe_mZn_n)Sn_yS_z$, где $x = 2$, $m + n = 1$, $y = 1$ и $z = 4$. Пересчет данных табл. 1 показывает, что эти коэффициенты могут изменяться в следующих пределах: x от 1,91 до 2,21; m от 0,21 до 1,08; n от 0,001 до 0,78; y от 0,86 до 1,22 и z от 3,8 до 4,5. При этом наблюдаются более высокие содержания цинка в станнине из месторождений касситерит-кварце-

Касситерит-сульфидная				
Смирновское	Встречное	Юбилейное	Хетинское	Оруро
7	8	9	10	11
29,3	29,7	28,7	29,1	29,38
1,4	2,5	3,5	1,6	0,02
13,0	11,2	10,3	12,3	13,98
0,1	Не обн.	0,15	0,4	Не опр.
25,0	27,4	28,4	28,5	27,20
30,3	28,5	28,6	28,0	28,77
Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0,62
99,1	99,3	99,65	99,9	99,88
произведенный на микроанализаторе Camebax				Альфельд [10]

Длина волны, μm								
560	580	600	620	640	660	680	700	
29,0	28,5	28,5	28,5	28,8	29,2	29,2	29,1	
27,7	27,5	27,3	27,4	27,7	27,9	27,8	27,6	
26,5	26,8	26,9	27,0	27,0	27,0	27,1	27,1	
27,8	27,9	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	27,9	
29,0	29,3	29,6	29,7	29,8	29,8	29,9	29,9	
26,3	26,7	27,1	27,3	27,5	27,6	27,7	27,7	
28,1	28,6	29,0	29,2	29,3	29,4	29,5	29,5	

вой формации, уменьшение его в этом минерале из месторождений касситерит-силикатно-сульфидной и касситерит-сульфидной формаций при одновременном увеличении содержания железа, что отмечалось ранее В.В. Ивановым и др. [2]. Указанная тенденция изменения состава станнина объясняется, вероятно, концентрационным фактором. П. Рамдор [11] предположил, что высокотемпературный α -станнин в противоположность низкотемпературному β -станнину характеризуется значительной способностью к растворению сфалерита. Это получило экспериментальное подтверждение в исследованиях серий твердых растворов сфалерита со станнином, выполненных в жидкой системе при температуре ниже 400° в контролируемых условиях [12]. Эксперименты в определенной степени подтверждают высказанные ранее предположения об изоморфизме в станнине между цинком и железом. Таким образом, полученные данные о содержании цинка и железа в станнине имеют типоморфное значение, отражающее температурный режим выделения минерала.

Рентгенометрически Н.И. Черновой в лаборатории Г.А. Сидоренко проанализированы два образца станнина из месторождений Смирновское и Юбилейное. Параметры элементарной ячейки исследованного тетрагонального станнина составляют в среднем: $a_0 = 5,47 \text{ \AA} \pm 0,006$ $c_0 = 10,77 \text{ \AA} \pm 0,001$ и отличаются от параметров кестерита: $a_0 = 5,43$ и $c_0 = 10,86 \text{ \AA}$ [2].

Исследование кубического и тетрагонального станнина [13] показало, что они отличаются не только структурой, но и составом: изотропному кубическому станнину с $a_0 = 10,83 \text{ \AA}$ соответствует формула $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_{3,95}$, а тетрагональному с параметрами $a_0 = 5,42 \text{ \AA}$ и $c_0 = 10,70 \text{ \AA}$ — формула $\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Sn})_2\text{S}_{3,9}$.

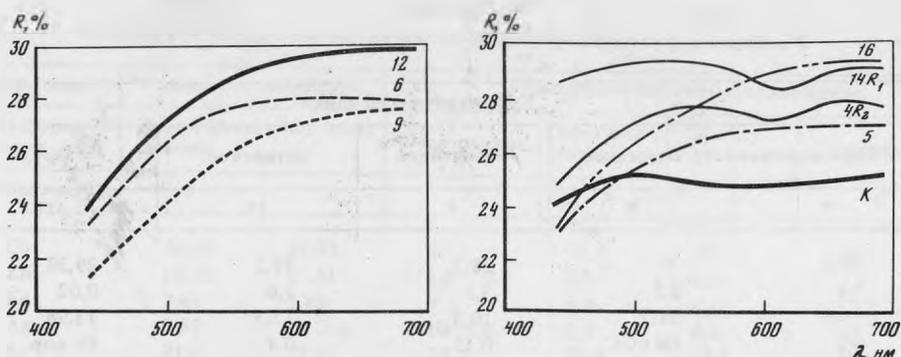


Рис. 2. Спектры отражения станнина из месторождений: Арсеньевское (4), Магистральное (5), Нижнее (6), Юбилейное (9), Фестивальное (12), Зимнее (16), κ - цинксодержащий станнин (кестерит) (по данным В.В. Иванова и др. [2])

В отраженном свете изученные станнины светло-серые с отчетливым зеленовато-фисташковым оттенком. В образцах I генерации анизотропия проявляется слабо или незаметна, для станнинов II генерации характерна четкая анизотропия, в ряде образцов фиксируется полисинтетическое двойникование, а также двуотражение. В скрещенных николях в диагональном положении цвет станнинов II генерации изменяется от голубовато-серого до коричневатого-серого. В одном из образцов отмечена анизотропия твердости II рода с коэффициентом $K_{HII} = 1,31$ (месторождение Магистральное). Интересно отметить, что анизотропия и двойникование характерны для станнинов II генерации, образование которых происходило при пониженных (сравнительно с I генерацией) температурах. Аналогичное явление отмечено для синтетических пирротинов, образовавшихся при температуре ниже 250° [14], возможно, оно характерно и для других минералов.

Спектры отражения исследованных станнинов были сняты на двухлучевом микроспектрофотометре МСФП-1 с автоматической регистрацией на участках 10 мкм с точностью 1,5% относительных. Настройка прибора проверялась по эталону WTiC. Спектры отражения приведены в табл. 2 и на рис. 2. Для обр. 4, характеризующегося наибольшим двуотражением, приведены спектры R_1 и R_2 .

Как видно из рис. 2, отражение станнинов возрастает с увеличением длины волны от 21–25% при 440 нм до 27–30% при 700 нм. Спектры R_1 и R_2 обр. 4 подобны, их пересечения в пределах видимой области спектра не наблюдаются. Все изученные станнины по отражению выше кестерита.

В табл. 3 приведены величины отражения при 589 нм и микротвердости (прибор ПМТ-3, нагрузка 50 гс, экспозиция 15 сек, тарировка по каменной соли). Образцы станнинов I генерации отличаются повышенным отражением и твердостью от станнинов II генерации.

Средние значения отражения составляют: для I генерации 28,7%, для II – 27,0%, твердости – соответственно 304,6 и 229 Па (в расчет не принимались двуотражающий обр. 4 и 5 с анизотропией микротвердости).

В связи с выявленным различием свойств генераций было проведено сравнение средних по t -критерию Стьюдента [15]. Был выбран 10%-й уровень значимости. Для твердости число степеней свободы 14, $t_{0,1\text{кр}} = 1,76$; для отражения число степеней свободы 13, $t_{0,1\text{кр}} = 1,77$. Рассчитанные значения критериев составляют для твердости 7,01, для отражения – 2,11. В обоих случаях отмечается превышение экспериментальных критериев над критическими, следовательно, расхождения средних величин значимы. Этот расчет подтверждает правильность выделения генераций по минералогическим признакам.

Различия генераций обусловлены, вероятно, генетическими особенностями, связанными с многостадийностью процесса рудоотложения.

Ранний станнин претерпел динамические и температурные воздействия, для его выделений характерны структуры распада, тогда как поздний станнин не подвергался или слабо подвергался метаморфизму.

В месторождениях касситерит-сульфидной формации часто наблюдается гипоген-

Рис. 3. Гипогенное окисление станнина, месторождение Магистральное, увел. 800

a — фото в поглощенных электронах: 1 — станнин, 2 — касситерит, 3 — халькопирит, 4 — турмалин, 5 — пирит. Растровые картины распределения Sn, Cu, Fe, Zn, s, Si, б-ж в сложном минеральном агрегате

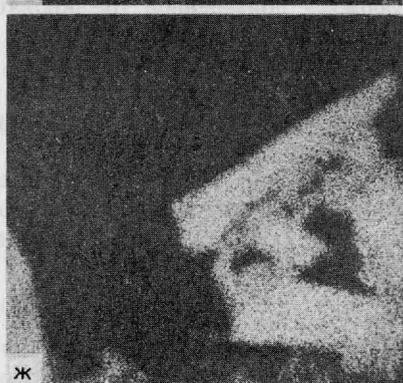
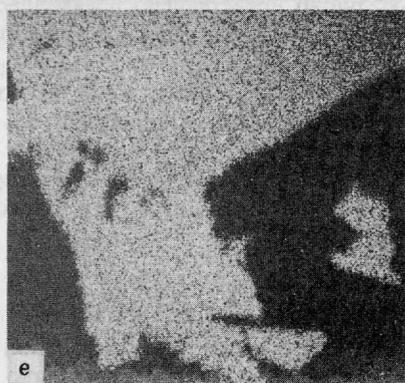
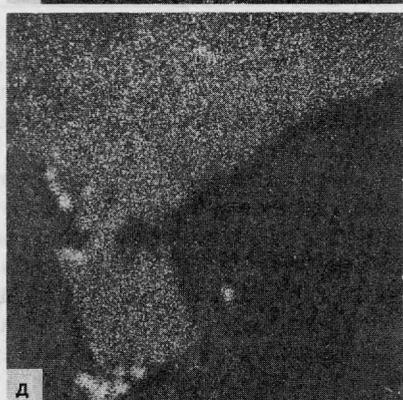
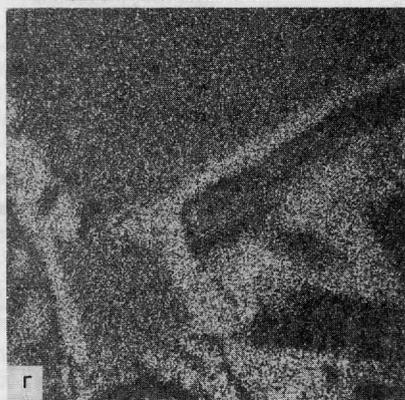
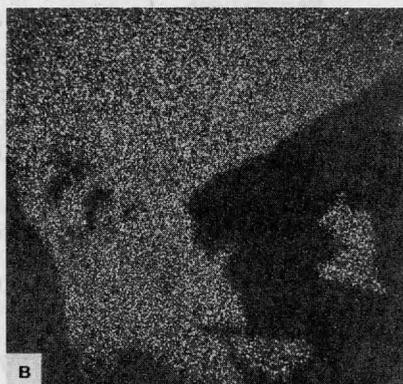
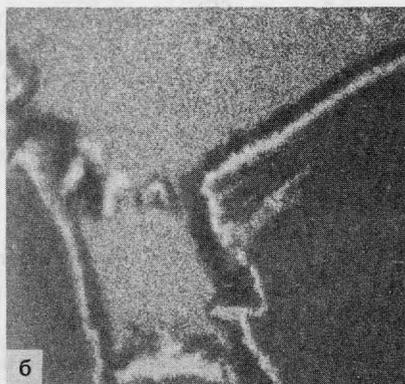
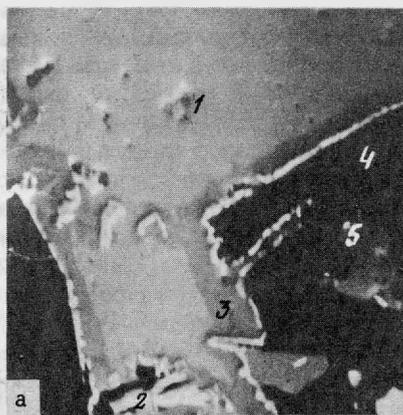


Таблица 3
Характеристика станнина разных генераций

Образец	Месторождение	Генера-ция	Микротвердость		Отраже-ние при 589 нм	Примечание
			абсолют-ная Па	относи-тельная		
Касситерит-силикатно-сульфидная формация						
3	Березовское	II	194	4,1	27,0	Анизотропен
4	Арсеньевское	II	212	4,2	27,4–28,8	Анизотропен, дву-отражает
5	Магистральное	II	204–268	4,1–4,2	26,9	Анизотропен, ани-зотропия микро-твердости
6	Нижнее	II	240	4,3	27,9	Анизотропен
12	Фестивальное	I	281	4,6	29,5	"
13	Силинское	I	293	4,6	28,8	"
14	Верхнее	I	325	4,8	29,0	Слабо анизотропен
Касситерит-сульфидная формация						
7	Смирновское	I	306	4,7	28,3	Изотропен
8	Встречное	II	250	4,4	27,8	Анизотропен
9	Юбилейное	II	221	4,2	27,4	"
9a	Юбилейное	II	232	4,3	27,3	"
9б	Юбилейное	II	276	4,6	26,2	"
10	Хетинское	I	342	4,9	28,4	Слабо анизотропен
10a	Хетинское	I	310	4,7	28,5	Изотропен
10б	Хетинское	I	294	4,6	28,2	"
15	Левицкое	I	286	4,6		"
16	Зимнее	II	207	4,1	26,1	Анизотропен

ное окисление станнина, что не отмечалось в изученных нами месторождениях других формаций. Такое окисление или разложение станнина связано, вероятно, с резким изменением режима кислорода и серы, обусловленным внутрирудными тектоническими подвижками [6].

Изменение режима кислорода и серы характеризуется разложением пирротина на пирит-марказитовый агрегат с магнетитом и станнина — на агрегат халькопирита и тонкодисперсного касситерита, который развивался как по трещинам в станнине, так и по периферии его выделений, как видно на рис. 3.

Изучение пространственного распределения касситерита в рудных телах показало, что определенное значение на локализацию его имело гипогенное разложение станнина. Так, например, по данным П.Б. Вайнермана, на Хетинском месторождении в участках рудных тел, залегающих в крупнообломочных конгломератах, характеризующихся повышенной трещиноватостью, олово представлено преимущественно супергенным касситеритом. В этих же рудных телах, но в интервалах, залегающих в массивных, не трещиноватых породах, присутствует станнин.

Аналогичная приуроченность руд, обогащенных супергенным касситеритом, к участкам вмещающих пород повышенной трещиноватости, наблюдалась нами на месторождениях Зимнем и Нижнем.

Таким образом, гипогенное окисление станнина представляется характерным процессом для месторождений касситерит-сульфидной и, вероятно, для переходной касситерит-силикатно-сульфидной формаций.

Выводы

1. В рудах месторождений касситерит-силикатной и касситерит-сульфидной формаций присутствуют две генерации станнина. Первая из них пространственно ассоциирует с арсенопиритом, пирротинном, халькопиритом, вазситом и имеет реакционные отношения с ранним касситеритом. Вторая образовалась позднее сфалерита, ассоциирует с поздними сульфидами и сульфосолями свинца, меди и серебра.

2. Химический состав этих разновидностей в общем непостоянен и наблюдается тенденция более высокого содержания железа в первой генерации. От станнына из месторождений касситерит-кварцевой формации изученные образцы отличаются меньшим содержанием цинка и значительным преобладанием над ним железа, особенно в станныне из месторождений касситерит-сульфидной формации, что обусловлено, вероятно, концентрационным фактором. При этом цинк и железо изоморфно замещают друг друга и соотношение Fe : Zn в изученных нами образцах изменяется от 3 : 1 до 9 : 1 и отмечается неравномерность состава в пределах некоторых зерен.

3. Свойства выделенных генераций различны, вероятно, вследствие некоторого различия состава и условий выделения. Первая генерация характеризуется повышенными отражением и твердостью, образцы изотропны или слабо анизотропны. Для второй генерации характерны пониженные значения отражения и твердости, отчетливая анизотропия и полисинтетическое двойникование. Сопоставление средних значений отражения твердости генераций по *t*-критерию Стьюдента подтверждает правильность выделения генераций.

4. Образование двух генераций станнына в рудах месторождений касситерит-силькатной и касситерит-сульфидной формаций, очевидно, явилось следствием длительного многостадийного процесса рудообразования при неоднократно возобновлявшейся циркуляции гидротермальных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А.И. Киселев*. Серебро-цинковый станнын из месторождения Аргы-Ынных-Хайской интрузии. — В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока СССР. Магадан 1948, вып. 3.
2. *В.В. Иванов, Ю.А. Пятенко*. О так называемом кестерите. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1959, ч. 88, № 2.
3. *И.Ф. Григорьев, Е.И. Доломанова*. Станнын и продукты его изменения. — Тр. Минералогического музея АН СССР. М.: Наука, 1952, вып. 4.
4. *О.Д. Левицкий, В.В. Аристов, Р.М. Константинов, Е.А. Станкеев*. Этыкинское оловорудное месторождение Восточного Забайкалья. — Тр. ИГЕМ, 1963, вып. 100.
5. *А.С. Назарова, А.И. Пантелеев*. К вопросу о возрасте оловянного оруденения в Южном Приморье. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1969, № 1.
6. *А.С. Назарова, А.И. Пантелеев*. О взаимоотношении кварц-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой минеральных ассоциаций на месторождении Юбилейном (Приморье). — В кн.: Локальное прогнозирование в рудных районах Северо-Востока СССР. М.: Наука, 1972.
7. *Т.И. Тренина*. Сереброносность сульфидов некоторых оловорудных месторождений Северо-Востока СССР. Магадан, 1959.
8. *В.И. Рыдник, И.Б. Боровский*. К методике рентгеноспектрального анализа. — Западская лаборатория, 1967, № 8.
9. Минералы (справочник). М.: Наука, 1960, т. 1.
10. *П. Рамдор*. Рудные минералы и их срращения. М.: ИЛ, 1962.
11. *F. Ahlfeld*. Über Zinnkies. — Neues Jahrb. für Miner., Geol. Palaont., 1934, 68A.
12. *H.L. Lee*. Experimental investigation on strannine-sphalerite solid solution series. — Neues Jahrb. für Miner., Mon., 1972, H. 12.
13. *E.D. Franz*. Kubischer Zinnkies und tetragonal Zinnkies mit Kupferkiesstruktur. — Neues Jahrb. für Miner., Mon., 1971, H. 5.
14. *А. Сугаки, Х. Сима, А. Китакадзе*. Изучение минералов группы пирротина. Пирротин, полученный в результате гидротермального синтеза. Кобуцугаку дзасси, 1974, т. 2, спец. № 2.
15. *И.П. Шаранов*. Применение математической статистики в геологии. М.: Недра, 1971.

А.Н. НЕКРАСОВА, С.М. САНДОМИРСКАЯ, Н.Г. ЧУВИКИНА
МИНЕРАЛЫ ОЛОВА В РУДАХ ВУЛКАНОГЕННОГО
ЗОЛОТО-СЕРЕБРЯНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Повышенная золотоносность и оловоносность являются важной геохимической особенностью территории Востока СССР. Как показано И.Я. Некрасовым на примере месторождений Яно-Колымского пояса, наряду со скоплениями золота и олова в пространственно обособленных зонах встречаются месторождения с повышенными концентрациями обоих компонентов. В месторождениях золото-кварцевой формации в качестве постоянной примеси в рудах отмечается касситерит, а в касситерит-кварцевых и касситерит-сульфидных месторождениях часто присутствует золото, которое рассеяно в сульфидах [1]. На рассматриваемом в настоящей работе месторождении, относящемся к вулканогенному типу, золото-серебряная и олово-серебряная минерализации тесно связаны друг с другом, формируются в рамках одной стадии и фашиально сменяют друг друга в вертикальной плоскости жил [2].

Месторождение расположено во внешней зоне вулканогенного пояса. Оно приурочено к палеовулканической постройке, сложенной осадочно-вулканогенными и субвулканическими образованиями мелового возраста. Жилы, несущие оруденение, локализованы в субвулканических телах преимущественно андезит-дацитового состава. В рудах месторождения установлено более 60 минералов, список которых приведен в табл. 1. Основную массу жильного выполнения (около 98%) составляют кварц, кальцит и адуляр, другие минералы присутствуют в рудах в качестве примеси. На долю рудных минералов приходится не более 0,5–1,5%. Размер их выделений не превышает сотых-десятых долей миллиметра.

Рудные тела сформировались в пять стадий, среди которых две продуктивные, различающиеся как по текстурно-структурным особенностям, так и по составу рудной минерализации и содержаниям полезных компонентов. Минералы олова — канфилдит, касситерит, станнин и франкеит (?) — отложились в раннюю, наиболее продуктивную стадию.

Канфилдит (Ag_8SnS_6) — сравнительно редкий минерал. В заметных количествах он был установлен лишь в некоторых олово-серебряных месторождениях Боливии, Аргентины и Мексики. В последние годы канфилдит был обнаружен в качестве примеси в рудах ряда полиметаллических и оловянных месторождений как за рубежом [3–7], так и в СССР [8, 9]. В месторождениях золота находки канфилдита крайне редки. Рассматриваемое месторождение — один из немногих примеров, где этот минерал, хотя и встречается в мелких выделениях, но распространен достаточно широко. Он входит в состав двух продуктивных ассоциаций минералов: золото-канфилдит-фрейбергит-халькопиритовой, развитой на верхних и средних горизонтах месторождения, и сереброносной галенит-канфилдитовой, установленной на глубоких горизонтах. Во втором случае канфилдит является практически единственным минералом, с которым связаны повышенные концентрации серебра и олова в рудах.

На верхних и средних горизонтах месторождения канфилдит встречается в сростании с халькопиритом, галенитом, фрейбергитом, электрумом, кюстелитом, станнином, франкеитом (?) и сфалеритом. Последний, как правило, замещается канфилдитом. Размер выделений канфилдита в данной ассоциации не превышает 0,2–0,3 мм, обычно — сотые доли миллиметра. На глубоких горизонтах выделения канфилдита крупнее, до 1–1,5 мм. Наблюдается он в сростании с галенитом, халькопиритом и сфалеритом. Форма выделений канфилдита и в том и в другом случае неправильная, интерстициальная.

В отраженном свете канфилдит серый, со слабым розовато-фиолетовым оттенком, который четко виден в присутствии аргентита, развивающегося по канфилдиту в зоне гипергенеза. Рядом с галенитом оттенок минерала воспринимается как

Таблица 1
 Минеральный состав руд золото-серебряного месторождения

Минералы	Главные	Второстепенные	Редкие
	Гипогенные		
Жильные	Кварц Адуляр Кальцит	Гидрослюда Железистый карбонат Хлориты Монтмориллонит Каолинит Диккит Халцедон Кварцин Доломит Цеолиты Апатит	Манганокальцит Барит Пренит Сфен
Рудные	Пирит Сфалерит Халькопирит Канфилдит Фрейбергит Теннантит Науманнит Полибазит Электрум Серебро	Галенит Марказит Станнин Пирагирит Золото Кюстелит	Агвиларит Берцелианит (?) Умангит (?) Миаргирит (?) Прустит (?) Франкеит (?) Алларгентум Серебряные кол- чеданы Арсенопирит Пирротин Киноварь Касситерит Самородные элемен- ты: свинец, медь, ртуть*
	Минералы зоны окисления		
	Гидроокислы же- леза Окислы и гидро- окислы марганца	Алуминит Ярозит Лейкоксен Кераргирит	Аргентит Халькозин Ковеллин Тенорит Азурит Клокманит (?) Самородная сера*

* По данным С.И. Храмченко, Л.Г. Епифановой (1976 г.).

слабо зеленоватый. Отражательная способность канфилдита для $\lambda = 656,3; 589,8; 546,1$ нм равна соответственно 22,1; 21,9; 23,2%. Микротвердость, замеренная на приборе ПМТ-3 при нагрузках 10–20 г, равна 139 кг/мм² (среднее арифметическое 5 замеров).

Химический состав канфилдита изучен на рентгеноспектральном микрозонде "Камебакс". Измерения проводились при ускоряющем напряжении 20 кв, токе 5 нА, диаметре зонда 1 м. Элементы анализировались по спектральным линиям: AgL_{α} , CuK_{α} , SnL_{α} , GeK_{α} , SK_{α} , SeK_{α} . Эталоном служили: чистые металлы Ag, Cu, Ge, соединения SnO_2 , FeS_2 и $CdSe$. Замеренные интенсивности пересчитывались в концентрации по программе "Карат" на ЭВМ Минск-32. Результаты анализов приведены в табл. 2.

Канфилдит на рассматриваемом месторождении представлен селеносодержащей разновидностью, установленной впервые [10]. Содержание селена в минерале колеблется от 3,78 до 13,2%. Максимальное количество селена установлено в образце из галенит-канфилдитовой ассоциации с наиболее глубокого горизонта месторождения (ан. 8, табл. 2). Содержание серебра во всех образцах ниже, чем у теоретического канфилдита, на 3,6–13,6 вес. %, причем намечается тенденция уменьшения количества серебра в минерале в направлении от верхних горизонтов к нижним (от 69,90 до 59,86%). Практически во всех образцах присутствует медь (0,07–1,90%), изоморфно замещающая серебро. Из ранее опубликованных в литературе анализов

Таблица 2
Химический состав канфильдита, вес. %

Образец	Ag	Cu	Sn	Ge	S	Se	Te	Сумма
1*	69,9	—	10,9	—	13,6	5,5	—	99,9
2	68,80	0,07	9,37	0,03	12,52	7,52	—	98,61
3*	63,50	0,12	11,12	—	15,90	7,50	—	98,14
4	60,00	0,05	11,37	—	14,90	12,80	—	99,12
5	63,95	0,30	11,27	1,01	18,43	3,78	—	98,84
6	64,76	0,27	11,20	0,97	16,71	4,83	—	98,74
7	65,37	0,29	10,81	0,94	16,80	4,82	—	99,00
8	59,86	0,10	10,98	—	14,40	13,20	—	98,54
9	67,99	0,23	9,58	0,06	14,75	6,34	—	98,95
10	65,90	0,09	11,20	0,08	15,20	5,90	—	98,37
11	67,15	0,76	9,57	1,42	14,47	5,64	—	99,01
12	66,51	1,51	10,51	1,43	14,62	5,65	—	99,76
13*	68,1	1,9	10,6	—	11,2	10,1	—	101,9
14	65,12	—	10,57	—	13,95	—	8,69	98,33
15	71,3	—	11,8	—	16,2	—	0,8	100,1
16*	73,1	—	10,9	—	15,5	—	—	99,5
17	73,5	—	10,1	—	16,4	—	—	100,0

Кристаллохимические формулы

1. $Ag_{7,87}Sn_{1,12}(S_{5,15}Se_{0,85})_6$
2. $(Ag_{7,82}Cu_{0,01})_{7,83}(Sn_{0,97}Ge_{0,01})_{0,98}(S_{4,79}Se_{1,21})_6$
3. $(Ag_{5,97}Cu_{0,02})_{5,99}Sn_{0,95}(S_{5,04}Se_{0,96})_6$
4. $(Ag_{5,32}Cu_{0,01})_{5,33}Sn_{0,92}(S_{4,45}Se_{1,55})_6$
5. $(Ag_{5,71}Cu_{0,05})_{5,76}(Sn_{0,91}Ge_{0,13})_{1,04}(S_{5,54}Se_{0,46})_6$
6. $(Ag_{6,19}Cu_{0,04})_{6,23}(Sn_{0,97}Ge_{0,14})_{1,11}(S_{5,37}Se_{0,63})_6$
7. $(Ag_{6,22}Cu_{0,05})_{6,27}(Sn_{0,93}Ge_{0,13})_{1,06}(S_{5,37}Se_{0,63})_6$
8. $(Ag_{5,40}Cu_{0,02})_{5,42}Sn_{0,90}(S_{4,37}Se_{1,63})_6$
9. $(Ag_{7,00}Cu_{0,04})_{7,04}(Sn_{0,90}Ge_{0,01})_{0,91}(S_{5,11}Se_{0,89})_6$
10. $(Ag_{6,68}Cu_{0,02})_{6,70}(Sn_{1,03}Ge_{0,01})_{1,04}(S_{5,18}Se_{0,82})_6$
11. $(Ag_{7,15}Cu_{0,14})_{7,29}(Sn_{0,93}Ge_{0,22})_{1,15}(S_{5,18}Se_{0,82})_6$
12. $(Ag_{7,01}Cu_{0,19})_{7,20}(Sn_{1,01}Ge_{0,22})_{1,23}(S_{5,19}Se_{0,81})_6$
13. $(Ag_{7,98}Cu_{0,38})_{8,36}Sn_{1,12}(S_{4,39}Se_{1,61})_6$
14. $Ag_{7,20}Sn_{1,06}(S_{5,19}Te_{0,81})_6$
15. $Ag_{7,75}Sn_{1,17}(S_{5,93}Te_{0,07})_6$
16. $Ag_{8,41}Sn_{1,14}S_6$
17. Ag_8SnS_6

* Анализы выполнены на микрозонде JXA-5 в лаборатории рудной микроскопии геологического факультета МГУ. Измерения проводились при ускоряющем напряжении 25 кв, диаметре зонда 20 мк с использованием спектральных линий: AgL_{α} , SnL_{α} , SeL_{α} , SK_{α} . Эталоны: чистые металлы Ag, Sn, Ge и пирротин (на S). Аналитик Ю.С. Бородаев.

Примечание. Ан. 1—13 — образцы из золото-серебряного м-ния; ан. 14 — обр. из м-ния Ревелсток, Британская Колумбия [4]; ан. 15 — обр. из м-ния Айнаветское [9]; ан. 16 — обр. из р/п Дождливое (Камчатка); ан. 17 — теоретический состав Ag_8SnS_6 .

канфильдитов из других месторождений медь (доли %) была отмечена лишь в одном случае (месторождение Пршибрам) [5]. Присутствие германия в канфильдите установлено в 8 из 13 проанализированных образцов, причем только в двух образцах содержание его достигает 1,42—1,43 %, в остальных не превышает 1 %. Характерно, что в опубликованных в литературе 8 анализах канфильдитов из различных месторождений мира, выполненных на рентгеноспектральных микрозондах, германий ни в одном случае не отмечался. Возможно, ограниченный изоморфизм между оловом и германием в канфильдитах связан с сравнительно низкими температурами образования месторождений. Так, как показали экспериментальные исследования псев-

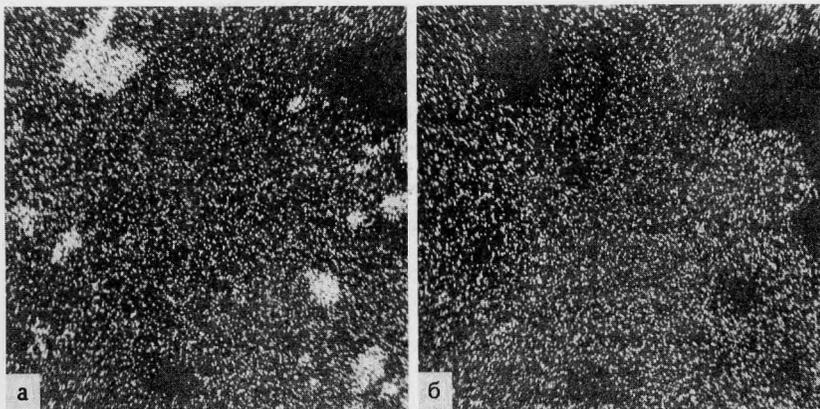


Рис. 1. Вростки касситерита (белое) в канфильдите с верхнего горизонта
Снимок на микрозонде в рентгеновских лучах Sn L_{α} (а); б — то же в рентгеновских лучах Ag L_{α} , увел. 800

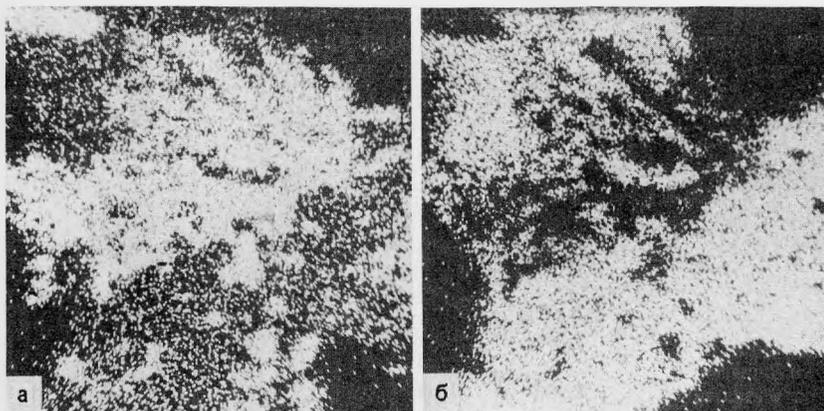


Рис. 2. Взаимные прорастания касситерита (белое) и канфильдита (редкие точки). Образец с глубокого горизонта
а — снимок в рентгеновских лучах Sn L_{α} , б — то же, в рентгеновских лучах Ag L_{α}

добинарной системы SnS–GeS, ниже температуры 300° смесимость между SnS и GeS отсутствует [11]. Рассмотренные данные ставят под сомнение укоренившееся в минералогической литературе представление о существовании в природе изоморфного ряда аргиродит-канфильдит, базировавшееся на результатах химических анализов.

Как видно из изложенного выше, при весьма ограниченных изоморфных замещениях в катионной части минерала для канфильдита характерен широкий изоморфизм между серой и селеном. Изоморфное вхождение селена нарушает стехиометрические соотношения в минерале. В изученных нами образцах сумма анионов (сера + селен) отклоняется от теоретической в сторону увеличения на 2,7–11,3%. В рассчитанных по данным анализов формулах для образцов с максимальным содержанием селена (ан. 4 и 8, табл. 2) серебра на 1–2,5 формульной единицы меньше, чем у теоретического канфильдита.

Рентгенометрические исследования канфильдита выполнены Н.Г. Чувикиной микрометодом в камере РКД $D = 57,3$ мм. Результаты анализов приведены в табл. 3. Для сравнения в таблице помещены межплоскостные расстояния канфильдита из рудопоявления Дождливое (Камчатка), состав которого близок к теоретическому (ан. 16, табл. 2), и теллуристого канфильдита из месторождения Ревелсток (Британская Колумбия). Канфильдит из рудопоявления Дождливое по параметрам ячейки и межплоскостным расстояниям аналогичен синтетическому канфильдиту (по ASTM). Для селенистого канфильдита наблюдается увеличение параметров

Таблица 3
Рентгенограммы канфильтитов

№ пп	Se-содержащие из золото-серебряного м-ния					
	обр. 8*		обр. 4		обр. 2	
	<i>J</i>	<i>d</i>	<i>J</i>	<i>d</i>	<i>J</i>	<i>d</i>
1	2	3	4	5	6	7
1	6	6,28				
2	2	3,80	2	3,80		
3	4	3,66	2	3,56	3	3,67
4						
5		3,36	6	3,33	5	3,35
6	8ш		3,25	8	3,28	5
7	10ш	3,12	10ш	3,11	10ш	3,14
8			2	3,04		3,08
9						
10	5	2,88	2	2,88	3	2,86
11	6	2,75	5	2,75	4	2,74
12			3	2,67		
13	3	2,64				
14		2,56		2,56		
15	6ш	2,48	6ш	2,48	6	2,49
16			2,38	4	2,38	4
17	3	2,38	4	2,38	2	2,38
18	4	2,29	3	2,31	1	2,30
19	6	2,21	5	2,21	2	2,21
20					5	2,20
21	5	2,11	6	2,09	6ш	2,10
22	6	2,08				2,07
23						
24	4	1,998	5ш	1,998	3	1,985
25						
26	6ш	1,918	7	1,918	6	1,897
27	5	1,831	5	1,831	5	1,823
28	4	1,810			2	1,783
29	1	1,765	2	1,765		
30						
31	3	1,692	5	1,692		
32	4	1,664	4	1,670	1	1,668
33	4	1,631	4	1,626	1	1,625
34			1	1,585		
35	3	1,542	4	1,556	5	1,542
36	4	1,514	1	1,523	3	1,510
37	3	1,484	5	1,492	1	1,479
38	3	1,447	2	1,451	1	1,445
39	5	1,408	2	1,412	1	1,407
40	2	1,375	2	1,379	1	1,377
41	3	1,314	1	1,358		
42			1	1,334	1	1,335
43	3	1,318				
44	3	1,296				
45	3	1,278				
46	4ш	1,249	3	1,244		
47		1,238			1	1,234
48	4	1,202	1	1,212		
49	5	1,187	4ш	1,192		
50				1,182	4	1,180
51	1	1,150				
52			1	1,137		

*Номера образцов даны по табл. 2.

Те-содержание, Британская Колумбия (Harris, 1971) p/p Дождливое					Синтетический		
обр. 14			обр. 16		ASTM		
<i>hkl</i>	<i>J</i>	<i>d</i>	<i>J</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>J</i>	<i>d</i>
8	9	10	11	12	13	14	15
222	6	6,243					
440	2	3,827					
600	4	3,612					
620	2	3,434			611	0,5	3,44
622	5	3,279	8	3,23	622	5,5	3,23
444	10	3,143	10ш	3,09 3,04	444	10	3,09
					543	2	3,04
640	3	3,003			640	1	2,991
642	3	2,912	4	2,85	730	2,5	2,840
800	2	2,742	5	2,71	732	4,5	2,741
					811	0,5	2,652
820	2	2,633	1	2,62	820	0,5	2,621
822	4	2,535			822	2	2,560
			6ш	2,49	831	3	2,501
662	3	2,488		2,46	662	3,5	2,472
840	3	2,398	3	2,36	910	1	2,364
664	3	2,309			930	1	2,263
844	5	2,214	1	2,24	844	2,5	2,202
860	1	2,173	5	2,20			
862	1	2,134					
666	3	2,103	6ш	2,07	666	3	2,081
864	1	2,021					
10.4.2	1	1,997	3	1,973		1	1,974
880	4	1,942					
882	5	1,912	6	1,895		4	1,893
10.6.2	5	1,841	5ш	1,817 1,791		2	1,816
12.4.0	0,5	1,733	2	1,710			
12.4.2	1	1,703					
10.6.6	1	1,651	1	1,670			
			4	1,616		1	1,635
12.7.2	2	1,594					
			3	1,537			
14.2.2	1	1,526	4	1,501			
12.8.2	1	1,486					
14.6.0	2	1,429	2	1,427			
10.10.6	1	1,402	3	1,393			
			4ш	1,308			
			3	1,263			
			4	1,238			
			5	1,177			

Таблица 3 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
53	2	1,086 1,081	2	1,100		
54					2	1,081
55						
56	3	1,046	1	1,042	1	1,035
57	2	1,023				
58	1	1,014				
59	1	1,008				
60	1	0,9906				
61	1	0,9743	1	0,969		
62	2	0,9517	1	0,943		
63	1	0,9213				
64	1	0,8984				
65	1	0,8772				
66	1	0,8513				
67	1	0,8268				
68	1	0,8096				
Ячейка "а"		21,9		22,0		21,9

Примечание. 1) Обр. 8 с включениями касситерита (линии касситерита: № 5, 13, 29 и 32).
2) Условия съемки: Си-излучение, Ni-фильтр, асимметричный метод, камера РКД Д = 57,3 мм.

элементарной ячейки и расщепление рефлексов некоторых линий (№ 14–16, 21–22, 46–47 и др.). То же характерно и для теллуристого канфилдита.

Касситерит — установлен С.М. Сандомирской в виде субмикроскопических востков в канфилдите при изучении его на микрозонде в растровом режиме. Размер выделений касситерита находится за пределами разрешающей способности рудного микроскопа, поэтому при изучении руд в отраженном свете касситерит не был обнаружен. В канфилдитах с верхних горизонтов месторождения касситерит присутствует в виде единичных редких востков, имеющих иногда правильные кристаллографические очертания. Обычно эти востки тяготеют к краям выделений канфилдита (рис. 1). На нижних и глубоких горизонтах количество востков касситерита увеличивается. В некоторых зернах наблюдаются участки с почти графическими прорастаниями канфилдита и касситерита (рис. 2). Диагностика касситерита подтверждена рентгенометрическими исследованиями. На рентгенограмме образца канфилдита с глубокого горизонта (обр. 8, табл. 3) отчетливо проявились линии касситерита (линии № 5, 13, 29, 32 и др.).

По данным рентгеноспектрального микроанализа в касситерите в виде примеси присутствует железо (десятые доли — первые проценты).

Станнин — установлен на верхних горизонтах месторождения, где он наблюдался в виде прерывистых каемок вокруг выделений канфилдита и сфалерита. Иногда образует с ними, а так же с халькопиритом и галенитом тесные взаимные прорастания, реже отмечается в виде самостоятельных выделений в интерстициях кварцевых зерен. Размер выделений станнина не превышает сотых долей миллиметра. Свойства минерала обычные.

Франкеит (?) — также встречен на верхних горизонтах месторождения в тесном сростании с канфилдитом, галенитом и станнином. Размер его выделений — тысячные доли миллиметра. Минерал диагностирован по оптическим свойствам и характерному парагенезису. В отраженном свете он серый, с чуть заметным (в иммерсии) зеленоватым оттенком, но менее зеленый, чем станнин и без оливкового тона. По отражательной способности минерал выше канфилдита, но ниже станнина, имеет ясное двутражение и довольно слабую анизотропию.

Ранее, благодаря установившимся представлениям о золоте и олове как элементах-антагонистах, находки минералов олова в рудах золотых месторождений относили за счет полигенности, гибридности руд в районах со сложным металлогенетическим профилем [12]. В силу большого различия термодинамических и кристаллохимических свойств золото и олово обычно выпадают из гидротермальных растворов в разные периоды постмагматического процесса. Минеральные формы, в виде

8	9	10	11	12	13	14	15
			1	1,084			
			2	1,056			
			3	1,034			
			1	0,9783			
			3	0,9377			
			1	0,9090			
			1	0,8381			
	21,7			21,6		21,54	

которых олово отлагается, являются функцией таких параметров, как температура и окислительно-восстановительный потенциал. Как показали экспериментальные исследования, в окислительных условиях и при высоких температурах олово выпадает в виде касситерита, а в восстановительной среде и при температурах 200–300° – в форме сульфидов [13]. Ввиду своеобразия процесса минералообразования в близповерхностной зоне, протекающего при быстрой и резкой смене всех термодинамических параметров, в вулканогенных золото-серебряных месторождениях минералы золота и олова формируются практически одновременно, причем, как это видно из вышеизложенного, олово образует как сульфидные, так и окисные формы. Таким образом, близкоодновременное отложение и совместное нахождение в рудах минералов золота и олова является одной из специфических черт вулканогенных золото-серебряных месторождений.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.Я. Некрасов. О соотношении золотого и оловянного оруденения (на примере Северо-Востока СССР). – Геол. рудн. месторожд., 1973, № 3.
2. А.Н. Некрасова, Г.П. Демин. О соотношении золото-серебряной и олово-серебряной минерализации на вулканогенном месторождении. – Геол. рудн. месторожд., 1977, № 2.
3. J.J. Perichaud, P. Picot, R. Pierrot. Sur l'existence d'une minerasation stanno-argentifirre exceptionnelle dans la region de Massiac (Cantal) Bull. Soc. fr. Miner. et Cristallogr., 1966, vol. 89, N 4.
4. D.C. Harris, D.R. Owens. A Tellurium-bearing Canfieldite from Revelstoke, B.C. – Can. Miner., 1971, vol. 10, N 5.
5. D. Ulrichova, F. Kratovil. Mineral inclusions in galena, from the Pribram deposits. – Věst. Ustř., geol., 1972, vol. 6, 47.
6. Y. Taguchi, Y. Kizawa. Canfieldite from the Ikuno mine, Hyogo Prefecture. – J. Mineral. Soc. Japan, 1973, vol. 11.
7. М. Квашек, F. Novak. (Kutna Hora). M. Drabek (Praha). Canfieldite and silver rich tetrahedrite from the Kutna Hora ore district. – N. Jahrb. Mineral. Monath., 1975, N 4.
8. Д.О. Октоев, Н.В. Тронева, А.И. Цепин, Л.Н. Вяльсов. Первая находка теллуристого канфильдита. – ДАН СССР, 1971, т. 201, № 3.
9. А.М. Подольский, Е.Г. Рябева, К.В. Юркина, Ю.П. Рожков. Первая находка чистого канфильдита в СССР. – ДАН СССР, 1977, т. 235, № 5.
10. А.Н. Некрасова, Ю.С. Бородаев. Первая находка селенистого канфильдита. – ДАН СССР, 1972, т. 203, № 3.
11. K. Bente. Untersuchunger un pseudobinareu sistem GeS–SnS. – N. Jb. Miner. Monath., 1974, N 10.
12. Н.В. Петровская. Самородное золото. М.: Наука, 1973.
13. И.Я. Некрасов. Экспериментальное изучение условий образования станнына. – ДАН СССР, 1972, т. 206, № 1.

О.Л. СВЕШНИКОВА

О СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩЕМ ГАЛЕНИТЕ ОДНОГО ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРИМОРЬЯ

Описываемое полиметаллическое месторождение расположено в пределах Восточного Сихотэ-Алинского синклиниория. Площадь месторождения сложена преимущественно терригенно-осадочными породами юрского и нижнемелового возраста, смятыми в крупную синклиналиную складку северо-восточного простирания. Осадочные породы прорваны интрузией кварцевых диоритов и дайками диоритовых порфириров. Рудные жилы имеют согласное с вмещающими породами залегание и близкое к широтному простирание с падением на юг под углом 40–45°. Мощность жил в среднем составляет 0,7–1,0 м. Минеральный состав жил насчитывает около 50 минералов, список которых приведен в табл. 1.

Галенит, являясь одним из главных минералов месторождения, заметно уступает по степени распространенности сфалериту и пирротину. Распределение галенита весьма неравномерно как в пределах рудных жил, так и месторождения в целом. Более богаты галенитом верхние северо-восточные фланги месторождения. Минеральные выделения галенита образуют гнезда, полосы или отдельные зоны мощностью до нескольких сантиметров среди сфалеритовых и пирротин-сфалеритовых агрегатов. Галенит представлен мелко- и среднезернистыми, реже крупнокристаллическими разностями. Выделение основной массы галенита происходило после образования сфалерита, но до отложения сульфоантимонитов свинца, представленных джемсонитом, буланжеритом и менегенитом.

Отличительной особенностью состава галенитов месторождения является их высокая серебрность. Содержание серебра в галенитах из различных типов руд колеблется от 2856 г/т до 7760 г/т. Кроме того, согласно результатам полуквантитативных спектральных определений и химических анализов в галенитах всегда присутствуют Sb, Cu, Sn, Mn. Наибольший интерес представляют примеси серебра и сурьмы. Галениты, содержащие серебро и сурьму, встречаются в природе значительно реже, чем серебро- и висмутсодержащие разновидности. Природа серебра в последних обсуждалась многими исследователями [1–6], но вопрос о характере примесей Ag и Sb в галените освещен в литературе недостаточно полно. Ряд исследователей [7–10] полагает, что присутствие этих элементов в галенитах связано с наличием в них включений различных минералов, содержащих серебро и сурьму, и в первую очередь тетраэдрита. А.А. Годовиков [5], основываясь на результатах математической обработки данных химических анализов галенитов ряда месторождений Восточного Забайкалья, высказал предположение о возможности существования в них твердого раствора $PbS-AgSbS_2$ аналогично твердому раствору $PbS-AgBiS_2$, установленному в галенитах, богатых серебром и висмутом. Подобные представления подтверждаются как экспериментальными данными [11, 12], так и установлением зависимости между содержанием серебра и сурьмы в галенитах и рядом их физических свойств и констант, что было показано М.Г. Добровольской на примере галенитов Благодатского и Екатерино-Благодатского месторождений Восточного Забайкалья [13, 14].

Исследование галенитов приморского месторождения показало, что причиной высоких содержаний в них серебра и сурьмы являются многочисленные включения минералов, содержащих в своем составе эти элементы. Среди минералов — носителей серебра, большинство из которых наблюдается лишь под микроскопом, — установлены: фрейбергит — $(Cu, Ag)_{12}Sb_4S_{13}$ ¹, пираргирит — Ag_3SbS_3 , овихит — $Ag_2Pb_7Sb_8S_{20}$, миаргирит — $AgSbS_2$, дискразит — Ag_3Sb , аргентит — Ag_2S и са-

¹ Фрейбергиты месторождения различаются по содержанию в них серебра (и соответственно меди): минимальное содержание серебра — 13,9, максимальное — 32,91%.

Таблица 1
Минеральный состав руд

Степень распространения	Рудные	Нерудные
Главные	Пирротин, сфалерит, галенит, джемсонит	Манган-сидерит
Второстепенные	Магнетит, арсенопирит	Кварц, кальцит, родохрозит, актинолит, пироксен (диопсид-геденбергит)
Встречающиеся в небольших количествах (до 1%)	Касситерит, фрейбергит, овихнит, халькопирит, станнин, менегенит, буланжерит, гудмундит, серебро самородное, пирит, пираргирит	Аксинит, гранат, хлорит, родонит-бустамит, турмалин, манган-кальцит
Редкие	Дискразит, сурьма самородная, миартгирит, фрейеслебенит, штернбергит (?), марказит, кубанит	Скаполит, тремолит, везувиан, кнебелит, датолит, эпидот-клинозоизит, волластонит, амфибол-асбест, серицит, биотит, апатит

мородное серебро. Форма и размеры минералов-носителей серебра — весьма разнообразны. Преобладают включения размером от 0,01 мм до нескольких десятых миллиметра; в основном это овальные или неправильной формы зерна, для пираргирита, кроме того, характерны прожилковидные выделения, нередко приуроченные к плоскостям спайности галенита. Характер распределения минералов-носителей серебра в галените крайне неравномерный. Наиболее обогащены включениями пограничные со сфалеритом и пирротином участки галенита, реже они наблюдаются внутри зерен галенита или вдоль их границ. Насыщенность галенита минералами-носителями серебра неодинакова в различных типах руд. В галенитах из сфалерит-пирротиновых руд включения серебряных минералов редки, очень характерны они для галенитов из сфалерит-галенитовых руд, наиболее же богаты включениями галениты тех сфалерит-галенитовых руд, которые претерпели наложение более поздней серебро-сурьмяной минерализации. Связь включений серебряных минералов с более поздним гипогенным привносом серебра не вызывает сомнений.

Содержание серебра в галенитах находится в прямой зависимости от насыщенности их включениями серебряных минералов. Однако не все серебро в галенитах связано с этими включениями. Часть его, очевидно, входит в структуру минерала, поскольку примесь серебра, а также сурьмы постоянно отмечается во всех однородных участках галенита. Исследование этих участков было выполнено на микронзонде MS-46 французской фирмы "Сатеса" в рентгено-спектральной лаборатории ИГЕМ АН СССР (аналитик В.С. Малов). Сложность количественного определения примеси изоморфного серебра в галените связана не только с низкими содержаниями его, но и с существованием в оптически однородных галенитах субмикроскопических включений минералов, различимых лишь в поглощенных электродах на микронзонде. Именно присутствием этих минералов в галенитах, по-видимому, можно объяснить большой разброс значений в содержании серебра, наблюдавшийся практически в каждом из исследованных образцов. Определения серебра велись по точкам, для каждого из образцов были измерены 8—10 точек. С целью повышения надежности получаемых результатов статистика счета при определении серебра из-за низких содержаний его была увеличена до 60 сек. против обычных 10 сек. Результаты определения серебра в галенитах из различных типов руд приведены в табл. 2, где даны лишь минимальные и максимальные из полученных значений. Максимальные значения содержаний серебра, по-видимому, следует отнести за счет включений серебряных минералов, попавших под электронный пучок, а минимальные, очевидно, можно рассматривать как изоморфную примесь в галените. Заметим, что минимальные содержания серебра в галенитах из различных типов руд мало отличаются друг от друга и не превышают 0,2%.

Серебро, изоморфно входящее в структуру галенита, тесным образом связано с сурьмой, которая установлена во всех исследованных на серебро однородных

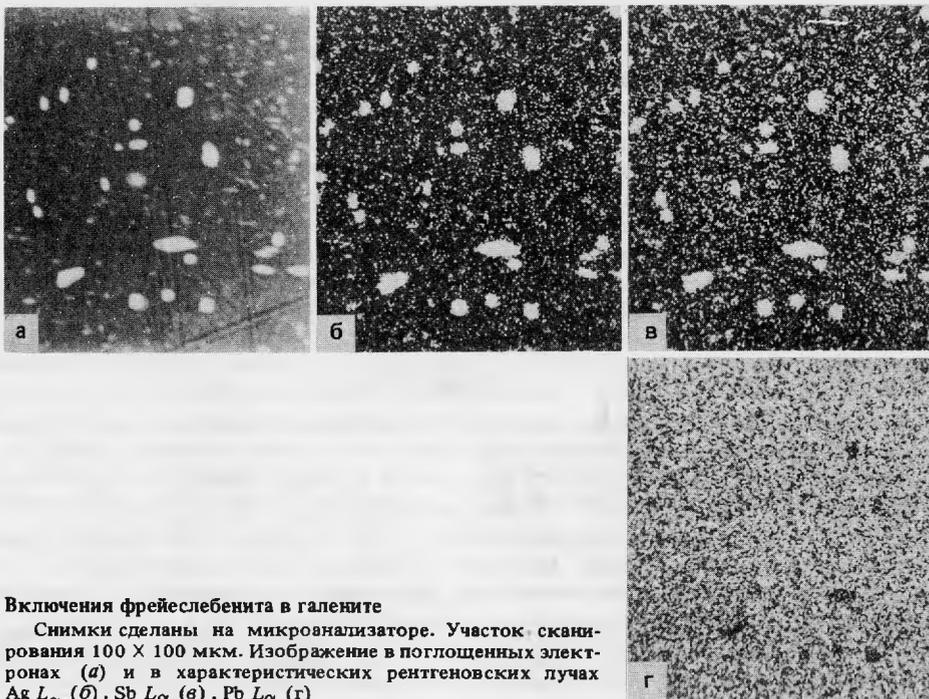
Таблица 2
Содержание серебра в галените, размер элементарной ячейки, микротвердость

Образец	Характеристика образца	Содержание серебра			a_0 в кХ	Микротвердость, кгс/мм ²
		Амперометрическое определение в г/т*	По данным микрозонда в %			
			Минимальное	Максимальное		
52	Галенит-сфалеритовая руда с наложенной сурьмяной минерализацией. Галенит крупнокристаллический, богат включениями	7760,0	0,20	3,51	5,9348±0,0009	75,2
38	Галенит-жемсонитовая руда. Галенит среднезернистый, с включениями минералов	—	0,18	0,53		74,3
18	Среднезернистый галенит, включений минералов немного.	4750,0	0,14	2,04	5,9342±0,0004	
93	Сфалерит-пирротиновая руда. Галенит мелкозернистый, включений минералов мало	2856,0	0,14	0,37		
74	Сфалерит-пирротиновая руда. Галенит среднезернистый, с редкими включениями минералов	—	0,10	0,35	5,9340±0,0006	73,8
68	Вкрапленность галенита в позднем рисовидном кварце. В галените редкие включения минералов	—	0,10	0,62		

* Определения выполнены в химической лаборатории тематической экспедиции г. Уссурийска.

участках галенита. К сожалению, имеющихся у нас данных недостаточно для выявления количественных соотношений между этими элементами, что крайне необходимо при решении вопроса о форме изоморфного вхождения серебра и сурьмы в галенит. Вполне вероятно, что присутствие этих элементов в галенитах приморского месторождения связано с существованием твердого раствора $PbS-AgSbS_2$, как это было показано А.А. Годовиковым [5] и М.Г. Добровольской [13, 14] для галенитов ряда забайкальских месторождений. Однако обнаружение в исследуемых нами галенитах включений фрейслебенита — $AgPbSbS_3$, представляющих собой продукты распада твердого раствора, свидетельствует о более сложном характере твердых растворов в системе $PbS-AgSbS_2$.

Включения фрейслебенита были установлены в оптически однородном галените, выявляющем в поглощенных электронах на микрозонде типичную структуру распада твердых растворов (рис. 1, а). Размер описываемых включений колеблется от долей мк до 3–5 мк, преобладают включения в доли микрона. Количественное определение состава минерала удалось выполнить лишь для одного из наиболее крупных зерен, для остальных же в характеристическом рентгеновском излучении получена картина распределения основных элементов на поверхности минерала. Все включения содержат серебро, сурьму и свинец (рис. 1 б, в, г). Контуры концентраций серебра и сурьмы полностью совпадают и определяются контурами включений минералов. Концентрация свинца в пределах этих контуров снижается по сравнению с концентрацией его в галените. Состав фрейслебенита по данным микрозонда: Ag — 21,97%, Pb — 40,29%, Sb — 23,21%, S — 18,23%, что отвечает почти идеальной формуле минерала — $Ag_{1,1}Pb_{1,0}Sb_{1,0}S_{3,0}$.



Включения фрейслебенита в галените

Снимки сделаны на микроанализаторе. Участок сканирования 100×100 мкм. Изображение в поглощенных электронах (а) и в характеристических рентгеновских лучах $\text{Ag } L_{\alpha_1}$ (б), $\text{Sb } L_{\alpha_1}$ (в), $\text{Pb } L_{\alpha_1}$ (г)

Заметим, что фрейслебенит — один из наиболее редких сульфоантимонитов свинца и серебра, установленный в нескольких месторождениях земного шара. Для месторождений Советского Союза это первое достоверное описание минерала. Возможность образования фрейслебенита при распаде твердого раствора подкрепляется экспериментальными исследованиями, свидетельствующими о существовании в системе $\text{AgSbS}_2\text{—PbS}$ при температуре выше 480° непрерывного ряда твердых растворов [12]. При температуре выше 450° , но ниже температуры плавления эти твердые растворы, согласно исследованиям С.Н. Ненашевой [15], претерпевают упорядочение. Одно из таких соединений с упорядоченной структурой близко по составу к природному фрейслебениту — AgPbSbS_3 . По мнению С.Н. Ненашевой, возникающие в высокотемпературной части системы упорядоченные твердые растворы закладывают структурные предпосылки к образованию новых фаз, появляющихся при более низких температурах. Так, фрейслебенит появляется при температуре 325° и устойчив до 220° [16]. Он имеет структуру, отличную от кубической, претерпевая же при 325° полиморфное превращение, переходит в кубическую фазу, являющуюся представителем серии твердых растворов ряда $\text{AgSbS}_2\text{—PbS}$.

Выше было показано, что количество изоморфного серебра в галените колеблется от 0,1 до 0,2%. Столь небольшие различия в содержании примеси очень слабо сказываются на физических характеристиках минерала. Параметр элементарной ячейки галенитов с различным содержанием серебра определялся путем расчета дифрактограмм. Съемка образцов производилась на ДРОН-1, на железном излучении. Скорость движения счетчика $1/2^\circ/\text{мин}$. Внутренний стандарт — германий. Для расчета a_0 использовались отражения (420) и (331). Угол отражения 2θ определялся как средний из значений, полученных при движении счетчика в правую и левую стороны. Полученные величины a_0 приведены в табл. 2.

Хотя различия в величинах a_0 для галенита с максимальным и минимальным содержанием серебра невелики, по-видимому, можно говорить о тенденции увеличения параметра элементарной ячейки галенита по мере возрастания в нем количества изоморфного серебра.

Микротвердость галенитов с различным содержанием изоморфного серебра измерялась на приборе ПМТ-3, тарированном по каменной соли. Нагрузка —

20 г, время вдавливания — 10 сек. Для каждого из образцов было сделано по 7—9 замеров, на основе которых вычислены средние значения микротвердости, приведенные в табл. 2. Полученные значения мало отличаются друг от друга, по-видимому, в силу малых различий в содержании серебра.

Проведенное исследование серебросодержащих галенитов одного из месторождений Приморья показало, что высокие содержания серебра в них связаны, с одной стороны, с механической примесью серебряных минералов, с другой — с изоморфной формой вхождения серебра в галенит. Обнаружение в галените включений фрейеслебенита в качестве продуктов распада твердого раствора служит прямым доказательством в пользу того, что исследуемые галениты являются представителями серии твердых растворов в ряду AgSbS_2 — PbS .

ЛИТЕРАТУРА

1. *P. Ramdor*. Über Schapbachit, Matildit und den Silber und Wismutgehalt mancher Bleiglanze. — Sitzungsberichte der Preußische Akademie der Wissenschaften, Phys.-math. Kl., 1938, 3—4.
2. *Ф.В. Чухров*. О галените с октаэдрической отдельностью из месторождения Акчагыл в Казахстане. — Зап. Всесоюз. минералог. о-ва, 1944, ч. 73, вып. 2, 3.
3. *Л.Н. Хетчиков*. К вопросу о содержании висмута в галените. — Сообщ. Дальневосточного филиала АН СССР, 1958, вып. 9.
4. *Д.О. Онтоев, П.Н. Ниссенбаум, Н.И. Органиова*. Природа высоких содержаний висмута и серебра в галенитах Букукинского месторождения и некоторые вопросы изоморфизма в системе PbS — Ag_2S — Bi_2S_3 . — Геохимия, 1960, № 5.
5. *А.А. Годовиков*. Минералы ряда висмутин—галенит. Новосибирск: Наука, 1965.
6. *А.А. Годовиков*. О примесях серебра, висмута и сурьмы в галените — Геол. рудн. месторожд., 1966, № 2.
7. *Дж.Д. Дэна, Э.С. Дэана, Ч. Пэлач, Г. Берман, К. Фрондель*. Система минералогии, М.: Изд-во иностр. лит. 1950, т. 1.
8. Минералы. Справочник. М.: Изд-во АН СССР. 1960, т. 1.
9. *Ю.С. Нестерова*. К вопросу о химическом составе галенитов. — Геохимия, 1958, № 7.
10. *П. Рамдор*. Рудные минералы и их сростания. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
11. *Y.H. Wernick*. Constitution of AgSbS_2 — PbS , AgBiS_2 — PbS and AgSbS_2 — AgBiS_2 system. — Amer. Miner., 1960, vol. 45, N 5—6.
12. *А.А. Годовиков, С.Н. Ненашева*. Система AgSbS_2 — PbS . Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск, 1969.
13. *М.Г. Добровольская, А.С. Дудыкина, Г.А. Арапова, В.С. Яровая*. О неоднородности галенита, содержащего серебро и сурьму. Сб. Вопросы однородности и неоднородности минералов. М.: Наука, 1971.
14. *М.Г. Добровольская, Т.Н. Шадлун, Г.С. Есикова, Л.Н. Вальсов*. "Особенности состава и некоторых свойств галенита отдельных месторождений Восточного Забайкалья. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1973, вып. 22.
15. *С.Н. Ненашева*. Дополнительные данные по высокотемпературной части системы AgSbS_2 — PbS . Экспериментальные исследования по минералогии. СО АН СССР, Новосибирск, 1971.
16. *С.Н. Ненашева, А.А. Годовиков*. Субсолидусная часть системы AgSbS_2 — PbS . Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск, 1971.

В.И. СТЕПАНОВ, Т.И. МАТРОСОВА, А.В. БЫКОВА

О ГЕНЕЗИСЕ ТАУМАСИТА ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И ЕГО ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Таумасит – $\text{Ca}_3 [\text{Si}(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}] (\text{CO}_3) (\text{SO}_4)$ – не очень редкий минерал совершенно необычного состава и структуры, впервые найденный еще в 1874 г. на месторождении Орескутан в Швеции Гумелиусом [1]. Его обычно относят к силикатам [2], однако его изоструктурность с журавскитом – $\text{Ca}_3 [\text{Mn}(\text{OH})_6 (\text{H}_2\text{O})_{12}] \times \times (\text{CO}_3) (\text{SO}_4)$ и большое кристаллохимическое родство с этрингитом – $[\text{Ca}_3 \text{Al}(\text{OH})_6]_2 (\text{SO}_4)_3 2\text{H}_2\text{O}$, так же как и поведение при нагревании, свидетельствуют о гораздо большей близости таумасита к сульфатам. В СССР таумасит впервые был обнаружен в 1941 г. в Лопанском ущелье в Южной Осетии [3]. К настоящему времени в литературе указано 18 месторождений этого минерала на территории СССР. Подавляющее большинство находок представлено мономинеральными прожилками мелкозернистого или параллельно-волокнистого таумасита до 7–10 см мощности в магнезиально-скарновых метасоматитах, обычно с сильно выраженным развитием более поздних известковых скарнов. Проявление таумасита в контактовых флогопит-диопсидовых метасоматитах Кургинского ультраосновного-щелочного массива (Кольский полуостров) – несомненно относится к этому же типу [4]. Экзотическими являются находки прожилков и конкреций таумасита в кимберлитах трубок Новинка и Комсомольская [5]. Как ни странно, но аналоги старинного месторождения таумасита Уэст-Паттерсон (Нью-Джерси, США) в пустотах базальтовых лав – очень редки. В СССР известна только одна находка такого типа – в пустотах измененных диабазов зоны вкрапленных медно-никелевых руд Октябрьского месторождения (Талнах, Северная Сибирь) [6]. Тем больший интерес представляет новая находка авторами летом 1977 г. таумасита в пустотах шаровых андезито-базальтовых лав около устья р. Уравели (Ахалцихский район, Ю. Грузия) – без всяких следов рудной минерализации. Это месторождение богато разнообразными по форме выделений цеолитами: стильбитом, гейландитом, морденитом, помонитом, а также апофиллитом – и описано В.П. Петровым в своих воспоминаниях [7].

Месторождение представляет собой вскрытый дорожными работами выход шаровых лав 7–15 м высотой по левому берегу р. Уравели в 1,5 км от впадения ее в р. Куру. Обнажение сложено лавовыми "подушками" 1–1,5 м длиной и 0,5–1 м толщиной. Порода "подушек" очень плотная, крепкая. Наружная стекловатая корка отшелушивается за счет выветривания. Промежутки между "подушками" заполнены кварц-кальцитовыми полосчатыми осадками и обломками сильно измененного стекла и содержат большое количество пустот и трещин, выполненных частично или полностью кальцитом, апофиллитом и цеолитами, а иногда монокристаллическим арагонитом. Изучение возрастных соотношений минеральных агрегатов с большой степенью надежности позволяет выделить четыре стадии минерализации: 1 – прожилки шестоватого кальцита с тектонитовой текстурой; 2 – гнезда массивного монокристаллического арагонита до 20 x 25 x 17 см; 3 – массивные прожилки кальцита с красными гейландитом, стильбитом и прерывистой или сплошной тонкой хлорофетовой ботриоидальной призматической оторочкой. Около таких прожилков местами наблюдается редкая вкрапленность кристаллов самородной меди 1–2 мм величиной; 4 – прожилки друзовой структуры и друзы в пустотах, сложных разнообразным кальцитом, баритом, гейландитом II, морденитом, стильбитом II, апофиллитом, кварцем, амethystом, таумаситом.

Минеральные агрегаты четвертой стадии минерализации представляют наибольший интерес и отличаются сложным строением и разнообразным обликом образцов. Особенно необычны и эффектны разнообразные агрегаты апофиллита бирюзового (0,5% V, 0,000n% Cu), зеленоватого, розоватого и белого цвета. Они наблюдаются либо в самостоятельных скоплениях, либо сформированы на месте более ранних

агрегатов. В друзовых корках первого типа отчетливо выделяются три типа минеральных ассоциаций – ранняя, основная и поздняя. Первая сложена сферолито-подобными корками желтоватого радиально-лучистого кальцита, часто с заметными следами перекристаллизации. Головки ромбоэдрических кристаллов кальцита дорастают бесцветными или белыми кристаллами "кубического" кальцита, которые нередко самостоятельно слагают основание друз. "Кубический" кальцит представлен блестящими ромбоэдрами с углами, очень мало отличающимися от 90° , и резко выраженной диагональной штриховкой на гранях.

Вторая минеральная ассоциация представлена баритом, морденитом, гейландитом II, стильбитом II, апофиллитом I. Барит ксеноморфен к радиально-лучистому кальциту и растет совместно с "кубическим" кальцитом. Морденит, гейландит II и стильбит II в виде розоватых или белых кристаллов вначале (в центрах роста индивидуальных) растут совместно с "кубическим" кальцитом, более поздние части их кристаллов к нему ксеноморфны, так же как и к бариту. Апофиллит I ксеноморфен ко всем этим минералам. Иглы морденита врастают в наружные части кристаллов гейландита II, стильбита II и апофиллита. В минеральных агрегатах этой ассоциации часто наблюдаются пустоты выщелачивания идиоморфного ромбического минерала, ограниченного пинакоидами (100), (010) и (001). Судя по следам трещин спайности, залеченных апофиллитом, этот минерал имел совершенную спайность по этим же направлениям и иногда замещался апофиллитом I генерации с образованием ячеистых псевдоморфоз. Так как никаких следов растворения других минералов не наблюдается, то наиболее веское предположение, что это был ангидрит. В основании выщелоченных кристаллов ангидрита (?) наблюдаются индукционные поверхности на гейландите, свидетельствующие о начальном совместном росте обоих минералов. Барит к ангидриту идиоморфен.

Поздняя минеральная ассоциация развита не всегда и в различных полостях очень сильно варьирует по набору минералов. К ним относятся кристаллы дигипирамидального (до 1 см величиной) и веретенообразного кварца (до 3 мм), корки аметиста, образованные со всех сторон почковидные конкреции белого апофиллита II до 3 см в диаметре, отдельные кристаллы (до 1,5 мм), рыхлые и плотные скопления сахаровидного таумасита (до 7 x 6 x 4 см). Все эти минералы никогда не встречаются вместе. Кристаллы таумасита нарастают на веретенообразный кварц, "кубический" кальцит и все минералы основной минеральной ассоциации. В участках, богатых кварцем, таумасит отсутствует. Характерна постоянная ассоциация таумасита с более ранним апофиллитом I. Несомненно его наиболее позднее образование. Эндогенный характер таумасита не вызывает сомнений.

При наложении четвертой стадии минерализации на более ранние агрегаты – обычно на гнезда и прожилки третьей стадии минерализации, возникают наиболее сложные по морфологии минеральные агрегаты. Наиболее часто происходило выщелачивание кальцита третьей стадии минерализации: местами целиком, а обычно частично. При этом реликты этого кальцита самоограниются и формируют крупные до 5 см изометрические непрозрачные кристаллы, представляющие собой комбинацию кубообразного ромбоэдра и основного скаленоэдра с очень неравномерным развитием граней. Агрегаты четвертой стадии минерализации выполняют пустоты в друзах такого кальцита и обрастают его друзовыми корками. При этом гейландит I и стильбит I видимо дорастают с формированием единых кристаллов, содержащих минералы обеих генераций. Апофиллит всегда ксеноморфен к этим цеолитам.

Прожилки шестоватого кальцита первой стадии отчетливо пересекаются агрегатами третьей и четвертой стадий. Структура шестоватых кальцитовых прожилков первой стадии минерализации полностью тождественна таковой из трещин кливажа хлоритовых сланцев и свидетельствует о кристаллизации в условиях стрессовых нагрузок. Тем самым кажется очевидным значительный разрыв во времени формирования вулканогенной толщи, вовлеченной позднее в слабые пликативные движения, и еще более поздней посторогенной цеолитовой минерализации. Минеральные агрегаты второй, третьей и четвертой стадий не несут следов деформаций. Многостадийность процесса формирования цеолитовой минерализации свидетельствует о значительном перекрытии лавовой толщи осадками в момент кристаллизации цеолитов. Об этом же говорит однопорядковая размерность зерен одновременно кристаллизующихся минералов. В непосредственной близости пород к поверхно-

сти несомненна нестабильность теплового поля кристаллизации, т.е. неравномерность прогрева пород в зонах просачивания гидротермальных растворов и участков, незначительно удаленных от них. При этом неизбежно будут формироваться минералы только одной стадии минерализации без жильного выполнения с беспорядочно колеблющимися размерами зерен одного и того же минерала при их одновременном росте в зависимости от степени прогретости и градиента тепловой отдачи участка кристаллизации. Подобная ситуация хорошо изучена одним из авторов в сурьмяно-ртутных месторождениях Средней Азии.

Альтернативными типами месторождений таумасита являются штокверковые месторождения грейзеновой формации и рудные месторождения в глубоко метаморфизованных породах щитов, как это имеет место на первоначальном месторождении таумасита Орескутан в Швеции. Первый тип месторождений установлен В.И. Степановым в 1954–1956 гг. в кернах скважин Верхне-Кайрактинского вольфрамового месторождения в Казахстане. В обоих случаях характерна ассоциация таумасита с апофиллитом в друзовых пустотах рудных тел. В Верхне-Кайрактинском месторождении таумасит наблюдается исключительно в пустотах цеолитовых прожилков или в друзовых полостях рудных прожилков совместно с теми же цеолитами. Последовательность их кристаллизации постоянна: стильбит → шабазит → апофиллит → таумасит. Таумасит образует обычные мелкозернистые агрегаты или ватообразные агрегаты из беспорядочно ориентированных тончайших иголок длиной до 1 см.

В то время казалось, что имеется принципиальная разница между генезисом таумасита в среднеглубинных рудных месторождениях и вулканических породах, с одной стороны, и генезисом мономинеральных таумаситовых прожилков в апомагнезиальных известковых скарнах – с другой. Однако находки Е.И. Кузнецовой [8] на Акджальском, Аксоранском и Кызыл-Эспинском полиметаллических скарновых месторождениях полосчатых таумаситовых жил с ломонитом, гейландитом и апофиллитом, в которых таумасит ничем не отличается от такового обычных мономинеральных прожилков, свидетельствует об ошибочности этого мнения. Кроме того, эти прожилки встречены на глубинах до 312 м, что полностью исключает возможность их гипергенного происхождения, предполагаемого З.М. Протождяконовой [9]. Наблюдения одного из авторов на Акташском участке Кансайского полиметаллического рудного поля на Кураминском хребте показало, что мономинеральные таумаситовые прожилки в магнезиальных скарных никак не связаны по своему происхождению с корой выветривания скарнов и тождественны во всех деталях строения с таковыми из глубоких скважин Курганшинканского и Акджальского месторождений. Таким образом, минеральные ассоциации таумасита в апоскарновых месторождениях тождественны таковым вулканогенных, метаморфических и высокотемпературных гидротермальных месторождений и характеризуются самым поздним выделением таумасита относительно других минералов и особенно часты его нахождения с апофиллитом, т.е. практически в том же самом парагенезисе. Несомненна эндогенная природа такого таумасита.

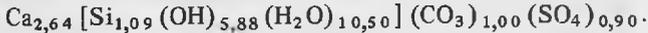
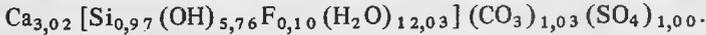
Однако известны единичные находки таумасита необычной морфологии и, возможно, генезиса. Первая такая находка сделана Д.С. Белянкиным и В.П. Петровым в волластонитовых скарнах Лопанского ущелья [3]. Таумасит в виде почковидных конкреций образуется в измененных ксонотлитовых агрегатах, заместивших волластонит. В аналогичных условиях почковидные конкреции таумасита до 2 см в диаметре наблюдал один из авторов в 1950 году совместно с Л.П. Ермиловой в монтмориллонитовой глине, заместившей волластонит в скарнах Акмаинского вольфрамового месторождения в Центральном Казахстане. В 1978 г. А.А. Евсеев обнаружил почковидную конкрецию таумасита в измененном волластонитовом скарне борно-магнетитового месторождения Солонго в Бурятской АССР. Все эти образцы взяты в поверхностных обнажениях или неглубоких выработках. Никаких других минералов, характерных спутников таумасита, не наблюдалось. Хотя описанная ситуация не исключает возможность формирования такого таумасита в нижних частях коры выветривания, однако его эндогенное происхождение более вероятно. Конкреционные агрегаты минералов известны и в эндогенных минеральных ассоциациях, хотя и встречаются значительно реже гипергенных. В частности конкреционные выделения таумасита встречены в кимберлитах на значительной глубине [5].

Таблица 1

Компонент	1. Уравели, Грузия		2. Верхнее Кайракты, Казахстан	
	Вес. %	Молекулярные количества	Вес. %	Молекулярные количества
CaO	27,30	0,486804	25,85	0,460949
MnO	—	—	Не обн.	—
MgO	Не обн.	—	”	—
(Al, Fe) ₂ O ₃	”	—	”	—
SiO ₂	9,41	0,156598	11,50	0,191379
SO ₃	12,90	0,161117	12,64	0,157870
CO ₂	7,30	0,165868	7,70	0,174956
F	0,30	0,015789	—	—
H ₂ O	43,30	2,403419	42,30	2,347913
	100,51		100,23	
O = F ₂	-0,13			
	100,38			
Уд. вес.	1,86		1,91	
	n ₀ = 1,506		1,506	
	n _e = 1,468		1,468	

Новая принципиально уточненная структура таумасита требует строгой стехиометрии его состава и, следовательно, постоянности его оптических и физических свойств [10]. Только немногие опубликованные химические анализы таумасита удовлетворяют этим требованиям. Для выяснения причин этого в химической лаборатории ИМГРЭ А.В. Быковой был проанализирован таумасит из Уравели. Для сравнения приведен старый анализ таумасита из Верхне-Кайрактинского месторождения, выполненный Л.Б. Тумилович в химической лаборатории Института геологии рудных месторождений АН СССР (табл. 1).

Пересчет химических анализов привел к следующим эмпирическим формулам:



Термограммы ДТА и ДТГ, полученные на дериватографе в лаборатории ИМГРЭ, показали обычную картину: эндотермический эффект при 195° и экзотермический — при 780°. Последний эффект несомненно сильно завышен. Потеря в весе при 200° составила 49%, что равно сумме всей воды и большей части углекислоты.

Показатели преломления, полученные Т.И. Матросовой, равны стандартным данным: n₀ = 1,506 и n_e = 1,468. Влияние на показатели преломления небольшого содержания фтора в образце из Уравели не замечено.

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Gumaelius. Geol. fhändl., Hf. 4, N 18.
2. Минералы. М.: Наука, 1972, т. 3.
3. Д.С. Белянкин, В.П. Петров. О гибшите и плазолите. — ДАН СССР, 1941, т. 32, № 1.
4. А.М. Портнов, Б.П. Солнцев. О таумасите с Кольского полуострова. — Тр. Минералогического музея АН СССР. М.: Наука, 1971, вып. 20.
5. Г.И. Смирнов, А.Д. Харьков. Таумасит в кимберлитах Якутии. — Геология и геофизика, 1960, № 12.
6. В.В. Рябов, В.Н. Столповская. Таумасит из Талнахского рудного узла (Северо-запад Сибирской платформы). — Геология и геофизика, 1973, № 11.
7. В.П. Петров. Рассказы о трех необычных минералах. М.: Недра, 1978.
8. Е.И. Кузнецова. Таумасит из скарновых месторождений Центрального Казахстана. — Тр. ИГН АН КазССР, 1963, вып. 7.
9. З.М. Протодьяконова. О таумасите из Окур-тау. — ДАН УзбССР, № 2.
10. R.A. Edge, H.F. Taylor. Crystal structure of thaumasite Ca₃Si(OH)₆12H₂O/(SO₄)(CO₃). — Acta cryst., 1971, В. 27, N 3.

Г.Н. ТАРНОВСКИЙ, Г.М. КАШАЕВА, В.А. ШИРЯЕВА

СКОРЗАЛИТ ИЗ ПЕГМАТИТОВ И ГИДРОТЕРМАЛИТОВ СИБИРИ

Скорзалит, крайний железистый член изоморфного ряда лазулит-скорзалит, в отличие от лазулита встречается в природе довольно редко. С того времени, когда в 1949 г. скорзалит впервые был описан В.Т. Пекора и Ж.Ж. Фахи [1] из пегматитов района Минас Жераис в Бразилии, этот минерал был установлен лишь в нескольких точках земного шара: в пегматитах Калифорнии, Южной Дакоты [2] и Конго [3], а также в кианитовых кварцитах районах Хольсёбергет в Швеции [4].

В 1957 г. на месторождении редкометалльных пегматитов в Сибири одним из авторов (Тарновским) был обнаружен скорзалит. В 1958 г. на другом месторождении пегматитов в этом же районе скорзалит установлен Г.П. Луговским [5].

Скорзалит на месторождении встречается сравнительно, гораздо реже апатита, монтебразита, митридатита и трифилин-литофилиита – наиболее распространенных в пегматитах и гидротермалитах минералов-фосфатов.

Скорзалит обнаружен в составе небольших по мощности (не более 0,3 м) мусковит-кварцевых или существенно кварцевых жил, образовавшихся путем гидротермального замещения пегматитовых жил или являющихся самостоятельными жильными образованиями. Лишь в двух случаях скорзалит найден в призальбандовых зонах сподуменсодержащих пегматитовых жил, сложенных кварц-мусковитовым и кварц-альбитовым замещающими комплексами. Скорзалит в виде мелких зерен, вытянутых в цепочку, был установлен в эндоконтактных частях небольшой мощности (до 15 см) плагиоклаз-кварцевой жилы, почти полностью замещенной парагенетической ассоциацией таких минералов, как кальцит, диопсид, эпидот, цоизит, везувиан и актинолит.

Скорзалит представлен отдельными зернами изометричной формы или зернистым агрегатом и более или менее равномерно рассеян по всей массе гидротермально-метасоматических или гидротермальных жильных образований, но как правило, в зальбандах жил образует цепочечные скопления зерен, вытянутых параллельно к контакту и нередко достигающих по ширине до 0,6 см. В одной из мусковит-кварцевых жил скорзалит в виде агрегата мелких зерен заполнял небольшую трещину (шириной в 0,3 см), секущую жилу под небольшим углом к простиранию последней.

В мусковит-кварцевых и кварцевых жилах скорзалит ассоциируется с андалузитом, силлиманитом, апатитом, монтебразитом, митридатитом, магнетитом, нигеритом, анатазом, ставролитом, хризобериллом, хситеритом, ильменитом, колумбит-танталитом, бериллом, цирколитом, трифилин-литофилиитом и продуктами его изменения – сиклеритом, гетерозитом и пурпуритом. В призальбандовых зонах сподуменсодержащих пегматитовых жил скорзалит ассоциируется с кварцем, мусковитом, альбитом и апатитом.

Наиболее тесно скорзалит ассоциируется с андалузитом, с которым он часто образует сростания, а нередко даже слагает своеобразный скорзалит-андалузитовый агрегат, обладающий под микроскопом структурой архипелага. Периферийные тонкие зоны зерен андалузита зачастую замещены крипточешуйчатым мусковитом; реже андалузит замещен полностью.

В призальбандовых зонах мусковит-кварцевых и кварцевых жил скорзалит наблюдается в тесном сростании с трифилин-литофилиитом, иногда измененным в сиклерит или пурпурит. Нередко трифилин-литофилиит образует тонкие оторочки вокруг зерен скорзалита, а также выполняет тонкие трещинки в нем.

В кварцевых жилах скорзалит часто тесно ассоциируется с монтебразитом. Как показали микроскопические исследования, взаимоотношения этих двух минералов довольно сложные, в отдельных случаях реакционные. Нередко мелкие желвакообразные выделения монтебразита корродируются по периферии агрегатом мелких

зерен скорзалита, а также секутся им по тонким прожилкам. В некоторых шлифах наблюдалось интересное явление: тонкозернистый агрегат скорзалита развит не только по периферии желвачков монтебразита, но также и вдоль тонких двойниковых полос в последнем. Гораздо реже под микроскопом наблюдались сравнительно крупные зерна скорзалита с включениями в центральной части их корродированных реликтов монтебразита.

Наиболее часто в скорзалите встречались включения очень мелких зерен кварца, нередко также включения плохо образованных кристаллов хризоберилла, изометричных зерен трифилин-лигиофилита и тонковолокнистых агрегатов силлиманита. В одном случае в тесном парагенезисе со скорзалитом был установлен флюорит.

В мусковит-кварцевых жилах нередко мусковит замещается скорзалитом. Степень замещения различна: в одних случаях в кристаллах мусковита, наиболее часто вдоль трещин спайности, развиваются тонкие прожилки скорзалита, в других — в агрегатах мелкозернистого скорзалита сохраняются лишь тонкие, веретенообразные реликты мусковита с единой оптической ориентировкой. В последнем случае можно говорить о псевдоморфозах скорзалита по мусковиту.

Морфология выделений скорзалита в пегматитах и гидротермалитах чрезвычайно многообразна. Скорзалит представлен, как правило, зернами округлой, изометричной или более неправильной формы. Нередко образует выделения довольно сложной формы с заливообразными очертаниями, придающими породе структуру архипелага. Под микроскопом установлены двойникованные кристаллы скорзалита (простые и колечатые с углом 100° между сросшимися индивидами). В кварце и андалузите наблюдались жилоподобные выделения скорзалита сложной, ветвящейся формы, придающие породе петельчатую структуру.

В шлифах отмечаются удлиненные зерна скорзалита, обрастающие по периферии агрегатом мелких кристаллов хризоберилла, что придает подобным образованиям сходство с так называемыми "фаршированными" кристаллами. Лишь в одном случае в кварцевой жиле были обнаружены мелкие (размером $0,5 \times 1,2$ мм) кристаллы скорзалита короткопризматического облика. Периферийные части кристаллов изменены, поверхности граней неровны.

Цвет скорзалита довольно разнообразен. Наиболее часто скорзалит окрашен в васильково-синий, небесно-голубой цвет, реже в желтовато-зеленый, ярко-зеленый, фиолетово-синий, зеленовато-синий, голубовато-белый. Многие зерна скорзалита обладают полихромной окраской и в пределах одного зерна под бинокулярным микроскопом можно наблюдать переходы окраски от синей к зеленой, от голубой к желтовато-зеленой, от голубой к голубовато-белой.

В зернах скорзалита, окрашенных под микроскопом в проходящем свете в бледно-голубой цвет, вдоль тонких трещинок наблюдается усиление окраски; такие же более ярко окрашенные участки прожилковой формы встречались и в зернах, лишенных трещин. Усиление интенсивности окраски скорзалита отмечалось также вокруг включений циртолита, содержащего по данным спектрального анализа U и Th (десятые доли процента).

В тех случаях, когда полосчатые скопления зерен скорзалита приурочиваются к призальбандовым зонам мусковит-кварцевых или кварцевых жил, удается установить постепенное изменение его окраски от синей к зеленой в направлении от центральных частей к зальбандам жил.

Для подавляющего большинства зерен скорзалита под микроскопом характерно полисинтетическое двойниковое строение; наиболее часто присутствуют две системы двойниковых полос, пересекающихся под прямыми или близкими к нему углами и придающих скорзалиту решетчатую структуру. Реже встречаются три системы взаимопересекающихся двойниковых полос или же лишь одна система полос, как это наблюдается у монтебразита. В некоторых случаях двойниковые полосы имеют веретенообразную форму. В зернах скорзалита с решетчатым строением двойниковые полосы одной системы иногда резко обрываются на границе с двойниковыми полосами другой системы. В некоторых зернах скорзалита при пересечении одной системы двойниковых полос системой полос другой ориентировки происходит сдвиг полос первой системы, что придает ей ступенчатый характер.

Микроскопические исследования позволяют высказать предположение о присутствии в кварцевых жилах двух генераций скорзалита, вероятно близких по своему

Таблица 1
Химический состав скорзалита

Окислы	Сибирь		Сибирь, [5], %	Бразилия, [1], %	Швеция, [4], %
	Содержание, %	Содержание в элементар. ячейке К			
Al ₂ O ₃	33,51	2,08	30,06	30,87	28,75
Fe ₂ O ₃	—	—	0,07	0,54	3,03
SiO ₂	—	—	0,30	—	—
TiO ₂	—	—	0,09	0,23	—
FeO	14,27	0,64	14,63	14,74	18,00
MgO	1,76	0,20	4,60	4,23	1,49
CaO	1,20	0,07	1,26	0,02	—
MnO	0,02	—	—	0,11	0,50
P ₂ O ₅	44,32	2,01	44,50	42,90	42,39
H ₂ O ⁺	4,29	1,54	4,80	5,86	5,76
Сумма	99,37		100,31	99,37	99,92

химическому составу. В шлифах наблюдаются относительно крупные зерна скорзалита светло-голубого цвета в проходящем свете, плеохроирующие, обладающие высоким двупреломлением и полисинтетическим двойникованием, которые по периферии обрастаются агрегатом мелких зерен скорзалита, окрашенного в бледно-голубой цвет, но плеохроирующего, с более низким двупреломлением и, как правило, без полисинтетического двойникования.

Интенсивно окрашенные зерна голубого скорзалита плеохроируют от почти бесцветного по *Np* до светло-голубого по *Ng*; зерна зеленого скорзалита от почти бесцветного по *Np* до бледно-зеленого по *Ng*. При измерении показателей преломления голубого и зеленого скорзалита в иммерсионных жидкостях не удалось установить какого-либо различия, в обоих случаях они равны: $Ng = 1,672 \pm 0,002$; $Np = 1,630 \pm 0,002$; $Ng - Np = 0,042$. Скорзалит двусосный, отрицательный, $2V = -62^\circ$. Удельный вес голубого скорзалита, определенный пикнометрическим методом из навески 0,3 г, равен 3,36.

В лаборатории термографического анализа ИГЕМ была получена кривая нагревания скорзалита, обнаружившая эндотермический эффект при 660 и экзотермический эффект при 825°. Кривая нагревания нашего скорзалита наиболее близка к кривой нагревания скорзалита из Конго [3].

Химический анализ голубого скорзалита был выполнен В.А. Ширяевой из навески 0,6 г (табл. 1). Из табл. 1, в которой приведены все известные в литературе химические анализы скорзалита, видно, что содержание FeO в скорзалите колеблется от 14,27 до 18,00%, а содержание MgO от 1,49 до 4,60%.

Сравнение химического состава описываемого скорзалита с составом скорзалита, приведенным Г.П. Луговским [5], показывает, что при близком содержании FeO (14,27 и 14,53% соответственно) наш скорзалит существенно отличается от скорзалита, описанного Г.П. Луговским по содержанию MgO (1,76 и 4,60% соответственно).

Характерной особенностью химического состава скорзалита из Сибири является относительно высокое содержание CaO, количество которого, по данным двух химических анализов, довольно близко (1,20 и 1,26%). Недостаточное количество имеющихся в литературе химических анализов скорзалита не позволяет нам высказать какие-то предположения о характере вхождения кальция в состав скорзалита. Насколько известно [6], в изоморфном ряду лазулит-скорзалит существует изоморфизм лишь между FeO и MgO. Таким образом, присутствие CaO в скорзалите из Сибири, по всей вероятности, является специфической особенностью состава этого минерала из пегматитов и гидротермалитов данного района.

Пересчет химического анализа скорзалита на пять катионов приводит к формуле:



Таблица 2
Межплоскостные расстояния скорзалита

Сибирь		Бразилия, [1]		Сибирь		Бразилия	
<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
4	6,22	6	6,17	2	1,358	—	—
1	5,18	—	—	2	1,342	—	—
5	4,77	6	4,72	2	1,323	—	—
1	4,10	—	—	9	1,279	6	1,277
3	3,61	4	3,60	1	1,264	—	—
10	3,27	10	3,24	3	1,248	—	—
5	3,075	8	3,14	5	1,19	2	1,186
1	2,83	6	3,08	2	1,138	—	—
8	2,568	6	2,55	4	1,129	—	—
2	2,356	3	2,34	5	1,118	2	1,115
7	2,276	6	2,26	2	1,096	—	—
3	2,225	5	2,22	2	1,081	—	—
8	2,017	3	2,05	2	1,020	—	—
			2,01				
8	1,976	5	1,989	3	1,0039	—	—
			1,973				
7	1,82	3	1,828	3	0,9971	—	—
2	1,79	5	1,811	3	0,9891	—	—
			1,787				
5	1,745	—	—	2	0,9803	—	—
5	1,694	3	1,682	2	0,9533	—	—
2	1,666	—	—	2	0,9419	—	—
6	1,627	5	1,622	2	0,9339	—	—
3	1,606	4	1,601	4	0,9144	—	—
9	1,576	6	1,574	—	—	2	0,8318
6	1,541	5	1,541	—	—	2	0,8294
3	1,44	—	—	—	—	2	0,7849
7	1,416	3	1,412	—	—	2	0,7746
3	1,395	2	1,390				

Примечание. Аналитик Г.М. Кашаева. Нефильтрованное Fe-излучение, камера $D = 57,3$ мм, Си-фильтр, $\lambda = 1,5418$ Å.

Спектральным анализом в скорзалите установлены примеси Zn (сотые доли процента), а также следы Be и Ti. Нами ранее отмечалось [7], что некоторые фосфаты, встречающиеся в пегматитах и гидротермалитах месторождения, содержат незначительное количество Zn; эта особенность состава скорзалита подтверждается также и для другого месторождения в этом районе. По данным Г.П. Луговского [5], скорзалит содержит около 0,01% Zn.

Рентгенометрический анализ голубого скорзалита был выполнен Г.М. Кашаевой (табл. 2); здесь же для сравнения приведены рентгенометрические константы скорзалита из Бразилии.

Скорзалит, подобно другим фосфатам под воздействием более поздних гидротермальных растворов, а частично, возможно, и в результате проявления гипергенных процессов подвергается замещению вторичными фосфатами. Наиболее часто тонкие периферийные зоны скорзалита замещены даллитом, обнаруживающим под микроскопом тонковолокнистое строение. (Диагностика даллита подтверждена рентгенометрическим анализом, табл. 3). Подобные тонкие периферийные зоны даллита были установлены также вокруг измененных выделений монтебразита, трифилин-литтиофилита и магниотриплита. Выше уже отмечалось обрастание зерен скорзалита тонкими оторочками литтиофилита, нередко измененного в сиклерит, а также пересечение зерен скорзалита тонкими прожилками литтиофилита; скорзалит при этом, как правило, корродирован.

Установлено замещение скорзалита ксантоксенитом — сравнительно редким фосфатом. Под микроскопом ксантоксенит представлен пластинчатыми кристал-

Таблица 3
Межплоскостные расстояния ксантоксенита и даллита

Ксантоксенит		Ксантоксенит		Даллит	
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
1	6,86	2	2,10	1	4,1
4	6,22	3	2,04	2	3,89
3	5,42	1	2,000	3	3,45
8	4,922	2	1,946	3	3,10
2	4,27	1	1,896	10	2,810
2	4,10	4	1,849	8	2,73
3	3,75	2	1,809	2	2,627
10	3,463	6	1,729	1	2,560
2	3,34	2	1,638	3	2,28
6	3,22	2	1,612	1	2,05
1	3,13	3	1,574	3	1,951
9	3,028	4	1,526	1	1,890
4	2,946	3	1,484	1	1,88
8	2,74	1	1,45	1	1,81
4	2,67	5	1,302	1	1,789
6	2,588	2	1,228	1	1,757
6	2,444	2	1,155	1	1,720
3	2,312	3	1,112		
5	2,216	3	1,10		

Примечание. Аналитик Г.М. Кашаева. Нефильтрованное Fe-излучение, камера $D = 57,3$ мм.

лами с погасанием, близким к прямому; в проходящем свете бесцветен, дву-преломление низкое, в скрещенных николях обладает шахматной структурой. Показатели преломления: $N_g = 1,726$, $N_p = 1,706$. Диагностика минерала подтверждена рентгенометрическим анализом (табл. 3).

В некоторых случаях зерна скорзалита почти полностью замещены бурым, изотропным, ближе не определенным минералом. При этом мелкие сложной, изъеденной формы реликты скорзалита обладают более яркой окраской в сравнении с окраской неизмененного скорзалита.

В андалузитсодержащих кварцевых жилах скорзалит тесно ассоциируется с тонковолокнистым силлиманитом и нередко частично замещается последним.

Скорзалит нашего месторождения генетически совершенно не связан с пегматитами и поэтому не является "типичным контактным минералом пегматитов", как это указывает Г.П. Луговской [5].

Как показали наши наблюдения, скорзалит является типичным второстепенным породообразующим минералом определенной части поздних гидротермальных жильных образований мусковит-кварцевого или существенно кварцевого состава, характеризующихся присутствием ряда высокоглиноземистых минералов: андалузита, силлиманита, ставролита, нигерита, хризоберилла и монтебразита.

Необходимым условием для образования скорзалита в поздних гидротермальных жильных образованиях, кроме высокоглиноземистости минералообразующих растворов, является также присутствие в составе последних соединений фосфора. На месторождении широко распространены позднегидротермальные жильные образования небольшой мощности (до 12 см) существенно кварцевого состава, содержащие в качестве породообразующих минералов андалузит и силлиманит, а среди аксессуарных — ставролит, нигерит и хризоберилл и характеризующиеся полным отсутствием фосфатов. Скорзалит присутствует лишь в составе некоторых жильных тел подобного рода, в процессе формирования которых минералообразующие растворы содержали значительные количества соединений фосфора.

Высокоглиноземистые минералы: скорзалит, андалузит, силлиманит, ставролит, нигерит и хризоберилл, встречающиеся в пегматитах, несомненно свидетельствуют о наложении на пегматитовые тела поздних гидротермальных и гидротермально-

метасоматических процессов, которые развиваются, как правило, в приальбандовых частях.

Наличие в составе скорзалитсодержащих жильных пород таких минералов, как андалузит, силлиманит, монтебразит (натромонтебразит), мусковит, хлорит, нигерит, лёллингит, хризоберилл, берилл, анатаз, ильменит, касситерит, колумбит-танталит, циртолит, магниотриплит, трифилин-лититофилит, апатит и флюорит, встречающихся совместно со скорзалитом, свидетельствует о весьма сложном составе высокоглиноземистых минералообразующих гидротермальных растворов, в которых присутствовали элементы: K, Na, Li, Ca, Mg, Fe, Zn, Be, Mn, Al, Si, Ti, Zr, Sn, Th, U, Nb, Ta, As, P, S, F.

Редкость нахождения скорзалита в природе объясняется спецификой его химического состава. В высокоглиноземистых фосфорсодержащих жильных гидротермальных породах определяющим условием для образования скорзалита является относительно высокая концентрация Fe^{2+} при незначительном содержании Mg и почти полном отсутствии Ca.

ЛИТЕРАТУРА

1. *W.T. Pecora, J.J. Fahey.* The Corrego Frio Pegmatite, Minas Gerais: Scorzalite and souzalite, two new phosphate minerals. — Amer. Miner., 1949, vol. 34.
2. *W.T. Pecora, J.J. Fahey.* Scorzalite from South Dakota a new occurrence. — Amer. Miner., 1949, vol. 34.
3. *J. Thoreau, S. Bastien.* Lazulite et scorzalite du Congo belge et du Ruanda. — Bull. de la classe des sci. l'Acad. Belgiq. Bruxelles, 5-e ser., 1954, vol. 40.
4. *A. Heuriques.* An iron-rich scorzalite from Haollsjöberget Sweden. — Ark. f. Miner. Och geol., 1957, Bd. 2, N. 2.
5. *Г.П. Луговской.* О скорцалите из пегматитов Сибири. — Зап. Всес. минерал. о-ва, 1965, ч. 94, вып. 2.
6. *W.T. Pecora, J.J. Fahey.* The lazulite-scorzalite isomorphouse series. — Amer. Miner., 1950, vol. 35.
7. *Г.Н. Тарновский, В.А. Ширяева.* Ганит из редкоментальных пегматитов Восточной Сибири. — В кн.: Минералы и минеральные ассоциации Восточной Сибири. Иркутск, 1977.

А.Б. УСПЕНСКАЯ, Е.И. ДОЛОМАНОВА, А.Т. БОНДАРЕНКО

УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ КВАРЦА
ОЛОВОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Геологические условия образования кварца оловорудных месторождений разнообразны. Кварц в них кристаллизуется с начала и до конца гидротермального процесса. Как было показано ранее [1–3], жильный кварц хранит "память" об условиях своего образования, а физические свойства его зависят от химических. Следовательно, можно предположить, что воздействие температурного поля на разные генетические типы кварца даст возможность выявить не только особенности свойств каждого из них, но и получить дополнительные сведения об условиях его формирования.

Химический состав кварца изучался несколькими методами: полуколичественным и количественным (бор) спектральными анализами (табл. 1); химическим анализом (фтор, бор, хлор, щелочи); микроспектральным эмиссионным анализом (состав газовой фазы вакуолей); методами ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеноспектрального микроанализа, электронной микроскопии и сканирующей электронной микроскопии (преимущественно состав твердой фазы вакуолей и отчасти жидкой). Методом ЭПР определялись изоморфные элементы-примеси.

Полуколичественный спектральный анализ кварца показал, что наблюдается убывание количества элементов-примесей как в пределах одного месторождения от ранних стадий минерализации к поздним, так и от месторождений более высокотемпературных формаций к более низкотемпературным (или от месторождений более глубинных к менее глубинным). Следовательно, можно думать, что вхождение элементов-примесей в кварц обуславливается в большей мере температурой и давлением, при которых кристаллизуется кварц. Если при этом учесть, что наибольшее количество газово-жидких включений сосредоточено в кварцах ранних стадий минерализации, то можно предположить, что большая часть элементов-примесей обусловлена присутствием этих включений.

Электронным парамагнитным резонансом [4] в виде изоморфной примеси в кварцах обнаружены Al, Fe, Ti. При замещении ионов Si^{4+} ионами Al^{3+} или Ti^{3+} в кремнекислородных тетраэдрах компенсатором недостающего заряда является дырочный парамагнитный центр O^- , а стабилизаторами заряда, как показали исследования методом ИК-спектроскопии, служат в высокотемпературном кварце чаще Na^+ , в низкотемпературном – обычно Li^+ , H^+ , располагающиеся в каналах кварца [4]. Присутствие лития в кварце и газово-жидких включений в нем подтверждено методом (n, α) радиографии [5]. Исследования твердой, жидкой и газовой фаз вакуолей, содержащих гидротермальный раствор, из которого кристаллизовался кварц, выявили в минералах-узниках и в порошковом осадке на стенках вакуолей более 30 элементов.

В составе жидкой фазы методом микроспектрального эмиссионного анализа (6) обнаружены Cl, F, B, S, Na, K, Li, Ca, Mg, Sr, Ba, Al, Ti, Be, Sc, Ga, Fe, Cr, Mn, V, Co, Ni, Sn, Nb, Ta, W, Mo, Cu, Zn, Pb, Ag, Ge, As, Sb, Y, La, Ce, Zr, Bi, CN. Наличие Cl, K, Na подтверждено рентгеноспектральным микроанализом и сканирующей электронной микроскопией в составе осадков разбрызганной жидкой фазы, выброшенной под давлением при вскрытии вакуолей и в составе минералов-узников (галит, сильвин).

По данным газового анализа [6], ИК-спектроскопии [2], масс-спектрометрии [7], в газовой фазе вакуолей, в каналах кварца присутствуют H_2 , CO_2 , N_2 , Ar, CH_4 ; CH_3X , где $X = F, Cl; O_2, SO_2, H_2S$.

Бор в очень малых количествах обнаружен во всех исследованных кварцах (чувствительность химического метода 0,001%). Но лишь в кварцах, кристаллизовавшихся

Таблица 1
Химический состав кварца по данным полуколичественного спектрального
и химического анализов

Генетическая группа кварца	Содержание элементов, %				
	$n \cdot 10^{-1}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-5}$
Оловоносных гранитоидов	—	Al, Ca, Na, Fe	Mg, Ti, Mn, Ba, Cu, Zn, Zr	V, Cr, Ni, Li, B, Sn, Pb, Nb, W, Ga	—
Месторождений касситерит-пегматитовой формации	Al	Ca, Mg, Na, Li, Fe, As	Ba, Mn, Ti, Nb, Zr, Sn, Cu, Pb, Zn, Ge, Cl, B	Be, Cr, Mo, Ni, W, V, Ga	Ag
Гидротермальные высокотемпературные					
Месторождений касситерит-полевошпат-кварцевой формации	Na, Al	Fe, Ca	Mn, Pb, Sn, Ga, Ge, Li, Cu, Zn, Ti, Mg, B, Cl	Nb, W, Bi, Mo, V, Ni, Cr	Ag
Месторождений касситерит-кварцевой формации	Al, Ca, Ba	Na, Mg, Fe, Sn, Cu, Sb, As, Cl	Ti, Mn, Zn, Pb, Bi, Zr, W, Nb, Li, Sr, B	Cr, Ni, V, Ge, Ga, Mo, Be	Ag
Гидротермальные среднетемпературные					
Месторождений касситерит-кварц-сульфидной формации (I–III стадий)	Al, Ca, Fe, As, Cr	Na, Ba, Mg, Mn, Sn, Zn, Zr, W, Sb, Cl	Li, Be, Sr, B, Pb, Bi, Mo, Ti, Cu	Ga, Jn, Ag, Nb, V, Ni, Be	—
То же IV–VII стадий	Fe, Al	Na, Mg, Ca, Zn, Sb	Sn, Cu, Bi, Pb, Mn, Ti, Ba, B, Nb, Y, La	Ga, W, V, Ni, Cr, Ba, Ge	Ag
Гидротермальные низкотемпературные					
Гребенчатый низкотемпературный из разных генетических типов месторождений	—	Al, Fe	Li, Mn, Na, Cu, Zn, Ti, Zr, Mg, Ca, Ba	Be, Nb, W, Ga, B, Sb, Pb, Sn, V	Ag, Cr

одновременно с турмалином, содержание бора выше минимально определяемой величины и колеблется от 0,002 до 0,018%. В большинстве случаев бора больше в кварцах пегматитовых тел и месторождений касситерит-кварц-сульфидной и касситерит-сульфидной формаций, для которых характерно наличие в минеральных ассоциациях борсодержащих минералов, преимущественно турмалина.

Хлор, как показали химические анализы, присутствует в большинстве кварцев, но в количествах, не превышающих 0,02%. И только в кварцах I и II стадий минерализации и в кварце грейзена (по гранитам) содержание хлора колеблется от 0,03 до 0,06%.

Фтор химическим анализом в виду низкой чувствительности метода – 0,02% не обнаружен.

Вода отсутствует только в кварце магматического генезиса и всегда отмечается разными методами (ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия) в кварце гидротермального генезиса, причем, чем ниже температура образования кварца (или более близкое к поверхности месторождение), тем воды больше.

Нагревание кварца разного генезиса в специальной печи в пробирке из молибденового стекла также показало, что из кварца гранитов, некоторых типов пегматитов и высокотемпературных гидротермальных жил выделяется газ и лишь из последних еще немного и жидкой фазы. Количество ее увеличивается с понижением температуры образования кварца, а газа уменьшается или он отсутствует. В подавляющем

большинстве случаев из кварца грейзенизированных пегматитов и высокотемпературного жильного кварца месторождений касситерит-полевошпатовой и касситерит-кварцевой формаций вода выделяется до 380–400 °С (критическая t° воды при 1 атм – 373°); при более высокой температуре (до 600°) выделяются жидкая фаза и газ или один газ. Из кварца, взятого в занорышах жил, преимущественно выделяется газ. Все выделения из кварца занорышей заканчиваются к 500, а из жильного – к 600°, т.е. во время инверсии кварца. На том месте пробирки, где находилась проба кварца после его нагревания, оставался белый плотный осадок. Аналогичный осадок после нагревания кварца гранитов был меньше, хотя во всех случаях вес пробы кварца был равен 1 г.

В исследованных кварцах пегматитовых тел и указанных выше формаций месторождений температура массовой декрепитации газовой-жидких включений была близка к критической температуре воды. При вскрытии этих включений выделялись газ и вода. При нагревании жильного кварца из месторождений касситерит-кварц-сульфидной формации выделения одного газа происходили редко и при температурах ниже 360°, что резко отличает этот кварц от вышеописанного. Существенно водных включений в кварце этой формации больше. Все выделения из кварца I и II стадий минерализации заканчивались к 600, а из кварца более поздних стадий – к 500 °С. Температура начала массового растрескивания включений в первом случае также была близка к 380°, а в последнем ниже. Значительно меньше был и осадок на стенке пробирки.

Гребенчатый нерудоносный кварц, образованием которого заканчивается гидротермальный процесс на месторождениях, отличается от кварца не только ранних стадий, но и поздних рудоносных тем, что содержит вновь несколько большее количество и разнообразие элементов-примесей, чем кварц последних рудоносных стадий. При нагревании из него выделялись газ и вода или только вода при температурах 200–300°. Все выделения из этого кварца заканчивались до 560°, т.е. при более низкой температуре, чем у рудоносного кварца. Физические свойства этого кварца также отличны от рудоносного.

Исследование удельного электрического сопротивления в зависимости от температуры нагревания позволяет определять энергию активации процесса электропроводности. Механизм электропроводности в ионных кристаллах связывают с наличием в них дефектов. Ток в диэлектриках осуществляется за счет движения дефектов, которое под действием внешнего электрического поля становится упорядоченным.

Энергия активации токоносителей E_0 равна сумме двух энергий, одной – расходуемой на образование дефекта и второй – на его перемещение. В области низких температур E_0 невелика и значительно меньше, чем при высоких температурах, поскольку в первом случае она равна энергии, необходимой лишь для миграции уже существующих токоносителей (примесные ионы), при высоких температурах собственные дефекты возникают в процессе повышения температуры, поэтому требуется добавочная энергия на их образование [8].

Зависимость удельного электрического сопротивления природных и искусственных монокристаллов кварца от температуры нагревания изучали авторы работ [8–10], а жильных кварцев – [11, 12]. Нами она исследовалась в жильных кварцах оловорудных месторождений в поле температур, изменяющихся от 100 до 1050 °С. Этот интервал был избран с целью проследить особенности фазовых переходов в кварце.

Измерение сопротивления осуществлялось гераметром и мостом типа Р-333. Высокая температура создавалась в специально изготовленной трубчатой печи с бифилярной обмоткой на кварцевой трубе. Температура измерялась с помощью платино-платино-родиевой термпары с точностью ± 5 °С. Измерения производились на полированных образцах кварца. Параллельность зеркальных плоскостей составляла $\pm 0,02$ мм. При измерениях в качестве электродов использовалась платиновая фольга толщиной 0,05 мм. Более подробное описание методики изложения в работе [8]. Повышение температуры шло со скоростью от 0,5 до 2,0 град/мин для интервалов 20–850 °С; для более высоких температур 850–1050 °С скорость была несколько больше, а в некоторых, весьма редких случаях, достигала 5 град/мин.

В табл. 2 приведены значения удельного электрического сопротивления при разных температурах: 1) монокристаллов кварца искусственных и природного по

Таблица 2
Удельное электрическое сопротивление (ρ), Ом · м кварца

Образец	Ось	Температура °С		
		200	300	400
Искусственный монокристалл	X	10^{10}	$2,7 \cdot 10^8$	$2,1 \cdot 10^7$
	Z	—	$2,8 \cdot 10^7$	$5,9 \cdot 10^5$
Природный монокристалл	X	10^{10}	$1,2 \cdot 10^8$	$4,4 \cdot 10^7$
	Y	10^7	$7,7 \cdot 10^6$	10^7
	Y	$2,2 \cdot 10^7$	10^6	$1,4 \cdot 10^5$
Искусственный монокристалл	X	$4,1 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^8$	$6,8 \cdot 10^6$
	Y	$9,6 \cdot 10^7$	$7,2 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^7$
	Z	$1,7 \cdot 10^7$	$7,5 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^5$
β -кварц, Вольтынь	X	$9,9 \cdot 10^8$	$4,9 \cdot 10^7$	$2,6 \cdot 10^6$
	X	$2,0 \cdot 10^9$	$3,0 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^6$
	Z	$3,2 \cdot 10^8$	$1,5 \cdot 10^7$	$6,5 \cdot 10^5$
	Z	$3,0 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^6$
α -кварц (морион), Вольтынь		$1,9 \cdot 10^8$	$5,2 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^5$
		$3,2 \cdot 10^8$	$5,1 \cdot 10^6$	$8,0 \cdot 10^4$
Среднее значение для β -кварца		$7,4 \cdot 10^8$	$2,3 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^6$
Среднее значение пегматитовых		$4,9 \cdot 10^8$	$9,7 \cdot 10^7$	$9,1 \cdot 10^6$
Среднее значение гидротермальных высокотемпературных		$5,6 \cdot 10^8$	$1,7 \cdot 10^7$	$1,9 \cdot 10^6$
Среднее значение гребенчатых		$1,2 \cdot 10^8$	$4,3 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^5$

трем кристаллографическим осям; 2) β -модификации кварца (Вольтынь) по X и Z срезам; 3) средние значения для всех исследованных образцов β -модификации; 4) α -модификации кварца (морион, Вольтынь); 5) средние значения для всех изученных пегматитовых кварцев; 6) то же для гидротермальных высокотемпературных (первая генерация) кварцев; 7) то же для гребенчатых низкотемпературных кварцев, кристаллизовавшихся в конце гидротермального процесса. Из данных таблицы видно, что на величину сопротивления существенно влияет ориентировка образца относительно кристаллографических осей. По оси X сопротивление кварца для всех образцов выше на порядок, чем по оси Z. Кроме того, значения удельного сопротивления при различных температурах для искусственных и природных монокристаллов кварца существенно отличаются, что вполне естественно, поскольку их химический состав разный. Величины средних значений удельного электрического сопротивления для пегматитовых и гидротермальных высокотемпературных кварцев выше на порядок, чем для гребенчатых. Пегматитовые кварцы, в свою очередь, имеют сопротивление выше, чем гидротермальные. Однако на величину среднего значения сопротивления каждой из упомянутых групп кварца существенно влияет количество образцов, содержащих кварц, претерпевший инверсию. Сопоставление средних величин не учитывает в полной мере особенности поведения в температурном поле каждого образца. Поэтому для каждого образца группы были построены графики зависимости $\lg \rho$ от $1/T$.

На графиках зависимости $\lg \rho$ от $1/T$ для каждого исследованного образца кварца можно выделить несколько участков, на которых наблюдается линейная зависимость $\lg \rho$ от $1/T$, но углы наклона прямой, позволяющие определять энергию активации, отличаются друг от друга (рис. 1). Кроме того, выделяются области аномального поведения $\lg \rho$ в интервалах температур 400–550°, 475–650, 550–650 и 650–

Температура, °C					
500	600	700	800	900	1000
$2,3 \cdot 10^6$	$4,8 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^4$
$1,0 \cdot 10^5$	$4,0 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^2$	$2,9 \cdot 10^2$	—
$1,7 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^6$	10^6	$2,2 \cdot 10^5$	$8,3 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^4$
$2,9 \cdot 10^6$	$2,7 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^5$	10^6	$5,3 \cdot 10^4$
$3,1 \cdot 10^4$	$8,0 \cdot 10^3$	$8,0 \cdot 10^3$	$6,3 \cdot 10^3$	$2,7 \cdot 10^3$	10^4
$1,3 \cdot 10^6$	$2,4 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	$8,8 \cdot 10^4$	$5,8 \cdot 10^4$	$5,4 \cdot 10^3$
$2,8 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^4$	$5,0 \cdot 10^2$
$2,5 \cdot 10^4$	$6,3 \cdot 10^3$	$6,3 \cdot 10^3$	$7,2 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^3$	$8,8 \cdot 10^2$
$1,2 \cdot 10^6$	$6,5 \cdot 10^5$	$3,6 \cdot 10^5$	$7,4 \cdot 10^4$	$4,9 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^3$
$1,4 \cdot 10^6$	$4,6 \cdot 10^5$	$3,5 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^5$	$5,5 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$
$4,7 \cdot 10^5$	$4,0 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	$5,5 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^4$	$4,8 \cdot 10^3$
$4,2 \cdot 10^5$	$8,4 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^4$	$6,3 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^3$
$8,7 \cdot 10^4$	$8,4 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^3$	$7,9 \cdot 10^2$	$6,7 \cdot 10^2$
$1,0 \cdot 10^4$	$8,0 \cdot 10^3$	$4,0 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^3$	—	—
$1,0 \cdot 10^6$	$3,6 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^5$	$5,8 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^4$	$4,5 \cdot 10^3$
$6,4 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^5$	$6,3 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$	$2,9 \cdot 10^3$
$7,1 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^5$	$6,9 \cdot 10^4$	—	$5,2 \cdot 10^3$
$7,2 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^4$	$3,4 \cdot 10^4$	$5,6 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^3$	$3,2 \cdot 10^2$

725 °C. Ширина интервала и его температурные границы зависят от принадлежности образца кварца к той или иной генетической группе. Поскольку нами исследовано большое количество образцов одной генетической группы (от 20 до 25), то для каждой из них построены области изменения значений $\lg \rho$ от $1/T$ с учетом всех образцов группы. Сопоставление областей изменения $\lg \rho$ от $1/T$ позволило выявить общие и отличительные черты каждой генетической группы кварца. Установлено, что изменение сопротивления β -модификации кварца лежит в области изменения сопротивления кварцев пегматитовых жил (рис. 2).

Удельное электрическое сопротивление пегматитовых кварцев выше гидротермальных высокотемпературных во всех интервалах температур, кроме области фазовых переходов (рис. 3). Такое различие в значениях сопротивления объясняется тем, что пегматитовые кварцы практически не содержат воды в дефект-каналах, что установлено методом ИК-спектроскопии. В гидротермальных высокотемпературных кварцах вода присутствует в дефект-каналах. Кроме того, в этом кварце имеются газовой-жидкие включения с разным соотношением газовой и жидкой фаз и жидкие включения, а в пегматитовых резко преобладают газовые включения. Жидкие и газовой-жидкие включения представляют собой смеси разнообразных солевых растворов. Постепенное нагревание кварца меняет их состав, поскольку при разных температурах в раствор со стенок вакуолей переходят осадки разного состава [13, 14].

Области изменения величин электрического сопротивления от температуры нагревания пегматитовых и гидротермальных высокотемпературных кварцев лежат ниже области гребенчатых. Это объясняется тем, что сопротивление у гребенчатых кварцев значительно выше, чем у кварца других генетических групп (рис. 4). Следует отметить, что нижняя граница области изменения электрического сопротив-

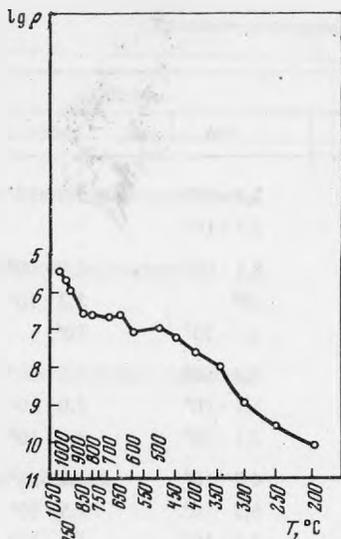


Рис. 1. Зависимость $\lg \rho$ от $1/T$ для обр. 273 Ушмунского месторождения

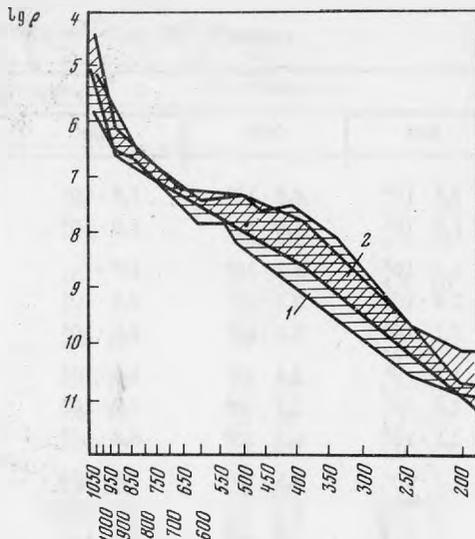


Рис. 2. Области изменения $\lg \rho$ β -модификации кварца и пегматитовых кварцев
1 – β -модификация кварца, 2 – пегматитовый кварц

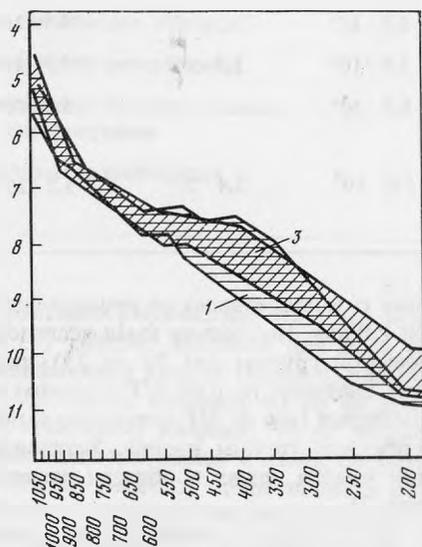


Рис. 3. Области изменения $\lg \rho$ пегматитовых и гидротермальных высокотемпературных кварцев
1 – пегматитовые, 3 – гидротермальные высокотемпературные

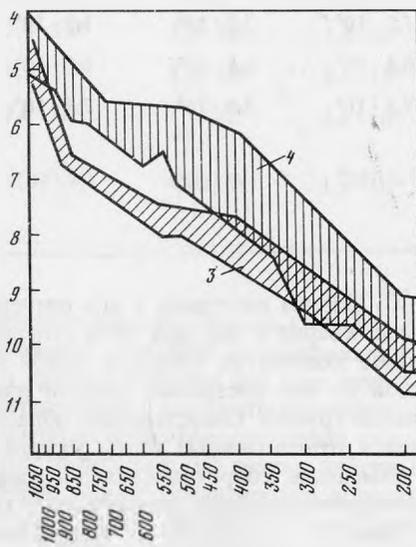


Рис. 4. Области изменения $\lg \rho$ гидротермального высоко- и низкотемперального (ребристого) кварца

3 – высокотемпературный гидротермальный кварц, 4 – ребристый

ления ребристых кварцев определяется сопротивлением кварца Бай-Мурзинского пегматитового месторождения, у которого оказались наиболее высокие значения сопротивления по сравнению с ребристыми кварцами из гидротермальных месторождений. Такие различия в сопротивлениях ребристых кварцев объясняются тем, что Бай-Мурзинское месторождение – более глубоко залегающее, следовательно, его формирование шло при больших давлениях, что отразилось на его составе, структуре и других физических свойствах. Более низкое сопротивление ребристого кварца по сравнению с другими в основном объясняется тем, что в его составе, по данным ИК-спектроскопии [1, 2], присутствует больше воды, а в вакуолях заключены менее концентрированные растворы.

При повышении температуры нагревания от 200 до 1050 °С для всех генетических групп кварца наблюдается плавное закономерное снижение удельного электрического сопротивления. Однако в процессе нагревания электрическое сопротивление при некоторых температурах, характерных для каждой генетической группы, испытывает резкое (аномальное) изменение. Причем такие изменения сопротивления сопровождаются появлением процесса поляризации и звуковыми эффектами разной интенсивности и тональности. Кроме того, в области фазового перехода величина удельного электрического сопротивления остается неизменной.

У β -модификации кварца аномальное изменение электрического удельного сопротивления ρ наблюдалось при температурах 420, 560, 600 °С:

$T, ^\circ\text{C}$	410	420	430	550	560	580	590	600
$\rho, \text{Ом} \cdot \text{м}$	$7,0 \cdot 10^6$	$7,7 \cdot 10^6$	$7,0 \cdot 10^6$	$7,0 \cdot 10^5$	$7,7 \cdot 10^5$	$5,3 \cdot 10^5$	$5,0 \cdot 10^5$	$5,7 \cdot 10^5$

Поляризационные явления для этого кварца при аномальном поведении сопротивления не наблюдались, что свидетельствует об отсутствии в нем жидких включений. Однако нагревание β -модификации кварца в отличие от всех других его типов сопровождалось интенсивными звуковыми эффектами, начиная с 380 до 1000 °С. Слабые звуковые эффекты наблюдались при более низких температурах, начиная с 230 до 355 °С. По-видимому, в этом интервале температуры происходило вскрытие вторичных газовой-жидких включений. Более интенсивные упомянутые выше звуковые эффекты, вероятно, обусловлены вскрытием существенно газовых включений, содержащих большое количество углекислоты [15].

У пегматитового кварца месторождений Ононго (обр. 32) и Адун-Чолон (обр. 3241) наблюдалось явление поляризации при температурах: 250, 380, 500, 550, 600, 650, 720, 870 °С. Наиболее интенсивная поляризация была при 380 и 550 °С.

Аномальное изменение удельного сопротивления этих кварцев происходило при 550 и 600 °С. В области фазового перехода изменения сопротивления не наблюдалось:

$T, ^\circ\text{C}$	500	550	560	575	580	600	650
$\rho, \text{Ом} \cdot \text{м}$	$2,7 \cdot 10^5$	—	$2,9 \cdot 10^6$	$2,9 \cdot 10^6$	$2,2 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^5$
	$3,4 \cdot 10^5$	$4,2 \cdot 10^5$	$4,2 \cdot 10^5$	$4,2 \cdot 10^5$	$4,2 \cdot 10^5$	$4,3 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^5$

Происходившие поляризационные явления сопровождались звуковыми эффектами, обусловленными вскрытием вакуолей, содержащих гидротермальный раствор, при этом качественно устанавливается связь между интенсивностью процесса поляризации, изменением величины удельного электрического сопротивления и составом растворов вакуолей.

У гидротермального высокотемпературного кварца месторождений Этыкинско-го, Молодежного, Ононского, Будюмканского, Ушмунского и Зун-Ундурского явление поляризации наблюдалось при температурах: 300, 350, 380, 390, 400, 450, 500, 550, 575, 600, 650, 700, 750, 850, 950, 1000 °С. Наиболее сильная поляризация была при 500, 550, 575 °С у кварца перечисленных месторождений. У ононского жильного кварца процесс сильной поляризации наблюдался и при 600 °С, а у этыкинско-го кварца дополнительно при 670 и 750 °С. Звуковые эффекты отмечались, начиная с 300 до 900 °С. Они обусловлены вскрытием газовой-жидких и газовых включений.

Изменение удельного сопротивления у ононского жильного кварца сопровождалось повышением величины сопротивления при 435 и 445 °С:

$T, ^\circ\text{C}$	350	410	420	430	435	440	445	450
$\rho, \text{Ом} \cdot \text{м}$	$9,8 \cdot 10^6$	$3,7 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^6$	$2,6 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^6$	$2,2 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^6$

Аналогичный процесс наблюдался и у этыкинско-го жильного кварца, но при более высоких температурах 575, 800 и 950 °С:

$T, ^\circ\text{C}$	550	575	700	750	800	850	900	950
$\rho, \text{Ом} \cdot \text{м}$	$5,2 \cdot 10^5$	$5,5 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^5$	$2,4 \cdot 10^4$	$5,2 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^4$	$6,4 \cdot 10^3$	$9,4 \cdot 10^3$

У гребчатого низкотемпературного гидротермального кварца величина удельного сопротивления резко изменялась при 450, 550, 600, 700 °С, а в области фазового перехода при температуре 500–550 °С его величина не изменялась. Явления поляризации и звуковые эффекты не наблюдались. Это можно объяснить тем, что

Таблица 3

Интервалы изменения значений удельного электрического сопротивления ρ кварца разных генетических групп

Температура, °C	Величина удельного электрического сопротивления ρ (Ом · м) у кварца разных генетических групп				
	α -модификация	β -модификация	Пегматитовый	Гидротермальный высоко-температурный	Гребенчатый
200	$3,8 \cdot 10^8 - 1,9 \cdot 10^8$	$2,0 \cdot 10^9 - 2,3 \cdot 10^8$	$(6,8 \div 2,9) \cdot 10^8$	$1,5 \cdot 10^9 \div 1,4 \cdot 10^8$	$2,6 \cdot 10^8 - 1,7 \cdot 10^7$
500	$8,7 \cdot 10^4 - 1,0 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^6 - 2,3 \cdot 10^5$	$(8,8 \div 4,4) \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^6 \div 1,5 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^5 \div 8,0 \cdot 10^3$
750	$3,2 \cdot 10^3 \div 1,3 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^5 - 1,7 \cdot 10^4$	$(8,3 \div 1,6) \cdot 10^4$	$4,1 \cdot 10^5 \div 2,5 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^4 \div 2,2 \cdot 10^3$
1000	$6,7 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^4 - 1,4 \cdot 10^3$	$(4,1 \div 1,7) \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^4 \div 3,3 \cdot 10^2$	$2,2 \cdot 10^3 \div 2,5 \cdot 10^2$

данный кварц содержит мельчайшие однофазовые включения гидротермального раствора, часть из которых вскрывается только при более сильном нагреве, другие же сохраняются даже при температуре 900 °C.

Одной из существенных характеристик кварца является величина энергии активации E_0 процесса электропроводности. Графическим способом можно рассчитать величину E_0 по тангенсу угла наклона прямолинейных участков $\lg \rho$ к оси абсцисс. Для каждого образца существует несколько участков линейной зависимости $\lg \rho$ от $1/T$ с разными углами наклона. В интервалах температур, предшествующих фазовому переходу, угол наклона меньше, чем после фазового перехода $\alpha \rightleftharpoons \beta$. При температурах выше 550° прямые идут круче. В области низких температур (200–550 °C) энергия активации токоносителей в кварце меньше, следовательно, в процессе электропроводности принимают участие слабо закрепленные токонесущие частицы, определяющие примесный тип проводимости. При температуре выше фазовых переходов электропроводность кварца осуществляется механизмом собственной проводимости с более высокими значениями E_0 . Экспериментально показано, что энергия активации кварца практически не зависит от ориентации образца относительно кристаллографических осей. Так, энергия активации искусственного монокристалла кварца составляет 0,86 эВ для X-среза и 0,89 эВ для Z-среза, а для природного монокристалла кварца она равна соответственно 1,4; 1,36; 1,0 эВ [8]. Различия в значениях энергии активации для этих кварцев объясняется термодинамическими условиями образования и их разным химическим составом.

Кварц разных генетических групп имеет сложный химический состав (см. табл. 1), содержит разнообразные газово-жидкие включения. В процессе нагревания, помимо перестройки структуры, происходит вскрытие включений, состав которых существенно различен у кварца разного генезиса из различных месторождений. Вскрытие газово-жидких включений и аномальное поведение электрического сопротивления, в основном происходит в одних и тех же температурных интервалах. Характерно, что вскрытие газовых включений приводит к повышению сопротивления, а жидких – к снижению. При фазовых переходах ($\alpha \rightleftharpoons \beta$) кварца электрическое сопротивление практически не меняется, что приводит к появлению на графиках $\lg \rho$ от $1/T$ горизонтального участка. Этот участок зависимости $\lg \rho = f(1/T)$ для разных кварцев сдвигается и наблюдается в интервалах температур 450–550, 500–550, 500–600 °C. Следовательно, перестройка структуры кварца при фазовых переходах происходит постепенно. Кроме того, наблюдается аномальное поведение сопротивления также и в интервалах температур 750–850, 900–950 °C.

При сопоставлении между собой интервалов изменения значений удельного сопротивления кварца разных генетических групп, а также эталонных α -модификации и β -модификации кварца выясняется, что при каждой температуре у β -модификации кварца верхняя граница интервала изменения значений сопротивления выше, чем у α -модификации (табл. 3). Ширина интервала изменения значений удельного сопротивления β - и α -модификации кварца в пределах температур 200–750 °C примерно одинакова для β -модификации $2,0 \cdot 10^9 - 1,7 \cdot 10^4$ Ом · м, для α -модификации $3,8 \cdot 10^8 - 1,3 \cdot 10^3$ Ом · м. Однако для β -модификации интервал сдвинут в об-

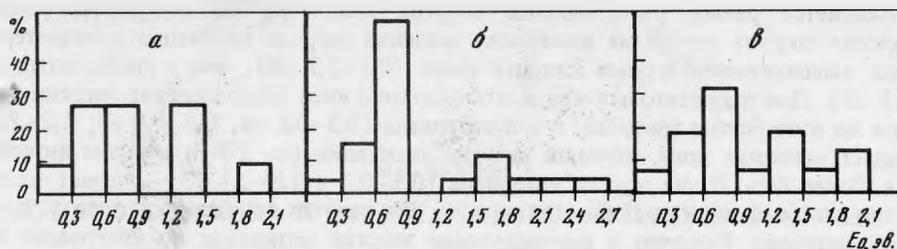


Рис. 5. Гистограммы значений энергии активации процесса электропроводности E_0 кварца разных генетических групп

a — пегматитовый кварц, *b* — гидротермальный высокотемпературный кварц, *v* — гребенчатый кварц

ласть высоких значений, а для α -модификации — в область низких значений удельного сопротивления.

Необходимо отметить, что по ширине интервала изменения значений удельного сопротивления можно определить, претерпел ли данный кварц инверсию или нет, так как у β -модификации кварца при любой температуре интервал значений начинается с более высоких величин сопротивления. Например, если при температуре 200°C кварц имеет верхний предел интервала значений сопротивления ниже $10^9 \text{ Ом} \cdot \text{м}$, как это наблюдается у образцов из месторождений Адун-Чолон (3241), Молодежное (191), Зун-Ундур (396) и Ушмун (273), то можно утверждать, что эти кварцы не претерпели инверсии и являются α -модификацией кварца, что было установлено и методом ИК-спектроскопии. У жильного сливного кварца, имеющего в своем составе некоторый процент β -модификации, при температуре 200°C верхняя граница интервала изменения значений сопротивления лежит выше $10^9 \text{ Ом} \cdot \text{м}$, например, для обр. 32 и 46 Ононского месторождения. Причем кварц первого образца — пегматитовый, а второго — высокотемпературный гидротермальный. Подобную картину можно видеть для всех температур, и везде прослеживается такая же закономерность. Все верхние границы интервалов изменения значений величины удельного сопротивления определяются кварцами, претерпевшими инверсию. Если же строить эти интервалы при одной температуре, исходя из средних значений для каждой генетической группы, то пределы интервалов существенно зависят от числа образцов кварца, содержащих кварц, претерпевший инверсию, и проследить выявленную зависимость невозможно.

Следует отметить, что интервал изменения значений удельного сопротивления от 200 до 750°C у пегматитового и высокотемпературного гидротермального α -кварца полностью совпадает с интервалом изменения сопротивления гребенчатого кварца. Для гребенчатого кварца разной глубины залегания интервалы изменения величины удельного сопротивления имеют разную ширину, например при изменении температуры от 200 до 750°C у гребенчатого кварца Зун-Ундурского месторождения удельное электрическое сопротивление меняется от $7,1 \cdot 10^7$ до $2,2 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{м}$, а у такого же типа кварца Бай-Мурзинского пегматитового месторождения — от $2,6 \cdot 10^8$ до $1,4 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ в том же температурном интервале.

Энергия активации для всех типов кварца различна при разной температуре. Даже для кварца одного месторождения, например Ононского, средняя энергия активации гидротермального высокотемпературного кварца ниже (обр. 46, $E_0 = 0,74 \text{ эВ}$), чем у пегматитового (обр. 32, $E_0 = 0,85 \text{ эВ}$). Несмотря на неодинаковые величины энергии активации кварца различных генетических групп по температурным интервалам, можно установить области наиболее часто встречающихся значений энергии активации для каждой группы. Нами построены гистограммы значений энергии активации для каждой генетической группы (рис. 5).

Анализ гистограмм энергии активации E_0 процесса электропроводности для разных генетических групп кварца показывает, что характер распределения по интервалам значений энергии активации у пегматитовых кварцев и гидротермальных неодинаков. В гистограммах, построенных для гидротермальных кварцев, можно выделить интервал $0,6\text{--}0,9 \text{ эВ}$, куда попадает наибольшее число значений высокотемпературного гидротермального кварца ($\sim 50\%$) и гребенчатого (32%), но у них

выявляется разное распределение энергии активации по интервалам значений, причем ширина интервала изменения значений энергии активации у гидротермальных высокотемпературных кварцев шире (0,1–2,7 эВ), чем у гребенчатых (0,1–2,1 эВ). Для пегматитовых кварцев характерно иное распределение энергии активации по интервалам значений: в три интервала (0,3–0,6 эВ; 0,6–0,9 эВ; 1,2–1,5 эВ) падает основная доля значений энергии активации (по 27% в каждом интервале), т.е. более 80%. В два других интервала (0,1–0,3 и 1,8–2,1 эВ) попадает остальная доля значений энергии активации, причем она делится пополам, т.е. ~ по 10% в каждый интервал. Различие в распределении энергии активации по интервалам значений связано с тем, что перенос электрических зарядов в этих интервалах осуществляется разными ионами.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Е.И. Доломанова, М.С. Гасоян, Е.С. Рудницкая, Г.К. Тютнева, А.Б. Успенская.* Возможность применения метода ИК-спектроскопии для определения температуры образования сливных жильных кварцев. — ДАН СССР, 1970, т. 192, № 1.
2. *Е.И. Доломанова, М.С. Гасоян, Е.С. Рудницкая, Г.К. Тютнева, А.Б. Успенская.* Определение состава примесей и температуры образования жильного и других кварцев по инфракрасным спектрам. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1972, вып. 21.
3. *Е.И. Доломанова, С.С. Квитка.* Рентгенометрическое изучение β - и α -модификаций кварца с целью их диагностики в сливных жильных его агрегатах. — ДАН СССР, 1972, т. 204, № 4.
4. *Е.И. Доломанова, Л.В. Бершов, М.С. Гасоян.* Изоморфные элементы-примеси в жильном кварце оловорудных месторождений Забайкалья и их генетическое значение. — Изв. АН СССР, Сер. геол., 1972, № 6.
5. *Е.И. Доломанова, И.Г. Берзина, И.Б. Берман.* Распределение лития в некоторых минералах оловорудных месторождений Сибири по данным (n, α) радиографии. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1976, вып. 25.
6. *Е.И. Доломанова, М.С. Гасоян, Н.В. Королев, Е.С. Рудницкая, Г.К. Тютнева, А.Б. Успенская, М.М. Элинсон.* Типоморфные особенности гидротермального жильного кварца. — В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М.: Недра, 1972.
7. *Л.П. Носик, Е.И. Доломанова, И.В. Рождественская.* Особенности формирования оловорудных месторождений по данным изотопного состава углерода, кислорода и серы газовой-жидких включений в минералах. — В кн.: Термобарогеохимия земной коры и рудообразование. М.: Наука, 1978.
8. *Э.И. Пархоменко, А.Т. Бондаренко.* Электропроводность горных пород при высоких давлениях и температурах. М.: Наука, 1972.
9. *В.С. Колодиева, М.М. Фирсова.* К вопросу об электропроводности природного и искусственного кварца в постоянном электрическом поле. — Кристаллография, 1968, т. 13, вып. 4.
10. *И.С. Желудев.* Физика кристаллических диэлектриков. М.: Наука, 1968.
11. *Е.И. Доломанова, Г.А. Юргенсон, В.Д. Перевертаяев, Н.И. Дубовикова.* Состав и физические свойства параморфозы α -кварца по β -кварцу из пегматитов Вольни. — Изв. вузов, Геология и разведка, 1976, № 3.
12. *А.Б. Успенская, Э.И. Пархоменко.* Исследование электрического сопротивления жильных кварцев в зависимости от температуры. — В кн.: Физические свойства горных пород и минералов при высоких давлениях и температурах. М.: Наука, 1978.
13. *Е.И. Доломанова, Т.И. Лосева, А.И. Цепин.* К вопросу о химическом составе твердых осадков в вакуолях касситерита, турмалина, и кварца из оловорудных месторождений. — В кн.: Проблемы эндогенного рудообразования. М.: Наука, 1974.
14. *Е.И. Доломанова, Т.И. Лосева, А.И. Цепин.* Химический состав осадков в газовой-жидких включениях по данным рентгено-спектрального микроанализа. — В кн.: Термобарогеохимия минералообразования. Изд. ГУ, 1976.
15. *Е.И. Доломанова, Л.П. Носик, Е.В. Власова, И.В. Боговаленская, Р.В. Боярская.* Форма нахождения углерода в минералах оловорудных месторождений Забайкалья и концентрация CO_2 в газовой-жидких включениях. — Изв. вузов, Геология и разведка, 1977, № 10.

Ю.П. ЧУКОВА

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ И ЭФФЕКТ ОПТИЧЕСКОЙ ПАМЯТИ В АЛМАЗЕ

Среди разнообразных свойств алмаза наиболее слабо изучены его фотоэлектрические характеристики. Фотопроводимость, возникающая при возбуждении ультрафиолетовым светом, описана в большом количестве работ, из которых наиболее интересны [1–10], а при возбуждении в видимой и ближней инфракрасной области в работах [3, 5, 9, 11–15]. Анализ этих работ выявляет плохую корреляцию данных, полученных разными авторами, а иногда и прямую противоречивость их результатов, особенно полученных в длинноволновой области спектра. Так, например, из работ Гуддена и Поля следует, что алмазы типа I являются фотопроводниками при освещении красным светом только в том случае, если предварительно образец освещался светом с энергией кванта большей, чем 2,1 эВ. В то же время в работах целого ряда исследователей, опубликованных в более позднее время, сообщается об измерениях фотопроводимости, возникающей при освещении красным светом без предварительного коротковолнового облучения.

Твердо установленным можно считать наличие двух максимумов фотопроводимости в видимой области. Авторы работы [5] наблюдали еще и третий максимум фотопроводимости при возбуждении инфракрасным светом. По данным их измерений пороговые энергии всех трех полос фотопроводимости соответствуют энергиям 0,85, 1,46 и 2,2 эВ. Гальперин [6, 7] обнаружил тонкую структуру спектра фотопроводимости в сине-голубой области спектра, экстремальные точки которой хорошо соответствуют экстремальным точкам спектра возбуждения люминесценции в полосе N3, но соотношение экстремальных точек обратное: максимумам спектра возбуждения фотолюминесценции соответствуют минимумы спектра фотопроводимости.

Целью настоящей работы является выявление закономерностей, которым подчиняется фотопроводимость алмаза при возбуждении в видимой и ближней инфракрасной области. Эксперимент проводился на установке, подобной аппаратуре, использованной предшествующими исследователями [5–7], однако превосходящей ее по чувствительности регистрирующей аппаратуры [16].

В работе исследовались образцы природных алмазов ювелирного качества массой от 0,5 до 1 карата, имеющие форму правильных или несколько уплощенных октаэдров. Эти алмазы принадлежали к типу Ia и содержали азот в концентрации около 10^{20} см⁻³. Кроме того, были исследованы алмазы с пониженным содержанием азота (от 10^{19} до 10^{17} см⁻³) неправильной формы, на которых для проведения измерений шлифовались и полировались две плоскости, параллельные грани октаэдра (111). В образцах обоих типов при измерениях напряженность электрического поля была направлена вдоль оси третьего порядка. Световое возбуждение осуществлялось перпендикулярно этой оси.

Измерения, выполненные нами на большом количестве алмазов ювелирного качества, показывают, что спектральные характеристики образцов имеют весьма разнообразный вид, а именно: 1) одна широкая полоса с максимумом в сине-голубой области спектра, 2) одна широкая полоса с максимумом в красной области спектра, 3) широкая полоса с двумя указанными максимумами, 4) плато почти через всю видимую область и др. Наиболее часто встречается двугорбая кривая, что хорошо соответствует результатам других авторов (рис. 1). При измерениях фотопроводимости в длинноволновой области спектра обращает на себя внимание прежде всего факт плохой воспроизводимости результатов. Поскольку результаты физических измерений могут считаться достоверными только в том случае, если они могут быть воспроизведены и, следовательно, обладают повторяемостью, и стремясь получить воспроизводимый результат, мы устранили все неконтролируемые внешние воздей-

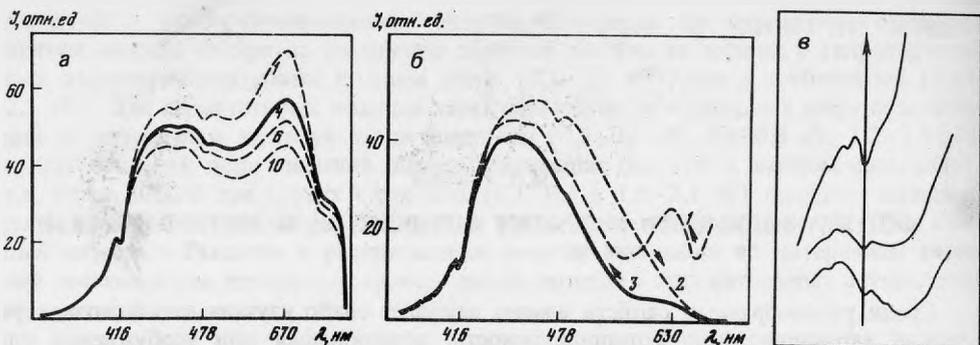


Рис. 1. Спектральные характеристики фотопроводимости алмазов, показывающие неповторяемость (а) и невоспроизводимость (б) результатов; в — оригинальные записи фотопроводимости алмаза № 53 на участке полосы поглощения N 2 (стрелка указывает направление возрастания фототока)

ствия, такие, как влажность, давление, посторонние засветки и т.д. И тем не менее при измерениях фотопроводимости в длинноволновой области спектра сохранились плохая повторяемость, а иногда и невоспроизводимость результатов. Используя два термина (неповторяемость и невоспроизводимость), мы вкладываем в них различный смысл. Под неповторяемостью подразумевается отсутствие количественных совпадений, а под невоспроизводимостью — отсутствие даже качественных совпадений. Неповторяемость и невоспроизводимость были правилом, а исключение из этого правила составлял лишь участок сине-голубой области спектра.

Неповторяемость иллюстрирует рис. 1,а, на котором изображены результаты четырех измерений величины фототока на одном и том же обр. 53 (правильный октаэдр ювелирного качества типа 1а) при одних и тех же условиях эксперимента. Видим, что при совпадающих условиях эксперимента его результаты совпадают только в области коротких длин волн. Совпадение на правом краю рис. 1,а кажущееся, так как отражает лишь факт резкого возрастания (всплеска) тока при открывании окна камеры образца. Кривые получены следующим образом. При изменении длины волны возбуждающего света от длинных волн к коротким получаем кривую 1, затем проводятся еще три таких измерения (эти кривые не представлены), а результаты четвертого измерения представлены сплошной кривой. Пунктирными кривыми представлены результаты шестого и десятого измерений. На рис. 1,а общий вид кривой не изменяется, но уменьшаются ординаты кривых при увеличении порядкового номера измерения.

Из всех исследователей фотопроводимости алмазов на этот факт обратили внимание только авторы работы [5], но и они считали, что неповторяемость исчезает после записи 5–6 спектров. Однако, как видно из рис. 1,а, она не исчезает и при записи 10 спектров. Более детальное изучение этого явления показало, что с увеличением номера снятого спектра уменьшается скорость снижения ординаты в длинноволновой части спектра так, что два спектра, снятые подряд после 20 предыдущих измерений, будут действительно близки друг к другу, но настоящей повторяемости результатов и в этом случае гарантировать нельзя. Тем более ее нельзя ожидать при единичных измерениях спектров.

Рис. 1,б иллюстрирует невоспроизводимость результатов. Кривые фототока получены на обр. 403 (октаэдр ювелирного качества типа 1л). Номер кривой соответствует порядковому номеру измерения. Кривые 1 и 3 дают величину фототока при изменении длины волны возбуждающего света от больших длин волн в сторону убывания, а кривая 2 при противоположном направлении. Остальные условия эксперимента совпадают. В отличие от рис. 1,а здесь различия между кривыми более существенные: изменяется вид кривой в целом, т.е. даже вид кривой не воспроизводится.

Кульминацией этого явления следует считать факт полной невозможности повторного измерения в области одних длинных волн (см. крайнюю правую часть рис. 1,б). Самый правый участок кривой 1 дает фототок через образец при изменении длины волны от 860 нм до 700 нм. Если после прохождения длины волны

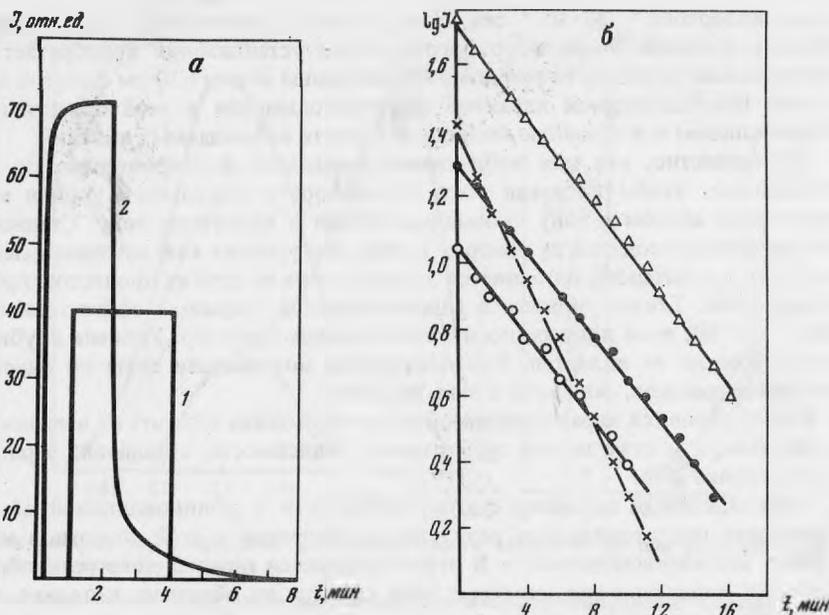


Рис. 2. Зависимость фототока алмазов от времени при освещении светом
а — для двух образцов ($\lambda = 480$ нм), *б* — для четырех образцов ($\lambda = 610$ нм)

700 нм освещение снять и установить длину волны 860 нм, повторить измерение (сплошная кривая 3), то фототок на том же участке длин волн будет отсутствовать, так как уровень сплошной линии справа соответствует уровню темнового тока через образец.

Явления, подобные описанному, хорошо известны в области физики полупроводников и носят название эффектов оптической памяти. Однако следует заметить, что у большинства материалов, на которых исследовался этот эффект, время памяти достаточно короткое, поэтому сами эффекты чаще изучаются в переменном поле или при импульсном возбуждении. Оптическая память алмаза долговременна. Темновая пауза от 20 до 45 мин, не стирает эффекта предыдущего воздействия света. Для этого нужны заметно большие интервалы времени, измеряемые сутками.

Ключ к пониманию этого явления может быть найден и в самих вышеописанных экспериментах, однако, для того чтобы он стал очевиден, приведем результаты еще двух измерений по исследованию кинетики процесса фотопроводимости, возникающей при освещении видимым и ближним ИК светом. Они представлены на рис. 2.

На рис. 2, *а* показана временная зависимость фототока двух октаэдров при освещении светом с длиной волны 480 нм. Эксперимент ставился следующим образом. В момент времени, равный 1 мин., образец был освещен. Фототок принял значение, которое оставалось постоянным в течение всего времени воздействия света (кривая 1). При снятии освещения фототок сразу упал до нуля. У другого образца (кривая 2) при включении освещения фототок только через 1 мин. достиг стационарного значения, а после снятия светового возбуждения сначала резко упал, а затем в течение 5 мин. спадал медленно, стремясь к нулевому значению. Приведенные на рис. 2 зависимости следует рассматривать как граничные: кривая 1 характеризует безынерционный образец, а кривая 2 — образец с заметной инерционностью. Все остальные образцы давали результаты, промежуточные между этими двумя.

На рис. 2, *б* представлена временная зависимость абсолютной величины фототока при включении возбуждения с длиной волны 610 нм. Результаты приведены в полупологарифмическом масштабе для 4 октаэдров алмаза. Фототок не имеет стационарного значения. Он падает, подчиняясь закону

$$I = I_0 e^{-\alpha t}, \quad (1)$$

где I_0 — начальное значение фототока, t — длительность возбуждения, α — коэффициент. Как видно из рис. 2, *б*, для трех образцов α одинаково и равно $25 \cdot 10^{-3}$ сек.,

а для четвертого — $42 \cdot 10^{-3}$ сек. Итак, если при воздействии света с длиной волны 480 нм, фототок после короткого времени установления приобретает некоторое стационарное значение, то при воздействии длины волны 610 нм фототок непрерывно падает. Нестационарный характер фотопроводимости в этой области спектра является ключом к пониманию всей совокупности наблюдаемых явлений.

Общеизвестно, что для наблюдения примесной фотопроводимости в веществе необходимо, чтобы носители тока с некоторого локального уровня могли быть переведены светом в зону проводимости или в валентную зону. Стационарный характер фотопроводимости говорит о том, что уровень как источник электронов не иссякает, а постоянно пополняется за счет каких-то других процессов, протекающих в кристалле. Таким уровнем в алмазе является уровень с эффективной глубиной около 2,7 эВ, если процесс носит электронный характер. Уровень глубиной около 2 эВ таковым не является. При длительном воздействии света он опустошается и фотопроводимость, связанная с ним, исчезает.

В этих условиях характеристикой вещества должна служить не величина фототока в ИК-области и даже не его спектральная зависимость, а величина заряда, запасенная на уровне 2 эВ.

Релаксационный характер фотопроводимости в длинноволновой области предопределяет неповторяемость результатов измерения в этой области, а иногда и их полную невозпроизводимость. В этом же кроется причина того разнообразия спектральных характеристик, которые наблюдаются на образцах, и плохая согласованность результатов, полученных разными авторами. Как правило, при измерениях фотопроводимости никто даже просто не фиксировал предварительное состояние образца: каким светом он освещался в процессе фокусировки луча возбуждающего света на образце, находился ли образец до установки в держатель на свету или в темноте и, наконец, каково освещение того помещения, в котором образец устанавливается в держатель. Алмаз запоминает всю эту предысторию, реагируя на нее степенью и характером опустошения уровня глубиной 2 эВ. Обычно исследователи, не фиксируя предыстории образца, трактовали различие спектральных характеристик образцов как различие их свойств [14], чего, как показал наш эксперимент, делать нельзя [17].

Поскольку предложенная здесь трактовка спектральных характеристик фотопроводимости алмаза в длинноволновой области выдвинута впервые, она нуждалась в контрольной проверке. Если вышеизложенное действительно имеет место, то тогда спектральные характеристики, полученные на разных образцах и разными авторами, могут быть получены на одном образце в условиях постепенного опустошения уровня 2 эВ. Ожидаемые результаты должны быть следующими: при полном заполнении уровня 2 эВ фотопроводимость в длинноволновой области может преобладать над фотопроводимостью в сине-голубой части спектра, по мере опустошения уровня 2 эВ фотопроводимость в красной области будет падать, затем сравняется с фотопроводимостью сине-голубой области, а затем останется только фотопроводимость в сине-голубой области.

Результаты эксперимента приведены на рис. 3. Кривая 1 — характеристика фотопроводимости на образце, который перед проведением измерений около месяца находился в темноте. Ординаты кривой 1 для совмещения с другими уменьшены в 3 раза. Кривые 2–4 сняты после освещения образца светом с длиной волны 610 нм, причем доза облучения последовательно возрастала. Последняя кривая (4) снята при экспозиции в течение 2 час. Итак, эксперимент полностью подтвердил выдвинутую гипотезу объяснения спектральных характеристик алмаза в длинноволновой области.

С позиций этого эксперимента можно по-новому взглянуть на один из наиболее спорных экспериментальных фактов, восходящий к первооткрывателям фотопроводимости алмаза [1, 2], который был ими сформулирован как утверждение о том, что алмазы при возбуждении красным светом не дают фотопроводимости. Теперь ответ очевиден. Алмаз, находящийся в состоянии термодинамического равновесия, должен показать фотопроводимость, если к нему приложить электрическое поле при одновременном освещении красным светом. Алмаз, выведенный с помощью тех или иных внешних воздействий из состояния термодинамического равновесия, может и не дать фотопроводимости, если отклонение от равновесного состояния очень сильное.

3, отн. ед.

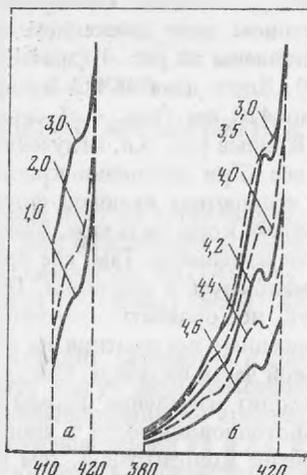
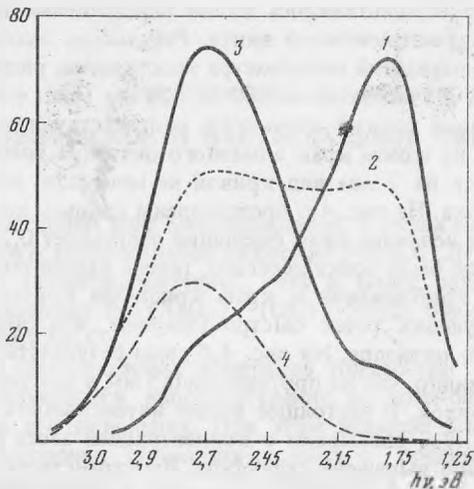


Рис. 3. Спектральная характеристика фотопроводимости алмаза № 53 при различной длительности предварительного освещения ($\lambda = 610$ нм)

Рис. 4. Изменение фотопроводимости при сканировании лучом поверхности алмаза № 53 (см. пояснения в тексте)

Физическая природа самих полос фотопроводимости в настоящее время не может считаться выясненной. У нас нет уверенности в справедливости утверждения [5], связывающего фотопроводимость в видимой области с содержанием азота в алмазе, поскольку исследованные нами образцы алмазов, имея концентрацию азота от 10^{20} см $^{-3}$ до 10^{17} см $^{-3}$, давали широкие полосы фотопроводимости, подчиняющейся вышеописанным общим для них закономерностям. Однако при исследовании тонкой структуры спектров фотопроводимости отчетливо проявлялось различие между алмазами с различным содержанием азота. Алмазы с содержанием азота около 10^{17} см $^{-3}$ тонкой структуры не имели.

Тонкая структура спектра фотопроводимости в области полосы поглощения № 3 была впервые обнаружена Гальпериним [6, 7]. Результаты наших исследований, приведенные на рис. 1, можно рассматривать как подтверждение их результата. В отличие от экспериментов Гальперина у нас структура спектра фотопроводимости в области полосы поглощения № 3 проявлялась хуже, что вероятнее всего связано с падением интенсивности возбуждающего света в этой области (нами использовалась лампа накаливания). Однако положение двух минимумов фотопроводимости можно было фиксировать вполне надежно (416 и 404 нм). Минимумы при 382 и 394 нм в наших экспериментах проявлялись реже.

Рис. 1 демонстрирует наличие структуры в средней части кривых. Эта структура впервые была описана в работе [16], где было показано, что она хорошо согласуется с положением максимумов поглощения полосы № 2. Все три максимума этой полосы (478, 462 и 451 нм) можно было отчетливо зафиксировать в виде минимумов в спектре фотопроводимости, что видно из рис. 1, в, где приведены участки трех оригинальных кривых записи фототока образцов в диапазоне длин волн от 430 до 520 нм. Вертикальная прямая проходит через 478 нм, а возрастание длин волн идет слева направо. Отметим, что структура, соответствующая полосе поглощения № 2 в спектре фотопроводимости, измеренной на нашей установке, проявляется более отчетливо, чем в спектрах поглощения, снятых на самой чувствительной шкале спектрофотометра Perkin Elmer модели 402.

Наличие тонкой структуры в спектре фотопроводимости всегда является признаком присутствия азота в алмазе, причем, чем выше концентрация азота, тем лучше выявляется тонкая структура.

Тонкая структура спектров фотопроводимости алмазов в области поглощения полос № 2 и № 3 может быть использована для исследования неоднородностей структуры природных алмазов. В качестве примера рассмотрим эксперимент по пространственному сканированию кристалла размером 5 мм с использованием хорошо сфокусированного пучка света (обр. № 53).

Пространственное сканирование осуществлялось путем перемещения кристалла в световом поле движением микрометрического винта. Результаты эксперимента представлены на рис. 4 (значения показаний микрометра проставлены рядом с кривыми). Здесь дана не вся кривая, а участок ее от 380 до 420 нм (рис. 4, б) или от 410 до 420 нм (рис. 4, а), имеющий тонкую структуру, соответствующую полосе № 3. Кривые рис. 4, а, полученные на одном краю алмазного октаэдра, имеют точку перегиба. При смещении кристалла на 2 мм вид кривой не меняется, изменяется лишь абсолютная величина фототока. На рис. 4, б представлены данные, полученные на другом краю октаэдра, причем величина шага смещения составляет 0,2 мм. Вид кривой изменился. Там, где прежде была точка перегиба, теперь находятся отчетливые максимум и минимум. При приближении к краю кристалла кривая вида не меняет, но ординаты соответствующих точек быстро убывают, что объясняется уменьшением поглощения на краю октаэдра. На рис. 4, б даны результаты для центральной части октаэдра. Откуда видно, что на протяжении 0,5 мм в центре октаэдра происходит изменение формы кривой. В настоящее время интенсивность минимумов фотопроводимости в полосе № 3 связывают с концентрацией азота в алмазе. Чем выше концентрация, тем лучше выражена структура. Пространственное сканирование позволяет найти место, где происходит изменение концентрации азота. Принимая во внимание большие технические возможности современной физики в случае резкого изменения содержания азота, граница может быть установлена с точностью до 1 мкм.

В алмазе № 53 распределение азота дает несимметричную картину: с одной стороны октаэдра содержание азота выше, чем в другой его части. Сканирование, выполненное при различных положениях образца, позволяет получить объемную картину распределения центра № 3 азота в алмазе. Аналогичные исследования могут дать картину распределения центра № 2 в алмазе.

Резюмируя изложенное, можно утверждать, что: 1) корректное измерение фотопроводимости алмаза в длинноволновой области возможно только при учете эффекта оптической памяти алмаза; 2) тонкая структура спектра фотопроводимости может быть использована для изучения неоднородности кристаллов алмазов и диагностики центров азота в них.

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Gudden, R. Pohl. Über lichtelektrische Leitfähigkeit von Diamanten. — Zeit. Phys., 1920, 3.
2. B. Gudden, R. Pohl. Zur lichtelektrischen Leitfähigkeit des Diamanten. — Zs. f. techn. Phys., 1922, 3.
3. K. G. Farrer, L. A. Vermeulen. Photoconductivity in irradiated diamond. — J. of Phys. C., Solid State Physics., 1972, 5, N 19.
4. P. Denham, E. C. Lightowers, P. J. Dean. Ultraviolet Intrinsic and Extrinsic Photoconductivity of Natural Diamond. — Phys. Rev., 1967, vol. 161, N 3.
5. L. A. Vermeulen, F. R. N. Nabarro. Electronic properties of particle-counting diamonds (I. Photoconductivity). — Phil. Trans. Roy. Soc. (London), 1967, Ser. A, 262, A 1126.
6. J. Nahum, H. Halperin. Existence spectra and temperature dependence of luminescence and photoconductivity of diamond. — J. Phys. Chem. Solids. 1962, vol. 23, N 4.
7. A. Halperin, J. Nahum. Inverse correlation between luminescence and photoconductivity of diamond. — Luminescence Organ. and Inorgan. Mater. N.-Y., L., 1962.
8. Е. А. Которова, Л. А. Сорокина, С. А. Шевченко. Фотопроводимость алмаза в ультрафиолетовой части спектра. — ФТТ, 1965, т. 7, № 4.
9. К. Н. Погадаев, В. С. Татаринев. Спектральное распределение внутренней фотопроводимости алмаза. — ФТТ 1968, т. 10, № 6.
10. В. И. Трубин, П. И. Худяев. Исследование фотопроводимости алмазов. — В кн.: Алмазы (научн.-техн. реф. сб. 1971, в. 10).
11. B. Gudden, R. Pohl. Zum Mechanismus des lichtelektrischen Primärstromes in Kristallen. — Zeit. Phys., 1924, 30.
12. C. Johnson, H. Stein, T. Young, J. Wayland, W. Leivo. Photoeffects and Related Properties of Semi conducting Diamonds. — J. Phys. Chem. Solids, 1964, vol. 25.
13. В. Г. Кронгауз, К. П. Погадаев, Э. С. Вилутис, В. С. Татаринев. Индуцированная фотопроводимость и рекомбинационная люминесценция алмазов. — Изв. АН СССР. Сер. физ. 1969, т. 33, № 5.
14. В. И. Трубин. Фотопроводимость природных алмазов в области 400–900 нм. — В кн.: Алмазы (научн.-техн. реф. сб.), 1972, № 11.
15. L. A. Vermeulen, A. J. Harris. The character of the photoconductivity in natural and electron-irradiated type Ia diamonds. — J. Phys. C: Solid State Phys., 1977, vol. 10.
16. Ю. П. Чукова. Фотопроводимость алмаза в полосе поглощения № 2, — ФТП, 1979, т. 13, вып. 2.
17. Ю. П. Чукова, В. М. Кулаков. Фотопроводимость азотсодержащих алмазов. — В кн.: Физико-химические проблемы синтеза сверхтвердых материалов". Киев, 1978.

Л.К. ЯХОНТОВА, Л.Г. НЕСТЕРОВИЧ, А.П. ГРУДЕВ

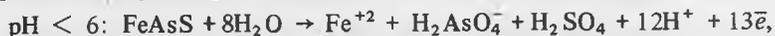
ХИМИЧЕСКОЕ И БАКТЕРИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АРСЕНОПИРИТА

В гипергенной зоне месторождений, в рудах которых имеется арсенопирит, наиболее широко распространен скородит $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для окисленных арсенопиритовых руд также характерны, хотя и более редки, симплезит $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, фармакосидерит $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, буковскит $\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4) \cdot \text{OH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и арсенолит As_2O_3 .

Среди перечисленных минералов только три — скородит, симплезит и арсенолит как образующиеся непосредственно по арсенопириту могут свидетельствовать об условиях его окисления. При этом возможность формирования по арсенопириту, с одной стороны, скородита-арсената с предельно окисленными Fe и As, а с другой — симплезита с Fe^{+2} и арсенолита с As^{+3} указывает на очевидные вариации устойчивости арсенопирита в гипергенном процессе, т.е. на существование относительно легко и более трудно окисляющихся разновидностей этого минерала.

По аналогии с пиритом [1] сложилось представление о существенном значении для процесса природного окисления арсенопирита его полупроводниковых свойств, когда в одних и тех же условиях дырочный арсенопирит (*p*-тип) по сравнению с электронным (*n*-тип) должен окисляться при более высоком окислительном потенциале среды и когда единственным продуктом окисления становится скородит. При окислении разновидностей арсенопирита с электронной проводимостью вероятно образование арсенолита и симплезита — показателей низкопотенциальной окислительной обстановки в этом процессе. В результате окисления арсенопирита, как и всякого другого минерала-полупроводника, представляется протекающим в тесной связи с физико-химическими условиями растворов зоны гипергенеза и с тонкой структурно-химической конституцией сульфоарсенида, обеспечивающей его полупроводниковые свойства.

Специальное изучение химического окисления арсенопирита методом измерения его электродного потенциала и учетом представления о коррозионной (электрохимической) природе механизма окисления проводящих минералов [2] показало невозможность описания этого процесса общеизвестным уравнением $\text{FeAsS} + 3,5\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ [3]. По экспериментальным данным для арсенопирита возможны три окислительные реакции, отвечающие трем диапазонам pH сернокислого раствора:



Параллельно проведенными экспериментами было определено влияние на величину электродного потенциала арсенопирита, а следовательно, на степень его окисляемости, контактирующих с ним кобальтина, герсдорфита, шмальтина, лёллингита и никелина. Исследования были выполнены на одном образце арсенопирита с Шерловой Горы. Вопрос о влиянии тонких конституционных особенностей минерала на процесс его окисления не рассматривался.

В настоящей работе приведены результаты экспериментального изучения химического и бактериального окисления семи образцов арсенопирита, обладающих различной проводимостью (табл. 1).

На рис. 1 приведены графики ЭП—pH электродов арсенопирита, полученные в соответствии с ранее описанной методикой измерения электродных потенциалов минералов в сернокислой среде [2] и наложенные на диаграммы состояния As, S и Fe в H_2O при $+25^\circ\text{C}$. Как и предполагалось, графики ЭП—pH арсенопирита с дырочной проводимостью, у которого энергия выхода электронов больше, чем у элект-

Таблица 1
Характеристика образцов арсенипирита

Образец	Месторождение	Результаты изучения шлифов под микроскопом	Тип проводимости	Кристаллохимическая формула	Примеси по химическим и спектральным анализам
1	Тырныаузское (Северный Кавказ)	Крупнозернистый агрегат. Травлением в HNO_3 выявлена двойниковая структура	<i>n</i>	$\text{FeAs}_{0,95}\text{S}_{0,94}$	Не обн.
2	Дарасунское (Восточное Забайкалье)	Крупнозернистый агрегат. Травлением в HNO_3 выявлена двойниковая структура. Двойники имеют неровные границы	<i>n</i>	$\text{FeAs}_{0,92}\text{S}_{0,92}$	Cu 0,10 Bi 0,09 Pb 0,13 Sb 0,09
3	Там же	То же	<i>n</i>		Анализа нет
4	Устарасайское (Узбекистан)	Крупнозернистый агрегат; зерна сдвойникованы	<i>n</i>	—	Co до 0,6 Ni до 0,1 Cu, Pb, Bi и Sb до 0,02 каждого
5	Шерловогорское (Восточное Забайкалье)	Крупнозернистый агрегат. Травлением в HNO_3 не выявлено зональности строения	<i>p</i>	$\text{FeAs}_{0,96}\text{S}_{0,88}$	Cd 0,07
6	Иульсинское* (Дальний Восток)	Мелкозернистый агрегат	<i>p</i>		Анализа нет
7	Тырныаузское (Северный Кавказ)	Мелкозернистый агрегат. Зерна сильно сдвойникованы	<i>p</i>	$\text{FeAs}_{1,01}\text{S}_{0,90}$	Cu 0,12 Pb 0,24 Sb 0,01, Cd 0,11

* Образец любезно предоставлен Е.В. Розовой (ЦНИГРИ).

ронного полупроводника [4], разместились выше соответственных графиков арсенипирита с электронной проводимостью. В результате с небольшим перекрытием наметилось два поля возможного расположения графиков ЭП—рН для арсенипирита, позволяющие дать химическую интерпретацию процесса окисления этого минерала.

Размещение графиков ЭП—рН в пределах обоих полей позволяет составить представление о верхних и нижних границах этих полей. Характерно наклонное положение этих границ в кислых условиях (наклон графиков здесь варьирует от $-0,016$ до $-0,049$), некоторое выполаживание их в близонейтральной среде и, наконец, новое отклонение от горизонтального положения для растворов с $\text{pH} > 8$, когда уклон графиков достигает $-0,060$.

В связи с тем, что уклон экспериментального графика однозначно связан с отношением числа выделяемых ионов H^+ к количеству отдаваемых электронов в уравнениях окисления минерала, он вместе с диаграммами состояния элементов в воде составляет основу контроля при выводе этих уравнений в каждом интервале рН раствора, приходящемся на участок стабильного уклона графика ЭП—рН. К примеру, в диапазоне рН 2–6, где уклон графика для обр. 5 составляет $-0,016$ (рис. 1), окисление дырочного арсенипирита может описываться реакцией $4\text{FeAsS} + 12,75\text{O}_2 + 6,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Fe}^{+3} + \text{Fe}^{+2} + 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}_2\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + 4\bar{e}$, а в том же диапазоне рН окисление электронного арсенипирита 4 (уклон графика $-0,049$) контролируется уравнением $2\text{FeAsS} + 4,5\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}^{+2} + \text{SO}_4^{2-} + \text{HAsO}_2 + \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{HSO}_4^- + 5\text{H}^+ + 6\bar{e}$. В результате продукты окисления образцов арсени-

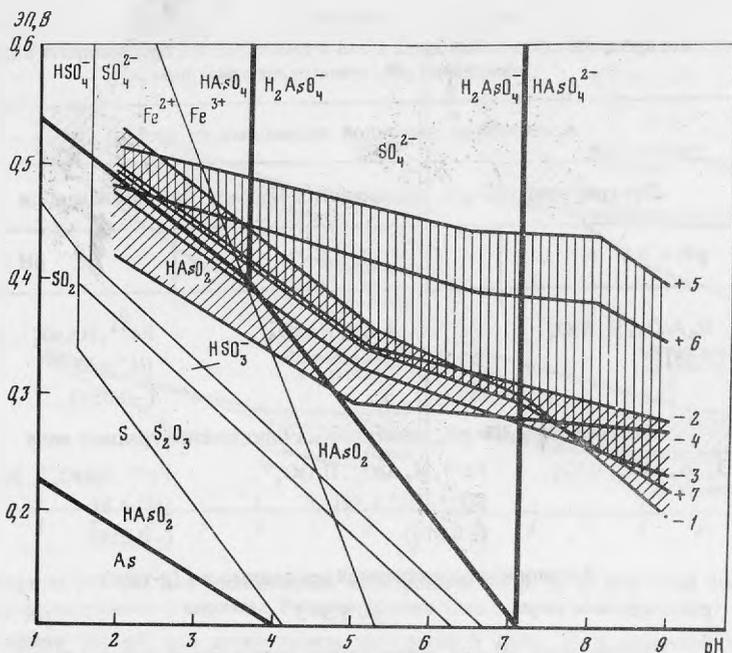


Рис. 1. Диаграммы ЭП–рН для арсенопирита

Вертикальной штриховкой выделено поле ЭП–рН для дырочного арсенопирита, косой — для образцов электронного

пирита, отличающиеся друг от друга деталями внутреннего строения и, следовательно, типом проводимости, ощутимо различны. Если в первом случае среди них более реален скородит (при достаточном отводе кислых компонентов) и в меньшей мере симплезит, то во втором вполне возможно образование симплезита и арсенолита.

Нет необходимости в написании всех вариантов реакций окисления арсенопирита — их негрудно вывести. Мы ограничились табл. 2, в которой показали для интервалов рН возможные продукты реакций, наклоны графиков ЭП–рН, характерные для границ полей дырочного и электронного арсенопирита, количество ионов водорода и электронов в вероятных реакциях. Пользуясь этой таблицей, можно, когда известен тип проводимости минерала и характер размещения графиков ЭП–рН относительно границ поля, легко установить наиболее вероятные продукты реакции его окисления в заданном интервале рН, т.е. возможный состав формирующегося при окислении раствора и ожидаемые гипергенные образования.

Из приведенных материалов видно, что при химическом окислении арсенопирита с дырочной проводимостью в основном создаются условия для образования скородита (ионы Fe^{+3} и As^{+5}). С повышением рН в этом случае образующиеся кислотные анионы сменяют друг друга в следующем порядке: $H_3AsO_4 \rightarrow H_2AsO_4^- \rightarrow HAsO_4^{2-}$ и $HSO_4^- \rightarrow SO_4^{2-}$. Лишь в ультракислых условиях наиболее низкочастотный арсенопирит с дырочной проводимостью может при окислении замещаться симплезитом и арсенолитом.

Окисление арсенопирита с электронной проводимостью ощутимо шире, поскольку происходит при значительно более низком окислительном потенциале среды. В растворах с рН < 3,5 сульфурарсенид *n*-типа может замещаться симплезитом, арсенидами и собственно арсенолитом. С ростом величины рН сначала исчезает симплезит, затем арсенолит (рН < 5) и далее наиболее вероятным становится скородит (рН > 5).

Выведенные ранее уравнения, описывающие процесс окисления арсенопирита с Шерловой Горы [2], отвечают окислению арсенопирита с дырочной проводимостью. В настоящей работе график ЭП–рН этого образца [5] ограничил поле арсенопирита *p*-типа сверху. Среди изученных шерловогорский образец принадлежит к наиболее высокопотенциальным, т.е. наиболее стойким в процессе развития зоны гипергене-

Таблица 2

Вероятные продукты окисления дырочного и электронного арсенопирита в интервалах изменения pH сернокислого раствора

Арсенопирит дырочной проводимости (<i>p</i> -тип)		
Для графиков ЭП–рН, размещенных близ верхней границы поля		
pH < 3,5	pH 3,5–7	pH > 7
Fe ⁺² , Fe ⁺³ , H ₃ AsO ₄ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , HSO ₄ ⁻ , [H ⁺ + 4ē] (–0,016)	Fe ⁺³ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , HAsO ₄ ⁻² , SO ₄ ⁻² , [nē] (0)	Fe ⁺³ , HAsO ₄ ⁻² , SO ₄ ⁻² , [H ⁺ + ē] (–0,059)
Для графиков ЭП–рН, размещенных близ нижней границы поля		
Fe ⁺² , HAsO ₂ , H ₃ AsO ₄ , HSO ₄ ⁻ , [5H ⁺ + 6ē] (–0,049)	Fe ⁺³ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , HAsO ₄ ⁻² , SO ₄ ⁻² , [H ⁺ + 4ē] (–0,016)	Fe ⁺³ , HAsO ₄ ⁻² , SO ₄ ⁻² , [H ⁺ + ē] (–0,059)
Арсенопирит электронной проводимости (<i>n</i> -типа)		
pH < 3,5	pH 3,5–5	pH > 5
Для графиков ЭП–рН, размещенных близ верхней границы поля		
Fe ⁺² , HAsO ₂ , H ₃ AsO ₄ , HSO ₄ ⁻ , SO ₄ ⁻² , [5H ⁺ + 6ē] (–0,049)	Fe ⁺² , Fe ⁺³ , HAsO ₂ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , SO ₄ ⁻² , [5H ⁺ + 6ē] (–0,049)	Fe ⁺³ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , HAsO ₄ ⁻² , SO ₄ ⁻² , [H ⁺ + 3ē] (–0,019)
Для графиков ЭП–рН, размещенных близ нижней границы поля		
Fe ⁺² , HAsO ₂ , H ₃ AsO ₄ , HSO ₄ ⁻ , SO ₄ ⁻² , [5H ⁺ + 6ē] (–0,049)	Fe ⁺² , Fe ⁺³ , HAsO ₂ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , SO ₄ ⁻² , [5H ⁺ + 6ē] (–0,049)	Fe ⁺³ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , HAsO ₄ ⁻² , SO ₄ ⁻² , от [nē] до [H ⁺ + ē] от (0) до (–0,059)

за. Вновь полученные и прежние данные по величине ЭП совпали друг с другом с точностью до ±0,01 В.

При изучении влияния на окисление арсенопирита контактирующих с ним кобальт-никелевых арсенидов и сульфоарсенидов установлено, что арсенопирит, находясь в гальванической паре с никелином, герсдорфитом и лёллингитом, имеет более высокую вероятность окисления, чем в паре с кобальтином, шмальтином и саффлоритом [2]. В продолжение этих работ исследовалось значение контактирования с арсенопиритом различной проводимости пирита и халькопирита (оба *n*-типа, наиболее характерного для природных условий). Результаты экспериментов представлены в виде графиков ЭП–рН отдельно для изолированных друг от друга и контактирующих минералов (рис. 2 и 3).

Для дырочного арсенопирита (рис. 2) присутствие пирита имеет преимущественно стабилизирующее значение – потенциалы обоих минералов в различных интервалах pH близки друг к другу. Гальваническая пара арсенопирит *n*-типа–пирит благоприятнее для окисления арсенопирита, который в этом случае занимает устойчивую анодную позицию. Арсенопирит с дырочной проводимостью, находясь на катоде, интенсифицирует окисление халькопирита, в то время как арсенопирит с электронной проводимостью катодную роль выполняет лишь в весьма кислой среде (pH < 5), а в щелочных условиях (pH > 8) сам становится уязвимым для окисления, так как переходит в положение анода. В типичном для зоны гипергенеза интервале pH 5–8 арсенопирит *n*-типа и халькопирит практически не взаимодействуют друг с другом в электрохимическом аспекте.

Эксперименты, моделирующие процесс химического окисления арсенопирита

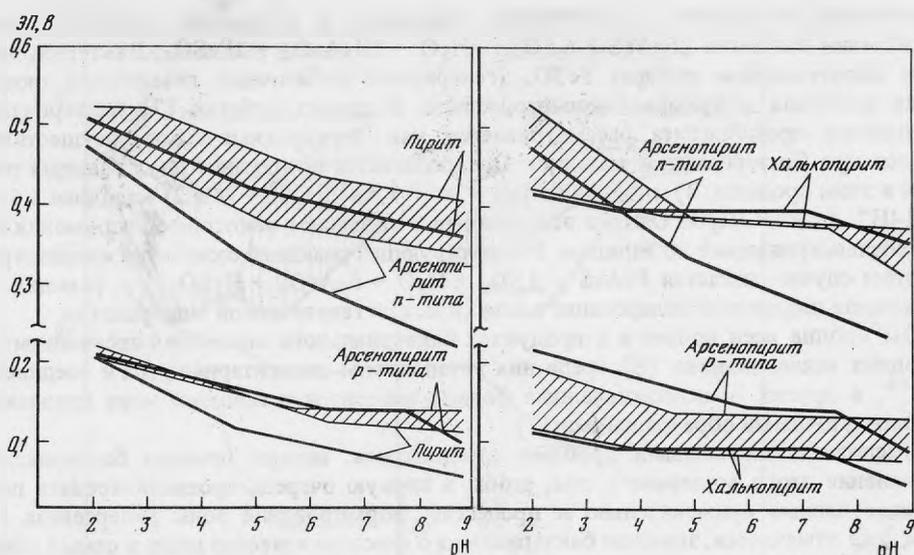


Рис. 2. Графики ЭП–рН для арсенопирита электронной (обр. 3) и дырочной (обр. 5) проводимости, контактирующего с пиритом. Разница потенциалов в парах заштрихована

Рис. 3. Графики ЭП–рН для арсенопирита электронной (обр. 3) и дырочной (обр. 5) проводимости, контактирующего с халькопиритом. Разница потенциалов в парах заштрихована

как для мономинеральных электродов, так и для арсенопирита, контактирующего с пиритом и халькопиритом, в первую очередь показали теснейшую связь этого процесса с величиной рН раствора. С изменением рН последнего ощутимо меняется состав растворов, формирующихся при окислении минерала. С увеличением их щелочности вместо ионов Fe^{+2} , HSO_4^- , AsO_2^- становятся устойчивыми ионы трехвалентного железа, а также формы As^{+5} и сульфатная сера.

В процессе окисления арсенопирита весьма существенное значение также имеют его полупроводниковые свойства. Электронный арсенопирит при равных условиях менее устойчив, чем дырочный, — необходимый окислительный потенциал среды для него может быть всего 0,25–0,3В, т.е. почти в два раза менее, чем для арсенопирита *p*-типа, а среди продуктов его разрушения при низком окислительном потенциале раствора становятся весьма характерными закисное железо и трехвалентный мышьяк (см. табл. 2). Контактное окисление арсенопирита с пиритом интенсифицирует окисление сульфоарсенида (особенно *n*-типа). Дырочный арсенопирит как более высокопотенциальный, т.е. выполняющий роль катода, в паре с халькопиритом повышает свою устойчивость. Поведение же разностей арсенопирита *n*-типа, т.е. относительно низкопотенциальных, контактирующих с халькопиритом, полностью зависит от величины рН раствора.

Микробиологическое выщелачивание арсенопиритовых руд осуществлено в промышленном масштабе, однако теоретическая и экспериментальная разработка вопроса о бактериальном разрушении арсенопирита пока остается на недостаточно высоком уровне. Далеко не ясен бактериальный процесс, развивающийся в зонах гипергенеза арсенопиритсодержащих рудных месторождений. Отсутствуют данные о значении минералогических особенностей арсенопирита (примеси, дефекты, полупроводниковые свойства) в бактериальном процессе; не изучено поведение арсенопирита, контактирующего с другими сульфидами — его спутниками в рудах; нет единого представления о механизме окисления арсенопирита с помощью бактерий.

В известных работах, посвященных бактериальному выщелачиванию арсенопирита [5, 9], рассматриваемая проблема экспериментально исследовалась не на мономинеральных пробах, обеспечивающих получение корректных результатов, а на смесях арсенопирита со сфалеритом, пирротинном и другими минералами или на флотационном золотосодержащем концентрате.

Механизм бактериального разложения арсенопирита биологами и технологами оценивается по-разному. Так, в одном случае [5, 8] этот процесс признается про-

текающим сопряженно с химическим процессом. В результате главной реакцией окисления считается $2\text{FeAsS} + 6,5\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{FeSO}_4$. Бактерии, окисляя образующийся сульфат FeSO_4 , генерируют добавочный химический окислитель минерала — сульфат окисного железа. В других работах [7] бактериальное окисление арсенопирита рассматривается как электрохимическое, осуществляющееся при бактериальном катализе. Предполагается протекание двух главных реакций в этом процессе: 1) анодная $\text{FeAsS} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + \text{As}^{+3} + \text{S}^0 + 7\bar{e}$ и 2) катодная $3,5\text{O}_2 + 14\text{H}^+ + 7\bar{e} \rightarrow 7\text{H}_2\text{O}$. Однако эти уравнения вызывают некоторые недоумения как не сбалансированные по зарядам. Результирующей реакцией окисления арсенопирита в этом случае считается $\text{FeAsS} + 3,5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeAsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, т.е. реакция, получившая широкое использование в классической генетической минералогии.

Не вполне ясен вопрос и о продуктах бактериального окисления арсенопирита — в одних исследованиях [8] среди них установлены элементарная сера и соединения As^{+3} , в других — недоокисленные формы элементов в большей мере признаются промежуточными образованиями [7].

Располагая изученными пробами арсенопирита, авторы провели бактериальное окисление этого минерала с тем, чтобы в первую очередь проанализировать полученные данные применительно к процессам формирования зоны гипергенеза, где, как уже отмечалось, значение бактериального фактора известно лишь в самых общих чертах. Полученные результаты представляют интерес также для теории и практики бактериального выщелачивания арсенопиритовых руд.

Условия экспериментов были обычными — стаканы с суспензией арсенопирита на безжелезистой серноокислой среде 9К* с бактериями *Thiobacillus ferrooxidans* в концентрации 10^5 клеток в 1 мл раствора и без бактерий (холостые опыты); содержащие в обоих случаях электроды арсенопирита, были размещены на качалке в термостатическом шкафу (+28°C). Объектами окисления послужили образцы 5 и 7 арсенопирита с дырочной и обр. 1 и 3 — с электронной проводимостью. Продолжительность опытов составила 7 сут. Дальнейшее проведение опытов затруднилось из-за видимого изменения всей системы — на стенках сосудов и на электродах образовались твердые фазы в виде мути и желто-бурых осадков. Контроль за процессом окисления минерала осуществлялся путем ежедневного замера окислительного потенциала (ОП) и pH суспензии, а также электродного потенциала (ЭП) арсенопирита. Через 7 сут. в стаканах определялось валовое содержание As, содержание Fe^{+2} , Fe^{+3} и SO_4^{2-} . Образовавшиеся на стенках стаканов и на электродах осадки исследовались рентгенографически и химическим анализом.

Результаты опытов, показанные на рис. 4 в виде графиков изменения ОП, ЭП и pH, в первую очередь показали высокий окислительный потенциал культурального раствора — около 0,6В, т.е. большие окислительные возможности бактериальной среды, в которой железо, сера и мышьяк, несмотря на низкое значение pH, должны быть в растворе в высших валентных состояниях (Fe^{+3} , S^{+6} и As^{+5} ; см. диаграмму состояния элементов на рис. 1). За 7 суток экспериментов масса дырочного арсенопирита уменьшилась за счет перехода его вещества в раствор приблизительно на 25%, а электронного — на 35%. Соответствующие уменьшения массы (4 и 5%) в холостых опытах позволяют сопоставить скорость бактериального и химического процесса. Бактериальное окисление арсенопирита протекало в 6–7 раз интенсивнее собственного химического.

В культуральном растворе обе разновидности арсенопирита по отношению к бактериальным клеткам, стимулирующим окисление минерала, имели анодное положение. Тем не менее арсенопирит электронного типа окислялся интенсивнее даже при меньшей разнице между ОП среды и ЭП минерала (см. рис. 4), вероятной причиной чего могла служить меньшая по сравнению с дырочным полупроводником энергия выхода электронов из частиц минерала электронной проводимости.

Периодические определения Fe, As и S в растворе не производились, т.к. из малых навесок минерала (0,5 г) и погрешностей в химических определениях могли возникнуть большие ошибки. Но даже из валовых данных можно получить уверенность в том, что вещество электронного арсенопирита интенсивнее экстрагировалось

* Среда 9К — серноокислый раствор с pH 2,9, содержащий $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, MgSO_4 , K_2HPO_4 , KCl и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

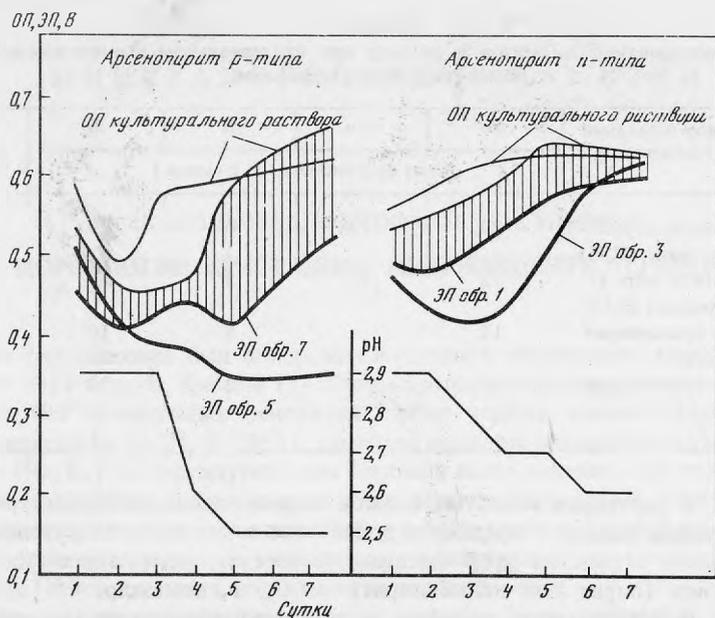


Рис. 4. Поведение электродного потенциала (ЭП) минерала и окислительного потенциала (ОП) и величины pH культурального раствора при бактериальном окислении арсенопирита дырочной и электронной проводимости

в начале эксперимента, при большой разнице между ОП раствора и ЭП минерала, а дырочного несколько позднее, т.е. с более длительной фазой адаптации бактериальных клеток к минеральным частицам, труднее "отдающим" электроны. Об этом косвенно свидетельствуют не только обратные по своему характеру графики ОП и ЭП, но и особенности изменения pH, т.е. подкисление растворов с развитием окислительного процесса. Нужно заметить, что здесь проявились закономерности, установленные для пирита с различной проводимостью [1].

Исходя из единой для природного процесса коррозионной (электрохимической) модели окисления проводящих минералов, развивающегося как химическим, так и бактериальным путем, можно полагать, что бактериальный способ окисления, протекая более интенсивно, заключается, как и всякий окислительный процесс, в переходе электронов от анода (минерала) к катоду (другому минералу, некоторому компоненту раствора или бактериальной клетке). Различия в бактериальном окислении минералов или их разностей (в первую очередь по типу проводимости) заключаются в том, насколько легко минерал отдает электроны. Электронные полупроводники, обладающие меньшей энергией выхода электронов, в этом отношении благоприятнее для жизнеобеспечения бактерий, но в закрытых системах они благоприятнее лишь в начале процесса, который при быстром начальном окислении и накоплении на месте продуктов реакций быстро тормозится. Дырочные минералы начинают бактериальное (видимо, и собственно химическое) окисление медленнее, но развивается этот процесс длительнее и в ряде случаев, когда в растворе накапливаются не опасные для живых клеток вещества, он становится продуктивнее.

Из сказанного вытекает, что нет нужды в написании специальных уравнений бактериального окисления арсенопирита. Схематически этот процесс выражает

общая анодная реакция $\text{FeAsS} \xrightarrow{\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}} \text{Fe}^{+3} + \text{As}^{+5} + \text{S}^{+6} + 14\bar{e}$, где железо, сера и мышьяк в своих высших валентностях могут образовывать в растворе различные простые и комплексные ионы. Таким образом, при бактериальном окислении арсенопирита непосредственное образование арсенолита и симплезита исключается.

Определение в каждом из четырех опытов экстрагированных из арсенопирита Fe, As и S показало, что в большинстве случаев отношение этих элементов в растворе было близким к 1:1:1, т.е. экстракция элементов протекала относительно равномерно. Ни в одном случае закисное железо в культуральном растворе обнаружено не было, так же как и элементарная сера. Закисный мышьяк в нем не

Таблица 3
 Экстрагирование элементов в раствор при бактериальном выщелачивании
 контактирующих минералов

Пары минералов и средний электродный потенциал в вольтах	Fe	Cu	As	S	Сумма, %
	% от содержания в 1 г смеси				
Арсенопирит <i>p</i> -типа, обр. 5 (0,45) – халькопирит (0,35)	20	12	8	20	60
Арсенопирит <i>n</i> -типа, обр. 3 (0,55) – халькопирит (0,45)	15	15	5	15	50
Пирит (0,60) – арсенопирит <i>p</i> -типа, обр. 5 (0,55)	12	—	8	10	30
Пирит (0,60) – арсенопирит <i>n</i> -типа, обр. 3 (0,55)	10	—	3	12	25

определялся. В растворах холостых опытов, как и следовало ожидать, установилось лишь закисное железо – мышьяк и добавочная сера в них обнаружены не были.

Бактериальное окисление проб смешанного состава, содержащих арсенопирит и минерал-партнер (пирит или халькопирит) по 0,5 г, показало, что повышенной активностью окислительного процесса отличались арсенопирит-халькопиритовые гальванические пары (табл. 3). Арсенопирит в этих парах, имея более высокий электродный потенциал, выполнял своеобразную роль второго катода, дополнительного к главному катоду – культуральному раствору с живыми бактериальными клетками. В результате процесс бактериального окисления, в основном перенесенный на халькопирит, что видно по повышенной экстракции меди в раствор, вдвое превысил интенсивность химического окисления арсенопирит-халькопиритовой пары. В период эксперимента между обоими минералами наблюдалась устойчивая разность потенциалов (0,1В).

Пирит-арсенопиритовые пары в культуральном растворе имели весьма малую разницу между потенциалами минералов-партнеров (всего около 0,05В) и в целом несущественно отклонялись от окислительного потенциала культурального раствора, близкого к 0,6–0,65В. В итоге "работа" этих гальванических пар была сравнительно слабой.

Результаты, полученные в опытах по бактериальному окислению арсенопирита, смешанного с халькопиритом и пиритом, имеют прямое отношение к практике бактериального извлечения металлов из руд и концентратов. В частности, они соотносятся с промышленным методом селективного бактериального выщелачивания арсенопиритовых концентратов, основанным на образовании гальванических пар из минералов, входящих в состав концентратов [6]. Проведенные эксперименты показали, что рассматриваемые процессы осуществляются по электрохимическим (коррозионным) законам, единым для природных и производственных систем с минералами-полупроводниками и водными растворами-электролитами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.К. Яхонтова, А.П. Грудев, Л.Г. Нестерович. Механизм окисления пирита. – Геология рудных месторождений, 1978, № 6.
2. Л.К. Яхонтова, А.П. Грудев. О механизме окислений арсенопирита. – Тр. Минералогического АН СССР, 1973, вып. 22.
3. С.С. Смирнов. Зона окисления сульфидных месторождений. Изд-во АН СССР, 1951.
4. П.С. Киреев. Физика полупроводников. М.: Высшая школа, 1975.
5. Г.И. Каравайко, Г.И. Кузнецов, А.И. Голомзик. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд. М.: Наука, 1972.
6. Г.И. Каравайко, С.И. Полькин, В.В. Панин, Э.В. Адамов. Основы микробиологического выщелачивания металлов и перспективы его использования. – В кн.: Гидрометаллургия. М.: Наука, 1976.
7. Э.В. Адамов, В.В. Панин. Бактериальное и химическое выщелачивание металлов из руд. – Обогащение полезных ископаемых. 1974, т. 8.
8. В.Г. Кулебакин, В.С. Мешкова, В.К. Разловская, О.Ф. Пурвинский. О механизме бактериального выщелачивания арсенопирита. – Физико-химические проблемы разработки полезных ископаемых, 1974, № 1.
9. Н.А. Божко. Микробиологическое выщелачивание мышьяка из золотомышьяковых руд месторождений Казахстана. Автореф. канд. диссертации, Инст. микробиологии АН КазССР, 1977.

В.Н. АПОЛЛОНОВ, В.Н. СОКОЛОВ, А.А. УЛЬЯНОВ

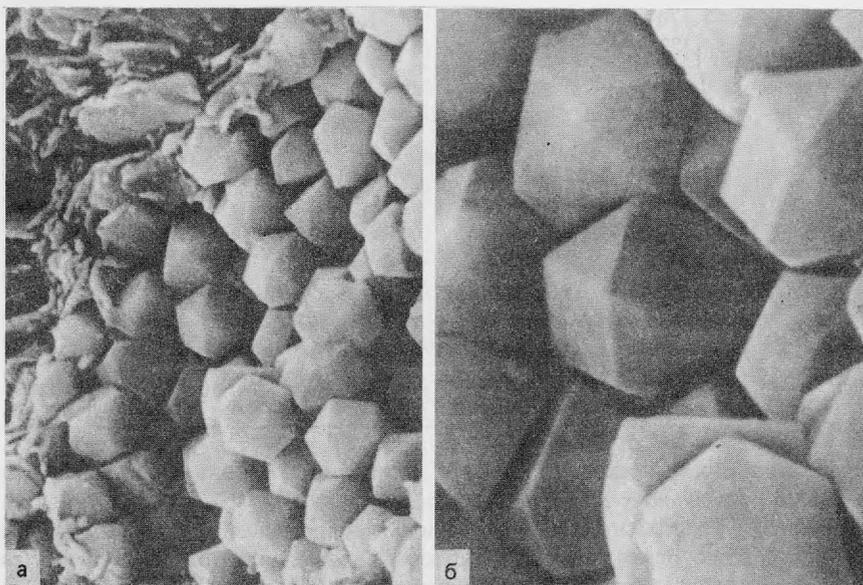
О MORFOЛОГИИ КРИСТАЛЛОВ МЕЛЬНИКОВИТА (ГРЕЙГИТА)

Впервые мельниковит был обнаружен и описан в миоценовых глинах Самарской губернии в 1911 году Б. Доссом (1). Затем продолжительное время мельниковитом назывались без достаточных оснований любые черные землистые разновидности пирита и марказита [2, 3]. В 1963 г. самостоятельность мельниковита как минерального вида (Fe_2S_4) со структурой типа шпинели была доказана при разностороннем исследовании образцов олигоценых глин Мангышлака [1]. В 1964 г. американские минералоги описали под названием грейгит минерал, идентичный мельниковиту [4]. В последнее время мельниковит обнаружен в ряде гипогенных месторождений [5] в современных морских илах и синтезирован.

Несмотря на широкое распространение мельниковита, детальные морфологические описания в литературе отсутствуют. В работе [1] кристаллы мельниковита описываются как пластинчатые и игольчатые. Скиннер и другие [4] отмечают по данным электронномикроскопических исследований (фотографии не приведены) октаэдрическую форму кристаллов с незначительным развитием граней куба. Вильямом [6] кристаллы мельниковита описаны как кривогранные октаэдры.

Нами исследовался образец морской майкопской глины $P_3 + N_1^{1-2}$, отобранный в Ставропольском крае вблизи горы Курчавка из скважины с глубины 85 м. Образец представляет собой плотную полиминеральную глину каолинит-гидрослюдисто-монтмориллонитового состава. Основные физические свойства образца приведены в табл. 1.

Микроморфологические исследования проводились на высокоразрешающем сканирующем электронном микроскопе "CWIKSKAN-106 A". Работа велась в высоковольтном режиме с ускоряющим напряжением 16 кВ и током эмиссии 10 мкА.



Электронная микрофотография скопления кристаллов мельниковита на сколе образца майкопской глины

а — увеличение 5000, б — увеличение 10 000

Таблица 1
Физические свойства образца майкопской глины

Естественная влажность, %	Объемная масса влажной породы, г/см ³	Плотность, г/см ³	Пористость, %	Удельная поверхность, м ² /г	Гранулометрический состав фракции в %				
					0,1—0,05 мм	0,05—0,01 мм	0,01—0,005 мм	0,005—0,001 мм	0,001 мм
17,4	2,20	2,70	30	187	0	7	13	33	47

Таблица 2
Межплоскостные расстояния мельниковита (грейгита)

Мельниковит майкопских глин		Мельниковит (1)		Грейгит (4)	
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
1 ш	7,0*	—	—	—	—
—	—	4	5,74	28	5,72
1 ш	4,9*	—	—	—	—
3	4,4*	—	—	—	—
3	4,2*	—	—	—	—
3	3,45	6	3,51	31,5	3,498
10	3,31	—	—	—	—
—	—	1	3,13	—	—
10	2,95	10	2,97	100	2,980
2	2,82	1	2,87	3,9	2,855
3	2,56	—	—	—	—
7	2,46	8	2,47	54,8	2,470
—	—	—	—	1,2	2,260
2 ш	1,992	4	2,01	9,2	2,017
3 ш	1,892	7	1,900	28,6	1,901
3	1,803	—	—	—	—
9	1,732	10	1,743	76,8	1,745
—	—	1	1,641	—	—
—	—	1	1,564	4,2	1,5625
3 ш	1,498	5	1,504	9,8	1,5058
2	1,420	5	1,426	8,6	1,4253
2	1,372	—	—	0,7	1,3826
—	—	3	1,320	3,6	1,3204
2	1,282	7	1,285	12,8	1,2859
1	1,252	6	1,236	9,2	1,2349
—	—	2	1,219	0,3	1,2097
2	1,180	—	—	—	—
—	—	1	1,164	0,3	1,1640
—	—	7	1,140	1,8	1,1401
3 ш	1,100	8	1,106	16,4	1,1051
2	1,080	—	—	0,6	1,0844
—	—	1	1,052	2,1	1,0544
—	—	1	1,043	—	—
2	1,033	6	1,035	7,1	1,0351
4 ш	1,006	10	1,007	30,9	1,0080

Для предотвращения искажения формы кристаллов плоскость раскола образца располагалась нормально к электронному зонду.

При электронномикроскопическом изучении майкопской глины были обнаружены корочки хорошо ограниченных кристаллов, выстилающих тонкие полости (рис. а, б) в чешуйчатом агрегате глинистых минералов.

Для диагностики минерала были проведены дополнительные исследования. При наблюдении невооруженным глазом и под бинокулярной лупой скопления минерала выглядят как тончайшие линзочки толщиной в доли миллиметра и длиной до не-

скольких миллиметров, согласные со слоистостью глин и неравномерно, спорадически развитые в породе. Цвет темно-серый с синеватым или желтоватым оттенками, блеск полуметаллический. Кристаллы магнитные — прилипают к стальной игле. Попытка выделения больших количеств чистого минерала с помощью мокрой магнитной сепарации оказалась неудачной из-за высокой дисперсности материала и присутствия в глинах большого количества зерен обломочного магнетита. Отборку кристаллов проводили под бинокулярной лупой в каше воды; состав отобранного материала контролировался под электронным микроскопом. Таким образом, было отобрано несколько миллиграммов концентрата для рентгенофазового анализа (камера РКД-57,3, FeK). Результаты приведены в табл. 2. За вычетом некоторых линий, отнесенных нами к породообразующим минералам (отмечено звездочкой), рентгенограммы отвечают мельниковиту — грейгиту.

Как следует из электронных микрофотографий (рис. а, б), кристаллы мельниковита в исследованной нами майкопской глине представлены однородными по размеру (~ 3 мкм) и форме плоскогранными кубоктаэдрами с одинаковым развитием граней куба и октаэдра.

Учитывая довольно широкое развитие мельниковита как в осадочных, так и в гипогенных образованиях, следует при изучении сажистых сульфидов железа проводить всестороннее исследование материала электронномикроскопическими, рентгенографическими и магнитометрическими методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.П. Полушкина, Г.А. Сидоренко. Мельниковит как минеральный вид. — Зап. Всес. минерал. о-ва, 1963, ч. 92, вып. 5.
2. А.А. Годовиков. Минералогия. М.: Недра, 1975.
3. Ф.В. Чухров. Коллоиды в земной коре. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
4. B.J. Skinner, R.C. Erd. Grimaldi. Greigite, the thiospinel of iron a new mineral. — Amer. mineral., 1964, vol. 49, N 5, 6.
5. В.С. Груздев и др. Грейгит из Якутии и его оптические свойства. — АН СССР, т. 202, № 4.
6. William Sidney A. More data on greigite. — Amer. mineral., 1968, vol. 53, N 11, 12.

В.К. ГАРАНИН, М.Д. ДОРФМАН, В.А. ЖИЛЯЕВА, Г.П. КУДРЯВЦЕВА
**СОСТАВ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТИТАНОМАГНЕТИТА
 ИЗ РАЙОНА МУШУГАЙ-ХУДУК (МНР)**

В пустынном районе Мушугай-Худук (МНР) среди карбонатитов, представленных различными по составу жилами с редкоземельным апатитом, магнетитом, целестином, флюоритом и др. [1], было обнаружено скопление (до 10 м в поперечнике) почти мономинерального магнетита с необычной формой кристаллов. Подобного рода карбонатиты, для которых характерна редкометалльная ассоциация минералов (минералы Sr, TR, Ba), относятся к позднему гиабиссальному типу карбонатитов [2].

Магнетит образует крупнокристаллический агрегат. Иногда на поверхности наблюдаются небольшие присыпки карбонатного вещества с включениями мелкозернистого апатита. В агрегатах кристаллов размером до 20 сантиметров в ребре, как

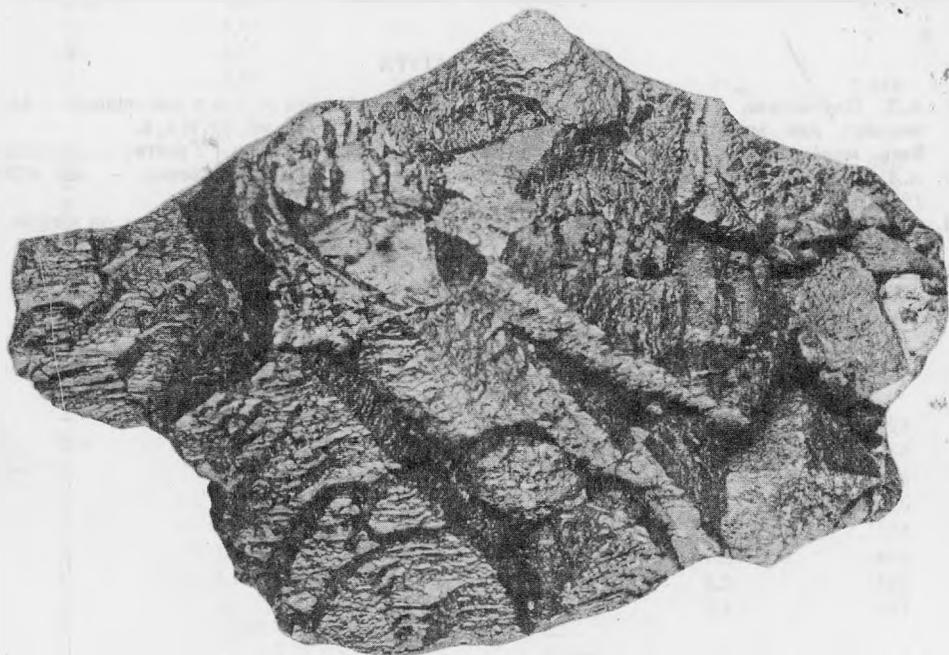


Рис. 1. Форма выделения кристаллов магнетита. Уменьш. 4/5

правило, видны лишь две неполные грани октаэдра, выветрелая поверхность которых имеет ельчатое или дендритное строение (рис. 1). Такое строение отражает не только полисинтетическое двойниковое срастание по шпинелевому закону, но и обусловлено внутренним строением "кристаллов". Оригинальные формы кристаллов явились причиной детального изучения состава и внутренней структуры магнетита.

Методика исследований

Для имеющихся 5 образцов магнетита были определены вторичные магнитные характеристики: H'_{cs} — разрушающее поле насыщения, H_{es} — магнитное поле насыщения, S_v — коэффициент магнитной вязкости — и построены коэрцитивные спектры. Аппаратура и методика измерения этих параметров описана ранее в работе В.К. Гаранина с соавторами [3]. По значениям H'_{cs} , H_{es} и S_v было установлено две группы образцов, причем в пределах каждой из групп не наблюдалось существенных

вариаций указанных характеристик. Поскольку величины вторичных магнитных параметров определяются составом и внутренней структурой ферромагнитных минералов [3, 4], то для детальных исследований были отобраны 2 образца (по одному из каждой группы), представляющие две сходные по внешней морфологии разности магнетита.

На следующей стадии образцы были подвергнуты термомагнитному анализу — изучению зависимости относительной намагниченности J/J_{\max} от температуры в диапазоне от 20 до 600°С на установке, детально рассмотренной в работе [5]. Это позволило выявить количество ферромагнитных фаз, присутствующих в образце, и определить их точки Кюри.

Изучение внутренней морфологии образцов проводилось при наблюдении полированных шлифов под оптическим микроскопом, а также на электронно-зондовом приборе JXA-50A фирмы "Джеол" на основе изображений в обратно-рассеянных электронах весьма чувствительных к фазовой неоднородности минералов [6].

Количественный рентгеноспектральный анализ выявленных фаз осуществлялся на приборе JXA-50A по методике, описанной в работе [6]. Измерения выполнялись при ускоряющем напряжении 15 кв, диаметре зонда ~1 мкм, по линиям K_{α} -серии рентгеновского спектра. В качестве эталонов использовались чистые металлы: Mg, Al, Ti, Cr, Mn, Fe. Присутствие других элементов-примесей в образцах не установлено по программе качественного анализа в пределах ее чувствительности [6].

Результаты изучения

Состав и магнитные характеристики исследованных образцов приведены в табл. 1.

Образец 1М. Изучение его внутренней структуры под оптическим микроскопом показало, что образец представлен в основном магнетитом с закономерно ориентированными по октаэдру пластинчатыми выделениями сильно анизотропного минерала. Наблюдаются также мелкие зерна маггемита, приуроченного к границам фаз магнетита и пластинчатых выделений.

Поскольку данный образец характеризуется большой величиной магнитной восприимчивости¹ ($\chi = 796 \cdot 10^{-3}$ ед. СИ), для него была получена термомагнитная кривая $J/J_{\max} = f(T^{\circ}\text{C})$ (рис. 2). На ней отмечаются два характеристических участка. Первый участок соответствует резкому падению намагниченности, связанному с превращением "ферримагнетик — парамагнетик" в точке Кюри $Q = 570^{\circ}\text{C}$. Высокое значение Q указывает на невысокое содержание изоморфных примесей в магнетите, что находится в согласии с данными микрорентгеноспектрального анализа (см. табл. 1). Необратимое падение намагниченности при 240°С, приводящее к магнитному гистерезису кривых нагрева и охлаждения, связано с переходом маггемита в гематит (" γ - α "-переход), относящимся к фазовому переходу 1-го рода.

Значения вторичных магнитных характеристик и наличие трех максимумов на коэрцитивном спектре (см. табл. 1) указывают на сложность фазового состава образца. Повышенные значения параметра S_v , по-видимому, могут быть обусловлены присутствием фазы маггемита [7]. Наличие трех максимумов на коэрцитивных спектрах может свидетельствовать о присутствии в образце различных по размеру пластинчатых включений, приводящих к дроблению ферримагнитной матрицы — магнетита [8].

Изучение полированных шлифов обр. 1М на приборе JXA-50A позволило установить присутствие в образце различных по размеру пластинчатых включений (рис. 3). По изображениям в обратно-рассеянных электронах определено, что крупные и тонкие микровключения имеют близкий средний атомный номер Z . Этот факт указывает на близость их состава [6]. Сходство состава включений и отсутствие мельчайших включений около грубопластинчатых, нередко нарушенная ориентировка крупных пластин, по-видимому, свидетельствуют об образовании последних в процессе перекристаллизации и сегрегации мелких включений. Количественный анализ, выполненный для различных по размеру пластинчатых включений, подтвердил сходство их состава. По этой причине в табл. 1 приведен их средний состав. Судя по результа-

¹ Измерения величины удельной магнитной восприимчивости χ проводились на приборе KLY = 1 (производство Института геофизики, г. Брно)

Таблица 1
Состав и магнитные характеристики титаномагнетита

Образец	Фаза	Содержания окислов в вес. %						Сумма
		MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	
1M	магнетит	0,24	0,50	0,81 (среднее из 4 опред.)	0,05	0,24	98,11	99,95
	"ильменит"	0,18	0,09	58,78 (среднее из 6 опред.)	0,03	0,57	38,62	98,27
2M	гематит	0,02	0,17	0,21	не обн.	не обн.	99,89	100,29
	рутил	0,06	0,02	97,26 (среднее из 4 опред.)	0,10	0,01	3,17	100,62

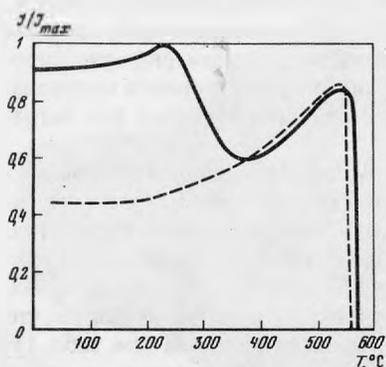
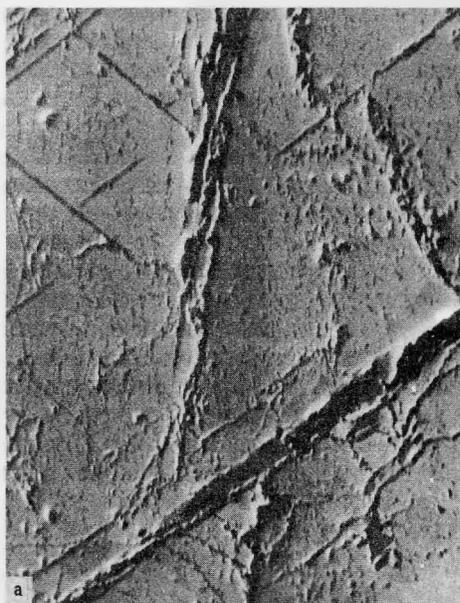


Рис. 2. Термомагнитная кривая магнетизированного титаномагнетита (сплошная линия – кривая нагрева, пунктирная – охлаждения), обр. 1 М

Рис. 3. Микровключения измененного ильменита в магнетите (обр. 1 М), увел. 300

а – изображение в обратнорассеянных электронах, характеризующее состав образца; б – в рентгеновских лучах Ti K_α [1]



Точки Кюри Q (°C)		Температура "γ-α" перехода	S_V (э)	H'_{CS} (э)	H_{es} (кэ)	Коэрцитивный спектр		
нагрев	охлаждение					максимумы (э)		
						1	2	3
570	568							
Не обн.		240	25	337	7	290	375	540
675	675							
Не обн.		Не обн.	0	2500	> 9	290	—	> 800

Таблица 2
Валовый состав титаномагнетита (обр. 1М)

Окислы	Содержания, вес. %	Окислы	Содержания, вес. %
SiO ₂	3,58	MgO	0,53
TiO ₂	3,87	CaO	0,18
Al ₂ O ₃	1,51	Na ₂ O	0,03
Fe ₂ O ₃	72,73	K ₂ O	0,15
FeO	12,85	H ₂ O ⁻	Не обн.
MnO	0,57	H ₂ O ⁺	3,66
Сумма			99,66

Анализ выполнен в Центральной химической лаборатории ИГЕМ АН СССР. Аналитик Н.И. Степанова

там электронно-зондового анализа, пластинчатые включения по составу отвечают ильмениту с существенным избытком двуокиси титана.

Валовый состав образца по данным химического анализа приведен в табл. 2.

Образец 2М. В отличие от предыдущего в данном образце матрица представлена преимущественно гематитом, в котором сохраняются редкие реликты магнетита. Изучение полированной поверхности в отраженном свете и на приборе JXA-50А указывает на то, что в обр. 2М преобладают грубопластинчатые включения; ориентированных мельчайших включений не наблюдается. Количественный рентгено-спектральный анализ (табл. 1) показал, что пластинчатые выделения представлены в основном, зернистым агрегатом рутила.

Значение магнитной восприимчивости для образца невелико ($\chi = 30 \cdot 10^{-3}$ ед. СИ), поэтому чувствительность установки для термомагнитного анализа [5] не позволила получить качественную кривую $\frac{J}{J_{\max}} = f(T^{\circ}C)$. Высокие параметры коэрцитивности ($H'_{es} = 2500$ э, $H_{es} > 9$ кэ) и наличие интенсивного максимума на спектре в области $H \sim 800$ э подтверждают преобладание гематита в исследуемом образце. Максимум на спектре в области $H = 290$ э обусловлен присутствием грубых пластин "немагнитного" минерала.

Обсуждение результатов

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что первоначальный состав изучаемых образцов отвечал титаномагнетиту (см. табл. 1, 2). По-видимому, первичный титаномагнетит, представляющий твердый раствор изоморфного ряда магнетит — ульвешпинель, при высоких значениях f_{O_2} был подвергнут окислению, что привело к преобразованию ульвешпинели в ильменит. На следующей стадии магнетит, содержащий тонкопластинчатые микровключения ильменита, подвергался изменениям, которые приводили к образованию в направлении "спайности" по октаэдру крупных пластин ильменита. Наблюдаемый распад твердого раствора является прямым указанием на магматическую природу магнетита [9]. В дальнейшем магнетит замещался маггемитом, образование которого происходило при температуре более 160°C, так как на термомагнитной кривой нагревания маггемитизированного магнетита (рис. 2) не отмечается дополнительного характеристического участка, свойственного упорядоченному (низкотемпературному) маггемиту [10].

В гипергенных условиях гематизация магнетита и маггемита получила настолько широкое развитие, что некоторые образцы с поверхности изменены более чем на 80%. Гематит, как правило, приурочен к трещинкам, секущим зерна маггемита.

Ильменит в гипергенных условиях также претерпевал изменения, подвергался лейкоксенизации вплоть до образования самостоятельных включений рутила. Таким образом, большая устойчивость ильменита в условиях пустынного выветривания по сравнению с магнетитом, по-видимому, могла являться важным фактором, приведшим к оригинальной морфологии обнаруженных в районе Мушугай-Худук агрегатов титаномагнетита.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.А. Баскина, И.К. Волчанская. Новый тип редкометалльного оруденения в Южной Монголии, связанный с щелочными вулканами. — ДАН СССР, 1976, т. 228, № 3.
2. Ю.Л. Капустин. Минералогия карбонатов. М.: Наука, 1971.
3. В.К. Гаранин, В.А. Жилыева, Г.П. Кудрявцева. О возможности применения структурно-чувствительных магнитных характеристик для изучения ильменитов системы $MgTiO_3 - FeTiO_3 - Fe_2O_3$. Изв. АН СССР, Сер. Физика Земли, 1978, № 6.
4. В.А. Жилыева, Г.П. Кудрявцева, Н.Е. Сергеева, Г.П. Барсанов. Влияние микроструктурных особенностей и состава ферришпинелидов Ковдорского массива на их магнитные свойства — Изв. АН СССР, сер. геол., 1973, № 10.
5. В.К. Гаранин, Г.П. Кудрявцева, А.А. Хоболько. Об одном из методов измерения относительной намагниченности от температуры в широком диапазоне температур. — В кн.: Тр. IV научной конференции аспирантов и молодых ученых Геологического ф-та МГУ, 1977, Рукопись деп. в ВИНТИ 9 февраля 1978 г. № 482—78.
6. В.К. Гаранин, Г.П. Кудрявцева, Г.А. Крутов, Л.Т. Сошкина. Изучение фазовой неоднородности минералов на микроанализаторе ХА-50А. — Vorträge der III Arbeitstagung "Mikrosonde". Berlin, 1975.
7. Г.П. Кудрявцева. Фазовый состав и магнитные свойства ферришпинелидов Ковдорского массива (Кольский полуостров). Кандидатская диссертация. МГУ, М.: 1973.
8. В.А. Жилыева, Г.П. Кудрявцева, Н.Е. Сергеева. Зависимость коэрцитивных спектров от особенностей состава и структуры ферримагнетиков. — Геомагнетизм и аэрономия, 1974, № 5.
9. В.А. Вахрушев, Н.В. Владыкин. Апатит-титаномагнетитовые руды карбонатитового комплекса Южной Монголии. — Геол. рудн. месторожд., № 1, 1979, № 1, т. 21.
10. В.К. Гаранин, Г.П. Кудрявцева. К вопросу о диагностике маггемита. — В кн.: Сб. трудов III научной конференции аспирантов и молодых ученых Геологического ф-та МГУ, 1976. Рук. деп. в ВИНТИ, № 4078—77, 1977.

М.Д. ДОРФМАН, Я.Г. ГОРОЩЕНКО, Л.И. БИРЮК, Д.Н. КНЯЗЕВА

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЛОМОНОСОВИТА С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ФТОРИСТОГО НАТРИЯ И УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

В настоящее время современные процессы выветривания агпайтовых нефелиновых сиенитов изучены слабо и почти все минералы, встречаемые в породах, связываются с гидротермальной деятельностью. Специфической особенностью агпайтовых нефелиновых сиенитов являются избыток в них натрия и большое содержание фтора, часто связанного с воднорастворимым минералом, виллиомитом. Для этих пород характерны сложные по составу и неустойчивые в других условиях силикаты титана, циркония, ниобия, которые в гипергенных условиях разлагаются и, как было установлено в Якупиранге в Бразилии, при выветривании эвдиалита образуется даже циркониевая кора выветривания, состоящая из баддалеита и гётита. В Хибинах по эвдиалиту образуется циркониевая – цирфеситовая кора выветривания. Геохимическая особенность подобного рода пород определяет возможность широкого развития в них гипергенных процессов.

Для познания природы современного минералообразования, имеющего место в нефелиновых сиенитах Хибинского и Ловозерского массивов на Кольском полуострове, нами ранее было изучено поведение нефелина в водных углекисло-фтористых растворах, по составу близких к природным, и определен химизм процесса, приводящего к образованию соды, опала и криолита [1].

Сравнительно недавно в Ловозерском массиве нефелиновых сиенитов, в пегматитовой жиле "Юбилейная" обнаружен ряд новых минералов (титаносодержащие – ильмайт, зорит, раит, пенквиллит; бериллосодержащий ловдарит и др.), образование которых исследователями трактуется как гидротермальное (2–5). Наши полевые наблюдения привели к мысли, что далеко не все эти новообразования являются следствием гидротермального процесса, а что возникли они в результате гипергенеза в условиях, близких к современным.

Пегматитовое тело жилы "Юбилейная", ядро которой замещено натролитом, содержит, кроме обычных минералов нефелина, полевого шпата и пироксенов, значительное количество редкометаллических минералов, таких, как крупные выделения ломоносавита (до 20 см в поперечнике), эвдиалита, чкаловита, стенструпина, а также клейофан и др. В кавернах натролита, ставшего ноздреватым, или в пустотах выщелачивания пегматита выделяются многие из вышеупомянутых минералов.

Для того, чтобы убедиться, что некоторые из новообразованных минералов, в частности водные титаносиликаты, могут возникнуть за счет ломоносавита в поверхностных условиях, была проделана следующая работа.

В лабораторных условиях было изучено взаимодействие ломоносавита с фтористыми растворами и изменение растворов при разбавлении водой. Навеска ломоносавита 5 г была растерта в агатовой ступке и добавлена к 500 мл раствора фтористого натрия с концентрацией 30 г/л NaF. Раствор был насыщен газообразной CO₂ при комнатной температуре и хранился в полиэтиленовом сосуде 6 мес. Ежедневно раствор донасыщался газообразной CO₂ и содержимое сосуда периодически перемешивалось.

Под действием фторидного раствора ломоносавит частично растворился. Жидкая фаза со включенными мелкими кристаллами была отделена от более крупной фракции и затем отфильтрована, а мелкий осадок промыт водой и высушен при температуре 95°C. Крупная фракция также была промыта и высушена. При промывании мелкой фракции остатка водой на фильтре из разбавленного фильтрата выпал белый хлопьевидный осадок. Количество осадка после дополнительного разбавления бидистиллированной водой увеличилось. Образовавшийся хлопьевидный осадок был отфильтрован, промыт спиртом и высушен при 95°C (ан. 4).

Из фильтрата при стоянии выделение хлопьевидного осадка продолжалось. Вто-

Таблица 1
Химические анализы ломоносовита и продуктов его разложения

Компоненты	1	2	3	4	5
SiO ₂	25,80	28,04	30,86	25,81	15,39
TiO ₂	20,80	20,77	19,03	27,50	33,51
Al ₂ O ₃	0,64	1,00	0,80	0,70	0,60
Fe ₂ O ₃ } FeO }	1,59	1,42	1,50	3,33	0,30
MnO	2,06	2,14	1,94	2,09	2,10
MgO	0,46	0,12	0,23	0,48	0,15
CaO	0,99	1,00	0,74	0,89	0,11
Na ₂ O	26,29	24,56	16,11	4,52	14,88
K ₂ O	0,59	0,54	0,43	0,12	0,42
H ₂ O ⁻	0,54	1,00	3,88	14,39	8,05
H ₂ O ⁺	1,28	1,46	6,65	6,19	1,73
Nb ₂ O ₅	3,71	3,85	4,63	3,57	3,44
ZrO ₂	3,15	2,27	1,75	0,49	4,72
P ₂ O ₅	11,27	10,30	8,05	8,68	8,65
F	0,48	1,94	0,50	2,82	4,93
Сумма	100,05	100,72	100,00	101,58	102,50
F ₂ = 0	0,20	0,82	0,21	1,18	2,07
	99,85	99,90	99,79	100,00	100,43

Аналитик Д.Н. Князева

Примечания: 1 — ломоносвит; 2 — остаточная крупная фракция ломоносвит; 3 — остаточная мелкая фракция ломоносвит; 4 — осадок, образовавшийся из фторидного раствора при разбавлении водой; 5 — осадок, образовавшийся из фторидного раствора при стоянии.

Расчет химических анализов на кристаллохимические (ломоносвит) и эмпирические (осадки) формулы:

Анализ 1 — (Na, K, Ca)_{3,73}Ti_{3,64}Si₄(O, OH, F)₁₈ · 1,48 Na₃PO₄

„ 2 — (Na, K, Ca)_{3,39}Ti_{3,27}Si₄(O, OH, F)₁₈ · 1,28 Na₃PO₄

„ 3 — (Na, K, Ca)_{0,09}Ti_{2,175}Si₄(O, OH, F)₁₈ · 0,88 Na₃PO₄

„ 4 — Na_{0,77}Ti_{2,22}Si₂P_{0,37}O_{9,91}F_{0,69} · 5,25 H₂O

„ 5 — Na_{3,29}Ti_{3,96}Si₂P_{0,94}O_{15,73}F_{1,00} · 3,69 H₂O

В группу "Ti" входят Nb, Zr, Al, Mg, Mn.

рая порция его была также отфильтрована, промыта спиртом и высушена (ан. 5). Полученные осадки были рентгеноаморфными. В табл. 1 приведены химические анализы всех исследованных продуктов.

Как видно из результатов химических анализов и их расчетов, крупная фракция ломоносвит, обработанная фторидными растворами, мало отличается от состава первичного минерала. Мелкая фракция оказалась существенно обедненной по содержанию натрия и пятиокси фосфора, но остаточная концентрация в частицах минерала мелкой фракции еще значительна. Ломоносвит, как было установлено рентгеноструктурным анализом, при этом существенных изменений не претерпел: изменилась лишь интенсивность некоторых линий на дифрактограмме.

Выпавшие из растворов осадки по химическому составу оказались в общем сходными с ломоносвитом, но обеднены натрием и пятиокисью фосфора. Из этого следует, что последний переходит в раствор в виде комплекса, состоящего из SiO₂, TiO₂ и P₂O₅. Вероятно, в его состав входит также фтор-ион, придающий стабильность комплексу. При разбавлении водой из-за снижения концентрации фтор-иона стабильность комплекса уменьшается и он выделяется из раствора в виде осадка. Продукты разрушения комплекса имеют переменный состав, подобно гидроокисям высоковалентных металлов, образующихся при гидролизе солей. Состав их изменяется с изменением концентрации раствора. По мере разрушения комплексов образуются осадки, в которых содержание кремния уменьшается, а титана и фтора повышается (ан. 4 и 5).

Способность ломоносовита переходить в раствор с образованием кремний-титан-фосфатных комплексов, устойчивость которых зависит от концентрации в растворе фтор-иона, весьма примечательна. В виде таких комплексов ломоносовит, как показали наши опыты, может переноситься растворами в гипергенных условиях, из которых по мере разбавления водой образуются вторичные минералы, содержащие кремний, титан и фосфор.

В природных условиях процесс несомненно осложняется тем, что в нем принимают участие не только ломоносовит, но и другие минералы (нефелин, эвдиалит, чкаловит, клейофан и др.). Поэтому и растворы, образующиеся при взаимодействии с разными по химическому составу минералами, будут более сложными. При гидролитическом разложении образующихся комплексов, при изменении концентрации растворов, pH среды и других физико-химических параметров будут образовываться осадки различного состава, которые после раскristаллизации и дадут ряд гипергенных минералов. В пегматитовой жиле "Юбилейная" почти все вторичные минералы мелкозернистые или скрытокристаллические, что говорит о их сравнительно молодом образовании.

Настоящая работа является лишь одной из серии проводимых исследований. Ее результаты достаточно убедительны и объективны, чтобы утверждать, что в природных условиях такой процесс имеет широкое развитие. Два различных по составу осадка, полученные по ломоносовиту, являются убедительным тому доказательством.

ЛИТЕРАТУРА

1. М.Д. Дорфман, Я.Г. Горощенко, Э.К. Сикорская, М.Д. Дорфман. — О взаимодействии нефелина с водными растворами фтористого натрия и углекислого газа. — Геохимия, 1967, № 7.
2. И.В. Буссен, Л.Ф. Ганнибал, Е.А. Гойко, А.Н. Мерьков, А.П. Недорезова. Ильмайоки — новый минерал из Ловозерских тундр. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1971, ч. 101, вып. 1.
3. А.Н. Мерьков, И.В. Буссен, Е.А. Гойко, Е.А. Кульчицкая, Ю.П. Меньшиков, А.П. Недорезова. — Раит и зорит — новые минералы из Ловозерских тундр. Зап. Всесоюз. Минерал. общ., 1973, ч. 102, вып. 1.
4. Ю.П. Меньшиков, А.П. Денисов, Е.И. Успенская, Э.А. Липатов. Повдарит — новый водный берилло-силикат щелочей. — ДАН СССР, 1973, т. 213, № 2.
5. И.В. Буссен, Ю.П. Меньшиков, А.Н. Мерьков, А.П. Недорезова, Е.И. Успенская, А.П. Хомяков. Пенквилстит — новый гидросиликат титана и натрия. — ДАН СССР, 1974, т. 217, № 5.

Д.О. ОНТОВЕВ, А.В. ДРУЖИНИН, А.И. ЦЕПИН, Л.Н. ВЯЛЬСОВ, Г.В. БАСОВА

МИНЕРАЛЫ РЯДА ГРИНОКИТ-ВЮРТЦИТ КТИ-ТЕБЕРДИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

При детальном минераграфическом изучении сульфидно-шеелитовых руд Кти-Тебердинского месторождения (Северный Кавказ) обнаружены минералы ряда гринокит-вюрцит в арсенопирит-пирротин-галенитовых агрегатах, образующих гнезда, линзы, прожилки и неправильные обособления в кварц-полевошпат-шеелитовых жилах. Минералы тесно ассоциируют с галенитом, халькопиритом, пирротинном, самородным висмутом, сульфовисмутитами свинца и серебра, сульфотеллуридами висмута и гесситом, образовавшимися в позднюю пирротин-галенитовую стадию минерализации [1].

Наблюдается две генерации минералов рассматриваемого ряда. Первая генерация минералов представлена относительно крупными (до 0,2–0,5 мм) зернами изометрической и неправильной формы, а также их агрегатами в сростании с халькопиритом, пирротинном и пиритом. Минералы этой генерации корродируются и замещаются галенитом и образовались несколько раньше его.

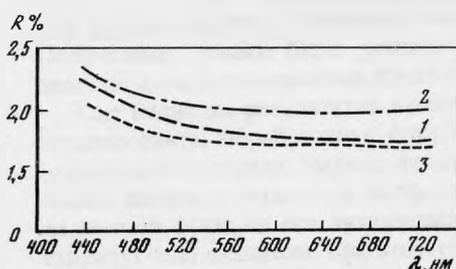
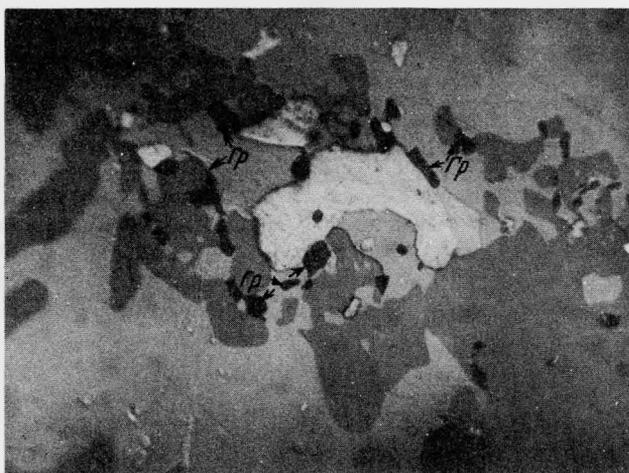


Рис. 1. Мелкие изометричные выделения гринокита II генерации (темное-*gr*) в ассоциации с самородным висмутом (белое) и галенитом (светло-серое) среди корродированного пирротина (серое)

Справа (черное) — кварц. Полир. шлиф 20–6, п–4, увел. 320

Рис. 2. Спектры отражения цинкового гринокита I генерации (1), гринокита (2) (по данным Л.Н. Вяльсова, 1973 г.) и кадмийсодержащего сфалерита (3)¹

Вторая генерация минералов — размерами от тысячных до первых сотых долей миллиметра, которые часто встречаются в галените, особенно в тех местах, где галенит корродирует и замещает пирротин. Весьма характерна тесная ассоциация этой разновидности с самородным висмутом и сульфотеллуридами висмута, образующими в галените мелкие неправильные и часто прожилкообразные выделения. Иногда заметно, что вокруг зерен самородного висмута минералы второй генерации образуют как бы "рой" мелких округлых и изометрических зерен (рис. 1). Нередко

¹ Спектры отражения этого минерала измерены на образцах В.А. Коваленкера.

Таблица 1
Дебаграмма цинкового гринокита Кти-Тебердинского месторождения
и эталонных гринокита и вюрцитита по данным [3]

№ п/п	Гринокит		Цинковый гринокит		Вюрцитит	
	<i>I</i>	$d_{\alpha/n}$	<i>I</i>	$d_{\alpha/n}$	<i>I</i>	$d_{\alpha/n}$
1			2	(3,817)		
2			1	(3,591)		
3	6	3,59	10	3,451		
4			1	(3,342)		
5	7	3,36	10	3,267	10	3,35
6			1	3,152	3	3,16
7	10	3,18	10	3,052	5	2,96
8			1	(2,968)		
9			1	2,825		
10	3	2,45	3	2,372	7	2,30
11			2	(2,206)		
12			2	2,098		
13	7	2,07	5	1,992	7	1,992
14			1	1,946		
15	6	1,899	4	1,833		
16	1	1,791	1	1,788	5	1,784
17	5	1,759				
18	1	1,728				
19			5	1,699		
20			1	1,662	5	1,650
21	4	1,399	2	1,349	2	1,311
22	4	1,256	1	1,212	—	—
23	2	1,184	2	1,150	2	1,182
24	3	1,158				
25			2	1,117	2	1,086

совместно с висмутом он выделяется вдоль трещин в галените. Несколько повышенное содержание кадмия в галените (до 0,02–0,03%) обусловлено именно такими включениями мелких зерен гринокита в галените. Эта генерация минералов образовалась позднее галенита.

В отраженном свете обе генерации минералов обладают серым цветом (сфалеритоподобным), слабо анизотропны без заметных внутренних рефлексов; двуотражение не заметно. Микротвердость минерала первой генерации H_{cp} 310 кг/мм² при нагрузке 25 г.

Результаты определения дисперсии K первой генерации минералов показаны на рис. 2 (кривая 1); там же для сравнения приведены значения для гринокита, по данным Л.Н. Вальсова [2], и кадмийсодержащего сфалерита $C = 9,2\%$. Как видно из рис. 2, величины R изученного нами гринокита заметно ниже таковых эталонного гринокита (кривая 2), что связано, как будет показано ниже, с наличием в составе минерала заметного количества цинка. Вместе с тем коэффициенты отражения минерала выше R кадмийсодержащего сфалерита (кривая 3).

Изоморфное вхождение цинка в гринокит обуславливает занижение коэффициентов отражения, особенно в красной части спектра до 2 + 3% абс. Исследование оптических свойств гринокита и цинксодержащей разности в иммерсии показало, что влияние абсорбции весьма незначительно и коэффициенты отражения в иммерсии совпадают с рассчитанными из уравнения Френеля. В качестве исходных данных для вычислений им использовались величины R . Вычисленный показатель преломления ($\lambda = 580$ нм) гринокита равен 2,61, с увеличением содержания цинка до 20% показатель преломления снижается примерно до 2,47. В связи с этим тщательное исследование оптических свойств позволяет однозначно идентифицировать гринокит и цинксодержащий гринокит от сфалерита, показатель преломления которого равен 2,4–2,42. У железосодержащего сфалерита показатель преломления близок к 2,47,

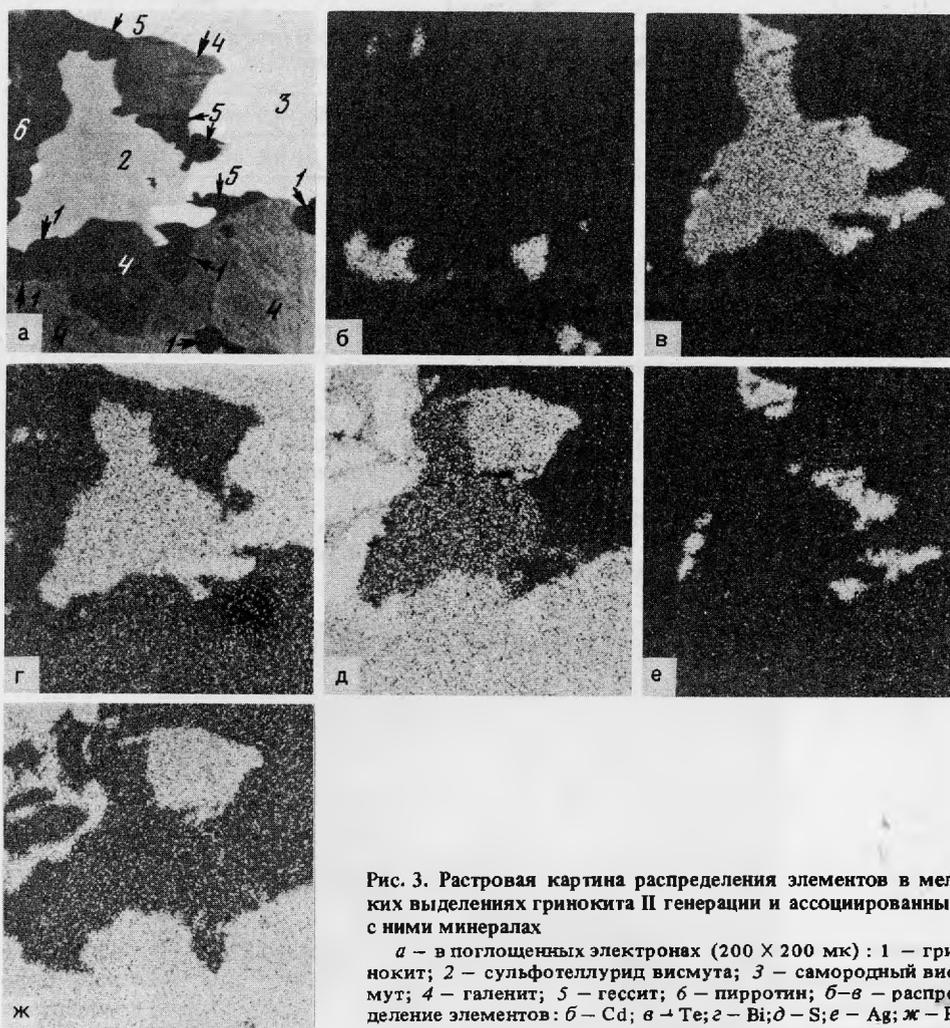


Рис. 3. Растровая картина распределения элементов в мелких выделениях гринокита II генерации и ассоциированных с ними минералах

a – в поглощенных электронах (200 X 200 мк): 1 – гринокит; 2 – сульфотеллурид висмута; 3 – самородный висмут; 4 – галенит; 5 – гессит; 6 – пирротин; *б-в* – распределение элементов: *б* – Cd; *в* – Te; *г* – Bi; *д* – S; *е* – Ag; *ж* – Pb

но характер дисперсии R в синей части (480 нм) спектра несколько иной. Несколько большее затруднение возникает при идентификации цинкового гринокита от кадмийсодержащего сфалерита. В этом случае необходимо использовать данные рентгеноструктурного анализа.

Дебаграмма первой генерации минерала (Fe-излучение, $\lambda = 0,2$ нм) приведена в табл. 1. Для сравнения даны порошкограммы эталонных гринокита и вюртцита по Бери и др. [3]. Из таблицы видно, что основные отражения изученного минерала – 3,45 (10), 3,267 (10) и 3,052 (10), а также его второстепенные линии – 2,272 (3), 1,192 (5) и 1,833 (4) соответствуют таковым эталонного гринокита, хотя отдельные линии в последнем имеют среднюю интенсивность (6–3,59; 7–3,36). Вместе с тем дебаграмма эталонного вюртцита заметно отличается от порошкограммы нашего минерала прежде всего отсутствием наиболее интенсивного отражения 3,451 (10), а другая характерная линия 3,052 (10) проявлена в виде средней интенсивности (5–2,96).

Некоторые отражения вюртцита (7–2,30; 5–1,484) в нашем минерале фиксируются в виде слабых линий. В целом дебаграмма изученного минерала отвечает промежуточному члену ряда гринокит–вюртцит.

На рис. 3 и 4 приведены данные площадного сканирования описанных выше двух генераций минералов. В первой из них наблюдаются очень мелкие округлые и изометрические зерна гринокита II генерации (рис. 3, *a*) в тесном сростании с самородным висмутом, сульфотеллуридом висмута, галенитом и гесситом; этим зернам соответствуют участки максимальной концентрации кадмия (рис. 3, *б*). Данные

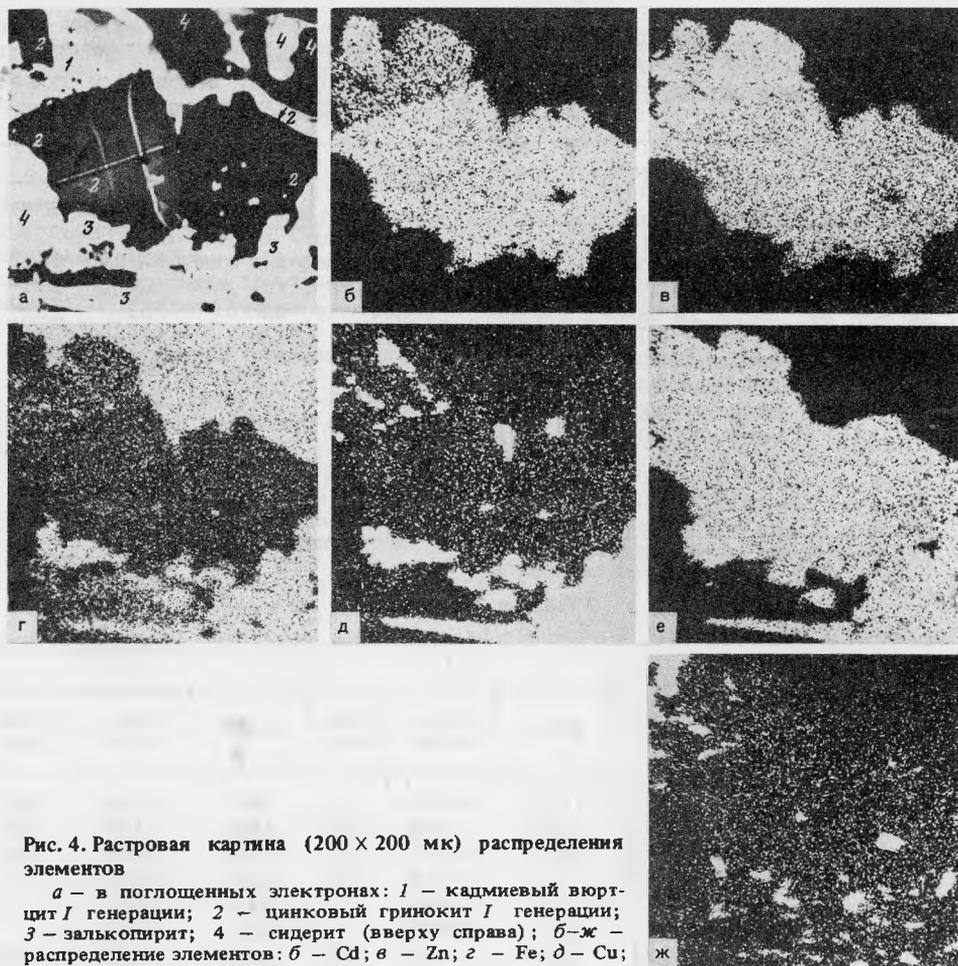


Рис. 4. Растровая картина (200 × 200 мк) распределения элементов

a – в поглощенных электронах: 1 – кадмиевый вюрцит I генерации; 2 – цинковый гринокит I генерации; 3 – халькопирит; 4 – сидерит (вверху справа); *б–ж* – распределение элементов: *б* – Cd; *в* – Zn; *г* – Fe; *д* – Cu; *е* – S; *ж* – Pb

сканирования I генерации минерала показывают значительную концентрацию цинка в составе гринокита (рис. 4, б) и сростание его с кадмиевым вюрцитом (рис. 4, в), халькопиритом и галенитом, что подтверждают данные микроскопического изучения.

Результаты микрозондового анализа минералов приведены в табл. 2. Данные пересчета анализов дают следующие кристаллохимические формулы:

1. $(\text{Cd}_{1,0}\text{Fe}_{0,03}\text{Mn}_{0,02}\text{Pb}_{0,01})_{1,06}\text{S}_{0,95}$ – гринокит.
2. $(\text{Cd}_{0,76}\text{Zn}_{0,17}\text{Fe}_{0,06}\text{Mn}_{0,03})_{1,02}\text{S}_{0,96}$ – цинксодержащий гринокит.
3. $(\text{Cd}_{0,51}\text{Zn}_{0,41}\text{Fe}_{0,09}\text{Mn}_{0,03})_{1,04}\text{S}_{0,96}$ – цинковый гринокит.
4. $(\text{Zn}_{0,60}\text{Cd}_{0,25}\text{Fe}_{0,12}\text{Mn}_{0,01})_{0,98}\text{S}_{0,98}$ – кадмиевый вюрцит.

Таким образом, по соотношению концентрации кадмия и цинка изученные минералы, относящиеся к второй генерации, представлены почти бесцинковым гринокитом и цинксодержащей его разновидью (до 8–9% Zn), а к первой – цинковым гринокитом в сростании с кадмиевым вюрцитом.

Приведенные данные показывают, что в процессе отложения сульфидов в течение пирротин-галенитовой стадии минерализации намечается эволюция во времени состава минералов от кадмиевого вюрцита и цинкового гринокита в сторону уменьшения роли цинка и возрастания роли кадмия с образованием бесцинкового гринокита. Кадмий обладает более основным свойством, чем цинк. Возрастание роли кадмия к концу сульфидного процесса указывает на увеличение щелочности растворов, что подтверждается тесным парагенезисом гринокита с сульфотеллуридами висмута и самородным висмутом, из которых последний образуется в щелочных условиях при $\text{pH} \geq 8$ [9].

Таблица 2
Результаты микрорентгеноспектрального анализа минералов ряда гринокит-вюрцит
Кти-Тебердинского месторождения

Элементы	1				2		
	Вес. %	Пересчет на 100%	Атом. кол-ва	Форм. един.	Вес. %		
					а	б	Среднее
Cd	75,0	75,60	0,6726	1,00	65,58	62,76	64,17
Zn	0,05	0,05	0,0003	—	8,30	9,22	8,76
Fe	1,09	1,10	0,0198	0,03	2,50	2,53	2,52
Mn	0,71	0,72	0,0138	0,02	1,01	1,09	1,05
Cu	0,04	0,04	0,0006	—	—	0,52	0,26
Pb	2,00	2,04	0,0098	0,01	0,67	0,31	0,49
S	20,28	20,45	0,6373	0,95	22,48	22,32	22,80
Сумма	99,22	100,0	1,3444		101,03	98,75	100,05
		$K = \frac{1,3444}{2} = 0,6722$				$K = \frac{1,4877}{2} = 0,7438$	

Таблица 2 (окончание)

Элементы	2		3			4		
	Атом. кол-во	Форм. един.	Вес. %	Атом. кол-ва	Форм. един.	Вес. %	Атом. кол-ва	Форм. един.
Cd	0,5709	0,76	47,13	0,4193	0,51	28,58	0,2543	0,25
Zn	0,1340	0,17	22,08	0,3378	0,41	35,54	0,5437	0,60
Fe	0,0453	0,06	3,98	0,0713	0,09	6,10	0,1092	0,12
Mn	0,0202	0,03	1,17	0,0214	0,03	0,58	0,0105	0,01
Cu	0,0041	—	0,09	0,0014	—	0,18	0,0028	—
Pb	0,0021	—	0,50	0,0024	—	0,16	0,0008	—
S	0,7111	0,96	25,06	0,7815	0,96	28,52	0,8895	0,98
Сумма	1,4877		100,02	1,6351		99,66	1,8107	
			$K = \frac{1,6351}{2} = 0,8175$				$K = \frac{1,8107}{2} = 0,9053$	

Примечания: 1. Мелкие изометрические зерна гринокита (II генерация); шл. 20–6. 2. Цинк-содержащий гринокит; т; шл. 20–6; а-фаза 1; б-фаза 2 (II генерация). 3. Цинковый гринокит (I генерация); шл. 20–6. 4. Кадмиевый вюрцит; шл. 20–6.

Микрорентгеноспектральный анализ минералов выполнен на микроанализаторе MS — фирмы "Сатеса". Условия измерения: рабочее напряжение — 20 кВ, ток образца 50 нА, размер зонда 1,5–2 мкм. Эталоном сравнения служили: на S, Cd—CdS; Pb—PbS; Fe—FeS₂; Zn, Mn и Cu — соответственно чистые металлы Zn, Mn, Cu. Ввиду недостаточно хорошей проводимости минералов ряда ZnS—CdS для достижения проводимости образцы напылялись в вакууме тонкой (300–500 Å) пленкой углерода. Измеренные относительные интенсивности пересчитывались в концентрации на ЭВМ БЭМС-6 по оригинальной программе, составленной сотрудниками рентгеноспектральной лаборатории ИГЕМ. При этом поправка на торможение электронов рассчитывалась по Бете [4]; поправка на обратное рассеяние электронов и непрерывную флуоресценцию — по Шпрингеру [5]; на поглощение — по Филюберу [6] с μ/ρ — по Хейнриху [7]; на характеристическую флуоресценцию — по Кастену [8].

Выводы

1. В рудах Кти-Тебердинского сульфидно-шеелитового месторождения установлены следующие разновидности минералов ряда гринокит-вюрцит: гринокит, цинк-содержащий гринокит, цинковый гринокит и кадмиевый вюрцит.

2. Образование указанных минералов происходило в тесной ассоциации с галени-том, халькопиритом, пирротином, самородным висмутом, сульфовисмутитами свинца и серебра и сложными сульфотеллуридами висмута в пирротин-галенитовую

стадию минерализации. Намечается следующая последовательность отложения кадмиевых минералов: кадмиевый вюртцит + цинковый гринокит → цинкосодержащий гринокит → гринокит (бесцинковый), — указывающая на возрастание щелочности растворов к концу стадий минерализации.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А.В. Дружинин, Д.О. Онтоев, А.В. Игнатов, Е.М. Соколов, А.И. Цепин.* Стадийность и минеральные ассоциации сульфидно-шеелитового месторождения Кти-Теберда (Сев. Кавказ). — (Геология рудных месторожд., 1975, № 5).
2. *Л.Н. Вьясов.* Спектры отражения рудных минералов. М.: Наука, 1973.
3. *Z.G. Berry, R.M. Thomson.* X-ray Powder Data of ore minerals the Peacock Atlas. N.Y., 1962.
4. *H.A. Bethe.* Ann. Phys. Lpz. 5, 325, 1930.
5. *G. Springer.* Der Berechnung von Korrekturen für die quantitative Elektronenstrahl — Mikroanalyse. — Fortschr. Miner., 1967, vol. 45, N 1.
6. *J. Philibert.* L'analyse quantitative an microanalyse par Sonde Electronique metaux, corrosion industries. 1964, vol. 34, N 465, 466, 469.
7. *K.F.J. Heinrich.* X-ray absorption uncertainty, The Electron Microprobe, 296, John Wiley, N.Y., 1966.
8. *R. Castaing.* Application des Sondes electroniques d'une methode d'analyse ponctuelle chimique et Cristallographique. — Oft. Nat. d'et., Rech. Aerohaut., Publ. N 0,55, 1952.
9. *Г.Р. Колонин, Н.А. Ткаченко.* Экспериментальное изучение устойчивости висмутина и металлического висмута в гидротермальных условиях. — В кн.: Экспериментальное исследование по минералогии. Новосибирск: Наука, 1972.

М.Г. ПЕТРОВА, Т.И. ЛОСЕВА, Е.Н. ЗАВЬЯЛОВ, Т.И. СТОЛЯРОВА

О СИМПСОНИТЕ

Симпсонит — типоморфный минерал наиболее интересного в промышленном отношении типа редкометальных гранитных пегматитов, богатых цезием и танталом.

В процессе формирования пегматитовых тел такого типа последовательно сменяются четыре парагенетические ассоциации минералов. В первой кварцево-микрклино-олигоклаз-альбитовой ассоциации встречаются выделения акцессорного колумбита. Во второй кварцево-альбитово-мусковитово-сподуменово-ассоциации минералов присутствует толстотаблитчатый колумбит — танталит, тесно ассоциирующий с бериллом. Наибольшее количество танталовых минералов, среди которых преобладает мангантанталит, входит в состав третьей грейзеновой альбитово-кварцево-лепидолитовой с поллучитом ассоциации. Именно к этой ассоциации приурочены выделения симпсонита. Четвертая парагенетическая ассоциация минералов представлена преимущественно мелкозернистым и микрозернистым альбитово-жильбертитовым агрегатом, выполняющим маломощные прожилки, в которых встречаются мелкие включения микролита и стибитотанталита. Довольно часто кристаллы и зерна симпсонита замещаются коричневато-бурым микрозернистым агрегатом. По данным А.П. Денисова и А.Ф. Соседко, агрегат, развивающийся по симпсониту, состоит из микролита и мангантанталита [1]. В.В. Матиас считает, что симпсонит замещается агрегатом оловотанталита, микролита и стибитотанталита [2].

Нами проведено детальное исследование симпсонита и продуктов его замещения: выполнен микрохимический анализ симпсонита (табл. 1), электронно-зондовое исследование симпсонита и продуктов его изменения, проводившееся после изучения в прозрачных и полированных шлифах. Кроме того, выполнена рентгенометрическая идентификация симпсонита и воджинита (табл. 2 и 3).

Симпсонит встречается в пегматитах в виде зерен неправильной формы размером от 2,5 до 25 мм. Цвет минерала розовато-желтый, блеск жирный, плотность $6,7 \text{ г/см}^3$. Спайность совершенная в одном направлении. Микротвердость 1560 кг/мм^2 при нагрузке 100 г, что соответствует 8,0 по шкале Мооса. В коротких ультрафиолетовых лучах свечение светло-желтое. В отраженном свете симпсонит серый, анизотропен, рефлексы золотисто-желтые. В проходящем свете — прозрачный, бесцветный до светло-желтого. Одноосный (–), двупреломление высокое $N_o = 2,04–2,06$; $N_e = 1,98–2,03$; $N_o - N_e = 0,03–0,06$.

Изучение оптических свойств минералов, входящих в состав замещающего симпсонит красновато-бурого полиминерального агрегата, было затруднено чрезвычайно мелкой размерностью слагающих его индивидов. Удастся увидеть лишь, что преобладает минерал красновато-бурый, плеохроирующий до светло-бурого ($N_p > N_g$). Двухосный (+) $N_g = 2,26 \pm 0,02$, $N_p = 2,18 \pm 0,02$, $N_g - N_p = 0,08$. В отраженном свете хорошо видно простое двойникование минеральных индивидов. Отражательная способность выше, чем у симпсонита. Рентгенометрическое исследование минерала и расчет параметров его элементарной ячейки позволяет считать, что это воджинит (см. табл. 3).

Проведенное нами электронно-зондовое исследование симпсонита и продуктов его замещения позволило достаточно определенно установить, из каких минералов состоит микрозернистый полиминеральный агрегат и попутно рассмотреть вопрос о форме нахождения ниобия и олова в симпсоните. Исследования электронно-зондовым микроанализатором MS-46 "Cameca" выполнены при ускоряющем напряжении 20 кВ, диаметре зонда 20 мкм и токе 20–50 мА.

Профильное сканирование показало, что олово распределено в симпсоните как в виде изоморфной примеси, так и в виде включений самостоятельного минерала, очевидно касситерита. Кроме профильного сканирования, было проведено исследование

Таблица 1
Химический состав симпсонита

Оксиды	Вес. %	Молекулярные количества	Атомные количества катионов	Отношение атомных количеств
Ta ₂ O ₅	70,86	0,16034	0,32068	2,79
Nb ₂ O ₅	2,18	0,00819	0,01638	0,14
SnO ₂	1,50	0,00995	0,00995	0,09
SiO ₂	0,51	0,00848	0,00848	0,07
Al ₂ O ₃	24,02	0,23562	0,47124	4,11
CaO	0,41	0,00731	0,00731	0,05
Na ₂ O	0,30	0,00484	0,00968	0,04
K ₂ O	0,22	0,00244	0,00488	0,01
Сумма	100,00	Общий делитель: 1,60464 : 14 = 0,1146		
Формула	Al _{4,11} (Ta _{2,79} Nb _{0,14} Sn _{0,09})O ₁₄			

Таблица 2
Результаты расчета дебаграмм симпсонита

1		2			1		2		
I	d/n	I	d/n	hkil	I	d/n	I	d/n	hkil
3	6,41	6	6,360	1010	2	1,334	6	1,331	4151
3	4,53	6	4,493	0,001	1	1,306			
8	3,67	9	3,669	1011	2	1,276	6	1,275	2133, 5050
2	3,20	5	3,183	2020	3	1,230	6	1,230	3252, 5051
8	2,86	9	2,849	1121	1	1,209	4	1,208	4260
4	2,61	7	2,598	2021	3	1,187	6	1,186	4152, 3361
3	2,42	7	2,411	2130	1	1,167	4	1,167	2243, 4261
1	2,26	3	2,250	0002	3	1,148	6	1,146	3143, 5160
8	2,13	8	2,126	2131	1	1,128	3	1,120	0004
2	1,921	6	1,922	1122, 3031	1	1,111			
1	1,841	4	1,842	2022	1	1,097	4	1,095	5052, 4043
1	1,776	5	1,769	3140	1	1,081	4	1,078	3362
10	1,650	10	1,647	3141, 2132	5	1,067	7	1,065	6060, 4262
1	1,600	9	1,597	4040	4	1,052	7	1,050	3253, 4370
1	1,549	2	1,548	3032	3	1,038	6	1,037	6061
3	1,507	5	1,505	0003, 4041	7	1,024	2	1,027	
2	1,466				3	1,000	2	1,000	3034, 5271
9	1,395	9	1,394	3251, 4150			8	0,999	
1	1,360						3	0,986	

a = 7,38.
c = 4,514.

a = 7,367,
c = 4,503.

Примечания: 1 — данные авторов, 2 — Горжевская и др. [5]. Условия съемки: FeK-излучение, камера — 57,3, диаметр препарата, изготовленного по методу С. Химсте [3], 0,4 мм. При расчете вводились теоретические поправки на толщину препарата.

зоны контакта "симпсонит — замещающий агрегат" методом сканирования электронным лучом по площади для определения качественного состава и идентификации микровключений, находящихся и в симпсоните и в замещающем агрегате. На рис. 1 представлены изображения зоны контакта в поглощенных электронах (рис. 1, а) и в характеристическом рентгеновском излучении (рис. 1, б, м). Растровое изображение исследуемого участка образца в поглощенных электронах дает общее представление о его фазовом составе. На рис. 1, а серые участки отвечают симпсониту, темные замещающему агрегату, самые светлые калиевому полевоому шпату и жильбертиту. На рис. 1, б хорошо видно, что тантал в равной степени входит в состав

Таблица 3
 Результаты расчета дебаграмм воджинита

1		2			1		2		
<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>hkl</i>
		11	7,22	110	3	2,10	8	2,113	222
		4	5,71	020	3	2,08	8	2,077	222
3	4,77	11	4,76	200	1	2,02	1	2,030	421
1ш	4,19	2	4,21	111	1	1,997	2	2,004	421
		3	4,16	111			1	1,966	312
3	3,81	10	3,81	021			1	1,933	312
5	3,65	70	3,67	220	3	1,902	11	1,906	042
		2	3,60	130	3	1,822	14	1,831	410
10	3,00	100	3,00	221			1	1,780	242
10	2,94	70	2,95	221	7	1,768	27	1,774	260
2	2,87	25	2,87	040			13	1,760	402
		1	2,66	311	5	1,747	1	1,747	332
		1	2,60	311	7	1,720		1,733	441
3	2,55	21	2,55	002	6	1,704		1,715	402
6	2,50	29	2,50	041	5	1,548			
		1	2,45	330	5	1,529			
		10	2,40	112	2	1,491			
3	2,36	10	2,38	400	1	1,475			
2	2,26	4	2,268	0 22	7	1,462			
3	2,20	8	2,20	241					

$a = 9,46 \text{ \AA}$,
 $b = 11,48 \text{ \AA}$,
 $c = 5,09 \text{ \AA}$,
 $\beta = 91^\circ 9'$.

$a = 9,52 \text{ \AA}$,
 $b = 11,47 \text{ \AA}$,
 $c = 5,10 \text{ \AA}$,
 $\beta = 91^\circ 18'$.

Примечания: 1 — данные авторов (дебаграмма содержит еще 33 линии до $\lambda = 0,979 \text{ \AA}$); 2 — *NiCeI* H.A. [4]. Условия съемки такие же, как у симпсонита.

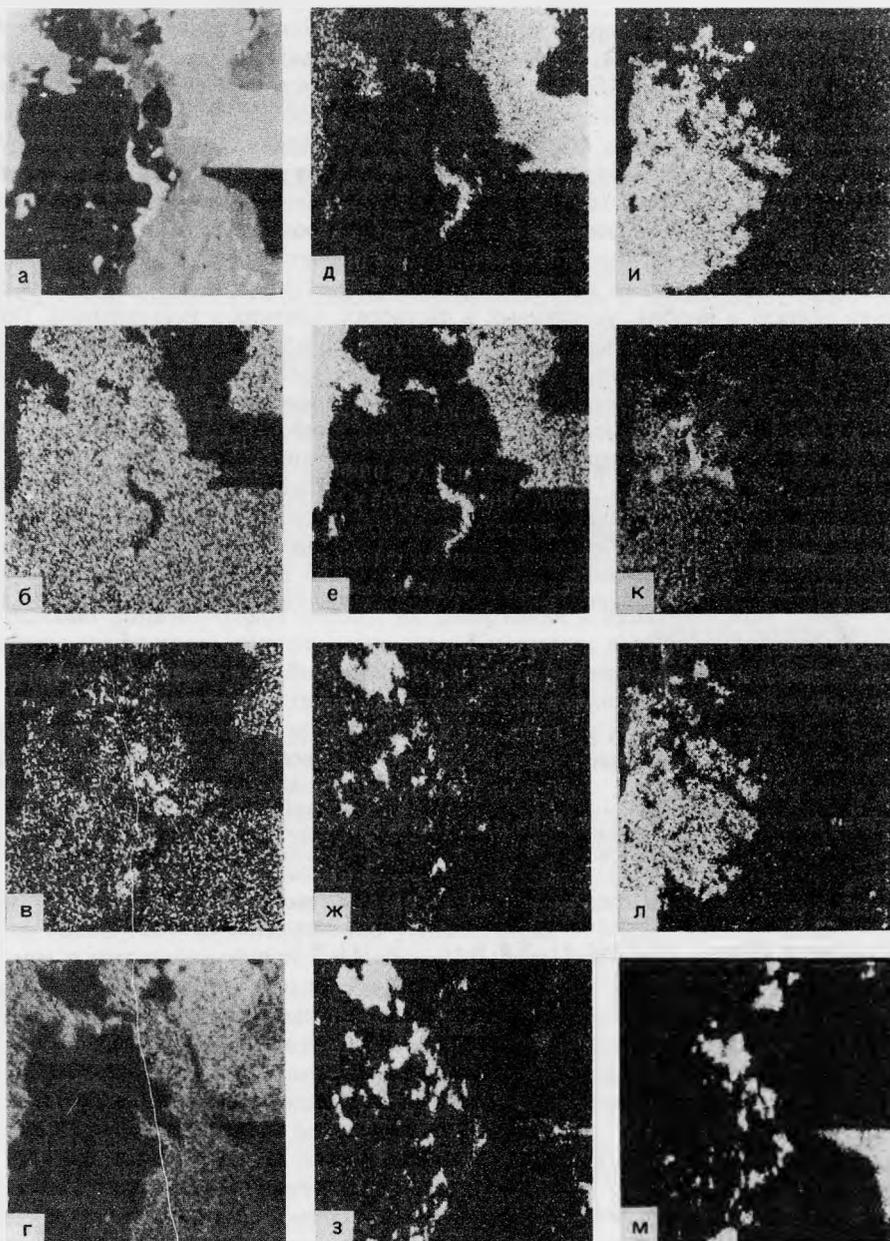
симпсонита и в состав замещающего агрегата. Рассматривая характер распределения ниобия (рис. 1, в), можно заметить, что количество изоморфного ниобия не превышает 0,1% и что имеются также микровключения ниобийсодержащих минералов в симпсоните. Участки с повышенным содержанием ниобия отмечены также повышенными содержаниями кальция и натрия (рис. 1, ж, з), по-видимому, эти включения представлены микролитом.

Рис. 1, г отражает характер локализации в образце алюминия, который распределен в симпсоните так же равномерно, как и в калиевом полевом шпате и жильбергите.

Максимальное содержание олова отмечается на площади развития замещающего агрегата (рис. 1, л). Идентичное распределение характерно для марганца и железа (рис. 1, и, к). Характер распределения олова в симпсоните маркирует резкие микровключения касситерита в нем.

На границе замещающего агрегата с симпсонитом отмечается повышенное количество сурьмы (рис. 1, м). В этих же участках отмечаются высокие концентрации тантала. Очевидно, это сочетание элементов отражает наличие микровключений стибитанталита.

Таким образом, в замещающем симпсонит полиминеральном агрегате количественно преобладает минерал, в состав которого входят марганец, железо, тантал, олово. Ниобий входит в него в виде незначительной (не более 0,1%) изоморфной примеси. По данным В.В. Матиаса [2], этот минерал, названный им оловотанталитом, ассоциирует в замещающем агрегате с микролитом и стибитанталитом, что и подтверждается проведенными нами исследованиями. В то же время расчет дебаграммы и полученные данные о параметрах элементарной ячейки этого минерала (табл. 3) позволяют идентифицировать его с воджинитом [4]. Судя по данным электронно-зондового изучения, в данном случае он представляет собой бесниобиевую разность воджинита $(\text{Mn, Fe})(\text{Ta, Sn})_2\text{O}_6$.



Распределение химических элементов по площади образца симпонита, замещенного полиминеральным агрегатом

а — изображение в поглощенных электронах; *б-м* — изображение в характеристическом рентгеновском излучении распределения:

б — Та, *в* — Nb, *г* — Al, *д* — Si, *е* — K, *ж* — Na, *з* — Ca, *и* — Mn, *к* — Fe, *л* — Pb, *м* — Sb

Известно [5], что довольно часто в результате химических анализов в симпоните и воджините обнаруживаются высокие содержания ниобия (до 6 в симпоните и до 12% в воджините). По всей вероятности, это может быть обусловлено наличием включений микролита.

Нами выполнен микрохимический анализ симпонита из навески 1,1 г, которая отбиралась под биноклем (фракция 0,14 мм). Анализ производился следующим образом: пятиокись ниобия определялась calorиметрическим методом по реакции с сульфохлорфенолом углерода. Выделялась сумма пирогаллатов ниобия и тантала. Пятиокись тантала также определялась calorиметрическим методом по окраске сине-фиолитового комплекса фтортантала кристаллического, экранируемого бензо-

лом из виннокислого раствора при рН 1,2–1,4. Трехокись алюминия определялась калориметрическим методом. Результаты анализа приведены в табл. 1. Расчет формулы симпсонита показал, что она соответствует структурной формуле предложенной С.В. Борисовым и Н.В. Беловым [6]. Некоторый избыток алюминия при расчете формулы, очевидно, можно объяснить наличием микровключений жильбертита в симпсоните, от которых трудно избавиться при отборе его монофракций. Незначительный избыток ниобия и тантала, как уже упоминалось, обусловлен существованием микроврастаний в симпсоните касситерита и микролита.

Известно, что образование тантало-ниобатов в редкометалльных пегматитах происходит в моменты резкого изменения рН в результате распада комплексных соединений тантала и ниобия, устойчивых в растворах, близких к нейтральным. Такие смены волн кислотности расплавов-растворов в процессе формирования редкометалльных пегматитов фиксируются сменой парагенезисов. Замещение симпсонита стибитотанталом, воджинитом, микролитом обусловлено проявлением поздней завершающей волны кислотности. В этой стадии формирования пегматитов последовательность выделения минералов такова: альбит – микролит – воджинит – стибитотанталит – жильбертит. Замещение ранее выделившегося симпсонита этими поздними минералами тантала говорит о высокой насыщенности танталом остаточных растворов, их неотработанности до завершающего момента формирования пегматитовых тел такого типа. Поэтому проявление описанных выше процессов замещения симпсонита может служить минералогическим критерием высокой танталоносности пегматитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Ф. Соседко. Материалы по минералогии и геохимии гранитных пегматитов. Госгеолтехиздат, 1961.
2. В.В. Матиас. Оловотанталит – новая разновидность танталита. – В кн.: Геология месторождений редких элементов. Госгеолтехиздат, 1961, вып. 3.
3. S.A. Hiemstra. An easy method to obtain x-ray diffraction patterns of small amounts of material. – Amer. Mineral., 1956, vol. 41, N 5, 6.
4. E.H. Nickel, I.E. Rowland, R.C. Mc. Adam. Wodginite a new tin-manganese tantalate from Wodgina Australia and Bernik Lake, Manitoba. – Canad. Mineral., 1963, 17.
5. С.А. Горжевская, Г.А. Сидоренко, А.И. Гинзбург. Титано-тантало-ниобаты. М.: Недра, 1974.
6. С.В. Борисов, Н.В. Белов. Кристаллическая структура симпсонита. ДАН СССР, 1962, т. 147, № 3.

Л.И. ПОТАПОВА, В.И. ЕРМАКОВА, М.Е. ЯКОВЛЕВА

**О СОСТАВЕ БИТУМИНОЗНЫХ ВЕЩЕСТВ
СЕРЕБРИСТОГО ОБСИДИАНА**

Окраска ряда природных минералов определяется наличием в них структурных и аструктурных химических примесей. Под воздействием возбуждающих лучей, в том числе и ультрафиолетовых, в минералах в зависимости от состава примесей могут возникать явления люминесценции [1]. К числу люмогенов, определяющих люминесцентные свойства многих минералов, относятся органические углеродистые вещества, присутствующие в минералах обычно в небольших количествах [2, 4].

В серебристом обсидиане были обнаружены битуминозные вещества [5], которые определяют его окраску и шелковистый блеск. Присутствие битуминозных веществ в обсидиане может быть вызвано различными причинами, как и их природа и пути образования. Поэтому представляют определенный интерес данные о составе битуминозных веществ обсидиана.

Помимо количественной оценки их содержания в вулканическом стекле имеет значение определение группового состава. К методам, дающим надежную информацию о групповом составе битуминозных веществ, относится метод тонкослойной хроматографии. Преимущество его – возможность использовать небольшие навески вещества. В основе метода лежит разделение вещества на составляющие его группы органических соединений, состав которых определяется затем в выделенных фракциях методом ИК-спектроскопии [6].

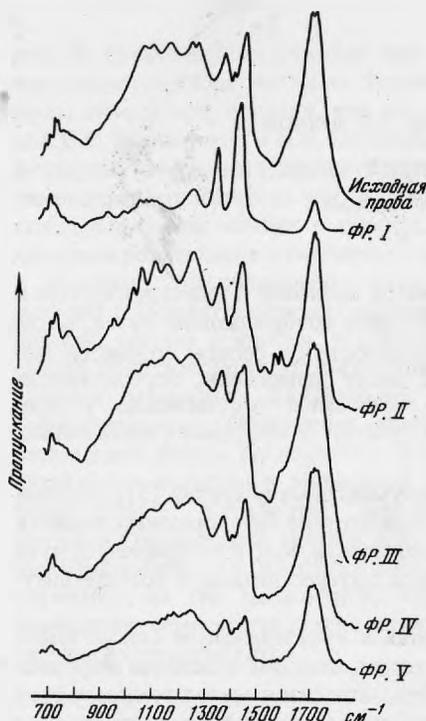
Экстракция битуминозного вещества производилась хлороформом в аппарате Сокслета. При хроматографировании вещество разделялось на 5 фракций. Содержание каждой фракции определялось весовым методом (в процентах к исходной навеске). Для битуминозного вещества обсидиана был установлен следующий групповой состав: метаново-нафтеновые углеводороды – 15,8%, ароматические углеводороды и петролейно-эфирные смолы – 22,0, бензольные смолы – 36,2, спирто-бензольные смолы – 18,5, асфальтены – 7,5%. Особенностью группового состава битуминозного вещества обсидиана является определенная доля участия в составе масляной фракции ароматических углеводородов, заметное преобладание бензольных смол над спиртобензольными и незначительное содержание асфальтенов. Такой состав битуминозного вещества отвечает достаточно преобразованному в нефтяном направлении органическому веществу.

По данным ИК-спектров основными структурами в исходной пробе битуминозного вещества обсидиана являются кислородные структуры, среди которых важное место занимают сложные эфиры, кислоты и спирты. Роль углеводородных структур менее значительна. Ароматические структуры четко не проявлены. Длинных парафиновых цепей немного, что подтверждает определенную преобразованность битуминозного вещества.

Как показало разделение битуминозного вещества в тонком слое сорбента, основными компонентами в его составе являются смолы (фракция III). Внешний вид спектра исходного битуминозного вещества почти полностью соответствует спектру смол (рисунок). Другие фракции присутствуют в меньшем количестве, но характеризуют наличие в битуминозном веществе всех перечисленных групп органических соединений.

Фракция I представлена в основном углеводородными и кислородными структурами. Присутствие в масляной фракции кислородных структур свидетельствует о значительной окисленности углеводородов. Разветвленность структур небольшая.

Во фракции II преобладают фталаты, что подтверждает имевшее место окисление углеводородов. В этой фракции отмечаются кислоты, возможно, и спирты. Фракция



ИК-спектры битуминозного вещества обсидиана

А — исходная проба, хлорформенный экстракт. Фракции: I — метаново-нафтеновых углеводородов, II — ароматических углеводородов и петролейно-эфирных смол, III — бензольных смол, IV — спирто-бензольных смол, V — асфальтенов

III содержит сложные гетероциклы, в которых углеводородные структуры играют роль радикалов. Ароматические структуры выражены слабо. Фракции IV и V концентрируют асфальтово-смолистые компоненты. Фталатных форм здесь нет. Эти вещества по составу отвечают солам битуминозных веществ восстановленного характера.

Таким образом, состав битуминозных веществ обсидиана свидетельствует, с одной стороны, об определенной роли углеводородных структур, а с другой — о значительном окислении вещества. Отмечаемые в составе масляной фракции битуминозного вещества фталаты подтверждают окислительные условия, в которых находилось это вещество, а отсутствие фталатов во фракциях смол указывает на избирательный

характер окислительного процесса. Процесс не был интенсивным, поскольку изменения в битуминозном веществе не маскируют его углеводородной природы.

Механизм образования зоны пористых перлитов, по В.В. Наседкину [7], заключается в первичной гидротермальной гидратации стеклоподобного расплава при резком перепаде температур и давления в процессе становления экструзивного тела. Распределение летучей фазы в стекле носит струйчатый характер. Вспучивание линейных участков стекла, обогащенных летучими, может происходить и на последних стадиях формирования потоков. В этом случае допускается возможность диффузии летучих из обособившихся газовых пузырьков в стекло при сравнительно низких температурах.

О составе летучих в магме дает представление изучение эксгаляций в зонах активного вулканизма. Среди компонентов газовой смеси в высокотемпературных фумаролах одним из основных газов является водород (30%). К наиболее характерным компонентам вулканических газов относятся газы группы углерода [8]. Присутствие в фумаролах углеводородных газов, а в обсидианах — битуминозных веществ, очевидно, является естественным результатом эволюции и постепенного окисления кислородом атмосферы газовой составляющей магматического расплава.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Пишбам. Окраска и люминесценция минералов. М.: Изд-во иностр. лит. 1959.
2. Г.П. Барсанов, М.Е. Яковлева. Цвета минералов. — В кн.: Тр. Минералогического музея, 1963, вып. 14.
3. В.Н. Флоровская, Т.А. Теплицкая, Р.Б. Зезин, Л.И. Овчинникова. Об окраске и люминесценции гакманита. — ДАН СССР, 1965, т. 163, № 2.
4. М.Е. Раменская. О битуме в исландском шпате. — Тр. ВНИИП, 1960, № 2, вып. 3.
5. М.Е. Яковлева, Л.И. Потапова. Включения битуминозных веществ в обсидиане. — Тр. Минералогического музея, 1972, вып. 21.
6. В.И. Ермакова, О.В. Барташевич. Опыт применения тонкослойной хроматографии в нефтяной геохимии. Экспресс-информация ВИЭМС, 1975, № 6.
7. В.В. Наседкин. Характеристика зональности на месторождениях кислых стеклообразных пород и физико-химические факторы, определяющие условия образования этих месторождений. — В кн.: Закономерности формирования и размещения месторождений вулканического стекла. М.: Наука, 1969.
8. С.И. Набоко. Вулканические эксгаляции и продукты их реакций. — Тр. Лаборатории вулканологии. М.: Изд-во АН СССР, 1959, вып. 16.

Б.И. РЫЖОВ, О.В. ФЕДОРОВ, Б.В. САВЧУК

ФЛЮОРИТ-УРАНОФАНОВЫЙ ГИПЕРГЕННЫЙ ПАРАГЕНЕЗИС

Необычная флюорит-уранофановая парагенетическая ассоциация была встречена в зоне окисления урано-молибденового месторождения. Рудные тела месторождения развиваются исключительно вдоль зон тектонических разрывов в участках трещиноватости и брекчирования рудовмещающих пород. Вмещающие породы разделены на два структурных этажа. Нижний структурный этаж, слагающий фундамент, представлен палеозойскими гранитоидами. Верхний структурный этаж сложен верхнеюрскими осадочно-вулканогенными отложениями, причем нижняя часть толщи представлена основными эффузивами, переслаивающимися с средними и кислыми разностями, а верхняя — преимущественно эффузивами кислого состава.

Урановая минерализация развита во всех породах разреза. Урановые руды представлены двумя минеральными типами: собственно урановые руды с небольшим количеством сульфидов и молибдено-урановые руды с значительным содержанием пирита. Жильные минералы — кварц, хлорит, часто встречается флюорит.

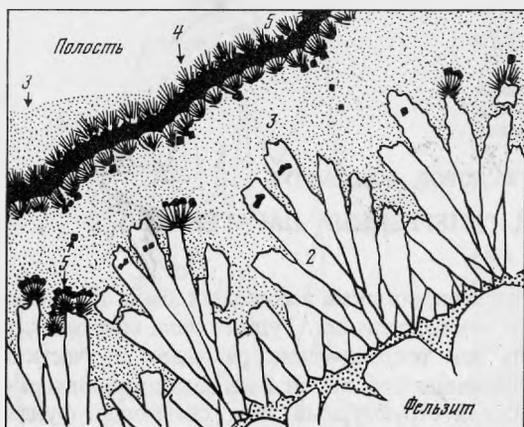
Зона окисления месторождения преимущественно относится к гидроокисно-силикатному типу, для которого особенно характерен постепенный переход первичных настурановых руд в гидроокислы с сохранением морфологии первичных руд. В процессе гипергенеза большая часть выносимого урана остается в ореоле вокруг измененных первичных руд в виде так называемых переотложенных силикатов урана и в меньшей степени урановых слюдок. В числе переотложенных силикатов урана основную массу составляют уранофан и β -уранофан (составы обоих минералов — $\text{Ca}(\text{H}_3\text{O})_2 [(\text{UO}_2)\text{SiO}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; различаются свойствами и структурой).

Процессы окисления на месторождении проявлены достаточно интенсивно. Вторичные минералы урана отмечаются непосредственно под делювием на глубине 10 м и прослеживаются по крупным разломам до 300 м. Степень окисления первичных руд определяется в первую очередь характером трещиноватости вмещающих пород. В плотных массивных породах непосредственно по настурану развиваются тонкозернистые гидроокислы и силикаты урана. В зонах интенсивной трещиноватости образуются главным образом силикаты урана, представленные кристаллическими разнозернистыми агрегатами.

В рудничных водах установлено значительное содержание фтора, достигающее 12 мг/л. Это, естественно, не могло не отразиться на минеральном составе гипергенных новообразований, среди которых, в частности, установлен шрёкингерит.

В предлагаемой работе описывается гипергенный флюорит, встреченный в ассоциации с вторичными урановыми минералами в аргиллизированных фельзитах на глубине 100 м от дневной поверхности. В результате микроскопического изучения нам удалось выделить два флюоритсодержащих парагенезиса (парагенетических минеральных ассоциаций): флюорит-бета-уранофановый и флюорит-уранофановый. Ниже приводится краткое описание этих парагенезисов.

Флюорит-бета-уранофановый парагенезис состоит из β -уранофана и флюорита. Содержание флюорита не превышает 1–2%. В строении прожилков, сложенных этим парагенезисом, выделяется две зоны. В зальбандах отлагается зона тонкозернистого агрегата β -уранофана. Структура агрегата равномернозернистая. Размер отдельных кристаллических индивидов колеблется в пределах 20–30 мкм. Центральные части прожилков выполнены относительно крупными призматическими кристалликами β -уранофана, часто собранными в радиально-лучистые сростки. Длина кристалликов колеблется от 50 мкм до 0,5 мм. Отношение длины к ширине составляет 4 : 1–5 : 1. Рост радиально-лучистых агрегатов β -уранофана всегда идет по направлению к центральным частям прожилков. Флюорит встречается



Взаимоотношения минералов двух флюоритсодержащих парагенезисов. Зарисовка прозрачного шлифа. Увел. 100

1 — тонкозернистый агрегат бета-уранофана, 2 — радиально-лучистые сростки бета-уранофана, 3 — криптозернистый уранофан, 4 — сферолитовый агрегат уранофана, 5 — флюорит

в виде мельчайших кубиков во внешних зонах роста призматических кристалликов β -уранофана.

Флюорит-уранофановый парагенезис представлен уранофаном и флюоритом. Содержание флюорита в прожилках, сложенных минерала-

ми этого парагенезиса, достигает 5–10%. Строение прожилков симметричное, кристификационно-зональное. В зальбандах прожилков выделяются единичные очень мелкие радиально-лучистые сростки игольчатых кристалликов уранофана. Длина кристалликов 20–30 мкм, ширина 1–2 мкм. На них иногда отлагаются кристаллики флюорита кубической формы размером 10–30 мкм. Затем идет зона криптозернистого уранофана с размером зерен 5–25 мкм, содержащая единичные включения кубиков флюорита.

На сформировавшейся поверхности криптозернистого уранофана отлагается непрерывная корочка уранофана сферолитового строения. Величина сферолитов довольно постоянная, около 30 мкм. Длина отдельных игольчатых кристалликов уранофана в сферолитах колеблется в пределах 20–30 мкм, ширина 1–2 мкм. В основании некоторых сферолитов отмечаются в качестве их концентров кристаллики флюорита кубической формы размером 15–40 мкм. На сферолитах уранофана выделяется зонка фиолетового флюорита, на которую вновь нарастает корочка сферолитов уранофана. Строение ее, размеры сферолитов, форма и размеры отдельных индивидов уранофана аналогичны описанным выше. Центральные части прожилков иногда выполнены криптозернистым агрегатом уранофана, ничем не отличающимся от такового в зальбандах прожилков.

Для прожилков, сложенных минералами вышеописанных парагенезисов, характерны особенности строения, типичные при кристаллизации минеральных агрегатов в открытых полостях: последовательное отложение (кристификация) минералов в трещине, наличие в основании минерального агрегата мелкозернистых зон геометрического отбора, рост индивидов от зальбандов к центральным частям трещин.

Иногда встречаются прожилки сложного состава, в строении которых принимают участие минералы обоих парагенезисов. В этих случаях флюорит-бета-уранофановый парагенезис приурочен к зальбандам прожилков, а флюорит-уранофановый к их центральным частям, отлагаясь на корродированной поверхности агрегатов β -уранофана (рисунк). Эти наблюдения, в частности, показывают неравновесность растворов, из которых выпали минералы флюорит-уранофанового парагенезиса, по отношению к минералам флюорит-бета-уранофанового парагенезиса и обоснованность выделения двух флюоритсодержащих парагенезисов.

Как показали работы Л.Н. Беловой, β -уранофан очень неустойчив и при изменении некоторых параметров растворов легко растворяется или замещается уранофаном [1]. На уран-молибденовых месторождениях, по мере развития зоны окисления, растворы становятся все более кислыми, что позволяет нам предполагать, что основным фактором, приведшим к смене флюорит-бета-уранофанового парагенезиса флюорит-уранофановым, является понижение pH растворов, вероятно, в результате усиливающегося окисления молибденита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белова Л.Н. Зоны окисления гидротермальных месторождений урана. М.: Недра, 1975.

В.А. СЛЁТОВ

О ДЕФОРМАЦИИ, РАСЩЕПЛЕНИИ И ЗАМЕЩЕНИИ КРИСТАЛЛОВ АНТИМОНИТА РАСТУЩИМИ КРИСТАЛЛАМИ КВАРЦА

При изучении взаимоотношений минералов в открытых полостях Кадамджайского сурьмяного месторождения (Южная Киргизия) была установлена необычная деформация кристаллов антимонита, а также частичное замещение их кристаллами и агрегатами кварца.

Полости с крупными (до 30 см) кристаллами антимонита находятся на месторождении в телах рудной окварцеванной брекчии. Антимонит, являясь ранним минералом полостей, нарастает на стенках в виде сростков удлинённых призматических кристаллов.

В большинстве полостей с антимонитом ассоциируется тонкозернистый молочного-белый кварц. Он образует массивные скопления на дне полостей и на обращённых кверху поверхностях выступов стенок, а также на верхних гранях горизонтально или наклонно расположенных кристаллов антимонита (рис. 1). Таким образом, агрегаты кварца обладают "гравитационной" текстурой [1], т.е. представляют собой результат отложения кристаллического вещества под действием силы тяжести¹. Поверхность этих агрегатов, всегда покрытая тонкой друзовой коркой кварца, имеет неровные, бугристые очертания. Аналогичные агрегаты — не редкость в гидротермальных жилах, механизм их образования неоднократно обсуждался в литературе [3—5]. Очевидно, что агрегат, сочетающий в себе зернистую структуру с гравитационной текстурой, формируется в результате быстрой одновременной кристаллизации и оседания образовавшихся во взвешенном состоянии мелких кристаллов.

В некоторых полостях можно наблюдать зернистые агрегаты кварца ритмического строения (рис. 2). Для каждого микроритма, как это видно на рис. 2, характерна закономерная сортировка зерен кварца в зернистом агрегате по размеру зерен: нижняя часть агрегата сложена относительно более крупными зёрнами, размер которых постепенно уменьшается кверху. Это является естественным следствием более быстрого оседания крупных кристаллов по сравнению с мелкими². Отмеченная сортировка зерен по размерам проявлена в разных полостях неодинаково отчетливо, иногда она не наблюдается.

Таким образом, первый период минерализации, завершившийся образованием друз антимонита, резко сменился вторым периодом, оставившим после себя гравитационные агрегаты тонкозернистого кварца.

Дальнейшие судьбы кристаллов антимонита, погребённых под сплошным агрегатом кристаллов кварца и свободных кристаллов антимонита, оказываются различными. В срезах и шлифах из образцов зернистого кварца почти не обнаруживается кристаллов антимонита с четкими, свойственными кристаллам этого минерала очертаниями. Поверхность последних оказывается чаще неровной, изъеденной, наблюдается вклинивание идиоморфных кристаллов кварца внутрь антимонита. Кристаллы антимонита раззёдаются и постепенно вытесняются растающими в них зёрнами кварца. На месте антимонита остаются реликты его кристаллов, имеющие обычно неправильные очертания и занимающие межзерновые пространства в агрегате кварца. В аншлифах погребённые кристаллы в отличие от кристаллов, продолжавших находиться в открытом пространстве, вне соприкосновения с кварцем, обнаруживают сеть двойниковых швов. Это указывает на существенное механическое воздействие — давление, оказывавшееся на анtimo-

¹ Классификация гравитационных агрегатов на примере колчеданных месторождений разработана А.Г. Жабиным [2].

² Предполагается, что проявление в массе раствора различных по размеру кристаллов имеет место вследствие их не строго одновременного зарождения.

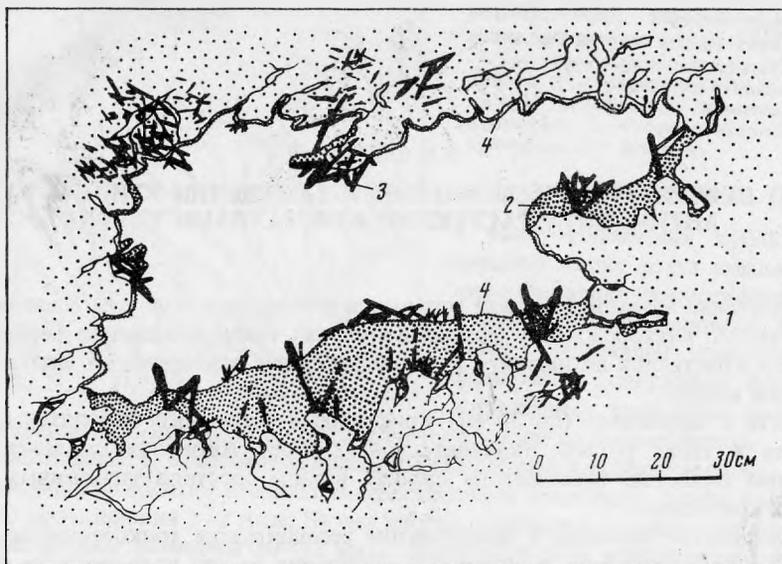


Рис. 1. Строение открытой полости в джапероидах

1 — окварцованный сланец, 2 — зернистый кварцевый осадок, 3 — антимонит, 4 — друзовая корка кварца

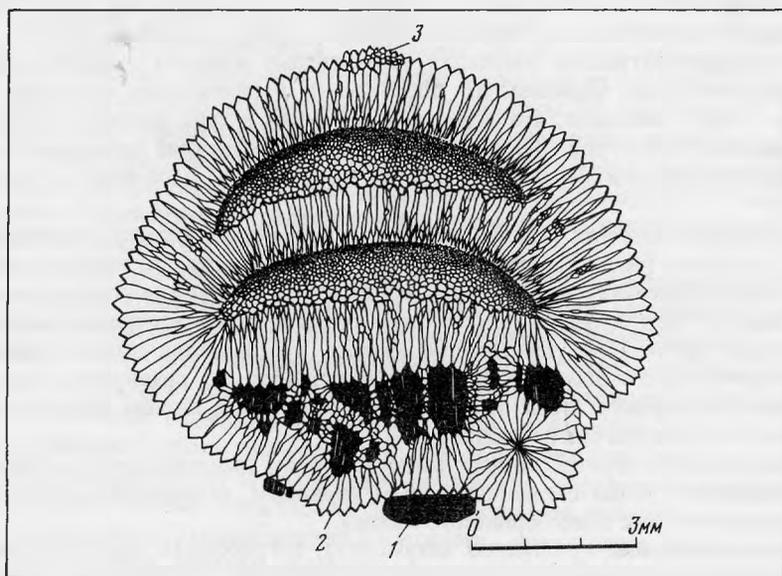


Рис. 2. Соотношение антимонита (1) с друзовыми (2) и зернистыми (3) агрегатами кварца (сечение, перпендикулярное удлинению кристалла антимонита). Зарисовка прозрачного шлифа

нит метасоматически развивавшимися в нем кристаллами кварца и вызывавшее в нем характерное полисинтетическое двойникование.

Деформации антимонита аналогичны деформациям кристаллов сподумена, наблюдавшимся А.В. Головачевым и В.А. Мокиевским [6]. Внешне они выражаются главным образом в возникновении на гранях призмы кристаллов "флексуобразных" складок. Эти складки проявляются и на соответствующих поверхностях выколков по спайности, развиваясь то поодиночке, то в виде субпараллельных систем. Вследствие механических деформаций кристаллы антимонита приобретают полисинтетическое двойниковое строение, отчетливо наблюдаемое под микроскопом в отраженном свете.



Рис. 3. Агрегат, возникший при расщеплении крупного кристалла антимонита кварцем (фото выполнено Ю.М. Дымковым)

Деформационные структуры не являются для антимонита чем-то необычным. Они легко возникают как в природных условиях, так и за счет искусственно создаваемых механических воздействий. Е.П. Макагановым [7] отмечаются разнообразные деформационные структуры антимонита, среди которых выделяются: полосы скольжения; единичные изгибы и сопряженные системы изгибов; скручивание; полосы сброса; трещины скальзвания и разрыва. Этим автором, а также более ранними наблюдениями П. Рамдора [8] показано, что разориентированные части в деформированных индивидах антимонита находятся в двойниковом положении.

В нашем случае интересно прежде всего то, что деформация происходит под действием кристаллизационного давления, развиваемого растущими кристаллами кварца.

Во многих полостях месторождения вследствие поздних тектонических подвижек зернистый агрегат кварца оказывается разбит немногочисленными зияющими трещинами. В случае пересечения такой трещиной реликтов погребенного антимонита наблюдается дорастание последних хорошо ограниченными головками.

Взаимоотношения кварца с антимонитом в свободном пространстве полости более разнообразны. На верхних гранях кристаллов антимонита наблюдаются своеобразные агрегаты кварца в виде более или менее бугристых образований, целиком покрывающих кристалл сверху, иногда нависающих с его краев, подобно толстому одеялу. Внешне агрегаты часто напоминают вытянутые снежные сугробы. Исследование внутреннего строения этих образований показывает, что они состоят из двух различных, последовательно отлагавшихся агрегатов кварца. Основу составляет тот же зернистый агрегат, что наблюдается на дне полостей. Он обрастает равномерной друзовой коркой короткопризматического кварца.

Друзовая корка кварца нарастает на зернистом кварцевом агрегате равномерно со всех сторон. При этом, как правило, она разрастается также и в сторону кристалла антимонита, на котором отложился зернистый кварцевый агрегат. Следствием этого является постепенное отторжение кристалла антимонита, его пластическая деформация, приводящая к образованию коленчатых полисинтетических двойников. Местами деформация приводит к сколу, и часть кристалла, отламываясь, отпадает от основания. Во всех наблюдавшихся случаях надломленный и сколотый кристалл испытывает последующую регенерацию, несколько дорастает. Однако

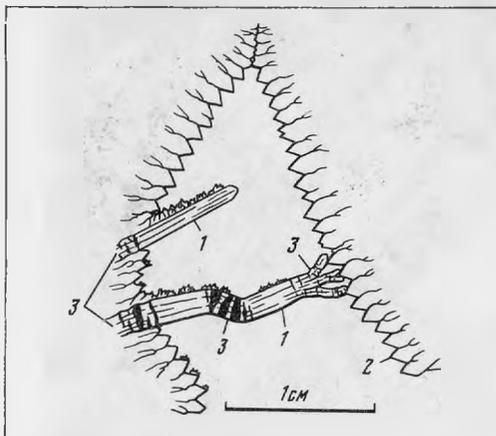
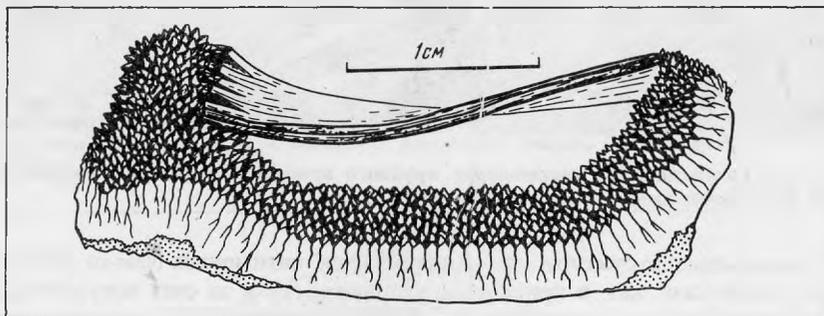


Рис. 4. Деформация и расщепление головки кристалла антимонита (1) растущей друзовой коркой кварца (2); 3 — области полисинтетического двойникования антимонита

Рис. 5. Винтовая деформация уплощенного кристалла антимонита растущей друзовой коркой кварца



размеры отложенного на нем первоначально кварцевого агрегата позволяют судить о прежней величине кристалла.

На рис. 2 изображен более сложный случай: образовавшиеся при расщеплении пространственно обособленные части первично единого кристалла, оказавшиеся всесторонне окруженными кварцем, претерпели частичное замещение последним, на что указывает идиоморфизм врастающих в антимонит кристаллов кварца. Другая часть кристалла антимонита, оказавшаяся в одностороннем соприкосновении с кварцевой друзой (кристалл снизу) отторгается растущими кристаллами кварца без явлений замещения.

Приведенная фотография (рис. 3) дает представление о масштабах расщепления антимонита растущими кристаллами кварца. Мельчайшие кристаллы кварца зарождаются в углублениях поверхности (штриховки) кристалла либо в тончайших трещинах спайности. Если кристалл не стеснен плотным кристаллическим окружением (в этом случае, как было показано выше для кристаллов, погребенных зернистым осадком кварца, происходит смятие и частичное замещение антимонита), кварцевые кристаллы растут, раздвигая антимонит по спайности. Это сопровождается явлениями деформации, полисинтетического двойникования и скольжения в кристалле антимонита. В итоге первоначально единый кристалл разбивается на серию частично или полностью обособленных индивидов, находящихся в субпараллельной или двойниковой взаимной ориентировке, отчетливо наблюдаемой в полированных шлифах. Наблюдаемые поверхности разрыва всегда оказываются покрыты гранями, что говорит о непрерывном дорастании антимонита, протекавшем параллельно расщеплению.

Следует особо отметить тот факт, что практически во всех исследованных полостях явления деформации и замещения антимонита кварцем сопровождаются интенсивной регенерацией антимонита. Это выражается в первую очередь в дорастании сколотых или расщепленных кристаллов, а также в появлении мелких игольчатых кристаллов антимонита поздней генерации. Очевидно, что сульфид сурьмы, переходящий в раствор при метасоматическом вытеснении антимонита кварцем, должен быть впоследствии переложен в другом месте, и в первую

очередь на готовых затравках — кристаллах или реликтах кристаллов антимонита первой генерации. Как известно [9], генетическая связь отложения поздней генерации с замещением ранней генерации того же минерала — основной критерий процесса регенерации минералов.

Взаимоотношения антимонита с кварцем позволяют оценить роль величины силы кристаллизационного давления, развиваемого растущим кристаллом при метасоматическом замещении. Как было показано выше, основной особенностью взаимоотношений антимонита с кварцем в открытой полости является отталкивание, отторжение антимонита растущими кристаллами кварца. В то же время те кристаллы антимонита, которые оказались в силу тех или иных причин всесторонне окружены агрегатом кварца, подвержены метасоматическому замещению. Причина этого различия кроется в следующем. Кристалл антимонита, находящийся в свободном пространстве, может, деформируясь, непрерывно отталкиваться под действием оказываемого на него давления со стороны растущих кристаллов кварца. Вследствие этого давление кварца достигает только величины, необходимой для деформации антимонита, но не более. Эта величина давления, очевидно, недостаточна для начала метасоматического замещения антимонита кварцем, которое в данном случае не наблюдается. Замещение начинается только тогда, когда отпадает возможность механического отторжения антимонита, когда он оказывается во всестороннем кристаллическом окружении. Здесь растущий кристалл кварца сталкивается с закрепленным в пространстве препятствием, давление на котором может достичь своей предельно возможной величины. Начинается процесс замещения. Отсюда следует, что для начала метасоматического замещения одного минерала другим оказывается недостаточно простого соприкосновения этих минералов. Первоочередную роль играет сила кристаллизационного давления, по достижении определенной величины которой начинается процесс замещения.

В небольших пустотах наблюдались кристаллы антимонита, ограниченной головкой соприкасающиеся с кварцевой друзовой коркой, покрывающей стенку полости, противоположную той, к которой они прикрепляются. Возрастные взаимоотношения кварца и антимонита в каждом конкретном случае показывают, что соприкосновение происходит вследствие роста кристаллов кварца. Продолжая свой рост, кристаллы кварца оказывают давление на головку кристалла антимонита. Это приводит к деформации кристалла антимонита с образованием механических двойников и к расщеплению головки кристалла (рис. 4). Аналогичные деформации вытянутых кристаллов самородной серы, возникшие, как предполагается, вследствие деформации стенок вмещающих их пустот, описаны Б.И. Сребродольским [10]. На рис. 5 изображен уплощенный кристалл антимонита, вошедший в соприкосновение с растущей кварцевой коркой первоначально одним краем кристалла и испытывавший вследствие этого одностороннее боковое давление со стороны растущего кварца. Это вызвало возникновение своеобразной винтовой деформации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.М. Дымков, В.В. Казанцев, В.А. Любченко. Крустификационные карбонатные жилы уран-арсенидного месторождения. — В кн.: Месторождения урана. Зональность и парагенезис. М.: Атомиздат, 1970.
2. А.Г. Жабин. Гравитационные текстуры в колчеданных месторождениях. — Зап. Всесоюзного минерал. о-ва, 1974, вып. 5.
3. Д.В. Рундквист. Особенности строения и формирования рудных жил выполнения. — Зап. Всесоюзного минерал. о-ва, 1963, ч. 92.
4. А.А. Черепанов, П.А. Котов. О проявлении эндогенной седиментации во флюоритовых жилах Забайкалья. — Вопросы геологии Прибайкалья и Забайкалья, 1966, вып. 1(3).
5. А.А. Иванова. Флюоритовые месторождения Восточного Забайкалья. М.: Недра, 1974.
6. А.Ф. Головачев, В.А. Мокиевский. О пластической деформации и последующих химических изменениях сподумена. — В кн.: Генезис минеральных индивидов и агрегатов, М.: Наука, 1966.
7. Е.П. Макаганов. Строение деформированных индивидов антимонита месторождения Сарылах. — Тр. Свердловского горного ин-та, 1973, вып. 95.
8. П. Рамдор. Рудные минералы и их сростания. М.: Изд-во иностр. лит. 1962.
9. Ю.М. Дымков. Регенерация настурана в гидротермальных месторождениях. — В кн.: Вопросы прикладной радиогеологии, М.: Атомиздат, 1963.
10. Б.И. Сребродольский. О штриховке на гранях самородной серы из Приднестровья. — Минер. сб. Львовск. геол. о-ва, 1961, № 15.

Е.М. СУЧКОВА, И.В. КОВАЛЕНКО, А.Ф. СВИРИДЕНКО

САМОРОДНЫЙ СВИНЕЦ ИЗ УЛЬТРАМАФИТОВ
ЦЕНТРАЛЬНОГО КАЗАХСТАНА

Находки самородного свинца описаны в изверженных породах кислого и среднего составов, в разных жильных и осадочных образованиях и др. В ультрамафитах Советского Союза до последнего времени он не был известен и обнаружен нами впервые в жадеитоносных массивах Кентерлау и Архарсу (Прибалхашье, Центральный Казахстан). Эти массивы относятся к габбро-перидотитовой формации [1], претерпевшей все стадии серпентинизации. Они сложены преимущественно микроантгоритовыми серпентинитами с незначительным количеством линз аподунитовых, апоперидотитовых и апопироксенитовых серпентинитов. В строении массивов также участвуют тела габбро, натровых гранитов и различные натровые метасоматиты, в том числе мономинеральные жадеититы. Линзы и глыбы жадеитов окаймлены: зоной метасоматических хлорит-флогопит-актинолитовых пород, часто, вследствие неодиократных тектонических движений, превращенных в дезинтегрированную глиноподобную массу, зоной черных или вишневых офит-антгоритовых милонитов (так называемые "черные жильные змеевики") и перекристаллизованными крупночешуйчатыми "слюдистыми" антгоритовыми серпентинитами.

Из различных по степени изменения серпентинитов указанных массивов было отобрано 15 проб-протолок весом 5–10 кг. Самородный свинец в единичных знаках отмечен во всех пробах, но большая его часть сосредоточена в перекристаллизованных антгоритовых серпентинитах и милонитах, т.е. в "околорудных" породах, где его содержание достигает 7 г/т. Минерал представлен пластинками с чешуйчатой поверхностью, округло-изометричными зернами, проволоковидными и неправильными образованиями. Размеры его выделений колеблются от 0,1 до 0,3–0,5 мм; в свежем изломе цвет свинцово-серый с сильным металлическим блеском. На поверхности нередко наблюдаются белесоватые примазки церрусита. Минерал ковкий, немагнитный, дает характерную микрохимическую реакцию на свинец с иодистым калием. Приблизительно-количественным спектральным анализом в его составе установлены: Pb > 10%, Sn > 3, Sb > 3, Cu — 0,8, Mg — 0,7, Fe — 0,3, Ni — 0,03, Cr, Mn — 0,001%. Эти же элементы-примеси характерны и для ультрамафитов рассматриваемых массивов. В последних свинец широко распространен в качестве элемента-примеси как породообразующих, так и акцессорных минералов.

Известно [2], что в коренных породах самородный свинец образуется "как продукт восстановления в особых условиях". При серпентинизации ультрамафитов физико-химические условия среды меняются с окисной в период лизардитизации и хризотилитизации на закисную в стадии антгоритизации [3]. Образование самородного свинца в рассматриваемых массивах, по-видимому, происходило путем восстановления его двухвалентного иона, находящегося в виде изоморфной примеси в минералах при антгоритизации серпентинитов. Поскольку этот процесс особенно интенсивно проявился в околорудных серпентинитах, самородный свинец концентрировался именно в этих зонах. Резкое возрастание содержания самородного свинца вблизи жадеитовых тел позволяет считать его одним из минералогических индикаторов жадеитообразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петрография Центрального Казахстана. М.: Недра, 1971, т. 2.
2. Минералы. М., 1960, т. 1.
3. Д.С. Штейнберг, И.С. Чашухин, М.В. Лагутина. Физико-химические условия серпентинизации ультрабазитов. — В кн.: "1-ый Международный геохимический конгресс", 1971, М., т. 3, кн. 1.

Г.Н. ТАРНОВСКИЙ

БАРИТ ИЗ ПЕГМАТИТОВ ЗАПАДНОГО ПРИБАЙКАЛЬЯ

Минералы-сульфаты в отличие от фосфатов в пегматитах встречаются исключительно редко. Известны лишь указания на находки в пегматитах гипса [1] и натроярозита [2].

На месторождении керамических пегматитов Нарын-Кунта (Западное Прибайкалье) нами был обнаружен барит. Образование барита в пегматитах обусловлено одновременным развитием в верхних частях месторождения процессов, характерных для зоны окисления, а также гипергенных процессов, типичных для коры выветривания, приведших к разрушению барийсодержащих породообразующих минералов пегматита. Тесный парагенезис барита с измененным борнитом свидетельствует о генетической связи барита с процессом окисления борнита — практически единственного сульфида в пегматитах месторождения.

Установлены следующие формы нахождения барита в измененном пегматите: тонкие прожилки, кристаллические корки на поверхности трещин, агрегаты таблитчатых кристаллов среди продуктов изменения борнита, тонкие реакционные зоны вокруг включений плагиоклаза в измененном борните.

Прожилки барита обладают линзовидной формой мощностью до 1,5 и длиной по простиранию до 50 мм. Наблюдались также системы тонких (от 0,02 до 0,3 мм) субпараллельных прожилков барита. Отмечены и более сложные по морфологии взаимопересекающиеся системы прожилков.

Прожилки обладают неоднородным строением. Наряду с мономинеральными прожилками барита встречаются и такие, в которых барит тесно ассоциируется с вторичными медными минералами — продуктами изменения борнита. Устанавливается тесная парагенетическая связь барита с азуритом, который постоянно сопутствует бариту в прожилках, а также в кристаллических корках, образующихся на поверхности трещин в минералах пегматита. Парагенетическая ассоциация барит—малахит довольно редка; в тех случаях, когда барит встречается в парагенезисе с малахитом, здесь же присутствует и азурит.

Состав прожилков по простиранию нередко меняется. Тонкие фланговые части прожилков неоднородного состава сложены мономинеральным баритом. В зальбандах центральных частей прожилков барита наблюдаются оторочки азурита. Прожилки барита по простиранию нередко полностью изменяют состав — место барита занимает малахит с сохранением азуритовых оторочек или же азурит, в котором выделяются различно ориентированные таблитчатые кристаллы барита. В прожилках барита с азуритовыми оторочками наблюдались "просечки" азурита по мощности прожилков; прожилков барита при этом оказывается разбитым на отдельные блоки, окаймленные азуритом. Были встречены также прожилки барита, в которых зальбанды сложены брошантитом.

Барит прожилков наиболее часто обладает друзовой структурой — это агрегат таблитчатых или пластинчатых кристаллов, росших от зальбандов к центральным частям. В одном из прожилков азурита, в пустотке, приуроченной к его центральной части, наблюдались сростки очень мелких (до 0,3 мм) хорошо образованных пластинчатых кристаллов барита. Установлен также тонкошестоватый барит, при этом шестоватые индивиды его ориентированы перпендикулярно к поверхности контактов прожилков.

Кристаллические корки барита на поверхности трещин в минералах пегматита встречаются так же часто, как и прожилки барита. Толщина их не превышает 0,8 мм, по протяжению они простираются на большие, в сравнении с прожилками, расстояния. Более толстые корки барита обладают таблитчатым, пластинчатым или шестоватым строением; тонкие, стекловатые и прозрачные корки барита (толщиной до 0,1 мм) обладают ровной, гладкой поверхностью.

В тех случаях, когда кристаллические корки барита находятся на поверхности трещин в измененном борните, количество ассоциирующихся с баритом минералов намного увеличивается. Кроме азурита, постоянно сопутствующего бариту, с ним в тесном парагенезисе встречаются: борнит, халькопирит, халькозин, ковеллин, хризоколла, брошантит, нонтронит, охристый лимонит, опал и купромонтмориллонит.

Среди вторичных минералов — продуктов изменения борнита, наиболее часто в охристом лимоните наблюдались мелкие сростки таблитчатых кристаллов барита.

В борните нередко встречаются округлой или каплевидной формы включения плагиоклаза размером до $0,8 \times 1,0$ см. В тех случаях, когда борнит изменен, вокруг включений плагиоклаза наблюдается тонкая (0,3 мм) оторочка брошантита. Нередко оторочки обладают зональным строением, при этом внутренняя зона, непосредственно контактирующая с плагиоклазом, сложена баритом, внешняя — брошантитом.

Цвет барита — белый, мелкие пластинчатые кристаллы в пустотках баритовых прожилков бесцветны и прозрачны. Минерал двуосный, положительный. Показатели преломления: $N_g = 1,649$; $N_p = 1,636$; $N_g - N_p = 0,013$. Рентгенометрический анализ обнаружил полное сходство полученных констант с эталонными, приведенными для барита. Спектральным анализом (аналитик В.А. Русакова) в барите установлен $Sr > 0,5\%$.

Источником бария, так же как и стронция, явились барий и стронцийсодержащие породообразующие минералы пегматитов, при позднегидротермальном и гипергенном изменении которых Ва и Sr переходили в раствор. Породообразующие минералы месторождения Нарын-Кунта были проанализированы [3] на содержание редких щелочей, а также Ва и Sr. Были получены следующие данные для Ва и Sr (в г/т): микроклин — в незамещенных пегматитах 200 и 40, в замещенных 110 и 90; плагиоклаз — в незамещенных пегматитах 80 и 85, в замещенных — 110 и 110; биотит — в незамещенных пегматитах 350 и 40, в замещенных 200 и 30 мусковит — в незамещенных пегматитах 280 и 25, в замещенных 100 и 15. Из этого следует, что большое количество Ва, содержащегося в микроклине, биотите и мусковите выносилось из них уже в стадии гидротермального замещения. Вынос Ва из породообразующих минералов, естественно, имел место и при полном изменении полевых шпатов и слюд при развитии гипергенных процессов в пегматитах.

Относительно большое (по объему) количество выделений борнита на некоторых участках пегматита обусловило появление в растворах при развитии процессов окисления в верхних частях месторождения достаточного количества ионов $[SO_4]^{-2}$, необходимого для осаждения Ва.

Необычным для гипергенных стадий минералообразования в пегматитах является не только появление барита в заметных количествах, но также и парагенезис барита со многими вторичными медными минералами: азуритом, малахитом, брошантитом, хризоколлой и купромонтмориллонитом.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А.И. Гинзбург*. Трифлин в пегматитах Калбинского хребта и процессы его изменения. — В кн.: Тр. Минералогического музея. М.: Изд-во АН СССР, 1951, вып. 3.
2. *М.Б. Чистякова*. Натроярозит с Шерловой Горы в Восточном Забайкалье. — В кн.: Тр. Минералогического музея. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
3. *А.Н. Иванов, Б.М. Шмакин*. Редкие элементы в полевых шпатах и слюдах из пегматитов Приольхонья. — В кн.: Ежегодник-1972. СибГЕОХИ. Иркутск, 1973.

М.Е. ЯКОВЛЕВА

О ШЕРЛЕ ИЗ ГРАНИТОВ ПОСЕЛКА КОЛЫВАНЬ АЛТАЙСКОГО КРАЯ

В двух километрах к востоку от поселка Колывань Алтайского края расположена каменоломня турмалиновых гранитов, используемых Колыванской камнеобрабатывающей фабрикой.

Турмалиновые граниты образуют развал глыб на площади около 150 X 25 м. О форме гранитного тела сказать трудно, но, по всей вероятности, оно представлено штоком. Вмещающими породами являются сильно разрушенные, превращенные в дресву крупнозернистые роговообманково-биотитовые гранодиориты, один из контактов с которыми вскрыт каменоломней.

Турмалиновые граниты среднезернистые, лейкократовые, с характерным пятнистым обликом, обусловленным скоплениями зерен черного турмалина — шерла, резко выделяющегося на светлом кварц-полевошпатовом фоне. Скопления турмалина имеют лапчатые очертания и размеры до 3 см в диаметре. Величина отдельных зерен в скоплениях не превышает 4 мм (рис. 1).

В контакте с вмещающими гранодиоритами турмалиновые граниты переходят в плотные тонкозернистые гранит-порфиры с редкими вкрапленниками кварца. По мере удаления от контакта количество вкрапленников возрастает и среди них, кроме кварца, появляются полевые шпаты и биотит. Увеличивается размер зерен основной массы гранит-порфиров, которые постепенно переходят в среднезернистые турмалиновые граниты. В последних черный турмалин — шерл обнаруживается также иногда в виде сноповидных сростков размером до 12 см в длину. Сростки очень хрупкие — легко рассыпаются на тончайшие иголки черного цвета.

Турмалиновые граниты под микроскопом характеризуются неравномерной зернистостью и гранулитовой структурой. Минералогический состав их следующий: главные минералы — кварц, альбит (5% An) микроклин, турмалин; акцессорные — сфен, биотит, мусковит; вторичные — цоизит, серицит, кальцит и очень редко хлорит. Величина главных минералов колеблется от 0,2 до 1,3–3,0 мм и редко достигает 3,4 X 2,1 (кварц), 2,1 X 1,3 (альбит) и 4 X 2 (турмалин). Акцессорные представлены единичными зернами. Вторичные — цоизит, серицит, кальцит, развившиеся по плаггиоклазу, пользуются умеренным развитием, а хлорит замещает редкие чешуйки биотита.

Турмалин в гранитах в участках, наиболее обогащенных им, составляет около 10%. Под микроскопом турмалин пятнистого сине-зелено-коричневого цвета. Плеохроизм *No* коричневато-зеленый неоднородный по тону: в одних зернах преобладает коричневый тон над зеленым, в других наоборот и в третьих присутствуют пятна грязновато-синего цвета, *No* золотисто-желтый. Показатели преломления $n_o = 1,659$, $n_e = 1,630$, $n_o - n_e = 0,029$.

Турмалин в гранитах образует как ксеноморфные зерна, так и удлинённые причудливой формы выделения. Последние приурочены преимущественно к микроклину (рис. 2). Разрозненность зерен в его скоплениях придает последним причудливые лапчатые очертания. Турмалин начал кристаллизоваться позднее крупных кристаллов кварца, т.е. в период выделения более мелкозернистой кварц-полевошпатовой массы, и закончил самым последним, проникая по ослабленным зонам уже выделившихся минералов, которыми оказались обогащены зерна микроклина. Таким образом, можно считать, что кристаллизация турмалина в гранитах протекала в магмато-пневматолическую фазу формирования породы.

Турмалинсодержащие граниты встречаются в разных районах земного шара, причём по составу турмалин в них чаще принадлежит шерлу и реже дравиту [1, 2]. Ниже приведено несколько примеров турмалиновых гранитов.

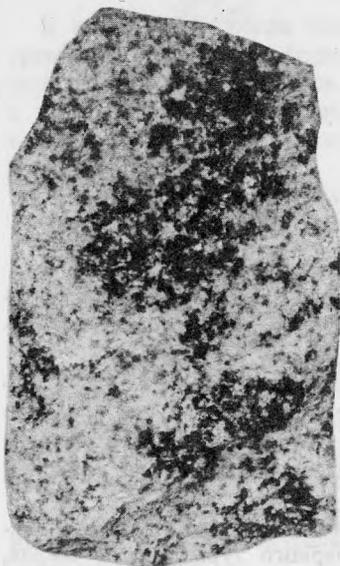
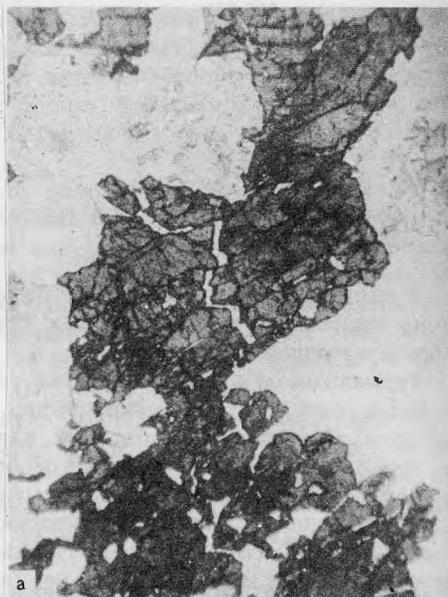


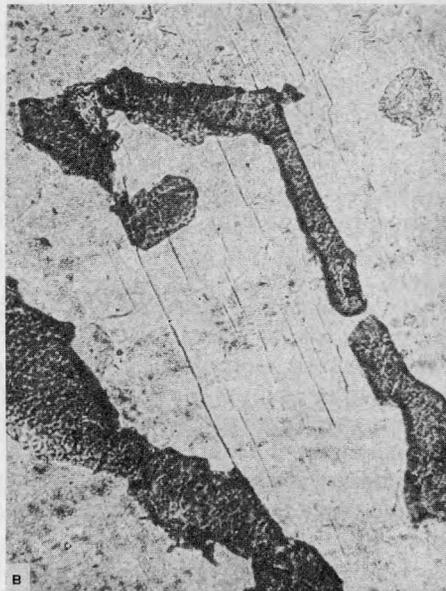
Рис. 1



а



б



в

Рис. 1. Турмалиновый гранит
Черное — скопление зерен шерла. Уменьш.

Рис. 2. Форма выделений шерла в граните
а, б — увел. 40, без анализатора; в — шерл в микроклине, увел. 160, без анализатора

Шерл в гранитах Южного Приморья [3] образует зерна размером до 3–4 мм. Он представлен двумя генерациями. Первая связана с концом пневмато-магматической стадии формирования гранитов, а вторая — с постмагматическими процессами. Химический состав и оптические свойства шерла приведены в таблице.

Шерл как породообразующий минерал развит в редкометальных гранато-мусковитовых гранитах и в жильных гранитах Монголии [4].

В биотитовых и двуслюдяных гранитах Тянь-Шаня и Памира также присутствует две генерации турмалина [5]. Первая — магматический турмалин (акцессорный), представлен короткопризматическими зёрнами, включёнными в полевые шпаты и кварц без видимой связи с трещинами и без признаков метасоматического замещения породообразующих минералов. Вторая генерация — эпимагмати-

Химический состав и оптические свойства турмалина из гранитов

Окисел	1	2	Окисел	1	2
SiO ₂	33,73	34,88	K ₂ O	0,09	0,17
TiO ₂	0,22	0,49	H ₂ O ⁺	2,50	1,50
B ₂ O ₃	11,16	11,30	H ₂ O ⁻	Не обн.	0,10
Al ₂ O ₃	32,82	33,24	F	0,37	0,35
Fe ₂ O ₃	2,14	2,65	Сумма	100,26	100,67
FeO	13,71	11,79	<i>n</i> _o	1,664	1,665–1,653
MnO	0,86	0,14	<i>n</i> _e	1,632	1,629–1,638
MgO	0,48	1,49	<i>n</i> _o – <i>n</i> _e	0,032	0,027–0,024
CaO	0,35	0,50	<i>N</i> _o	Густо- грязновато- го-синий	Густо-жел- товато-корич- невый
Li ₂ O	0,0817	–			
Na ₂ O	1,81	2,07			Гус- то-синий
			<i>N</i> _e	Золотисто- желтый	Светло-си- неватый, светло-ко- ричневый, бесцветный

Примечания: 1. Из шпировых обособлений в гранитах пос. Колывань; Cs₂O – 0,0008, Rb₂O – 0,0004%; аналитик И. Никитина (ИГЕМ). Полуколичественным спектральным анализом (ИГЕМ, аналитик А.И. Голузина) установлена примесь (в %): 0,3 – Mn, Mg; 0,1 – P; 0,08 – Ca; 0,05 – Zn; 0,008 – Sn; 0,005 – Ga, Zr, Sr; 0,0003 – Y; 0,002 – Be, Sc, Nb, Cu; 0,001 – Co, Cr; 0,008 – Yb; 0,0005 – Mo, V. В сумме элементы примеси составляют около 0,89%. 2. Из гранитов Южного Приморья [3].

ческий автометасоматический турмалин, замещающий плагиоклаз, калиевый полевой шпат, биотит и иногда образующий шнуровидные скопления в интерстициях зерен полевых шпатов и кварце, загибающихся вдоль границ их соприкосновения.

Граниты Туркестанского хребта (Средняя Азия) содержат зеленовато-синий (в шлифе) зональный турмалин, призматические выделения которого достигают 4 × 1 мм и рельефно выделяются в кварц-полевошпатовой массе гранита, структура которого изменена при окварцевании и перекристаллизации породы. Турмалин образовался в эпимагматическую стадию при пневматолитическом процессе [6]:

Биотитовые граниты и аляскиты Западного Узбекистана [7] содержат скопления черного турмалина. Шаровидные, эллипсоидальные и изометричные по форме обособления шерла имеют размеры от 4–5 до 15 см в поперечнике и иногда бывают окружены осветленной зоной шириной 1–1,5 см. Появление турмалина отнесено к автометаморфической позднемагматической стадии формирования гранитов.

Лейкократовые биотитовые и двуслюдяные граниты, развитые у западной окраины массива Тршебич-Мезержичи (Западная Моравия) и в центральном плутоне Чехии [8], также содержат пятна черного турмалина размером от 1 до 20 см, окруженные осветленной зоной. Турмалиновые скопления возникли в результате метасоматических процессов, вызванных воздействием борсодержащих флюидов на породы. Процесс турмалинизации гранитов уподоблен процессу, при котором возникают кварц-турмалиновые грейзены.

Две генерации турмалина наблюдаются в гранитах (луксульните) с острова Сент-Остелл в Корнуолле [9, 10]. Ранняя генерация представлена желтым (в шлифах) первичным турмалином, образующим более крупные зерна, а поздняя голубовато-зеленым, развитым в виде конических и сферолитовых скоплений, тонких идиоморфных призмочек. Раннюю генерацию связывают [10] с магматической стадией формирования гранитов, а позднюю с последующим воздействием борофтористых растворов на полевые шпаты.

Из приведенных примеров видно, что турмалин в гранитах может кристаллизоваться на протяжении всего периода формирования породы, выделяясь как непрерывно, так и с перерывами, образуя при этом морфологически резко индивидуализированные две генерации.

Шерл из шпировых выделений Кольванских гранитов имеет в шлифе однотонный грязновато-синий цвет. Химический состав его и оптические свойства приведены в таблице¹. При сопоставлении химических составов синих шерлов, собранных в опубликованной литературе и приведенных в статье Г.П. Барсанова, М.Е. Яковлевой [2] (№ 13, 31, 41а, б, 42, 108, 114, 122) и А.С. Марфуни-на с соавторами [11], видно, что для них характерно преобладание закисного железа над окисным, при этом сумма $Fe_2O_3 + FeO$ колеблется от 10,38 до 17,04%, содержание FeO $8,06 \div 15,19\%$ и Fe_2O_3 $0,51 \div 4,89$; отношение $Fe_2O_3 : FeO$ от 1 : 2,5 до 1 : 30. Светопреломление² отвечает n_o 1,685–1,650, n_e 1,646–1,624, $n_o - n_e$ 0,039–0,022; плеохроизм No яркий синий, индиго-синий, почти черный, наблюдаются оттенки: зеленоватый, лиловатый и сероватый; Ne бесцветный или светлые тона желтого, лилового, голубого, розового, сиреневого, серого. Цвет порошка сине-серый от светлого до темного, иногда почти черный. Однако среди синего шерла описаны также представители, в составе которых отмечается резкое преобладание окисного железа над закисным. К ним принадлежат: 1) шерл из Приазовья [12], содержащий 8,79% Fe_2O_3 и 3,18% FeO ; $n_o = 1,672$, No темно-фиолетовый до черного, Ne светло-лиловый, и 2) шерл из кварцево-турмалиновой жилы Инского месторождения Алтае-Саянской области [13], содержащий 14,04 Fe_2O_3 и 2,00 FeO ; $n_o = 1,685$, $n_e = 1,646$, $n_o - n_e = 0,039$, No – темно-синий, Ne – светло-розовый.

Оба турмалина очень интересны, но так как в процессе химического анализа (как установлено [14, 15]) часто в турмалинах происходит окисление закисного железа, то приведенные выше данные было бы интересно проверить.

В основной группе химически анализированных синих шерлов (если даже содержание окисного железа завышено) отмечается преобладание двухвалентного железа, с которым при вхождении его в магниевые позиции связан синий цвет шерла. Различные оттенки синего цвета возникают при различных соотношениях в структуре шерла Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{3+} и Mn^{2+} [16].

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.П. Барсанов, М.Е. Яковлева. О турмалине дравитового состава. – Тр. Минералогического музея, М.: Наука, 1964, вып. 15.
2. Г.П. Барсанов, М.Е. Яковлева. О турмалине шерлового состава. – Тр. Минералогического музея, М.: Наука, 1965, вып. 16.
3. М.Г. Руб. Граниты Гродековского и Мартыяновского интрузивных комплексов в Южном Приморье и основные черты их металлогенности. – Тр. ИГЕМ, 1956, вып. 3.
4. Н.В. Владыкин, В.С. Антипин, В.И. Коваленко, Г.Г. Афонина, И.Л. Лапидес, В.М. Новиков, Г.С. Гормашева. Химический состав и генетические группы турмалинов из мезозойских гранитоидов Монголии. Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1975, ч. 104, вып. 4.
5. В.Д. Отрощенко, В.Д. Дусматов, В.А. Хорват, М.Б. Акрамов, С.А. Морозов, Л.А. Отрощенко, М.Х. Халитов, Н.П. Холопов, О.А. Виноградов, А.С. Кудряцев, Л.К. Кабанова, Л.С. Сушинский. Турмалины Тянь-Шаня и Памира (Средняя Азия). – Зап. Всесоюз. Минерал. о-ва, 1971, вып. 6.
6. А.Н. Заварицкий. Изверженные горные породы. М.: Изд-во АН СССР, 1956.
7. И.Х. Хамрабаев. Магматизм и постмагматические процессы в Западном Узбекистане. Изд-во АН УзбССР, Ташкент, 1958.
8. D. Nemes. Genesis of tourmaline spots in leucocratic granites. – Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1957, N 7.
9. M.K. Wells. A contribution to the study of luxullianite. – Mineral. Mag., 1946, vol. 27, N 193.
10. Х. Вильямс, Ф.Дж. Тернер, Ч.М. Гилберт. Петрография. М.: Изд-во Иностран. лит. 1957.
11. А.С. Марфунин, А.Р. Мкртчян, Г.Н. Наджарян, А.М. Нюссик, А.Н. Платонов. Оптические и мёсбауэровской спектры железа в турмалинах. – Изв. АН СССР, Сер. геол., 1970, № 2.
12. М.М. Сливко. Исследование турмалинов некоторых месторождений СССР. Изд-во ЛГУ, 1955.
13. В.А. Вахрушев. Минералогия, геохимия и генетические группы контактово-метасоматических железорудных месторождений Алтае-Саянской области. М.: Наука, 1965.
14. В.Ф. Белов, В.И. Кузьмин, Т.А. Химич, Н.В. Добровольская, М.Н. Шипко. О применении мёсбауэровской спектроскопии для исследования железистых турмалинов. – ДАН СССР, 1973, т. 209, № 4.
15. Н.В. Гореликова, Ю.Д. Перфильев, А.М. Бабешкин. Распределение ионов железа в структуре турмалина по данным мёсбауэровской спектроскопии. – Зап. Всесоюз. Минерал. о-ва, 1976, ч. 105, вып. 4.
16. А.И. Бахтин, О.Е. Минько, В.М. Винокуров. Изоморфизм и окраска турмалинов. – Изв. АН СССР, Сер. геол., 1975, № 5.

Выполнен в лаборатории ИГЕМ; закисное железо определено при разложении навески в автоклаве.

¹ Результаты получены при исследовании 16 образцов синего шерла из коллекции Минералогического музея и из опубликованных данных [2, 12, 13].

КО ВСЕМ ИССЛЕДОВАТЕЛЯМ МИНЕРАЛОВ!

Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана АН СССР обладает одной из крупнейших в мире коллекций минералов, насчитывающей около 130 тыс. экземпляров 2200 видов и разновидностей минералов.

Коллекция Музея постоянно пополняется образцами минералов, которые собирают сотрудники Музея во время экспедиций по месторождениям СССР или поступают в дар от геологов и любителей камня Советского Союза и зарубежных стран. Кроме того, Музей получает большое количество редких и новых минералов путем обмена с иностранными и советскими музеями и научными учреждениями.

По просьбе исследователей Музей выдает для работы имеющиеся в фондах минералы.

В настоящее время в связи с решением Комиссии музеев на XI съезде Международной Минералогической ассоциации Музей им. А.Е. Ферсмана активизирует работу по созданию коллекции эталонов, т.е. авторских образцов, на которых были проведены исследования, приведшие к открытию нового минерала, разновидности или уточнены химические, структурные и другие параметры известных минеральных видов. Кроме того, проводится работа по пополнению коллекции исследованными образцами, включая образцы любых минералов, которые были проанализированы или исследованы какими-либо физическими методами.

С этой целью Музей обращается ко всем, кто занимался исследованием минералов, с просьбой присылать в Музей для пополнения коллекций образцы, результаты исследований которых уже опубликованы (с соответствующей библиографической ссылкой), а также любые другие образцы, представляющие музейный интерес (новая находка, новое месторождение, необычные размеры или необычная ассоциация и т.д.). Имя приславшего заносится в специальную инвентарную книгу.

В Музее имеется также коллекция прозрачных и полированных шлифов минералов, поэтому Музей заинтересован также в получении изученных шлифов, особенно редких минеральных видов и разновидностей. В музее есть также коллекция искусственно выращенных минералов, пополнение которой также очень важно.

Ученый секретарь Минералогического музея
им. А.Е. Ферсмана АН СССР Л.В. БУЛГАК

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Барсанов Г.П., Яковлева М.Е.</i> Минералогическое исследование некоторых поделочных и полудрагоценных разновидностей скрытокристаллического кремнезема	5
<i>Гафт М.Л., Горобец Б.С., Малинко С.В.</i> О возможностях использования люминесценции для экспрессного выявления и диагностики минералов бора в горных породах	36
<i>Доломанова Е.И., Горбатов Г.А., Пилюян Г.О., Успенская А.Б.</i> Температура инверсии, диэлектрическая проницаемость и другие свойства кварца разного генезиса	44
<i>Дымков Ю.М., Слётов В.А.</i> Совместное образование кристаллов и зернистых агрегатов в гидротермальных "отстойниках"	54
<i>Заявьялов Е.Н.</i> О конституции теллуридов висмута	59
<i>Корнетова В.А., Малов В.С., Степанов С.С., Серебrenикова Н.Д.</i> О минералогическом составе псевдоморфоз по ильмениту из пегматитов Восточного Забайкалья	71
<i>Левшин Е.С., Бульенков Н.А., Макеев Х.И.</i> Структурно-морфологическая пористость в искусственных кристаллах корунда	77
<i>Назарова А.С., Рябева Е.Г., Юркина К.В., Зенкина Н.И.</i> Исследование станнина из месторождений касситерит-силикатной и касситерит-сульфидной формаций	86
<i>Некрасова А.Н., Сандомирская С.М., Чувикина Н.Г.</i> Минералы олова в рудах вулканогенного золото-серебряного месторождения	94
<i>Свешникова О.Л.</i> О серебросодержащем галените одного из месторождений Приморья	102
<i>Степанов В.И., Матросова Т.И., Быкова А.В.</i> О генезисе таумасита из различных типов месторождений и его химический состав	107
<i>Тарновский Г.Н., Кашаева Г.М., Ширяева В.А.</i> Скорзалит из пегматитов и гидротермалитов Сибири	111
<i>Успенская А.Б., Доломанова Е.И., Бондаренко А.Т.</i> Удельное электрическое сопротивление кварца оловяродных месторождений при нагревании	117
<i>Чукова Ю.П.</i> Фотопроводимость и эффект оптической памяти в алмазе	127
<i>Яхонтова Л.К., Нестерович Л.Г., Грудев А.П.</i> Химическое и бактериальное окисление арсенопирита	133

Минералогические заметки

<i>Аполлонов В.Н., Соколов В.Н., Ульянов А.А.</i> О морфологии кристаллов мельниковита (грейгита)	141
<i>Гаранин В.К., Дорфман М.Д., Жиллева В.А., Кудрявцева Г.П.</i> Состав и магнитные свойства титаномagnetита из района Мушугай-Худук (МНР)	144
<i>Дорфман М.Д., Горощенко Я.Г., Бирюк Л.И., Князева Д.Н.</i> О взаимодействии ломоносовита с водными растворами фтористого натрия и углекислого газа	149
<i>Онтоев Д.О., Дружинин А.В., Цепин А.И., Вяльсов Л.Н., Басова Г.В.</i> Минералы ряда гринокит-вюрцит Кти-Тебердинского месторождения	152
<i>Петрова М.Г., Лосева Т.И., Заявьялов Е.Н., Столярова Т.И.</i> О симпсоните	158
<i>Потапова Л.И., Ермакова В.И., Яковлева М.Е.</i> О составе битуминозных веществ серебрянистого обсидиана	163
<i>Рыжов Б.И., Федоров О.В., Савчук Б.В.</i> Флюорит-уранофановый гипергенный парагенезис	165
<i>Слётов В.А.</i> О деформации, расщеплении и замещении кристаллов антимонита растущими кристаллами кварца	167
<i>Сучкова Е.М., Коваленко И.В., Свириденко А.Ф.</i> Самородный свинец из ультрамафитов Центрального Казахстана	172
<i>Тарновский Г.Н.</i> Барит из пегматитов Западного Прибайкалья	173
<i>Яковлева М.Е.</i> О шерле из гранитов пос. Колывань Алтайского края	175
Ко всем исследователям минералов	179

УДК 549.514.52

Минералогическое исследование некоторых поделочных и полудрагоценных разновидностей скрытокристаллического кремнезема. Барсанов Г.П., Яковлева М.Е. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1981, вып. 29.

Исследованы хризопраз, сапфирин, карнеол-сердолик, кахолонг, плазма, гелиотроп, моховик, кремьень с целью выяснения состава слагающих их главных минералов кремнезема и минералов примесей. Особое внимание обращено на причины окраски. Табл. 5, ил. 33, библиогр. 3 назв.

УДК 535.37:549

О возможностях использования люминесценции для экспрессного выявления и диагностики минералов бора в горных породах. Гафт М.Л., Горобец Б.С., Малинко С.В. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1981, вып. 29.

Обнаружено, что цвет и спектры люминесценции имеют диагностический характер для семи минералов бора; в том числе промышленно важных — данбурита, датолита, кальциборита, норденшельдина. Кроме того, люминесцентные свойства позволяют индивидуально обнаруживать и диагностировать еще 10 минералов бора в пределах конкретных месторождений, а также отделять группы из семи экзогенных борных минералов от сопутствующих. Приведены спектры примесных (р.з.э., марганец, сорбируемые органические и водосодержащие комплексы) и собственных центров люминесценции минералов бора и сопутствующих (мешающих) минералов, указана частота встречаемости данного цвета (центра) в образцах каждого минерала, а также процент нелюминесцирующих образцов. Табл. 1, ил. 4, библиогр. 3 назв.

УДК 549.1:53

Температура инверсии, диэлектрическая проницаемость и другие свойства кварца разного генезиса. Доломанова Е.И., Горбатов Г.А., Пилюян Г.О., Успенская А.Б. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1981, вып. 29.

Изучены кварцы разного генезиса, показано различие их физических свойств в зависимости от условий образования, физическая неоднородность их свойств, обусловленная особенностями состава и строения. Впервые установлено, что температура инверсии нерудоносного кварца значительно ниже (менее 550°), чем рудоносного. Табл. 2, ил. 6, библиогр. 10 назв.

УДК 548.2

Совместное образование кристаллов и зернистых агрегатов в гидротермальных отстойниках. Дымков Ю.М., Слетов В.А. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1981, вып. 29.

Охарактеризованы структуры одновременного роста кристаллов и зернистых агрегатов в слоистых осадках гидротермальных флюорит-баритовых и кальцитовых "отстойников" соответственно из месторождений Усугли (Забайкалье) и Хайдаркан (Средняя Азия). Ил. 4, библиогр. 10 назв.

УДК 549.31

О конституции теллуридов висмута. Завьялов Е.Н. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1981, вып. 29.

Проведены микрорентгеноспектральные и рентгенографические (метод Дебая) исследования 20 природных и 11 искусственных образцов теллуридов висмута. Установлена переменность состава теллуридов висмута от 17,9 до 47,8 вес. % Те. По структурным особенностям в этих пределах выделены 3 гомогенные области на основе соединений Bi_2Te (хедлит), Bi_4Te_3 (верлит), Bi_2Te_2 (цумоит) и стехиометрическое соединение Bi_2Te_3 (теллуровисмутит). Определены границы распространения гомогенных областей и изменения параметров элементарной ячейки соединений в зависимости от состава. Табл. 9, ил. 1, библиогр. 45 назв.

УДК 549.514.6

О минералогическом составе псевдоморфоз по ильмениту из пегматитов Восточного Забайкалья. Корнетова В.А., Малов В.С., Степанов С.С., Серебряникова Н.Д. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1981, вып. 29.

Описываются псевдоморфозы по ильмениту из пегматитов Восточного Забайкалья, состоящие из рутила, брукита и анатаза, их химический состав, установленный на рентгеновском микроанализаторе, а также возможный состав минералов-примесей. В рутиловой псевдоморфозе найден редкий минерал — водный фосфат иттрия — черчит. Приводятся фотографии, сделанные на электронном микроскопе. Табл. 2, ил. 6, библиогр. 13 назв.

УДК 548.5

Структурно-морфологическая пористость в искусственных кристаллах корунда. Левшин Е.С., Бульенков Н.А., Макеев Х.И. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1981, вып. 29.

Выделено несколько типов пор, образующихся в искусственных кристаллах корунда, которые отличаются по форме, размеру, ориентации и характеру распределения. С помощью кристалло-геометрического анализа установлена связь между закономерно ориен-

тированной мелкой пористостью и шероховатостью поверхности фронта кристаллизации, обусловленной проявлением активных граничных форм корунда. Табл. 2, ил. 9, библиогр. 11 назв.

УДК 549.3

Исследование станнина из месторождений касситерит-силикатной и касситерит-сульфидной формаций. Назарова А.С., Рябева Е.Г., Юркина К.В., Зенкина Н.И. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1981, вып. 29.

В изученных 16 месторождениях касситерит-сульфидной и касситерит-силикатной формаций Дальнего Востока и Приморья выявлены две генерации станнина, отличающиеся по парагенетическим ассоциациям, составу и свойствам. Для месторождений этих формаций характерно типичное окисление станнина с образованием вторичного касситерита. Табл. 3, ил. 3, библиогр. 15 назв.

УДК 549.251:553.412.411

Минералы олова в рудах вулканогенного золото-серебряного месторождения. Некрасова А.Н., Сандомирская С.М., Чувикина Н.Г. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1981, вып. 29.

Рассматриваются взаимоотношения минералов олова и золота, отлагавшихся в рудах в течение одной стадии. Приводятся новые данные о химическом составе и рентгеноструктурных особенностях редкого минерала — селенистого канфилдита. Табл. 3, ил. 2, библиогр. 13 назв.

УДК 549.328.1

О серебросодержащем галените одного из месторождений Приморья. Свешников А.О. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1981, вып. 29.

Галениты месторождения характеризуются повышенным содержанием серебра и сурьмы. Показано, что присутствие этих элементов в галените связано, с одной стороны, с механической примесью минералов серебра и сурьмы, а с другой — с изоморфной формой вхождения этих элементов в галенит. Галениты месторождения являются представителями серии твердых растворов в ряду $\text{AgSbS}_2\text{—PbS}$, при распаде которых с понижением температуры выделяется фрейсленбит — AgPbSbS_3 . Приводятся данные рентгеноспектрального анализа фрейсленбита, значения a_0 и микротвердости галенитов с различным содержанием серебра. Табл. 2, библиогр. 16 назв.

УДК 549.681

О генезисе таумасита из различных типов месторождений и его химический состав. Степанов В.И., Матросова Т.И., Быкова А.В. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1981, вып. 29.

Анализируются данные о парагенезисе в 20 месторождениях таумасита, в том числе трех новых — в базальтах Уравели (Грузия), волластонитовых скарнах Солонго (Бурятия) и шеелит-кварцевых штокверках Верхне-Кайрактинского месторождения (Казахстан). Установлено, что всюду развит один и тот же парагенезис с цеолитами и апофиллитом с самым поздним таумаситом. Наиболее распространены мономинеральные прожилки таумасита в апомагнезиальных известковых скарнах, принадлежащие к той же самой ассоциации. Первоначальные находки таумасита в пустотах метаморфизованных руд архейских пород Швеции представлены тем же самым парагенезисом. Обращается внимание на эндогенные конкреции таумасита из кимберлитов и волластонитовых скарнов. Химический состав и физические свойства таумасита постоянны. Отклонения от них обязаны ошибкам определения. Табл. 1, библиогр. 10 назв.

УДК 549.753.6

Скорзалит из пегматитов и гидротермалитов Сибири. Тарновский Г.Н., Кашаева Г.М., Ширяева В.А. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1981, вып. 29.

В кварцевых и мусковит-кварцевых жилах месторождения редкометалльных пегматитов Сибири обнаружен скорзалит. Представлен мелкими зернами и ассоциируется с андалузитом, сидлиманимом, апатитом, монтебразитом, митридатитом, магниотриплитом, нигеритом. Цвет скорзалита синий, различных оттенков. $N_Q = 1,672$, $N_D = 1,630$. Уд. вес — 3.36. Химический состав (%): Al_2O_3 — 33,51, FeO — 14,27, MgO — 1,76, CaO — 1,20, MnO — 0,02, P_2O_5 — 44,32, H_2O^+ — 4,29. Сумма 99,37. Под воздействием поздних гидротермальных и гипергенных процессов подвергается замещению даллитом и ксантокситом. Табл. 3, библиогр. 7 назв.

УДК: 549.514.5; 537.312.6

Удельное электрическое сопротивление кварца оловорудных месторождений при нагревании. Успенская А.Б., Доломанова Е.И., Бондаренко А.Т. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1981, вып. 29.

В результате изучения удельного электрического сопротивления ρ и энергии активации E_0 у кварцев разного генезиса установлено, что на величины ρ и E_0 существенно влияют присутствие параморфозы α -кварца по β -кварцу, химический состав и количество газовой-жидких включений в жильном кварце. При нагревании кварца при вскрытии жидких включений ρ падает, а при вскрытии газовых — возрастает. У всех генетических групп кварца наблюдается аномальное поведение ρ в области температур фазового перехода. Ширина температурного интервала этой области различна в каждой генети-

ческой группе кварца. Интервал температуры инверсии у гребенчатого нерудоносного кварца значительно ниже, чем у сливного рудоносного кварца. Табл. 3, ил. 5, библиогр. 15 назв.

УДК 549.211; 535.215

Фотопроводимость и эффект оптической памяти в алмазе. Ч у к о в а Ю.П. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1981, вып. 29.

Рассмотрены свойства фотопроводимости природных алмазов при возбуждении видимым и ближним инфракрасным излучением. Показано, что разнообразные по форме кривые спектральных характеристик фотопроводимости являются следствием различного вклада в суммарную кривую двух полос фотопроводимости, причем максимум одной лежит в сине-голубой части спектра, а другой — в красной. Фотопроводимость в красной области спектра имеет нестационарный характер вследствие постепенного опустошения уровня, ответственного за нее. Это предопределяет наличие эффекта оптической памяти как у безазотных, так и у азотсодержащих алмазов. Рассмотрена тонкая структура спектров фотопроводимости и показано, что она может быть использована для изучения неоднородности кристаллов природных алмазов и диагностики различных центров азота в них. Библиогр. 16 назв., ил. 4.

УДК 549.068.41+622.242

Химическое и бактериальное окисление арсенопирита. Я х о н т о в а Л.К., Н е с т е р о в и ч Л.Г., Г р у д е в А.П. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1981, вып. 29.

Методом электрохимии и с использованием диаграмм Eh—pH изучен механизм химического окисления арсенопирита. Выведены уравнения окисления сульфидарсенита для различных областей pH сернокислой среды. Показана тесная связь характера окисления арсенопирита с типом его проводимости и в зависимости от контактирования с тем или иным сульфидом-спутником. Арсенопирит различной проводимости и смеси его с пиритом и халькопиритом также окислялись с помощью бактерий *Thiobacillus ferrooxidans*. Процесс рассмотрен с позиции электрохимической модели окисления. Установлена высокая скорость бактериального окисления, превышающая в 6–7 раз химический процесс. Показана бактериальная экстракция Fe, As и O в раствор в высших валентных состояниях. Выявлено различие в характере бактериального окисления арсенопирита дырочной и электронной проводимости. Табл. 3, ил. 4, библиогр. 9 назв.

УДК 549.327.7

О морфологии кристаллов мельниковита (грейгита). А п о л л о н о в В.Н., С о к о л о в В.Н., У л ь я н о в А.А. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1981, вып. 29.

Исследование агрегатов мельниковита из майкопской глины (Ставропольский край) показало, что кристаллы мельниковита в этих агрегатах представлены плоскогранными кубоктаэдрами. Табл. 2, ил. 2, библиогр. 6 назв.

УДК 549.553

Флюорит-уранофановый гипергенный парагенезис. Р ы ж о в Б.И., Ф е д о р о в О.В., С а в ч у к Б.В. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1981, вып. 29.

На одном из месторождений урано-молибденовой формации в зоне окисления среди вторичных урановых минералов встречен гипергенный флюорит. Выделены и описаны два флюоритсодержащих парагенезиса: флюорит-бета-уранофановый и более поздний флюорит-уранофановый. Предполагается, что смена парагенезисов произошла в результате понижения pH растворов. Библиогр. 1 назв., ил. 1.

УДК 549.731.14

Состав и магнитные свойства титаномагнетита из района Мушугтай-Худук в МНР. Г а р а н и н В.К., Д о р ф м а н М.Д., Ж и л ь е в а В.А., К у д р я в ц е в а Г.П. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1981, вып. 29.

Описано скопление крупных дендритных кристаллов титаномагнетита среди карбонатов района Мушугтай-Худук в Монголии. Приведены результаты изучения фазового состава на электронно-зондовом приборе IXA-50A фирмы JEОI (Япония), а также магнитными методами. Установлено, что сходные по внешней морфологии дендритные кристаллы титаномагнетита отличаются по фазовому составу. Выделены две разновидности титаномагнетита, отличающиеся фазовым составом. Первая представлена магнетизированным магнетитом без существенных изоморфных примесей, в которой наблюдаются ориентированные по октаэдру пластинчатые вроски существенно ильменитового состава. Вторая сложена гематитом с редкими реликтами магнетита и включениями рутила. Табл. 1, ил. 3, библиогр. 8 назв.

УДК 551.533.25

О взаимодействии ломоносовита с водными растворами фтористого натрия и углекислого газа. Д о р ф м а н М.Д., Г о р о ш е н к о Я.Г., Б и р ь ю к Л.И., К н я з е в а Д.Н. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1981, вып. 29.

В статье приводятся результаты экспериментальных работ, полученных при изучении взаимодействия ломоносовита с водными растворами фтористого натрия и углекислого газа. Установлено, что минерал переходит в раствор в виде сложного кремне-титан-фосфатного комплекса, стабильного за счет вхождения в его состав фтор-иона. В виде

таких комплексов продукты разложения ломоносовита могут переноситься растворами в гипергенных условиях, из которых по мере разбавления водой образуются вторичные минералы. Табл. 1, библиогр. 5 назв.

УДК 549.3

Минералы ряда гринокит-вюрцит Кти-Тебердинского месторождения. О н т о е в Д.О., Д р у ж и н и н А.В., Ц е п и н А.И., В я л ь с о в А.Н., Б а с о в а Г.В. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1981, вып. 29.

В статье приводятся данные о составе, оптических свойствах и парагенезисе минералов ряда гринокит—цинксодержащий гринокит—цинковый гринокит и кадмиевый вюрцит. Табл. 2, ил. 4, библиогр. 9 назв.

УДК 549.75

О симпсоните. П е т р о в а М.Г., Л о с е в а Т.И., З а в ь я л о в а Е.Н., С т о л я р о в а Т.И. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1981, вып. 29.

Описан симпсонит, приводятся данные его химического анализа. Детальными исследованиями методами микроскопического, рентгенометрического анализа, с применением рентгеновского микроанализатора установлено, что симпсонит замещается микрочернистым агрегатом воджинита, микролита и стибнотанталита. Табл. 3, ил. 1, библиогр. 6 назв.

УДК 549.691.1; 552.578.3

О составе битуминозных веществ серебристого обсидиана. П о т а п о в а Л.И., Е р м а к о в а В.И., Я к о в л е в а М.Е. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1981, вып. 29.

Приведен групповой состав битуминозного вещества, извлеченного из серебристого обсидиана и данные его ИК-спектров. ИК-спектр исходного битуминозного вещества соответствует спектру смол. Библиогр. 8 назв. ил. 1.

УДК 549.313

О деформации, расщеплении и замещении кристаллов антимонита растущими кристаллами кварца. С л е т о в В.А. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1981, вып. 29.

Приводятся наблюдения, характеризующие морфологические взаимоотношения кристаллов антимонита с кристаллами и агрегатами кварца. Показано, что причиной механического расщепления и деформации кристаллов антимонита может являться кристаллизационное давление, оказываемое на них растущими кристаллами кварца. Ил. 5., библиогр. 11 назв.

УДК 552.124.3:550.4

Самородный свинец из ультрамафитов Центрального Казахстана. С у ч к о в а Е.М., К о в а л е н к о И.В., С в и р и д е н к о А.Ф. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1981, вып. 29.

Сообщается о находке самородного свинца в жадеитоносных ультрамафитовых массивах Северного Прибайкалья. Самородный свинец в единичных знаках встречен во всех разновидностях серпентинитов массивов Кенгерлау и Архарсу, но количество его резко возрастает во вмещающих жадеититы серпентинитах (околорудные серпентиниты). Приводятся данные состава самородного свинца по результатам количественного спектрального анализа. Накопление самородного свинца вблизи жадеититовых тел позволяет считать его одним из минералогических индикаторов жадеитообразования в ультрамафитах Центрального Казахстана. Библиогр. 10 назв.

УДК 549.761.3

Барит из пегматитов Западного Прибайкалья. Т а р н о в с к и й Г.Н. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1981, вып. 29.

На месторождении керамических пегматитов Нарын-Кунта (Западное Прибайкалье) обнаружен барит, слагающий тонкие прожилки и кристаллические корки на поверхности трещин. Образование барита обусловлено одновременным развитием в верхних частях месторождения процессов, типичных для коры выветривания, приведших к разрушению барийсодержащих породообразующих минералов пегматита. Установлен парагенезис барита с измененным борнитом, а также вторичными медными минералами. Библиогр. 3 назв.

УДК 549; 612.3; 553.521

О шерле из гранитов пос. Колывань Алтайского края. Я к о в л е в а М.Е. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1981, вып. 29.

Приведены химический состав и оптика шерла синего цвета из шпировых выделений турмалиновых гранитов. Табл. 1, ил. 2, библиогр. 16 назв.

Ко всем исследователям минералов. Б у л г а к Л.В. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1981, вып. 29.

В обращении к исследователям минералов говорится о том, как пополняются коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана АН СССР, и содержится просьба передавать изученные образцы и их шифры в фонды Музея. Со своей стороны Музей выдает минералы для необходимой работы различного рода специалистам.