

Лукашев К. И., Ковалев В. А. и др. Геохимия озерно-болотного литогенеза. Минск: Наука и техника, 1971. 302 с.

Тарантов А. С. Основные черты минералообразования в сапропелях в связи с использованием их в народном хозяйстве // Изв. вузов. Геология и разведка. 1984. № 2. С. 51—56.

Тарантов А. С., Ильина Е. Д., Спиридовон В. А. Формы нахождения и генезис минералов железа в озерных сапропелях // Исследование торфяных месторождений. Калинин: Изд. Калинин. ун-та, 1981. С. 74—85.

ASTM. Powder diffraction file. Pennsylvania, ICPDS, 1989. Vol. 305. N 4.

Berner R. A. Iron sulphides formed from aqueous solution at low temperatures and atmospheric pressure // J. Geol. 1964. Vol. 72. P. 293—306.

Rickard D. T. The chemistry of iron sulphide formation at low temperature // Stockholm Contrib. Geol. 1969. Vol. 20. N. 1. P. 67—97.

Калининский политехнический
институт

Институт мерзлотоведения
СО АН СССР Якутск

Поступила в редакцию
21 июня 1988 г.

УДК 548.3 : 546.221

© ЗВМО, вып. 1, 1990 г.

E. Э. ТЮКОВА, Т. И. МАХОРКИНА

АРСЕНОПИРИТ: ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ОТ СОСТАВА

The studied arsenopyrite is from the deposits of three genetic types: gold-quartz, rare-metal and gold-silver. The composition fields of arsenopyrite are determined in relation to deposit types. By linear regression method the dependence of unit cell parameters of the structure from sulphur and arsenic content is shown.

В области составов арсенопирита $\text{FeAs}_{0.9}\text{S}_{1.1}$ — $\text{FeAs}_{1.1}\text{S}_{0.9}$ ($\text{As} : \text{S} = 0.82—1.22$) (Kretschmar, Scott, 1976) его структура меняется с триклиновой (псевдомоноклинной) на моноклинную (псевдоромбическую), причем точная граница морфотропного перехода не определена, а зависимости параметров кристаллических структур от состава построены по непредставительным выборкам (Mogimoto, Clark, 1961). Нами предпринята попытка осветить эти вопросы на основании систематического изучения минерала.

Исследования выполнены на выборке образцов арсенопирита из шести месторождений трех генетических типов: золото-кварцевого без определенной связи с гранитоидным магматизмом (1), редкометалльного, генетически связанным с гранитоидами (2), и золото-серебряного вулканогенного характера (3). Руды выбранных объектов не имеют геологических и минералогохимических признаков эпигенетического преобразования и пространственного совмещения разновременных гидротермальных процессов. Месторождения первых двух типов формировались длительное время в равновесном $P-T$ -режиме минералообразования (Гончаров и др., 1984), формирование руд третьего типа месторождений происходило в крайне нестабильной термодинамической обстановке (Гончаров, Сидоров, 1979). В рудах редкометалльных месторождений установлен парагенезис арсенопирита с леллингитом, а для руд месторождений золото-кварцевого и золото-серебряного типов характерен парагенезис арсенопирита с пиритом.

Для составления рабочей коллекции арсенопирита из каждого образца руды получена тяжелая фракция, которая являлась исходным материалом для отбора. Состав минерала определялся микрорентгеноспектральным анализом

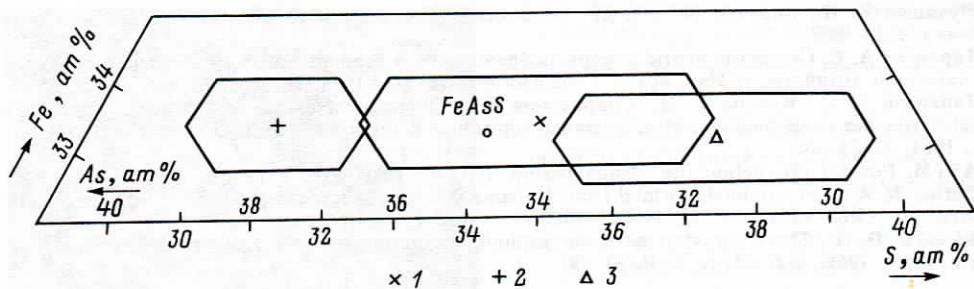


Рис. 1. Поле составов природного арсенопирита месторождений трех типов в системе Fe—As—S.
1 — золото-кварцевый, 2 — редкометалльный, 3 — золото-серебряный.

(Самебах, СВКНИИ ДВО АН СССР, аналитик Г. А. Меркулов). Для всех образцов руды выполнялись 3—8 точечных анализов каждого из 3—5 зерен арсенопирита. Содержание элементов-примесей проверялось лазерным микроспектральным анализом (ЛМА-1, ИГиГ СО АН СССР, аналитик С. И. Портнягин), а также выборочным атомноабсорбционным анализом усредненных проб (Perkin Elmer, ИГиГ СО АН СССР, аналитик В. Г. Цимбалист). Из всей проанализированной коллекции для данной работы были отобраны фракции арсенопирита (порядка 300), отвечающие следующим критериям: выборка охватывает максимальный интервал соотношения As : S с шагом изменения содержания As и S не более 1 ат.%; состав отдельных зерен и фракции арсенопирита однороден, содержание элементов-примесей Ni+Co+Sb менее 1 ат.%.

Вся совокупность анализов разделена на три группы в соответствии с типами месторождений (рис. 1, см. таблицу). В целом состав исследованных образцов арсенопирита изменяется в пределах 29.2—38.4 ат.% S, 37.2—28.7 ат.% As. Отклонение содержания Fe от стехиометрии не превышает 1 ат.%, что соответствует литературным данным (Kretschmar, Scott, 1976; Mogimoto, Clark, 1961). Отмечается частичное перекрытие областей составов арсенопирита различных типов месторождений (рис. 1), которое максимально для золото-кварцевых и золото-серебряных руд. В общем виде доверительные интервалы составов арсенопирита в рудах редкометалльного и золото-кварцевого типов согласуются с положением границ области гомогенности арсенопирита (Clark, 1966; Kretschmar, Scott, 1976). Содержания S в арсенопирите из исследованных месторождений третьего типа (As : S=0.75) существенно превышают известные ранее (As : S=0.82) (Clark, 1966; Kretschmar, Scott, 1976; Козлов и др., 1986). Анализ литературных данных позволяет предполагать несколько причин возникновения арсенопирита высокосернистого состава. Согласно экспериментальным

Содержания (ат. %) основных элементов в образцах арсенопирита из месторождений 1—3 типов

Элемент	1 — золото-кварцевый ($n=237$)	2 — редкометалльный ($n=60$)	3 — золото-серебряный ($n=34$)
Fe	33.4 ± 0.6 (32.6—34.0)	33.4 ± 0.6 (32.1—34.0)	33.1 ± 0.6 (32.8—33.8)
As	32.9 ± 2.0 (35.6—31.4)	36.2 ± 1.0 (37.2—35.6)	30.8 ± 1.8 (32.5—28.7)
S	33.7 ± 2.0 (31.1—35.2)	30.4 ± 1.0 (29.2—31.1)	36.1 ± 1.8 (34.4—38.4)

П р и м е ч а н и е. В скобках приведены интервалы содержаний; n — число анализов.

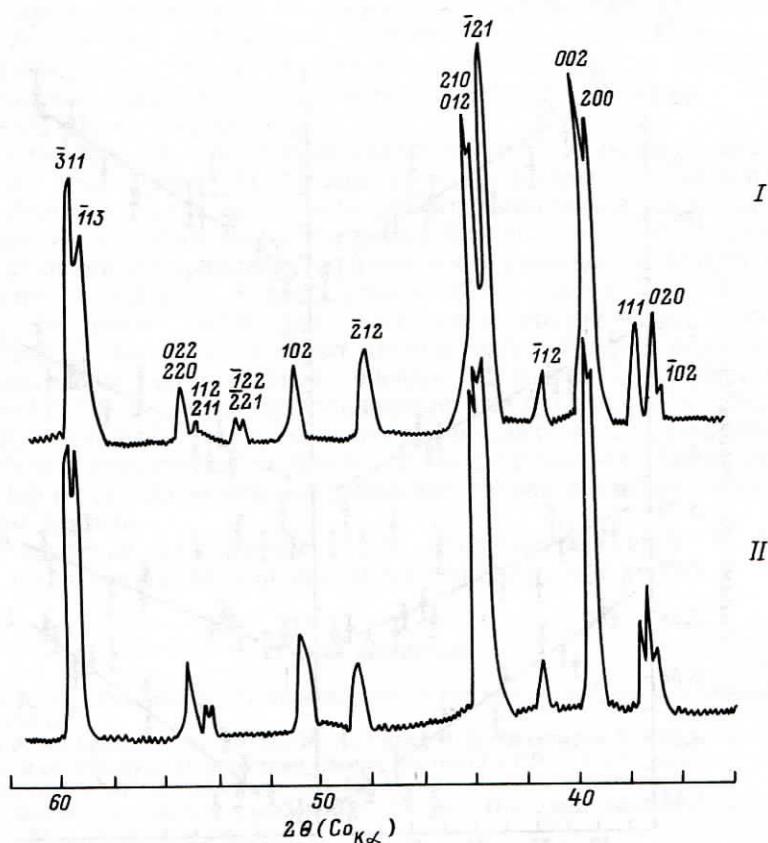


Рис. 2. Фрагмент дифрактограмм I и II типов образцов арсенопирита. Индексы отражений приведены в моноклинных осях (Morigimoto, Clark, 1961).

работам Л. Кларка (1966), для максимального замещения серой мышьяка в арсенопирите требуется сочетание низкой температуры и высокого всестороннего давления. В соответствии с термодинамическими расчетами (Кольцов, 1983) более сернистый арсенопирит, вероятно, может образовываться в менее восстановительных условиях, чем мышьяковистый. Не исключено, что отклонение в составе высокосернистого арсенопирита обусловлено присутствием FeS_2 , не раскристаллизовавшегося в самостоятельную минеральную фазу вследствие кинетических причин. Эти факторы не противоречат геологической обстановке, в которой установлен высокосернистый арсенопирит, и вполне могут иметь место при образовании руд в близповерхностных неравновесных условиях.

Для рентгенографических исследований были отобраны 30 образцов, максимально охватывающих область гомогенности арсенопирита: 28.88—38.40 at.% S, 38.38—28.96 at.% As (Kretschmar, Scott, 1976) при среднем шаге изменения содержания S и As 0.5 at.%. Исследования проводились дифрактометрическим методом (ДРОН-2.0, излучение Co_{Ka}). Параметры элементарных ячеек рассчитывались с помощью МНК по всему массиву отражений в моноклинных осях (Morigimoto, Clark, 1961) на ЭВМ «Искра-1256».

Было отмечено, что для арсенопирита характерны два типа дифрактограмм, которые отличаются разной степенью разрешения отражений 002 и 200; 121, 012 и 210; 113 и 311 (рис. 2). Дифрактограммы типа I и II имеют

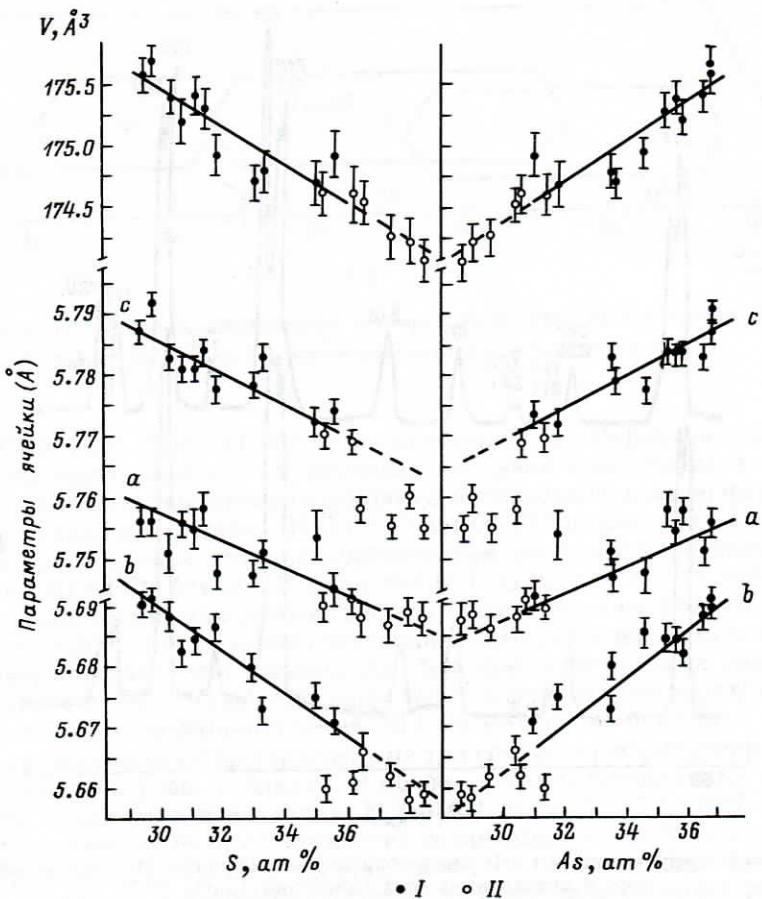


Рис. 3. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки арсенопирита от содержания S и As. Угол моноклинности β изменяется от 112.4° до 111.4° с увеличением содержания S от 29.3 до 38.4 at.%; I и II — образцы, имеющие дифрактограммы соответствующих типов.

арсенопириты с содержаниями S 29.3—36.2 и 35.2—38.4 at.% (As : S = 0.85—1.25 и 0.89—0.75) соответственно. Известно, что высокосернистые арсенопириты имеют триклиновую структуру, которую можно определить только монокристальными методами по значительному отличию интенсивностей отражений $(hk\bar{0})$ и $(h\bar{k}0)$ вследствие их двойникования вдоль оси [010], которое приводит к псевдомоноклинной симметрии (Mogimoto, Clark, 1961). Вероятно, различие дифрактограмм связано с триклиновостью структуры арсенопиритов с содержанием S 35.2—38.4 at.%. Данное предположение не противоречит наблюдающемуся разрыву в зависимости параметра c от содержания S и As (рис. 3).

Методом линейной регрессии определена зависимость параметров элементарных ячеек арсенопирита от содержания серы и мышьяка (As : S = 0.85—1.25, I тип дифрактограмм). Полученные уравнения имеют вид (a , b , c — Å, V — Å³, содержания элементов — at.%):

$$\begin{aligned}
 a &= 5.677 + 0.0021 \cdot As & a &= 5.816 - 0.0020 \cdot S \\
 b &= 5.546 + 0.0039 \cdot As & b &= 5.798 - 0.0036 \cdot S \\
 c &= 5.695 + 0.0025 \cdot As & c &= 5.854 - 0.0023 \cdot S \\
 V &= 169.49 + 0.1632 \cdot As & V &= 180.05 - 0.1538 \cdot S
 \end{aligned}$$

Средние арифметические значения расхождений экспериментальных и расчетанных по данным уравнениям параметров составили: $|a_s - a_p| = 0.002$, $|b_s + b_p| = 0.003$, $|c_s - c_p| = 0.001$ Å. Эти значения совпадают с экспериментальной погрешностью определения параметров элементарных ячеек, вычисленных методом наименьших квадратов.

Следует отметить, что полученные зависимости отличаются от аналогичных зависимостей, приведенных Н. Моримото и Л. Кларком (Morimoto, Clark, 1961). Это объясняется как существенно различными объемами выборок (5 образцов, один из которых синтетический), так и существенно различными концентрационными интервалами составов исследованных образцов (синтетический образец — 29.5 ат.% S, природные — 33.5—36.0 ат. % S). Кроме этого, в качестве реперной точки для построения графических зависимостей Н. Моримото и Л. Кларк используют данные искусственного образца арсенопирита, параметры элементарной ячейки которого ($a=5.828$, $b=5.720$, $c=5.792$, $\beta=113.2^\circ$) не соответствуют параметрам природных образцов в этом поле составов. Данный образец, согласно дифрактограмме, приведенной в указанной работе, структурно отличен от исследованных нами природных образцов. Параметры элементарных ячеек для природных образцов не противоречат нашим данным.

Авторы искренне благодарны И. В. Жерновскому и А. Г. Мочалову за помощь и ценные замечания при подготовке статьи к печати.

Список литературы

- Гончаров В. И., Сидоров А. А. Термобарогеохимия вулканогенного рудообразования. М.: Наука, 1979. 207 с.
- Гончаров В. И., Еремин Р. А., Котляр И. Н., Савва Н. Е., Шахтыров В. Г. Геолого-генетические модели золото- и сереброрудных формаций Северо-Востока СССР // Геология и полезные ископаемые Северо-Востока Азии. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1984. С. 109—127.
- Кларк Л. Фазовые отношения в системе Fe—As—S // Проблемы эндогенных месторождений. М.: Мир, 1966. Вып. 3. С. 160—250.
- Козлов Вл. К., Тюкова Е. Э., Козлов Вик. К., Борходоев В. Я. Субсолидусные фазовые взаимоотношения арсенопирита ниже 400 °C в псевдобинарной системе пирит—леллингит // Деп. ВИНИТИ № 5171-В86. 1986. 26 с.
- Кольцов А. Б. Фазовые соотношения и растворимость в системе Fe—As—S-H₂O при температуре до 300 °C // Вест. ЛГУ. 1983. № 12. С. 10—17.
- Kretschmar U., Scott S. D. Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe—As—S and their application // Canad. Miner. 1976. Vol. 14. P. 364—386.
- Morimoto N., Clark L. A. Arsenopyrite crystal-chemical relations // Amer. Miner. 1961, Vol. 46. N 11—12. P. 1448—1469.

Северо-Восточный комплексный
научно-исследовательский институт
ДВО АН СССР
Магадан

Поступила в редакцию
11 февраля 1988 г.

УДК 549.5 : 551.21

© ЗВМО, вып. 1, 1990 г.

Д. чл. Ю. А. КОЛЯСНИКОВ

ЕЩЕ РАЗ ОБ АГАТАХ И ВМЕЩАЮЩИХ ШАРОВЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ

The paper provides information on the role of seismic factor in agate genesis. Exothermal reaction of juvenile water synthesis in the temperature range 700—500 °C related to polymerization and recrystallization of alkali glasses might be the main factor of enclosing lithophysae origin.

В недавно изданных монографиях (Годовиков и др. 1987; Гончаров и др., 1987) дана многоплановая картина сложной и динамичной жизни кремнезема во