

АКАДЕМИЯ НАУК
СССР

МИНЕРАЛЫ

И ПАРАГЕНЕЗИСЫ
МИНЕРАЛОВ
РУДНЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СЕКЦИЯ НАУК О ЗЕМЛЕ
ВСЕСОЮЗНОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО

МИНЕРАЛЫ
И ПАРАГЕНЕЗИСЫ
МИНЕРАЛОВ
РУДНЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ

826



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ЛЕНИНГРАД
1973



РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор — чл.-корр. АН СССР *П. М. Татаринов*

Заместители главного редактора:

д-р геол.-минер. наук *Д. В. Рундквист* и канд. геол.-минер. наук *Ю. Б. Марин*

Члены редколлегии:

акад. *Н. В. Белов*, д-р геол.-минер. наук *В. И. Герасимовский*,
д-р геол.-минер. наук *М. Н. Годлевский*, проф. *В. В. Доливо-Добровольский*,
акад. *Д. С. Коржинский*, проф. *А. А. Кузаренко*,
акад. АН УССР *Е. К. Лазаренко*, д-р геол.-минер. наук *А. С. Марфунин*,
чл.-корр. АН УССР *А. С. Поваренных*,
канд. геол.-минер. наук *Н. С. Рудашевский* (отв. секр.), проф. *С. П. Соловьев*,
доц. *П. А. Строна*, проф. *В. Б. Татарский*, проф. *И. И. Шафрановский*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАГЕНЕЗИСОВ СИСТЕМЫ Cu—Fe—S

Из многочисленных экспериментальных работ, посвященных изучению системы Cu—Fe—S, наиболее полными и важными для минералогии являются исследования Х. Мервина и Р. Ломбарда (Merwin, Lombard, 1937), а также Р. Юнда и Г. Каллеруда (Yund, Kullerud, 1961, 1966).

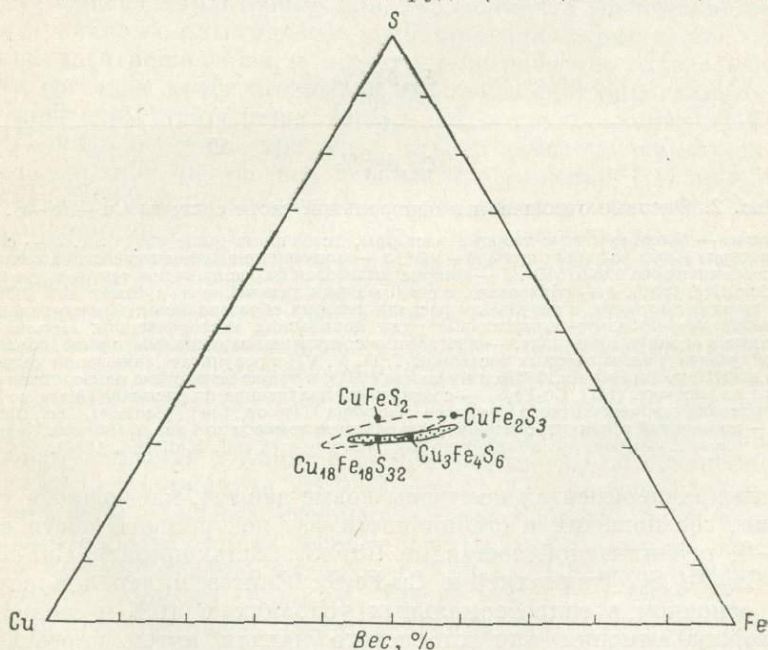


Рис. 1. Положение фаз в центральной части системы Cu—Fe—S.

Пунктирной линией обозначено поле промежуточного твердого раствора при 700° С (Yund, Kullerud, 1966), сплошной — условная граница поля таллахитового твердого раствора при комнатной температуре.

Согласно этим исследованиям, при высоких температурах (700° С и выше) в центральной части системы Cu—Fe—S существует большое однофазное поле, ограниченное составами CuFeS_2 , CuFe_2S_3 и $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_6$ (рис. 1 и 2). В работе Х. Мервина и Р. Ломбарда это поле именуется промежуточным твердым раствором, а Р. А. Юнд и Г. Каллеруд называют его халькопиритовым твердым раствором. При более низких температурах (500—600°),

как предполагают Р. Юнд и Г. Каллеруд, данное поле разделяется на две самостоятельные области, площадь которых уменьшается с понижением температуры (рис. 2). Промежуточный твердый раствор имеет кубическую структуру. Халькопиритовый твердый раствор около 550° переходит в тетрагональную модификацию и сохраняет ее до комнатной температуры. Кубанитовый же твердый раствор до 252° остается изоструктурным с высокотемпературным (промежуточным) твердым раствором, а ниже этой температуры существует вначале (от 252 до 213°) в тетрагональной, а затем (ниже 213°) в ромбической формах.

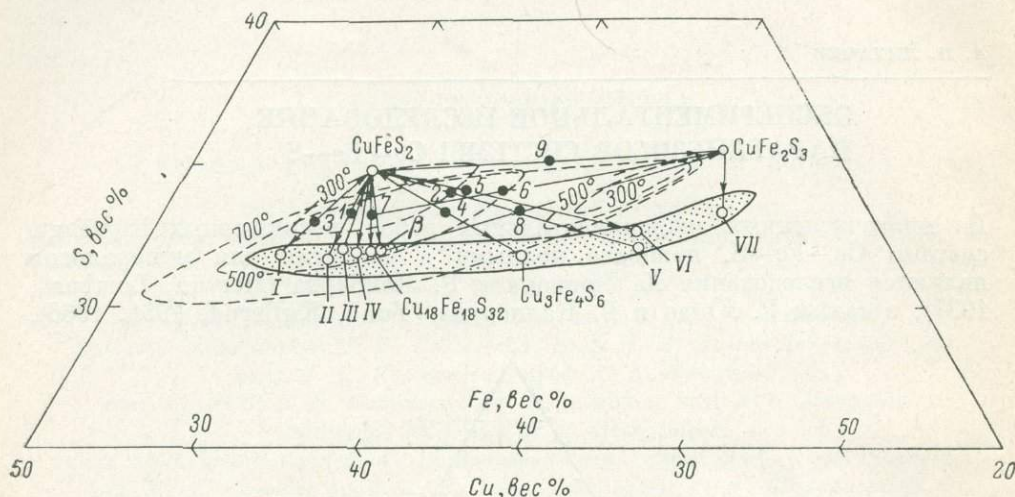


Рис. 2. Фазовые отношения в центральной части системы Cu—Fe—S.

Черные кружки — промежуточные твердые растворы, устойчивые выше 300°C : 1, 2 — синтезированы в гидротермальных условиях при 300 — 500° , 3 — получен при изменении состава халькопирита под воздействием нагрева около 550° , 4 — выкристаллизован из расплава при температуре выше 700° (Schlegel, Schüller, 1952), 5 — образован за счет реакции халькопирит+кубанит при 460° , 6—9 — природные твердые растворы, в результате распада которых образовались кубанито-халькопиритовые и халькопирито-кубанито-талнахитовые руды норильских месторождений; светлые кружки, расположенные в оконтуренном поле, — изотропные соединения талнахитового ряда, образующиеся при распаде промежуточных твердых растворов (I, II, V, VI) в результате замещения халькопирита (IV, β -фаза по Hiller, Probsthain, 1956) и кубанита (VII), а также вследствие непосредственной кристаллизации из раствора (III); $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_6$ — соединение, полученное из расплава (Merwin, Lombard, 1937) и при распаде промежуточного твердого раствора (4) от 700° (Schlegel, Schüller, 1952); $\text{Cu}_{18}\text{Fe}_{18}\text{S}_{32}$ — природный талнахит, содержащий в качестве примеси до 1 вес.% никеля; пунктирные линии — контуры полей твердых растворов (Yund, Kullerud, 1966).

В наших экспериментах получены новые данные, касающиеся условий выделения, соотношения и стабильности фаз центральной части системы Cu—Fe—S, ограниченной составами CuFeS_2 (халькопирит), CuFe_2S_3 (кубанит), $\text{Cu}_{18}\text{Fe}_{18}\text{S}_{32}$ (талнахит) и $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_6$. Синтез минералов осуществлялся в основном в гидротермальных условиях в 10%-м водном растворе хлорида аммония или хлористого натрия путем переотложения природных руд методом транспортной реакции (Годлевский и др., 1971). Изучение термической устойчивости сульфидов проводилось с применением кварцевых ампул. При диагностике фаз использовался электронный зонд, оптический, химический и рентгенометрический методы анализа.

Халькопирит

Халькопирит (CuFeS_2) является самым распространенным медьсодержащим минералом и наиболее важным источником меди. Он образуется в разнообразных средах и различных термодинамических условиях — от магматических до осадочных месторождений. В лабораторных условиях халькопирит получается сравнительно легко и многими способами:

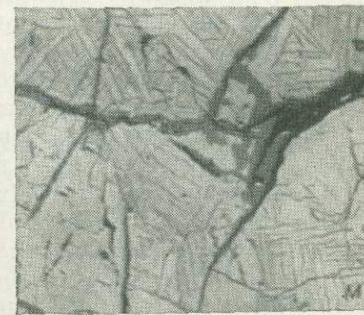
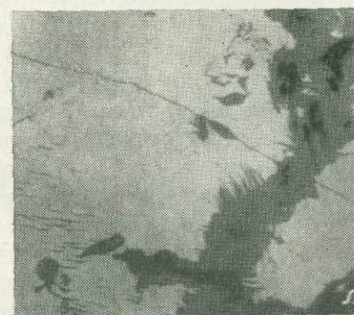
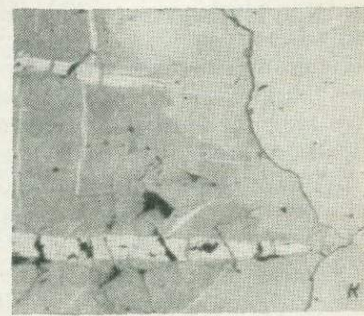
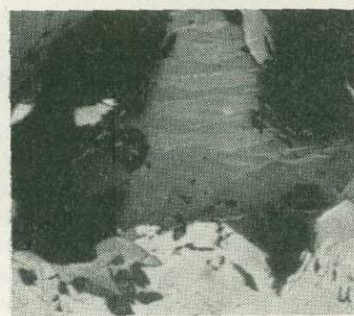
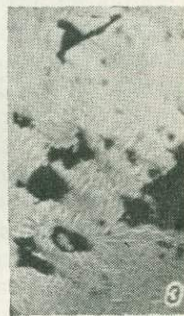
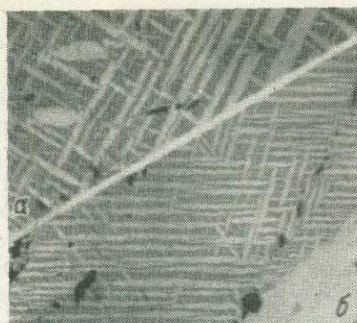
сплавлением пирита и халькозина, совместным нагреванием окисей меди и железа в атмосфере сероводорода, при нагревании смеси серы, железа и меди, в результате реакции между борнитом и пиритом, путем переотложения искусственных смесей и природных минералов в гидротермальных средах и т. д. (Merwin, Lombard, 1937; Филимонова, 1952; Prouwost, 1954a, 1954b; Donnay, Kullerud, 1958; Roseboom, Kullerud, 1959; Yund, Kullerud, 1961, 1966; Сорокин, Шорыгин, 1963).

В проводимых нами экспериментах халькопирит синтезировался гидротермальным способом и при кристаллизации сульфидного расплава. Методом транспортной реакции халькопирит синтезировался при температурах от 300 до 500° и изменении давления от 200 до 600 атм. В одних опытах он кристаллизовался непосредственно из водного раствора в ассоциации с пирротином или совместно с пиритом, а в других — выделялся в качестве продукта распада халькопиритового дефицитного серой твердого раствора, который, кристаллизуясь в виде мономинеральной массы, в процессе охлаждения (ниже 300°) распадался на две фазы: тетрагональный халькопирит и изотропное соединение.

При кристаллизации совместно с пирротином и пиритом халькопирит образовывал зернистые агрегаты, тесно сросшиеся с окружающими минералами (рис. 3, *ж*). В шлифе в отраженном свете эти зерна имеют однородное строение и характерные для халькопирита физические свойства, нередко проявлено пластинчатое двойникование кристаллов. Анализы с помощью электронного зонда и рентгенометрические определения показали, что состав и кристаллическая структура синтезированного халькопирита идентичны природному тетрагональному халькопириту (см. таблицу). Но надо отметить при этом, что на рентгенограммах не всегда проявлялось четкое раздвоение в области отражений 1.87 и 1.59 Å.

Халькопирит, образующийся путем распада твердого раствора, выкристаллизованного при температурах 300—500°, постоянно находился в срастаниях с изотропной фазой (рис. 3, *з, и*). По составу, кристаллической структуре и оптическим свойствам он соответствует обычному тетрагональному халькопириту. Изотропная фаза легко отличается от тетрагонального халькопирита по более темной (сероватой) окраске. Рентгенометрические данные порошковых проб (см. таблицу) указывают на сходство ее структуры с известными в данной части системы Cu—Fe—S кубическими соединениями (Hiller, Probsthain, 1956; Генкин и др., 1966). В составе изотропной фазы всегда обнаруживается дефицит серы (32—31 вес. %) по сравнению с тетрагональным халькопиритом (34.9%) (рис. 2, *II*), причем с уменьшением содержания серы и железа увеличивается способность фазы окисляться на воздухе. Наиболее бедные серой и богатые медью разности окисляются быстрее и сильнее, подобно талинахиту (Будько, Кулаков, 1963) и соединению $Cu_3Fe_4S_6$ (Merwin, Lombard, 1937).

Валовый состав смеси (тетрагональный халькопирит + изотропная фаза), отражающий состав распавшегося твердого раствора, судя по химическим анализам, также обнаруживает дефицит серы. Фигуративная точка его на диаграмме Cu—Fe—S находится ниже точки халькопирита (рис. 2, *I*) в поле промежуточного (халькопиритового) твердого раствора (Merwin, Lombard, 1937; Yund, Kullerud, 1966). Кроме того, в составе этого твердого раствора наблюдаются колебания как в содержании серы, так и в концентрации металлов. Наиболее бедные серой разности выделяют большее количество изотропной фазы, а богатые медью составы соответственно образуют и наиболее обогащенные ею разновидности. Следует сказать при этом, что рентгеновским анализом примесь одной фазы в другой выявляется лишь в случае значительных ее содержаний, поэтому только по рентгенометрическим данным нельзя судить о гомогенности получаемых продуктов.



**Результаты рентгенометрического анализа синтетических и природных фаз
центральной части системы Cu—Fe—S**

Фазы, синтезированные в гидротермальных условиях при ~450° С				Продукты распада твердого раствора, образованного из ассоциации кубанит + +халькопирит при ~460° С				Природный талнахит (Будько, Кулаков, 1963)		β-фаза (Hiller, Probsthain, 1956)		
тетрагональ- ный халько- пирит		талнахит		тетрагональ- ный халько- пирит		изотропная фаза				hkl	I	d
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d			
1	3.52			1	3.58							
6	(3.36)	5	(3.37)	6	(3.35)	3	(3.37)	4	(3.36)			
1	3.21											
10	3.06	10	3.04	10	3.04	10	3.04	10	3.05	222	10	3.06
1	2.79			2	2.80	3	2.79					
2	2.65	3	2.63	3	2.63			2	2.64	400	4.5	2.65
						1	2.46					
2	2.12											
3	(2.06)	5	(2.06)	5	(2.04)	2	(2.05)	2	(2.06)			
1	1.998											
						1	1.967					
6	1.881									440	9.5	1.874
7	1.864	8	1.867	9ш	1.856	8	1.864	8	1.868			
1	1.813											
1	(1.755)	2	(1.755)	3	(1.755)			1	(1.757)			
1	1.660											
5	1.600	7	1.598	7	1.589	7	1.591	6	1.592	622	7	1.600
4	1.579			5	1.573							
										444	1	1.536
1	1.524			1	1.520							
				1	1.507							
2	1.493											
1	1.466											
2	1.323	4	1.323	3	1.320			2	1.321	800	4.5	1.324
2	1.306			1	1.303							
3	1.214	5	1.216	3	1.211			5	1.213	662	5	1.216
4	1.205			4	1.205							
		2p	(1.194)									
		1p	(1.124)							840	2	1.186
5	1.079	6	1.083	7	1.077	6	1.08	6	1.079	844	7.5	1.082
4	1.07			5	1.069							
		1	1.030									
3ш	1.017	5ш	1.021			3	1.017			102.2	6	1.020
2ш	1.013			6	1.014							
2ш	1.002											

Условия съемки: РКД, Д = 57.3 мм, Fe-излучение, асимметричный метод. Аналитик Н. Г. Чувикина.

В целом опыты данной серии показывают, что в рассматриваемой части системы Cu—Fe—S ниже 300° устойчивыми фазами являются тетрагональный халькопирит, близкий к стехиометрическому составу, и изотропная фаза, соответствующая составам I, II, III и т. д. (рис. 2). Промежуточные же составы стабильны только выше 300°.

Рис. 3. Формы выделений сульфидных фаз.

а—д — сростания тетрагонального халькопирита (светло-серое) с изотропной фазой (темно-серое), являющиеся продуктами распада промежуточных твердых растворов, образованных в результате изменений природных минералов при нагреве: а — тетрагонального халькопирита, около 550°, 6 час., увел. 310; б — по кубаниту, 400°, 72 час., увел. 310; в — при реакции халькопирита (светло-серое) с пиротином (серое), около 350°, 7 час., увел. 610, иммерсия; г — по халькопириту вокруг магнетита, 500°, 9 час., увел. 570, иммерсия; д — по халькопириту вдоль трещин, 500°, 9 час., увел. 310; е — замещение тетрагонального халькопирита изотропной фазой (талнахитом) в гидротермальных условиях, 350°, увел. 80; ж — синтетическая ассоциация тетрагонального халькопирита + пирит, 350°, увел. 310; з — сростания изотропной фазы с тетрагональным халькопиритом, образовавшиеся при распаде синтезированного (350°) в гидротермальных условиях дефицитного серой твердого раствора, увел. 390; и — синтезированные в гидротермальных условиях (350°) сульфиды: внизу пиротино-халькопиритовая ассоциация, образовавшаяся при повышенном содержании серы, сверху — талнахит, кристаллизовавшийся в условиях пониженной концентрации серы с выделениями тетрагонального халькопирита, увел. 80; к — сростания природных минералов: пентландит II (белое), талнахит + тетрагональный халькопирит (темно-серое), кубанит (серое), образовавшиеся вследствие распада промежуточного твердого раствора, увел. 90; л, м — замещение халькопирита борнитом (темно-серое) при нагреве около 575° в течение 1 час. при свободном доступе воздуха (увел.: л — 80, м — 310).

Из сульфидного расплава халькопирит получен в опытах по расплавлению и кристаллизации (в эвакуированных кварцевых ампулах) пентландито-халькопирито-пирротиновых и пентландито-пирротино-халькопиритовых руд норильских месторождений. Во всех случаях синтезированный халькопирит, находясь в ассоциации с пирротинном, соответствовал по свойствам обычному халькопириту и никогда при этом не наблюдались выделения изотропной фазы, даже после очень быстрого охлаждения («мгновенная» закалка от 610°). Исходным материалом в последнем служила существенно пирротиновая руда месторождения Норильск I, в которой, кроме пирротина, составляющего около 70 об.%, содержались халькопирит ($\sim 15\%$), пентландит ($\sim 10\%$) и магнетит. Навеска в 10 г нагревалась в эвакуированной кварцевой ампуле при температуре $\sim 1000^{\circ}$ в течение 2 час., а затем постепенно охлаждалась со скоростью $\sim 70^{\circ}$ в час. По достижении 610° произошел взрыв ампулы, в результате которого сульфидный сплав был выброшен в находящуюся рядом с печью ванну, заполненную холодной водой. Остывший сульфидный слиток сразу же был приполирован и изучен под микроскопом. При этом обнаружилось, что основная масса шлифа представляла собой пирротин, в интерстициях зерен которого содержались выделения обычного по оптическим свойствам гомогенного тетрагонального халькопирита. Кроме пирротина и халькопирита, в шлифе содержались одиночные зерна магнетита и мельчайшие белые выделения в пирротине, являющиеся, очевидно, экссолюционным пентландитом.

Таким образом, тетрагональный халькопирит в проведенных опытах как однородная, близкая к стехиометрическому составу фаза, кристаллизовался только в тех случаях, когда в ассоциации с ним находились более богатые серой соединения (пирротин или пирит), т. е. в условиях сравнительно высокой концентрации серы в системе (точка ее состава размещалась в дивариантном поле халькопирит+пирит или халькопирит+моносulfидный твердый раствор). Если же содержание серы в системе было более низким, чем требует формула CuFeS_2 (состав системы в поле промежуточного—халькопиритового—твердого раствора), образовывался твердый раствор, устойчивый только до 300° . Ниже этой температуры он распадался на две фазы: тетрагональный халькопирит и изотропное соединение. Выделения изотропной фазы при дефиците серы в системе до 2—2.5% имеют вид мелких экссолюций, находящихся в преобладающей массе тетрагонального халькопирита. Поэтому, очевидно, можно полагать, что и распавшийся твердый раствор обладал в данном случае тетрагональной структурой. Но в некоторых опытах, где дефицит серы составлял более 2—2.5%, наблюдалась и обратная картина, когда изотропная фаза представляла собой преобладающую массу, содержащую выделения тетрагонального халькопирита. Следовательно, можно сделать вывод, что в интервале $300\text{—}500^{\circ}$ (и, по-видимому, выше) при дефиците серы до 2—2.5 вес.% халькопиритовый твердый раствор кристаллизуется и находится в тетрагональной форме. Ниже 300° этот твердый раствор становится неустойчивым и распадается с образованием бедной серой изотропной фазы и обычного тетрагонального халькопирита. В случае же большего дефицита серы (2—3%) халькопиритовый твердый раствор кристаллизуется в кубической форме, которая при охлаждении (ниже 300°) может выделить небольшое количество тетрагонального халькопирита.

Экспериментами многих исследователей (Buerger, Buerger, 1934; Merwin, Lombard, 1937; Hewitt, 1938; Hiller, Probsthein, 1956; Dannay, Kullerud, 1958; Frueh, 1958; Yund, Kullerud, 1961, 1966; Shima, 1962; Генкин и др., 1966, и др.) установлено, что тетрагональный халькопирит под воздействием нагрева (около 550°) приобретает кубическую струк-

туру. Было выявлено также, что в инверсированном халькопирите содержится меньше серы, чем требуется по формуле CuFeS_2 (Merwin, Lombard, 1937; Hiller, Probsthain, 1956; Yund, Kullerud, 1966), т. е. структурная инверсия минерала сопровождается изменением его состава.

Наиболее детальное исследование изменчивости халькопирита при нагревании проведено Д. Хиллером и К. Пробштейном (Hiller, Probsthain, 1956). Методом ДТА и рентгенометрическим анализом изучены природный и искусственный халькопириты. В результате опытов установлено, что при нагревании из халькопирита улетучивается сера (потеря веса пробы), вызывая структурные изменения минерала. В пробах, нагреваемых ниже 550° , когда потеря серы составляла не более 2.5%, структурные изменения исходного халькопирита не обнаруживались. Но нагрев выше 550° сопровождался резким увеличением потери веса (серы) и проявлением эндотермического пика на кривой ДТА. После охлаждения эти пробы состояли из двух фаз: тетрагональной α -фазы, изоструктурной с исходным халькопиритом, и кубической β -фазы. Обе эти фазы, как полагают авторы, являются продуктами распада высокотемпературного кубического твердого раствора (γ -фазы), образующегося в результате инверсии тетрагонального халькопирита. По мере повышения температуры нагрева в охлажденных продуктах количество β -фазы увеличивалось вплоть до полного исчезновения α -фазы (при 720°). Потеря веса пробы при этом составляла $\sim 3\%$ и соответствовала потере 9% серы. Наиболее бедная серой разность γ -фазы, возникающая около 720° , имела неустойчивую при комнатной температуре тетрагональную сверхструктурную ячейку, которая в течение нескольких дней переходила в кубическую форму, т. е. превращалась в β -фазу. При нагревании β -фаза около 230° снова переходила в γ -фазу.

На участке $550\text{--}620^\circ$ происходило наиболее интенсивное выделение минералом серы (судя по кривой потери веса), и это по существу совпадает с появлением эндотермического пика на кривой ДТА, рассматриваемого как признак перехода тетрагональной структуры в кубическую. Важным свойством данного превращения является его воспроизводимость при повторном нагреве и обратимость при охлаждении. Но оба эти свойства сохраняются только в пробах, имеющих дефицит серы не выше 2.5—3.0%. Когда же дефицит серы больше этой величины, характерный эндотермический пик на кривой ДТА отсутствует. Следовательно, обратимость структурной инверсии зависит от степени изменения состава минерала.

В опытах Х. Шима (Shima, 1962) халькопирит нагревался в атмосфере азота от 200 до 1000° . Результаты в основном подтвердили данные, полученные Д. Хиллером и К. Пробштейном, и дополнительно показали, что образующаяся по халькопириту ($\sim 550^\circ$) β -фаза при 850° , теряя серу, превращается в борнитовый твердый раствор + пирротин.

Все другие эксперименты, касающиеся изучения термической устойчивости халькопирита, также проводились в условиях, допускающих потерю серы; и, по-видимому, ни в одном из них не была получена кубическая модификация халькопирита, отвечающая по составу стехиометрической формуле этого минерала. Другими словами, в настоящее время отсутствуют доказательства существования кубического халькопирита состава CuFeS_2 , так же как отсутствуют данные о неустойчивости его тетрагональной формы (в случае равновесных условий) выше 550° .

Проведенные нами опыты по нагреванию сульфидных минералов в откаченных ампулах совместно с шариками серебра или электрума (Barton, Toulmin, 1964) показали, что природный халькопирит начинает терять серу при $100\text{--}120^\circ$. И чем выше поднимается температура нагрева, тем больше ее улетучивается из халькопирита. Потеря минералом серы сопровождалась фазовыми изменениями. Так, после нагрева при темпера-

турах 300—500° в отдельных участках халькопирита, главным образом около трещин, появлялись новообразования изотропной фазы (рис. 3, *д*), а нагрев при 550° и выше приводил к развитию этой фазы по всей площади образца (рис. 3, *а*). Скорость охлаждения образцов не оказывала заметного влияния на количественное соотношение изотропной и тетрагональной фаз. Но продолжительность нагрева и повышение температуры всегда приводили к увеличению изотропной фазы.

Образование изотропной фазы за счет халькопирита происходило также в опытах по гидротермальному переотложению сульфидных минералов. В образцах не до конца растворенного исходного материала, находящегося в горячей зоне (при температурах от 300 до 600°), часто наблюдаются срастания изотропной фазы с тетрагональным халькопиритом. В одном из таких наиболее низкотемпературных (~350°) опытов изотропная фаза замещала тетрагональный халькопирит (рис. 3, *е*). Образование изотропной фазы в этих условиях связано с опережающим выносом железа и серы (по сравнению с медью) из исходного халькопирита, вследствие чего халькопирит либо превращается в дефицитный серой твердый раствор, который при охлаждении распадается на две фазы — тетрагональный халькопирит и изотропное соединение, либо непосредственно замещается изотропной фазой. В наиболее высокотемпературных опытах (500—600°) по гидротермальному переотложению сульфидов изменение состава халькопирита доходило до образования борнита. Аналогичное замещение халькопирита наблюдалось также и при нагреве образцов (в пределах 550—600°) в условиях свободного доступа воздуха (рис. 3, *л*, *м*).

Изучение полученных после нагрева фаз показало, что одна из них является тетрагональным халькопиритом, а другая аналогична изотропной фазе, образующейся при распаде синтезированного в гидротермальных условиях дефицитного серой твердого раствора. Химический анализ продуктов изменений халькопирита, представляющих собой двухфазовую смесь, выявляет дефицит серы в них от 2 до 3 вес.%. Таким образом, в опытах по нагреванию халькопирита изотропная фаза образовывалась двумя способами: в результате прямого замещения халькопирита и вследствие распада промежуточного дефицитного серой твердого раствора. Развитие изотропного соединения в результате замещения халькопирита происходило в гидротермальных условиях при температуре около 350°, а образование изотропной фазы как продукта распада твердого раствора имело место в случае нагрева образцов выше 300°, когда вследствие потери серы халькопиритом образовывался дефицитный по сере твердый раствор, неустойчивый при низких температурах.

Во время нагревания халькопирит начинает изменять состав уже при 100°, и чем выше температура нагрева, тем больше меняется состав минерала. Вначале потеря серы (до 2—2.5%) не вызывает заметных изменений в кристаллической структуре халькопирита. Образующийся при этом дефицитный серой твердый раствор в процессе медленного охлаждения может выделить некоторое количество изотропной фазы. Когда же дефицит серы достигает 2.5% и более, тетрагональная решетка минерала становится неустойчивой и заменяется кубической структурой (при охлаждении этот твердый раствор выделяет незначительное количество тетрагонального халькопирита). Обычно критическое содержание серы достигается при нагреве халькопирита около 550°, когда инверсия тетрагональной структуры в кубическую фиксируется эндотермическим пиком на кривой ДТА. Но улетучивание серы из образцов происходит неравномерно. В отдельных участках, чаще около трещин, сера теряется больше, чем в окружающей плотной среде. Так же происходит более интенсивный ее вынос при нагреве образцов в водной среде, поэтому здесь

имеет место более раннее (при более низких температурах, чем 550°) достижение критического состава, при котором тетрагональная структура становится неустойчивой, т. е. в условиях интенсивного выноса серы структурная инверсия халькопирита происходит при более низких, чем 550° , температурах. По-видимому, при нагреве халькопирита в запаянных ампулах потеря серы не достигает слишком больших величин, так как в этих условиях некоторая часть улетучившейся серы при охлаждении имеет возможность возвратиться в исходное положение. Очевидно, с этим явлением связана обратимость структурной инверсии халькопирита, наблюдаемая около 550° , и воспроизводимость ее при повторном нагреве. Но, как показывают опыты А. Фру (Frueh, 1958) по изучению структуры монокристалла халькопирита до и после нагрева при 550° , а также эксперименты Д. Хиллера и К. Пробштейна (Hiller, Probsthain, 1956), восстановленная тетрагональная решетка не возвращается к исходной упорядоченности атомов.

Итак, данные обоих видов эксперимента (по синтезу и устойчивости халькопирита) согласуются между собой. Основная суть их заключается в следующем.

1. Халькопирит стехиометрического состава (в условиях экспериментов) образуется только в сравнительно богатой серой среде, в окружении пирротина или пирита. Если в системе содержится меньше серы (на 2—2.5%), чем требуется по формуле CuFeS_2 , кристаллизуется дефицитный (по сере) тетрагональный твердый раствор, выделяющий при охлаждении изотропную фазу. В случае же дефицита серы в системе более 2.5% кристаллизуется изотропная фаза, выделяющая по мере охлаждения тетрагональный халькопирит.

2. При температурах ниже 300°C устойчивыми являются лишь тетрагональный халькопирит, близкий к стехиометрическому составу, и изотропная фаза, соответствующая по составу таллахиту и искусственной β -фазе, полученной Д. Хиллером и К. Пробштейном (Hiller, Probsthain, 1956). Промежуточные составы стабильны только выше 300° (рис. 2).

3. Под воздействием нагрева тетрагональный халькопирит меняет состав и структуру. Изменение состава (улетучивание серы) начинается со 100 — 120° и прогрессирует с повышением температуры. Структурная инверсия его происходит, когда дефицит серы составляет 2.5—3 вес.%. Обычно (при нагреве в запаянных ампулах) такое количество серы халькопирит теряет по достижении $\sim 550^{\circ}$, но в условиях интенсивного выноса серы (при нагреве в водной среде и при свободном доступе воздуха) данное состояние наступает раньше и преобразование халькопирита происходит при более низких температурах.

Кубанит

В природных условиях кубанит (CuFe_2S_3) чаще всего находится в виде пластинчатых выделений среди халькопирита и является, по-видимому, продуктом распада высокотемпературного халькопиритового твердого раствора. В более редких случаях кубанит образует сплошные массы, развивающиеся при замещении пирротина и халькопирита или выделяется в виде хорошо образованных кристаллов в кварцевых жилах.

Сообщения о получении кубанита искусственным путем в литературе появлялись неоднократно (Schwartz, 1927; Borchert, 1934; Merwin, Lombard, 1937, и др.). Однако надежные данные, подтверждающие принадлежность синтезированных фаз к ромбическому кубаниту, отсутствуют.

Наиболее ранние экспериментальные сведения о кубаните получены Г. Шварцем (Schwartz, 1927) в опытах по нагреванию природных образцов кубанито-халькопиритового состава в эвакуированных ампулах.

Нагрев препаратов при 450—650° и быстрое охлаждение их приводили к полному исчезновению пластинчатых выделений ромбического кубанита. При медленном же охлаждении в халькопирите появлялись новообразования, которые Г. М. Шварц принял за экссолюционный ромбический кубанит.

Х. Борхерт (Borchert, 1934) также нагревал природные сростания кубанита и халькопирита и установил, что кубанит уже при 235° начинает замещаться изотропной фазой, отличающейся более низкой, чем у ромбического кубанита, отражательной способностью и коричневым цветом. Нагрев при более высоких температурах приводил к полному исчезновению кубанита и образованию на его месте сростаний двух фаз — изотропного соединения (~60%) и тетрагонального халькопирита (~40%). Полагая, что обе фазы образовались только за счет кубанита, Х. Борхерт пришел к выводу, что изотропное соединение представляет собой халькопирротин (CuFe_4S_6).

Р. Юнд и Г. Каллеруд (Yund, Kullerud, 1961, 1966) при изучении системы Cu—Fe—S получали только кубическую модификацию кубанита, лежащую ниже и левее точки стехиометрического состава кубанита (рис. 2). Как указывают эти авторы, кубический кубанит устойчив только до 252°. Ниже этой температуры он превращается в тетрагональную форму, устойчивую в интервале 252—213°.

А. Д. Генкин, А. А. Филимонова и др. (1966) в шлифах из руд норильских месторождений и рудопоявления р. Луча (Хабаровский край) описали изотропную фазу (кубический кубанит), развивающуюся по ромбическому кубаниту. В отличие от замещаемого кубанита, изотропная фаза имела более низкую отражательную способность и обладала розовато-коричневым оттенком. Состав ее определен близким к исходному кубаниту, но при этом не исключался некоторый дефицит серы. Кристаллическая структура изотропной фазы аналогична природному кубическому соединению (талнахиту) из норильских месторождений, синтетической β -фазе (Hiller, Probsthain, 1956), а также описанным в предыдущем разделе изотропным фазам, полученным в наших экспериментах.

Авторы упомянутой работы провели также опыты по нагреванию полированных образцов из месторождения Норильск I, содержащих пластинчатые выделения кубанита среди халькопиритовой основной массы. Нагрев образцов в термостате в течение получаса при температурах 225 и 235° приводил к тому, что по всей поверхности кубанита образовывалось изотропное соединение, идентичное кубическому кубаниту. А в случае нагрева ромбического кубанита в токе аргона, полное замещение его изотропной фазой происходило только при температуре 250° по истечении 5 час. нагрева.

В наших экспериментах также проводились опыты по нагреванию кубанита, причем многие из них по существу повторили опыты предшествующих исследований.

При нагревании в эвакуированных ампулах в интервале 230—250° кубанит, находящийся в сростаниях с тетрагональным халькопиритом, замещался изотропной фазой, оптические свойства, состав и кристаллическая структура которой соответствовали кубическому кубаниту, описанному А. Д. Генкиным, А. А. Филимоновой и др. (1966) и, по-видимому, аналогичному изотропному соединению, полученному Х. Борхертом (Borchert, 1934). В составе вновь образующейся фазы (по данным электронного зонда) обнаруживался небольшой (1—2 вес. %) дефицит серы (рис. 2, VII). Изучение этой фазы в шлифах показало, что она образуется в виде поверхностного слоя (часто вдоль трещин), толщина которого зависит от длительности нагрева и которую можно удалить полированием образца. Иными словами, нагрев при температуре 230—250° не приводит

к полному превращению кубанита, а вызывает только поверхностное замещение изотропной фазой, по-видимому, связанное с потерей минералом серы. Кроме того, при исследовании кубанитсодержащих руд Норильского и Талнахского месторождений было выяснено, что изотропная фаза (кубический кубанит) наблюдается в основном в тех полированных шлифах, которые проваривались в канифоли, тогда как в шлифах, приготовленных без предварительной проварки, изотропная фаза отсутствовала. Эти наблюдения указывают на возможность образования изотропной фазы во время изготовления шлифов, иногда даже без предварительной проварки непосредственно при полировке.

Нагрев ромбического кубанита совместно с тетрагональным халькопиритом при более высоких температурах (300—460°) приводил к образованию на месте пластинчатых выделений кубанита и прилегающих к ним халькопиритовых участков тонких закономерных сростаний изотропной фазы с тетрагональным халькопиритом (рис. 3, б). Определение состава электронным зондом (эталоны служили чистые металлы и природный тетрагональный халькопирит) показало, что в изотропной фазе содержится (вес. %): Fe — около 40, Cu — 27.4, S — 32.6, а находящийся в сростаниях с ней тетрагональный халькопирит приближается по составу к эталонному халькопириту. Кристаллическая структура этих фаз определялась по рентгенограммам порошковых проб, отобранных из полированных шлифов с помощью микротвердометра. Несмотря на то что анализированные пробы не всегда были достаточно однородными, рентгенограммы довольно однозначно указывают на изоструктурность изотропной фазы с кубическим кубанитом, кубическим халькопиритом, талнахитом, β -фазой и т. д. и принадлежность ассоциирующей с ней фазы тетрагональному халькопириту. Обычно в сростаниях этих двух фаз на долю изотропного соединения приходится около 50 объемн. %, а их общий состав соответствует (вес. %): Fe ~ 35, Cu — 31, S — 34, т. е. валовый состав вновь образованных продуктов отличается от стехиометрического состава исходного кубанита более высоким содержанием меди и сравнительно низкой концентрацией серы. Такое изменение состава могло произойти только в результате взаимодействия между кубанитом и окружающим его халькопиритом. По-видимому, данное взаимодействие сопровождалось образованием промежуточного дефицитного серой твердого раствора (устойчивого при температуре выше 300°), распадающегося при медленном охлаждении на два соединения: изотропную фазу и тетрагональный халькопирит (рис. 2, 5).

Следовательно, в рассматриваемых условиях превращение кубанита не осуществляется изохимически, как предполагал Х. Борхерт (Borchert, 1934), и образующаяся при этом изотропная фаза является не халькопиритом, а более богатым медью соединением, входящим в оконтуренную на рис. 2 группу кубических фаз, устойчивых при комнатной температуре.

Образование промежуточного твердого раствора, распадающегося на богатую железом изотропную фазу и тетрагональный халькопирит, происходит также вследствие взаимодействия халькопирита с пирротинем (рис. 3, в) и халькопирита с магнетитом (рис. 3, г). По-видимому, идентичные реакции имели место и в опытах Д. Хьюитта (Hewitt, 1938), который получал подобные сростания изотропной фазы с халькопиритом в результате взаимодействия пирротина с халькопиритом и принимал изотропное соединение, как и Х. Борхерт (Borchert, 1934), за халькопиритин.

Аналогичный твердый раствор кристаллизовался в наших опытах непосредственно из гидротермальных растворов в условиях относительно низкого содержания серы и повышенной концентрации железа в системе

(рис. 2, 2) при 310—350°. В процессе охлаждения твердый раствор распадается с выделением богатой железом изотропной фазы (рис. 2, V) и тетрагонального халькопирита (рис. 2, 3).

Таким образом, можно сделать выводы, что при нагревании в интервале температур 200—300° кубанит, вследствие потери серы замещается изотропной фазой, по составу и кристаллической структуре соответствующей кубаниту, описанному А. Д. Генкиным с соавторами (1966) (рис. 2, VII). Нагрев при более высоких температурах (выше 300°) вызывает взаимодействие кубанита с халькопиритом и приводит к образованию промежуточного твердого раствора (рис. 2, 5), который при охлаждении (ниже 300°) распадается с выделением тетрагонального халькопирита и изотропной фазы. По сравнению с изотропной фазой, развивающейся непосредственно по кубаниту, данное кубическое соединение содержит больше меди и меньше серы и железа (рис. 2, VI), но по кристаллической структуре существенно не отличается. Под микроскопом эти фазы сравнительно легко различаются по окраске. Для первого соединения (кубического кубанита) характерен коричневатый оттенок, тогда как вторая фаза выглядит более серой. Несмотря на различие в составе, обе фазы принадлежат к одному изоструктурному ряду.

Температура образования ромбического кубанита до настоящего времени остается невыясненной. Данные о быстрой изменчивости ромбического кубанита при нагревании, очевидно, не могут служить основанием для отнесения его к низкотемпературной (< 213°) форме по той причине, что условия нагрева во всех случаях допускали возможность его преобразования за счет изменения состава. До сего времени не производился и синтез ромбического кубанита, который в значительной мере прояснил бы этот вопрос.

Талнахит

Минерал, получивший название «талнахит», обнаружен И. А. Будько и Э. А. Кулаговым в рудах Норильского и Талнахского месторождений и именовался вначале природным кубическим халькопиритом (Будько, Кулагов, 1963). В рудах этих месторождений талнахит находится в тесной ассоциации с тетрагональным халькопиритом и пентландитом (рис. 3, к). Под микроскопом он изотропен, имеет более темную, чем тетрагональный халькопирит, окраску, быстро тускнеющую на воздухе. Химический состав талнахита (вес.%) в общем виде соответствует формуле $\text{Cu}_{18}(\text{Fe}, \text{Ni})_{18}\text{S}_{32}$ (Cu — 36.5—38.6, Fe — 29.5—32.0, Ni — 0.5—1.0, S — 31.0—32.0). Отличается от состава тетрагонального халькопирита более низким содержанием серы и относительно высокой концентрацией меди (рис. 2). Кристаллическая решетка его изоструктурна с описанными выше изотропными фазами, образующими единое поле твердых растворов (см. рис. 2 и таблицу).

В отношении условий образования талнахита высказывались различные взгляды. И. А. Будько с сотрудниками (Будько, Кулагов, 1963, 1968; Будько и др., 1969) считает талнахит реликтовым минералом, представляющим собой высокотемпературный (выше 550°) твердый раствор, сохранившийся из-за резкого падения температуры в результате природной закалки руд. А. Д. Генкин и др. (1966) предполагают, что талнахит является продуктом распада халькопиритового твердого раствора. Л. Кабри (Cabri, 1967) рассматривает талнахит как соединение, образующееся при низких температурах и невысоком давлении серы.

В экспериментах по изучению условий выделения и устойчивости сульфидных минералов, как уже упоминалось выше, нами неоднократно синтезировалась изотропная фаза, аналогичная природному талнахиту.

Синтез талнахита осуществлялся в различных условиях и разными способами: в результате непосредственной кристаллизации из водного раствора, вследствие распада дефицитного серой (халькопиритового) твердого раствора и при замещении природного тетрагонального халькопирита.

Кристаллизация талнахита непосредственно из водного раствора происходила при температуре около 350° в опытах по переотложению сульфидных руд существенно халькопиритового состава. В процессе опыта изменялась концентрация компонентов в системе (в растворе) — повышалось содержание меди и уменьшалось парциальное давление серы. Вследствие этого вначале кристаллизовался обычный тетрагональный халькопирит в ассоциации с пирротином (рис. 3, и, нижняя часть снимка), а затем с изменением состава системы возникал талнахитовый твердый раствор, выделивший при охлаждении небольшое количество тетрагонального халькопирита (рис. 3, и, верхняя часть снимка). Состав, оптические свойства и кристаллическая структура этого соединения, как и в других двух случаях, описанных ниже, аналогичны природному талнахиту норильских месторождений (см. таблицу; рис. 2, III; 3, и).

Талнахит, образующийся в результате распада твердого раствора, выделялся ниже 300° при разрушении дефицитного серой твердого раствора (рис. 2, 3 $\rightarrow$ I, I $\rightarrow$ II; 3, а, б). Образование этого твердого раствора происходило двояким способом. В одних опытах он кристаллизовался непосредственно из водного раствора при температурах от 300 до 500° (рис. 2, I), а в других — являлся продуктом превращения природного тетрагонального халькопирита, вызванного потерей им серы под воздействием нагрева выше 300° (рис. 2, 3). В обоих случаях дефицитный серой твердый раствор, распадаясь, выделял, кроме талнахита, тетрагональный халькопирит.

Развитие талнахита в качестве фазы, непосредственно замещающей природный тетрагональный халькопирит, как говорилось ранее, происходило в гидротермальных условиях при температуре около 350° вследствие опережающего выноса из минерала железа и серы (рис. 2, IV; 3, е).

Таким образом, эксперименты показывают, что талнахит может образовываться различными путями — как первичный минерал, кристаллизующийся из водных растворов, и как вторичный, образующийся вследствие распада твердых растворов или непосредственного замещения тетрагонального халькопирита. Общим условием для всех способов его образования является дефицитное содержание серы в системе и некоторый избыток меди (по сравнению с тетрагональным халькопиритом). Температура образования талнахита в опытных условиях изменялась от 350 — 400° и ниже.

В рудах норильских месторождений талнахит находится в тесных сростаниях с тетрагональным халькопиритом, пентландитом II и кубанитом, причем последний может присутствовать в двух формах — в виде пластинчатых выделений в халькопирите и талнахите, а также в виде зернистых агрегатов, развивающихся чаще всего на контакте талнахита с пентландитом I и магнетитом, замещающая халькопирит и талнахит (рис. 3, ж). Пентландит II имеет вид продуктов распада твердого раствора. Он образует вроски в талнахите, халькопирите и кубаните, и часто одно и то же выделение пентландита пересекает все три минерала (рис. 3, ж). Взаимоотношения минералов позволяют предположить, что все они принадлежали одному исходному твердому раствору. Количественно-минералогические подсчеты данной ассоциации и пересчет их с учетом реального состава каждого минерала показал, что состав высокотемпературного твердого раствора был приблизительно следующим (вес. %): Cu — 31, Fe — 34, Ni — 2, S — 33 (возможность вхождения никеля в халькопири-

товый твердый раствор в количестве до 3 вес. % подтверждена нами экспериментально). При нанесении этого состава (в виде проекции) на диаграмму выявляется, что фигуративная точка его ложится в поле промежуточного твердого раствора, устойчивого выше 300° (рис. 2, 6). Следовательно, данный твердый раствор кристаллизовался выше 300° , по-видимому около 500° . С понижением температуры этот твердый раствор становился неустойчивым. Вначале из него выделялся пентландит II, после чего точка состава переместилась из объема тетраэдра Cu—Fe—Ni—S на плоскость Cu—Fe—S (рис. 2, 6). Затем произошел распад с выделением ромбического кубанита и твердого раствора, соответствующего по составу точке 7 (рис. 2), который ниже 300° разрушался, образуя сростания талнахита с тетрагональным халькопиритом. В случае более низкого содержания серы в промежуточном твердом растворе (рис. 2, 8) распад его сопровождается непосредственным выделением талнахита и ромбического кубанита без образования тетрагонального халькопирита. Но если промежуточный твердый раствор по содержанию серы приближается к точке 9 (рис. 2), то продуктами распада являются тетрагональный халькопирит и ромбический кубанит. Все три случая (рис. 2, 6, 8 и 9) находят отражение в рудх норильских месторождений.

Зернистые агрегаты кубанита в рассматриваемых ассоциациях, очевидно, также являются продуктами распада твердого раствора, но претерпевшими преобразование под воздействием более поздних процессов.

Таким образом, исследования показывают, что в центральной части системы Cu—Fe—S существует единый изоструктурный ряд изотропных фаз, представляющий собой устойчивый до комнатных температур, по-видимому, непрерывный ряд твердых растворов, ограниченный приблизительно следующими пределами (вес. %): $\text{Cu} - 25-40$, $\text{Fe} - 30-42$, $\text{S} - 31-33$ (рис. 2). Природное изотропное соединение — талнахит — является членом данного ряда. Поэтому, очевидно, целесообразно называть этот ряд талнахитовым твердым раствором.

Обсуждение результатов

Из вышеизложенного материала следует, что в рассматриваемой центральной части системы Cu—Fe—S существуют три группы соединений (рис. 2): богатые серой фазы (тетрагональный халькопирит и ромбический кубанит), бедные серой соединения (выделенное поле изотропных фаз, талнахитовый ряд твердых растворов) и находящиеся между ними фазы промежуточного твердого раствора. Соединения первых двух групп устойчивы при комнатных температурах, но верхний температурный предел их стабильности (в случае равновесных условий) точно неизвестен. Промежуточные же твердые растворы устойчивы от 300° и выше, очевидно вплоть до температуры плавления. В природных условиях эти твердые растворы, по-видимому, не встречаются, так как для их сохранения требуется очень резкое охлаждение от температур не ниже 300° .

Тетрагональный халькопирит, близкий к стехиометрическому составу, образуется лишь в богатой по содержанию серы среде (в ассоциации с пирротинном и пиритом), т. е. в условиях, когда содержание серы в системе выше, чем требуется по стехиометрической формуле (выделение халькопирита осуществлялось как из сульфидного расплава при охлаждении от 1000° , так и из гидротермальных растворов при температурах от 300 до 500°). Когда же количество серы в системе соответствует стехиометрическому составу халькопирита и кубанита (при нахождении точки состава на линии халькопирит—кубанит) или является более низким, образуются промежуточные твердые растворы, распадающиеся ниже 300° с выделением тетрагонального халькопирита и изотропных фаз талнахи-

тового ряда твердых растворов или крайних ассоциаций халькопирит + ромбический кубанит и кубанит + талнахит.

Кубанит, имеющий стехиометрический состав и ромбическую структуру, в проведенных опытах, как и в экспериментах других исследователей, не был синтезирован. Поэтому отсутствуют и надежные данные о температурах его кристаллизации.

Образование изотропных фаз талнахитового ряда твердых растворов может происходить различными путями: в результате замещения других соединений, при распаде промежуточного твердого раствора (образованного либо путем непосредственной кристаллизации из жидкости, либо за счет изменения состава халькопирита или кубанита) и вследствие непосредственного выделения из раствора или из расплава.

Изотропные фазы могут развиваться по халькопириту и кубаниту в процессе выноса из них серы (рис. 2, IV, VII). При этом за счет халькопирита образуются наиболее богатые медью разности талнахитового твердого раствора, а по кубаниту, напротив, наиболее железистые. Халькопирит является термически более устойчивым. Поэтому замещение его изотропной фазой происходит только при нагреве выше $300-350^{\circ}$, хотя сера начинает улетучиваться из него уже при 100° . В гидротермальных условиях замещение халькопирита изотропной фазой происходит с большей скоростью и при более низких температурах. Кубанит значительно легче теряет серу. Вследствие этого замещение его изотропной фазой осуществляется уже при $220-230^{\circ}$ и наблюдается даже после кратковременного нагревания.

Изотропные фазы, образующиеся в процессе распада промежуточных твердых растворов, имеют широкий диапазон состава, зависящий от состава исходного твердого раствора, причем среди продуктов распада любого из этих твердых растворов обычно содержится тетрагональный халькопирит (рис. 2, I—5). Распад промежуточного твердого раствора происходит двояким способом: прямым путем, когда сразу выделяются конечные фазы (рис. 2, I—5), и ступенчатым способом, сопровождающимся образованием дополнительных промежуточных твердых растворов (рис. 2, 6 и 7). Ступенчатый распад твердых растворов в экспериментах не воспроизводился. Но следы такого превращения наблюдаются в пентландито-халькопирито-кубанито-талнахитовых рудах норильских месторождений. Структурные взаимоотношения минералов в этих рудах (рис. 3, к) позволяют предположить, что при высоких температурах (около 500°) существовал гомогенный твердый раствор, из которого при понижении температуры выделялся вначале пентландит II, затем произошел распад (рис. 2, 6) на кубанит + дополнительный промежуточный твердый раствор (рис. 2, 7), а последний распался на талнахит + тетрагональный халькопирит. От состава промежуточного твердого раствора зависит число и количественное соотношение образующихся при его распаде фаз. Так, при составе, соответствующем точке 8 (рис. 2), будет образовываться бесхалькопиритовая ассоциация (кубанит + талнахит), а если составу отвечает точка 9, проявится другой крайний случай, когда среди продуктов распада твердого раствора будут только халькопирит и кубанит. Отсюда видно, какую важную роль играет количество серы в системе. Даже незначительное изменение в ее содержании (1—2%) сопровождается сменой минеральных фаз. С другой стороны, в образовании фазовых ассоциаций немаловажное значение имеют количественные соотношения между медью и железом. Так, близкие по составу к точкам 8, 6 и 9 (рис. 2), но более богатые медью и бедные железом твердые растворы (рис. 2, 2, 4 и 5) при разрушении образуют уже совершенно иные, бескубанитовые ассоциации (тетрагональный халькопирит + талнахит). Этими причинами, в частности, объясняется смена минеральных ассоциаций системы $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{S}$ в рудах



норильских месторождений. Кристаллизация этих руд идет с одновременным понижением содержания серы и железа и повышением концентрации меди в системе. Точка состава системы при этом заходит в объем халькопиритового твердого раствора со стороны наиболее высоких содержаний железа и серы, вследствие чего сначала здесь образуются наиболее богатые железом разности промежуточного твердого раствора (рис. 2, 9), дающие в субсолидусе кубанито-халькопиритовые ассоциации. Дальнейшая эволюция состава системы в указанном направлении приводит к выделению твердых растворов состава типа точек 6 и 8 (рис. 2), образующих при распаде халькопирито-кубанито-талнахитовые ассоциации.

Кристаллизация изотропных фаз талнахитового ряда твердых растворов непосредственно из жидкости также возможна. На это указывают эксперименты Х. Мервина и Р. Ломбарда (Merwin, Lombard, 1937), в которых соединение $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_6$ было получено при охлаждении смеси соответствующего состава от температуры 1120° , и наши опыты, где изотропная фаза состава III (рис. 2) выделялась непосредственно из водных растворов при температуре около 350° (рис. 3, и, верхняя часть снимка).

ЛИТЕРАТУРА

- Будько И. А., Кулагов Э. А. Природный кубический халькопирит. ДАН СССР, т. 152, № 2, 1963.
- Будько И. А., Кулагов Э. А. Новый минерал талнахит — кубическая разновидность халькопирита. Зап. Всес. минер. общ-ва, ч. 97, вып. 1, 1968.
- Будько И. А., Кулагов Э. А., Митенков Г. А. О кубическом халькопирите в связи с температурными условиями кристаллизации медистых жильных руд Талнахского и Норильского месторождений. Изв. вузов, геол. и разв., № 6, 1969.
- Генкин А. Д., Филимонова А. А., Шадлун Т. Н., Соболева С. В., Тронева Н. В. О кубическом кубаните и кубическом халькопирите. Геол. рудн. месторожд., № 1, 1966.
- Годлевский М. Н., Лихачев А. П., Чувикина Н. Г., Андронов А. Д. Гидротермальный синтез пентландита. ДАН СССР, т. 196, № 5, 1971.
- Сорокин В. И., Шорыгин В. А. Ассоциация сульфидов ряда халькозин—халькопирит—борнит—пирротин (пирит) в гидротермальных условиях. Геохимия, № 6, 1963.
- Филимонова А. А. Опыты по нагреванию борнитсодержащих колчеданных руд. Изв. АН СССР, сер. геол., № 3, 1952.
- Barton P., Toulmin P. The electrom-tarnish method for the determination of the fugacity of sulfur in laboratory sulfide systems. Geochim. et Cosmochim. Acta, v. 28, 1964.
- Borchert J. Über Entmischungen im System Cu—Fe—S und ihre Bedeutung als geologische Thermometer. Chem. der Erde, Bd. 9, 1934.
- Buerger N. W., Buerger M. J. Crystallographic relations between cubanite segregation plates, chalcopyrite matrix and secondary chalcopyrite twins. Amer. Miner., v. 19, № 7, 1934.
- Cabri L. J. A new copper-iron sulfide. Econ. Geol., v. 62, № 7, 1967.
- Donnay G., Kullerud G. High-temperature chalcopyrite. Carnegie Inst. Wash., Year Book 57, 1958.
- Frueh A. J. Some applications of X-ray crystallography to geologic thermometry. J. Geol., v. 66, 1958.
- Hewitt R. H. Experiments bearing on the relation of pyrrhotite to other sulphides. Econ. Geol., v. 33, № 3, 1938.
- Hiller J., Probsthain K. Thermische und röntgenographische Untersuchungen am Kupferkies. Zeitschr. f. Krist., Bd. 108, H. 1—2, 1956.
- Merwin H., Lombard R. The system Cu—Fe—S. Econ. Geol., v. 32, 1937.
- Prouvost J. Reaction, par frittage, du cuivre sur sulfures et sulfo-sels naturels. Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, № 38, 1954a.
- Prouvost J. Reactions par frittage de l'argent et du fer sur quelques minéraux sulfures. Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, № 239, 1954b.
- Roseboom E., Kullerud G. The solidus in the system Cu—Fe—S between $400-800^\circ\text{C}$. Carnegie Inst. Wash., Year Book 58, 1959.
- Schlegel H., Schüller A. Die Schmelz und Kristallisationsgleichgewichte im System Kupfer—Eisen—Schwefel und ihre Bedeutung für die Kupfergewinnung. Freib. Forschungs., Reihe B, H. 2, 1952.

Schwarz G. M. Intergrowths of chalcopyrite and cubanite: experimental proof of the origine of the intergrowths and their bearing on the geological thermometer. Econ. Geol., v. 22, № 1, 1927.

Shima H. Studies on chalcopyrite (I). Transformation and dissociation of chalcopyrite heated in argon atmosphere. J. Jap. Assoc. Miner., Petrol. a. Econ. Geol., v. 47, № 4, 1962.

Yund R., Kullerud G. The system Cu—Fe—S. Carnegie Inst. Wash., Year Book 60, 1961.

Yund R., Kullerud G. Thermal stability of assemblages in the Cu—Fe—S system. J. Petrol., v. 7, № 3, 1966.

Г. А. МИТЕНКОВ, Н. Н. ПИШКИН, В. А. МИХАЙЛОВА,
А. М. КАРПЕНКОВ, А. Ф. СИДОРОВ, Н. С. РУДАШЕВСКИЙ

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ПЕНТЛАНДИТЕ

Сведения о химическом составе пентландита, несмотря на его очень широкую распространенность в рудах сульфидных медно-никелевых месторождений, довольно противоречивы. В ранних работах формулу пентландита обычно изображали в виде $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{S}$, причем считалось, что отношение никеля к железу в этом минерале может изменяться от 2 : 1 до 1 : 3 (Newhouse, 1927; Волынский, 1949; Rankama, Sahama, 1950; Лазаренко, 1951).

Современные представления о структуре пентландита базируются на исследованиях М. Линдквист, Д. Лундквиста и А. Вестгрена (Lindqvist et al., 1936), которые по аналогии с искусственным соединением Co_9S_8 установили, что пентландит имеет сходное отношение металлов к сере, что он является кубическим и его формула — $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$. Кристаллические структуры, предложенные этими исследователями для Co_9S_8 и пентландита, идентичные. Пространственная группа $Oh^5-Fm\ 3m$, $Z=4$. Тридцать два атома металла занимают тетраэдрические пустоты в гранецентрированной кубической решетке атомов серы, в то время как оставшиеся четыре атома находятся в октаэдрических положениях. Двадцать четыре атома серы имеют координационное число 5, остальные восемь — число 4. Атомы металлов находятся в четверном или шестерном окружении атомов серы и статистически распределены по двум структурным положениям.

Опубликованные затем химические анализы пентландита (Чирков, 1940; Елисеев и др., 1961; Hawley, 1962) подтвердили дефицит серы против стехиометрического соотношения главных компонентов и показали довольно узкие пределы колебаний в содержании железа, никеля и кобальта. Это обстоятельство послужило основанием для утверждения постоянства химического состава природного пентландита. Так, А. Г. Бетехтин и А. Д. Генкин (1951) писали, что «состав пентландита... отвечает химической формуле $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ с отношением $\text{Ni} : \text{Fe} = 11 : 10$ » (стр. 30).

Несколько иной вариант кристаллической структуры пентландита был предложен Э. Н. Елисеевым (1955). По его мнению, число атомов в элементарной ячейке пентландита непостоянное и может изменяться от 64 до 68. Атомы железа и никеля располагаются симметрично и упорядоченно в тетраэдрических пустотах, поэтому отношение их должно быть равным 1 : 1. Излишек атомов железа, никеля или кобальта локализуется в октаэдрических пустотах, обуславливая небольшие колебания в составе пентландита. В соответствии со своей гипотезой Э. Н. Елисеев предлагает писать формулу пентландита в следующем виде: $\text{Fe}_4^{\text{IV}} \text{Ni}_4^{\text{IV}} (\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})_{0-1}^{\text{VI}} \text{S}_8$, где IV и VI указывают координацию атомов металлов.

Последующие рентгенометрические исследования пентландита, предпринятые Д. Пирсоном и М. Бюргером (Pearson, Buerger, 1956) и О. Нопом и М. Ибрагимом (Knop, Ibrahim, 1961), подтвердили модель кристалличе-

ской структуры пентландита, предложенную М. Линдквист, Д. Лундквистом и А. Вестгреном.

После 1959 г. в связи с обнаружением в рудах ряда месторождений Финляндии (сульфидных медно-никелевых — Варислахти и Саворанта и колчеданно-полиметаллического — Оутокумпу) пентландита с высоким содержанием кобальта (Koivu et al., 1959) представление об относительном постоянстве железа и никеля в составе пентландита несколько изменилось. О. Ноп и др. (Knor et al., 1965) критически рассмотрели большое количество приведенных в геологической литературе химических анализов пентландита и показали, что он должен рассматриваться как минерал, в котором железо и никель могут полностью замещаться кобальтом. Отношение никеля к железу при этом независимо от содержания кобальта принимает значения, близкие к единице. Что же касается пентландита из руд подавляющего числа сульфидных медно-никелевых месторождений, то указанные авторы однозначно заявляют, что «классические, т. е. низкокобальтовые, пентландиты» характеризуются незначительными колебаниями химического состава (отношение $Ni : Fe$ меняется от 1.00 до 1.15). По мнению О. Ноп и др., формула пентландита, предложенная Э. Н. Елисеевым, не учитывает широких вариаций в содержании кобальта и не отражает в целом состав пентландита.

Синтетические соединения с составом и структурой пентландита, по данным Д. Лундквиста (Lundqvist, 1947), характеризуются постоянным содержанием серы (47 ат. %), но имеются указания на существование небольшой зависимости параметров элементарной ячейки искусственных соединений от содержания серы в образцах $(Fe, Ni)_{9+x}S_8$, где $x \geq 0$ (Knor et al., 1965). В отличие от природных пентландитов в искусственных соединениях типа пентландита атомное отношение никеля и железа варьирует от 0.72 до 1.38 (Lundqvist, 1947). Позднее О. Ноп и М. Ибрагим (Knor, Ibrahim, 1961) обнаружили, что это отношение может изменяться в еще более широких пределах — от 0.34 до 2.46, в то время как кобальт может полностью замещать железо и никель.

Таким образом, по современным представлениям, в пентландите отмечается постоянный избыток металлов над серой ($Me : S \approx 9 : 8$). В природном пентландите отношение никеля к железу близко к единице, тогда как количество кобальта непостоянно и подвержено значительным колебаниям. Для искусственных соединений типа пентландита установлены большие вариации в содержаниях и никеля, и железа, и кобальта.

Все опубликованные до 1971 г. анализы пентландита из сульфидных медно-никелевых руд представляют пентландит одного типа руд — пирротинового. Единственный анализ пентландита из халькопиритовых (и талнахитовых) руд месторождения Норильск I (Cabri, 1967) характеризуется увеличением содержания железа и уменьшением содержания никеля по сравнению с пентландитами из пирротиновых руд. Сравнительное изучение химического состава пентландита из сплошных пирротиновых и халькопиритовых (и талнахитовых) руд Талнахского и Октябрьского месторождений показало наличие значительных вариаций в содержаниях никеля, железа и кобальта в минерале (Шешкин и др., 1971).

В настоящей работе предпринята попытка на более обширном материале проверить полученные ранее данные и выяснить пределы изменения химического состава пентландита из различных типов руд. Все анализированные образцы отобраны из сплошных сульфидных медно-никелевых руд Талнахского и Октябрьского месторождений, где пентландит является основным никелевым и кобальтсодержащим минералом.

В сплошных пирротиновых рудах присутствуют две генерации пентландита. Пентландит I, кристаллизующийся из сульфидного расплава, наблюдается в виде округлых или угловатых зерен размером до 1.5—2 мм

(реже до 6—8 мм) или каебок шириной до 0.2—0.3 мм, располагающихся на границе пирротина и халькопирита, реже на границах разноориентированных зерен пирротина. Вростки пентландита II, являющегося, по мнению большинства исследователей, продуктом распада пирротинового твердого раствора, линзовидной, пластинчатой или пламенивидной формы, размером по длине не более десятых долей, а по ширине не более тысячных долей миллиметра, постоянно отмечаются в пирротине в направлении его базальной отдельности.

В краевых частях зерен пирротина на границе их с халькопиритом, а также в мелких зернах пирротина, располагающихся в халькопирите, включения пентландита II часто имеют округлую форму. В незначительных количествах пентландит постоянно присутствует в халькопирите в виде мелких (до 0.1 мм) неправильной или угловатой формы зерен.

В сплошных кубанитовых рудах присутствуют округлые или угловатые выделения пентландита размером до 10—15 мм, приуроченные обычно к границе пирротина и кубанита. В небольших количествах пентландит отмечается в кубаните в виде мелких (до 0.1—0.3 мм) неправильной формы зерен и в пирротине — пластинчатые и линзовидные вростки.

В сплошных халькопиритовых (и талнахитовых) рудах пентландит образует крупные (до 40—50 мм) округлые или угловатые вкрапления в халькопирите, талнахите и кубаните, а также линзовидные пластинки размером от 0.01×0.05 до 0.5×20 мм, закономерно ориентированные по направлениям спайности халькопирита. Обе морфологические разновидности пентландита относятся к первой генерации.

В сплошных рудах халькозино-борнитового состава, резко подчиненных упомянутым ранее типам руд и представляющих лишь минералогический интерес, пентландит, как правило, наблюдается в виде крупных (до 25—30 мм) округлых выделений, рассекаемых более поздними борнитом или халькопиритом. Здесь пентландит нередко замещается миллеритом или хизлевудитом.

Химический состав пентландита определен на рентгеновском микроанализаторе «Камека» (Франция) в сорока пяти зернах (размером от тысячных долей до 20—30 мм) из двадцати четырех образцов, представляющих все указанные выше типы сплошных руд (табл. 1).

В качестве эталонов для определения железа, никеля, кобальта и меди использованы чистые металлы, для определения серы — химически проанализированные пирит и халькопирит.

Контрольными эталонами являлись минералы с известным химическим составом — пирит (на железо), халькопирит (на медь и серу), пентландит (на никель) и кобальтин (на кобальт). Диаметр электронного зонда, измеряемый по методу «ножа», не превышал 1—2 мкм в процессе всех анализов. Ускоряющее напряжение электронов зонда выбиралось с учетом создания двух-трехкратного перенапряжения энергии края исследуемой аналитической линии (Fe-K_{α_1} , Cu-K_{α_1} , Ni-K_{α_1} , Co-K_{α_1} , S-K_{α_1}).

Результаты количественного анализа получены путем сравнения экспериментальной интенсивности ($I_{\text{обр}}/I_{\text{эт}}$) с расчетной по методу «гипотетического состава». Расчет относительной интенсивности гипотетических составов проводился с учетом поправок на атомный номер (Duncumb, Reed, 1968), на поглощение с использованием таблиц Д. Колби (Colby, 1965, 1966) и флуоресценцию (Wittry, 1962) с применением величин массовых коэффициентов поглощения по К. Хейнриху (Heinrich, 1966). Ошибка метода, определенная на контрольных эталонных минералах, не превышала $\pm 2\%$ (относительных).

Из трех образцов руд (132, 806 и 817) были отобраны мономинеральные фракции пентландита (чистотой около 99%) и проанализированы химическим методом (аналитик Н. М. Михайлова, институт «Гипроникель»).

Таблица 1

Химический состав пентландита из сплошных сульфидных медно-никелевых руд Талнахского и Октябрьского месторождений

Тип руды	№ анализа	№ образца и исследованного в нем зерна	Морфологическая разновидность пентландита	Генерация пентландита	Компоненты, вес. %						$\frac{Ni+Co}{Fe}$	$\frac{Ni}{Co}$	$\frac{Fe+Ni+Co+Cu}{S}$	Формула минерала	Параметр элементарной ячейки, Å
					Fe	Ni	Co	Cu	S	сумма					
Пирротиновый	1	860-1	Кайма на границе пирротина и халькопирита	I	29.78	35.24	1.56	0.05	32.00	98.63	1.18	22.7	1.16	$(Fe_{1.27}Ni_{1.81}Co_{0.21}Cu_{0.01})_{9.30}S_8$	10.094 ± 0.014
	2	588-1	Крупное зерно на границе пирротина и халькопирита	I	29.80	34.20	1.40	0.29	32.00	97.69	1.10	24.6	1.15	$(Fe_{1.37}Ni_{1.67}Co_{0.19}Cu_{0.01})_{9.25}S_8$	10.050 ± 0.014
	3	588-2	Линзовидная пластинка в пирротине	II	35.80	32.40	1.30	—	33.40	102.90	0.90	24.9	1.16	$(Fe_{1.02}Ni_{1.28}Co_{0.17})_{9.32}S_8$	—
	4	144-1	Кайма на границе пирротина и халькопирита	I	33.90	29.90	1.20	0.07	34.30	99.37	0.87	25.4	1.06	$(Fe_{1.54}Ni_{3.81}Co_{0.15}Cu_{0.01})_{8.51}S_8$	—
	5	1305-1	То же	I	29.32	35.32	1.80	0.03	33.83	100.30	1.21	19.7	1.10	$(Fe_{3.08}Ni_{4.67}Co_{0.23})_{8.78}S_8$	—
	6	1305-2	Крупное зерно на границе пирротина и халькопирита	I	29.84	36.00	1.71	0.03	32.11	99.69	1.20	21.1	1.18	$(Fe_{4.27}Ni_{4.09}Co_{0.23})_{9.49}S_8$	—
	7	1305-3	Мелкое зерно в пирротине в сростании с халькопиритом	I	29.93	35.53	1.29	0.05	32.80	99.60	1.17	27.6	1.14	$(Fe_{4.19}Ni_{4.73}Co_{0.17}Cu_{0.01})_{9.10}S_8$	—
	8	1305-4	Пластинка в пирротине	II	—	35.32	1.76	—	—	—	—	20.2	—	—	—
	9	1480-1	Крупное зерно на границе пирротина и халькопирита	I	32.16	34.04	1.20	0.13	33.23	100.76	1.04	28.0	1.14	$(Fe_{4.44}Ni_{4.48}Co_{0.17}Cu_{0.01})_{8.62}S_8$	10.094 ± 0.003
	10	1480-2	Пластинка в пирротине	II	—	31.74	1.30	—	—	—	—	—	—	—	—
	11	1481-1	Кайма на границе пирротина и халькопирита	I	31.71	32.89	1.30	0.06	34.30	100.06	1.03	24.6	1.08	$(Fe_{1.25}Ni_{1.19}Co_{0.17}Cu_{0.01})_{8.62}S_8$	10.097 ± 0.003
	12	1481-2	Линзовидная пластинка в пирротине	II	—	32.20	1.50	—	—	—	—	—	—	—	—
	13	1492-1	Крупное зерно на границе пирротина и халькопирита	I	33.30	31.86	1.30	0.06	33.73	100.25	0.95	24.3	1.10	$(Fe_{4.53}Ni_{4.13}Co_{0.17}Cu_{0.01})_{8.81}S_8$	10.099 ± 0.003
	14	1492-2	Линзовидная пластинка в пирротине	II	33.68	34.62	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	15	1494-1	Крупное зерно на границе пирротина и халькопирита	I	34.71	29.56	0.92	0.04	34.42	99.65	0.84	31.2	1.06	$(Fe_{4.63}Ni_{3.75}Co_{0.12})_{8.59}S_8$	10.108 ± 0.003
Кубанитовый	16	1494-2	Линзовидная пластинка в пирротине	II	—	29.56	1.10	—	—	—	—	—	—	—	—
	17	132-1	Крупное зерно на границе пирротина и халькопирита	I	31.51	33.58	1.10	0.17	33.48	99.84	1.05	31.3	1.11	$(Fe_{4.32}Ni_{1.38}Co_{0.14}Cu_{0.02})_{8.66}S_8$	10.082 ± 0.003
	18	132-2	Пламенивидная пластинка в пирротине	II	—	32.32	1.30	—	—	—	—	—	—	—	—
	19	106-1	Крупное зерно на границе пирротина и кубанита	I	33.08	31.41	0.80	0.12	35.00	100.41	0.93	39.2	1.04	$(Fe_{4.31}Ni_{3.92}Co_{0.10}Cu_{0.01})_{8.37}S_8$	10.062 ± 0.002
	20	106-2	Мелкое зерно в кубаните	I	33.38	31.41	0.90	—	35.03	100.72	0.92	35.6	1.05	$(Fe_{4.38}Ni_{3.92}Co_{0.11})_{8.41}S_8$	—
	21	413-1	Крупное зерно в кубаните	I	36.40	28.01	0.60	0.10	34.23	99.34	0.75	44.8	1.07	$(Fe_{4.88}Ni_{3.58}Co_{0.10}Cu_{0.01})_{8.53}S_8$	—
	22	818-1	То же	I	37.19	28.52	0.65	0.07	33.86	100.29	0.75	46.0	1.10	$(Fe_{5.04}Ni_{3.68}Co_{0.10}Cu_{0.01})_{8.81}S_8$	—
	23	818-2	Мелкое зерно в кубаните	I	37.10	27.83	0.90	0.33	33.48	99.64	0.74	35.3	1.11	$(Fe_{5.06}Ni_{3.63}Co_{0.11}Cu_{0.04})_{8.88}S_8$	—
	24	577-1	Зерно пентландита в кубаните	I	36.58	29.20	1.21	0.07	32.74	99.80	0.79	24.2	1.15	$(Fe_{5.13}Ni_{3.99}Co_{0.16}Cu_{0.01})_{9.21}S_8$	—
	25	577-2	Кайма на контакте кубанита и халькопирита	I	36.50	29.65	1.04	0.05	32.70	99.94	0.80	28.0	1.15	$(Fe_{5.13}Ni_{3.96}Co_{0.14}Cu_{0.01})_{9.21}S_8$	—
Халькопиритовый (и талнахитовый)	26	258-1	Крупное зерно в талнахите	I	40.40	26.10	0.61	0.28	34.00	101.39	0.61	41.9	1.14	$(Fe_{5.61}Ni_{3.38}Co_{0.08}Cu_{0.03})_{8.07}S_8$	10.162 ± 0.002
	27	258-2	Линзовидная пластинка в талнахите	I	38.20	26.90	0.58	0.22	33.40	99.30	0.68	50.4	1.11	$(Fe_{5.25}Ni_{3.52}Co_{0.07}Cu_{0.03})_{8.87}S_8$	—
	28	120-1	Крупное зерно среди кубанита и талнахита	I	41.30	23.50	0.54	0.52	35.80	101.66	0.55	41.0	1.04	$(Fe_{5.36}Ni_{3.87}Co_{0.07}Cu_{0.06})_{8.30}S_8$	—
	29	52-1	То же	I	39.60	24.63	1.66	0.23	33.10	99.22	0.63	14.8	1.12	$(Fe_{5.46}Ni_{3.25}Co_{0.22}Cu_{0.03})_{8.99}S_8$	—
	30	88-1	» »	I	35.64	28.26	0.50	0.10	34.80	99.30	0.77	59.2	1.04	$(Fe_{4.79}Ni_{3.55}Co_{0.06}Cu_{0.01})_{8.32}S_8$	—
	31	88-2	» »	I	32.89	31.32	0.40	0.60	34.70	99.91	0.92	78.8	1.05	$(Fe_{4.33}Ni_{3.94}Co_{0.05}Cu_{0.07})_{8.41}S_8$	—
	32	88-3	Крупное зерно с пластинчатыми вросками талнахита	I	32.50	30.03	0.50	0.60	34.60	98.23	0.89	63.2	1.03	$(Fe_{4.31}Ni_{3.79}Co_{0.06}Cu_{0.07})_{8.23}S_8$	—
	33	88-4	Линзовидная пластинка в талнахите	I	33.48	30.29	0.50	0.60	34.42	99.29	0.87	64.0	1.05	$(Fe_{4.47}Ni_{3.84}Co_{0.06}Cu_{0.07})_{8.41}S_8$	—
	34	815-1	Крупное зерно среди кубанита и талнахита	I	38.58	25.91	1.10	0.23	31.90	97.72	0.67	23.7	1.16	$(Fe_{5.58}Ni_{3.56}Co_{0.15}Cu_{0.03})_{9.29}S_8$	—
	35	815-2	Мелкое зерно в талнахите	I	38.71	26.23	1.20	0.80	31.40	98.34	0.67	21.5	1.20	$(Fe_{5.68}Ni_{3.65}Co_{0.17}Cu_{0.10})_{9.06}S_8$	—
Халькозиноборнитовый	36	806-1	Крупное зерно из мономинеральной фракции	I	34.87	30.06	1.09	0.05	34.25	100.30	0.85	27.7	1.08	$(Fe_{4.68}Ni_{3.84}Co_{0.14}Cu_{0.01})_{8.67}S_8$	10.085 ± 0.004
	37	806-2	То же	I	35.49	30.27	1.02	0.02	32.74	99.54	0.84	29.7	1.14	$(Fe_{4.96}Ni_{3.91}Co_{0.11})_{9.16}S_8$	—
	38	806-3	» »	I	34.94	30.77	1.00	0.09	32.31	99.11	0.86	30.9	1.16	$(Fe_{4.97}Ni_{3.16}Co_{0.13}Cu_{0.01})_{9.27}S_8$	—
	39	806-4	» »	I	34.25	30.06	1.07	0.24	33.43	99.05	0.86	28.2	1.10	$(Fe_{4.71}Ni_{3.93}Co_{0.14}Cu_{0.03})_{8.81}S_8$	—
	40	817-1	» »	I	39.17	25.40	0.79	0.07	33.50	98.93	0.64	32.3	1.10	$(Fe_{5.37}Ni_{3.31}Co_{0.10}Cu_{0.01})_{8.79}S_8$	10.183 ± 0.004
	41	817-2	» »	I	38.91	24.79	0.77	0.11	33.43	98.01	0.64	32.3	1.09	$(Fe_{5.35}Ni_{3.21}Co_{0.16}Cu_{0.01})_{8.70}S_8$	—
	42	817-3	» »	I	38.47	25.55	0.81	0.09	33.00	97.92	0.65	31.6	1.11	$(Fe_{5.38}Ni_{3.38}Co_{0.11}Cu_{0.01})_{8.83}S_8$	—
	43	71	Зерно на границе кубанита и талнахита	I	39.53	26.55	0.64	0.07	33.35	100.14	0.65	41.6	1.13	$(Fe_{5.44}Ni_{3.48}Co_{0.08}Cu_{0.01})_{8.01}S_8$	—
	44	134-1	Крупное зерно в борните	I	26.40	38.00	0.50	0.04	34.58	99.52	1.39	80.2	1.04	$(Fe_{3.59}Ni_{4.81}Co_{0.06})_{8.38}S_8$	10.028 ± 0.004
	45	493-1	Крупное зерно в халькопирите	I	28.38	39.43	0.39	0.20	32.76	100.98	1.34	105.2	1.16	$(Fe_{3.97}Ni_{5.26}Co_{0.08}Cu_{0.02})_{9.30}S_8$	—

Таблица 2

Сравнение составов пентландита по данным рентгеноспектрального и химического анализов, вес. %

Компоненты	Обр. 132		Обр. 806		Обр. 817	
	рентгено-спектральный (1 анализ)	химический (1 анализ)	рентгено-спектральный (4 анализа)	химический (1 анализ)	рентгено-спектральный (3 анализа)	химический (1 анализ)
Fe	31.51	33.33	$\frac{34.25-35.49}{34.89}$	36.41	$\frac{38.47-39.17}{38.85}$	39.88
Ni	33.58	33.60	$\frac{30.96-30.77}{30.29}$	29.33	$\frac{24.79-25.55}{25.21}$	25.73
Co	1.10	0.90	$\frac{1.00-1.09}{1.05}$	0.80	$\frac{0.77-0.81}{0.79}$	0.71
Cu	0.17	0.07	$\frac{0.02-0.24}{0.09}$	0.49	$\frac{0.07-0.11}{0.09}$	0.49
S	33.48	32.34	$\frac{32.31-34.25}{33.18}$	32.95	$\frac{33.00-33.50}{33.31}$	33.15
Сумма	99.84	100.24	$\frac{99.05-100.30}{99.60}$	99.98	$\frac{97.92-98.93}{98.25}$	99.96
$\frac{Ni + Co}{Fe}$	1.05	0.98	$\frac{0.84-0.86}{0.85}$	0.78	$\frac{0.64-0.65}{0.64}$	0.63
$\frac{Ni}{Co}$	30.6	37.5	$\frac{27.7-30.9}{28.9}$	36.8	$\frac{31.6-32.3}{32.0}$	36.4
$\frac{Fe + Ni + Co + Cu}{S}$	1.11	1.18	$\frac{1.08-1.16}{1.12}$	1.14	$\frac{1.09-1.11}{1.10}$	1.13

Примечание. Над чертой — пределы колебаний, под чертой — средние значения. Более высокое содержание меди, по данным химических анализов, в обр. 806 и 817 обусловлено механической примесью (<1%) халькопирита.

Химический состав пентландита из различных

Месторождение	Тип руды	Число анализов	Компоненты,			
			Fe	Ni	Co	Cu
Мончегорское	Пирротиновый	13	$\frac{29.74-31.69}{30.93}$	$\frac{33.29-35.22}{34.65}$	$\frac{0.10-2.92}{1.44}$	$\frac{0.00-0.17}{0.07}$
Печенгские	То же	12	$\frac{29.47-33.28}{31.12}$	$\frac{30.99-35.83}{33.95}$	$\frac{0.32-1.03}{0.56}$	$\frac{0.00-1.53}{0.48}$
Седбери	» »	13	$\frac{29.80-33.10}{30.50}$	$\frac{33.70-35.75}{34.64}$	$\frac{0.78-1.28}{0.91}$	—
Талнахское и Октябрьское	» »	19	$\frac{29.32-35.80}{32.06}$	$\frac{29.56-36.00}{33.15}$	$\frac{0.92-1.80}{1.33}$	$\frac{0.00-0.29}{0.08}$
	Кубанитовый	7	$\frac{33.08-37.19}{35.75}$	$\frac{27.83-31.41}{29.43}$	$\frac{0.60-1.21}{0.87}$	$\frac{0.00-0.33}{0.10}$
	Халькопиритовый (и талнахитовый)	20	$\frac{32.50-41.30}{37.16}$	$\frac{23.50-31.32}{27.58}$	$\frac{0.40-1.66}{0.81}$	$\frac{0.02-0.80}{0.30}$
	Халькозино-борнитовый	2	$\frac{26.40-28.38}{27.39}$	$\frac{38.00-39.43}{38.71}$	$\frac{0.35-0.50}{0.45}$	$\frac{0.04-0.20}{0.12}$

Примечание. Над чертой — пределы колебаний, под чертой — средние значения, в скобках Елисеев и др., 1961), Печенгских (Елисеев и др., 1961), Седбери (Hawley, 1962).

Сравнение составов пентландита, полученных рентгеноспектральным и химическим методами, показывает их хорошую сходимость (табл. 2).

Результаты исследований, приведенные в табл. 1—3, показывают, что отношение металлов к сере в анализированных пентландитах изменяется довольно широко — от 1.03 до 1.20, но среднее отношение, равное 1.11 (по данным 42 полных анализов), очень близко к теоретическому значению — 1.125. Среднее значение отношения металл/сера в пентландитах из пирротиновых руд несколько выше, чем в пентландитах из руд, обогащенных медью (табл. 3), но скорее всего это различие обусловлено случайными причинами.

Наиболее характерной особенностью химического состава пентландитов из сплошных руд месторождений Талнахского рудного узла, отличающей их от пентландитов других сульфидных медно-никелевых месторождений, является переменное содержание железа, никеля и кобальта, закономерно изменяющееся для пентландитов из различных типов руд. Обнаруженные пределы отношения $Ni+Co/Fe$ (0.55—1.39) намного превышают цифры, приводимые для пентландитов из других сульфидных медно-никелевых месторождений (табл. 3).

Пентландиты из сплошных пирротиновых руд весьма близки по составу пентландитам из месторождений Кольского полуострова и Седбери и полностью отвечают сложившимся представлениям о химизме этого минерала — среднее отношение никеля и кобальта к железу почти равно 1, отношение металлов к сере соответствует 1.12, пересчет среднего состава пентландита из этих руд приводит к классической формуле $(Fe, Ni, Co)_9S_8$. По сравнению с пентландитами из пирротиновых руд аналогичных месторождений пентландит Талнахского и Октябрьского месторождений отличается несколько более высоким содержанием железа (табл. 3).

В пентландитах из сплошных кубанитовых руд количество железа увеличивается, а никеля уменьшается, в результате среднее отношение никеля и кобальта к железу снижается до 0.81.

Пентландиты из сплошных халькопиритовых (и талнахитовых) руд характеризуются наиболее высокими содержаниями железа и минималь-

Таблица 3

сульфидных медно-никелевых месторождений

вес. %	$\frac{Ni + Co}{Fe}$	$\frac{Ni}{Co}$	$\frac{Fe + Ni + Co + Cu}{S}$	Параметр элементарной ячейки, Å
S				
31.96—34.08	1.07—1.14	11.5—35.97	1.07—1.19	10.055—10.074
32.72	1.11	24.2	1.16	10.062
32.05—34.05	0.92—1.16	33.5—100.8	1.07—1.16	10.053—10.074
33.18	1.05	60.9	1.11	10.061
32.74—35.43	0.98—1.14	21.4—73.8	0.91—1.19	10.038—10.043
33.30	1.11	34.0	1.11	10.041
32.00—34.42	0.84—1.21	19.7—31.3	1.06—1.18	10.050—10.108
33.23	1.02	25.2	1.12	10.090
32.70—35.03	0.74—0.93	24.2—46.0	1.04—1.15	10.062—10.150
33.86	0.81	34.0	1.10	10.109
31.40—35.80	0.55—0.92	14.8—78.8	1.03—1.20	10.085—10.183
33.51	0.73	34.9	1.10	10.143
32.76—34.58	1.34—1.39	80.2—105.2	1.04—1.16	10.005—10.034
33.67	1.36	92.7	1.10	10.022

— количество определений Данные о пентландитах из месторождений: Мончегорского (Чирков, 1940;

ными — никеля, среднее отношение суммы никеля и кобальта к железу уменьшается до 0.73. Число атомов в элементарной ячейке пентландита, обогащенного железом, учитывая значение удельного веса (обр. 806 — 5.03 г/см³, обр. 817 — 4.89 г/см³) и параметра элементарной ячейки (табл. 1), равно 68 (обр. 806 — 68.44, обр. 817 — 68.70). Таким образом, формула пентландита, обогащенного железом, также соответствует (Fe, Ni, Co)₉S₈.

В пентландите из сплошных халькозино-борнитовых руд никель преобладает над железом, в связи с чем среднее отношение пары никель плюс

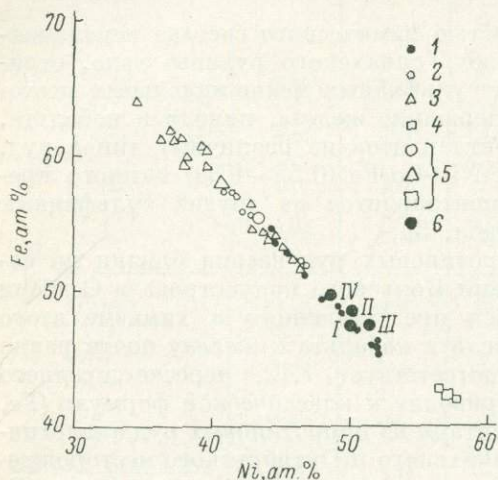


Рис. 1. Соотношение никеля и железа в пентландитах из сплошных руд месторождений Талнахского рудного узла.

1—5 — пентландит из руд: 1 — пирротиновых, 2 — кубанитовых, 3 — халькопиритовых (и талнахитовых), 4 — халькозино-борнитовых, 5 — средний состав из соответственных типов руд; 6 — средний состав пентландита из сплошных пирротиновых руд различных месторождений: I — Мончегорского, II — Печенгской группы, III — Седбери, IV — Талнахского и Октябрьского.

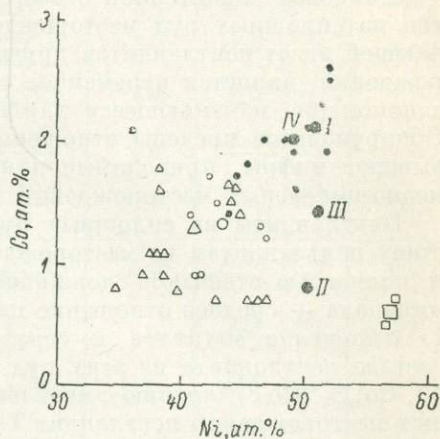


Рис. 2. Соотношение никеля и кобальта в пентландитах из сплошных руд месторождений Талнахского рудного узла.

Условные обозначения те же, что на рис. 1.

кобальт к железу значительно больше единицы — 1.36.

В целом соотношение никеля и железа в пентландите подчиняется обратной зависимости (рис. 1).

Коэффициент корреляции между содержаниями никеля и железа $r = -0.90$; линейное уравнение регрессии, рассчитанное на ЭВМ, имеет вид $[Ni] = a[Fe] + b$, где $a = -0.88 \pm 0.07$ и $b = 1070 \pm 40$, Ni и Fe взяты в атомных количествах ($\times 10^4$).

Наиболее высокое содержание кобальта характерно для пентландита из сплошных пирротиновых, наименьшее — из халькозино-борнитовых руд. Пентландит из сплошных кубанитовых и халькопиритовых (и талнахитовых) руд по содержанию кобальта занимает промежуточное положение, однако необходимо обратить внимание, что в пентландитах из обоих типов руд иногда отмечаются аномально высокие концентрации кобальта (табл. 1). Зависимости между содержаниями никеля и кобальта в составе пентландита в изученных нами образцах не установлено (рис. 2).

Присутствие меди в опубликованных анализах пентландита обычно объяснялось мелкими вростками халькопирита. В связи с тем, что определение состава пентландита производилось в зернах, свободных от включений каких-либо других минералов, наличие меди в количестве до 0.6—0.8% в пентландите (табл. 1—3), по-видимому, объясняется вхождением ее в решетку минерала. Обнаружение в рудах Талнахского месторождения пентландита с высоким содержанием меди (до 6.5 вес.%) — медистого

Результаты рентгенометрического анализа пентландита с различными содержаниями железа и никеля

Пентландит, обогащенный Fe				Пентландит, обогащенный Ni		Пентландит (Bergy, Thompson, 1962)		
обр. 817		обр. 806		обр. 134-1				
I	d_{α}	I	d_{α}	I	d_{α}	I	d_{α}	hkl
3	5.85	3	5.78	2	5.85	2	5.84	111
1	3.61	1	3.56	1	3.56	1/2	5.05	200
3	(3.39)	3	(3.36)	4	(3.34)	1	3.58	220
1	(3.25)	2	(3.21)	2	(3.20)			311 β
9	3.08	9	3.05	8	3.04	6	3.04	222 β
5	2.949	5	2.915	5	2.894	2	2.92	311
2	(2.562)	1	(2.548)	1	(2.527)			222
				1	2.504			331 β
5	2.344	5	2.316	4	2.300	3	2.31	400
1	2.286	1	2.262					331
2	(2.161)	2	(2.136)	3	(2.121)			420
1	2.056	1	2.062	1	2.049			333 β
5	(1.990)	6	(1.966)	5	(1.956)			422
7	1.964	7	1.937	6	1.929	4	1.940	440 β
10	1.803	10	1.783	10	1.772	10	1.781	333
2	1.723	2	1.704	2	1.692	1/2	1.704	440
1	(1.697)	1	(1.677)	1	(1.668)			531
1	1.613	1	1.594					622 β
4	1.556	4	1.538	4	1.527	1	1.538	620
4	1.535	4	1.520	4	1.508	1	1.518	533 β
1	(1.465)			1	(1.438)			622
		1	1.412	2	1.403	1/2	1.412	553
1	(1.404)			2	(1.380)			551
7	1.326	7	1.313	5	1.304	3	1.310	800 β
1	(1.295)	1	(1.286)	1	(1.275)			553
7	1.273	7	1.262	4	1.251	3	1.259	555 β
2	1.246	3	1.233	2	1.224	1/2	1.231	800
				1	(1.214)			733
5	1.175	6	1.161	4	1.158	3	1.164	911 β
3	1.167	3	1.156	2	1.149	1/2	1.155	555 α_1
								555 α_2
4	(1.146)	4	(1.135)	3	(1.128)			662
				1	(1.121)			844 β
3	1.116	2	1.107	2	1.099			860 β
				1	1.068			10.0.0 β
6	1.067	5	1.058	4	1.050	2	1.055	911
10	1.038	10	1.030	10	1.023	5	1.027	664
						1/2	1.011	139
								448
								10.0.0,
								860
$a=10.183 \pm 0.004 \text{ \AA}$		$a=10.085 \pm 0.004 \text{ \AA}$		$a=10.028 \pm 0.004 \text{ \AA}$		$a=10.07 \text{ \AA}$		

Условия съемки: УРС-60, Fe-антикатод, 30—35 кв, 5—6 ма, 4 час. Исправлено по снимку с NaCl. Аналитик Э. П. Сальдау. Номера образцов те же, что и в табл. 1 и 2.

пентландита (Митенков и др., 1970) — подтверждает высказанную точку зрения.

Исследованиями Д. Лундквиста (Lundqvist, 1947) и О. Нопа и М. Ибрагима (Кнор, Ibrahim, 1961) установлено, что в ряду синтетического пентландита размер элементарной ячейки нелинейно возрастает с увеличением содержания железа. Как видно из табл. 1 и 3, эта закономерность характерна и для природного пентландита: наибольший параметр элементарной ячейки у обогащенного железом пентландита из халькопиритовых (и талнахитовых) руд, наименьший — у обедненного железом и обогащенного никелем пентландита из сплошных халькозино-борнитовых руд (табл. 4). Необходимо отметить, что параметр элементарной ячейки пентландита из сплошных пирротиновых руд Талнахского и Октябрьского месторождений больше, чем у пентландита из других сульфидных медно-никелевых месторождений (табл. 3), что объясняется его более высокой железистостью.

Таблица 5

Отражение и твердость пентландита из сплошных руд Талнахского и Октябрьского месторождений

Тип руды	№ образца	Отражение (в %) для различных длин волн (в нм)							Твердость, кг/мм ²
		440	480	520	560	600	640	670	
Пирротиновый	860-1	41.1	44.7	47.5	50.2	52.4	53.4	54.6	$\frac{195-253}{227}$
	588-1	40.8	44.7	48.1	50.3	52.1	53.3	53.5	$\frac{244-281}{266}$
	1480-1	38.4	42.8	46.9	49.4	49.9	51.6	53.4	$\frac{176-223}{201}$
	1492-1	39.9	44.3	47.0	50.6	51.1	51.8	53.0	$\frac{192-221}{204}$
	132	40.3	45.0	48.5	51.1	53.0	54.5	53.4	$\frac{223-249}{238}$
Кубанитовый	106-1	37.8	43.1	46.2	47.5	50.1	51.0	52.8	$\frac{197-254}{229}$
Халькопиритовый (и талнахитовый)	258-1	33.5	37.9	41.4	44.2	46.5	47.8	48.5	$\frac{182-229}{202}$
	258-2	31.1	36.4	41.4	44.9	47.3	48.7	50.5	—
	120-1	32.3	38.2	42.3	45.7	47.9	50.2	49.7	$\frac{200-261}{226}$
	806	37.9	41.1	44.7	45.6	47.9	47.9	—	$\frac{201-263}{236}$
	817	37.1	40.1	43.5	45.3	47.9	48.0	—	$\frac{195-239}{219}$
Халькозино-борнитовый	134-1	43.7	47.4	50.2	52.0	54.7	55.3	55.2	$\frac{224-251}{233}$

Примечание. Над чертой — пределы колебаний, под чертой — средние значения.

Увеличение содержания железа в пентландите приводит к заметному уменьшению коэффициента отражения, в то время как твердость, по имеющимся данным, не обнаруживает зависимости от состава (табл. 5).

Кристаллизация сульфидных медно-никелевых руд во многих случаях сопровождается дифференциацией сульфидного расплава, наиболее характерными чертами которой являются увеличение концентрации меди и уменьшение концентрации железа в остаточных продуктах кристаллизации при постоянстве концентрации никеля (Годлевский, 1959, 1968). В соответствии с этим имела место кристаллизация сначала железистых (пирротиновых), затем медистых (халькопиритовых) и, наконец, наиболее богатых медью халькозино-борнитовых руд. Кубанитовые руды, вероятно, можно рассматривать как своеобразную реакционную зону между пирротиновыми и халькопиритовыми рудами.

По мере кристаллизации и дифференциации сульфидного расплава состав пентландита изменяется. При закономерном увеличении содержания меди (и уменьшении содержания железа) в сульфидном расплаве железистость пентландита сначала возрастает (пирротиновые—кубанитовые—халькопиритовые руды), а затем резко падает (халькозино-борнитовые руды).

Основываясь на экспериментах по плавлению и кристаллизации пентландита в безводных сульфидных расплавах в условиях повышенных давлений, Г. Б. Попова, В. В. Ершов и В. А. Кузнецов пришли к выводу, что кристаллизация пентландита осуществляется «в две стадии, неразрывно связанные между собою. В первую, перитектическую стадию образуются наиболее богатые железом разновидности пентландита, . . . во вторую, постперитектическую стадию пентландит непосредственно кристаллизуется из оставшегося после перитектического превращения обогащенного никелем расплава, давая разновидности, богатые никелем» (Попова и др., 1964, стр. 173). В этой же работе показано, что в тех случаях, когда перитектическая реакция идет до конца, т. е. до полного израсходования пирротина, образуется более железистый пентландит. По данным Г. Б. Поповой и В. В. Ершова (1966), перитектическая стадия образования пентландита реализуется в пирротиновых, кубанитовых и частично в халькопиритовых, а постперитектическая — в пентландито-халькопиритовых и еще более обогащенных медью рудах.

Химические составы пентландита из различных типов сплошных руд хорошо согласуются с выводами данных авторов. От пирротиновых к кубанитовым и халькопиритовым рудам, где пентландит кристаллизуется по перитектической схеме, железистость минерала закономерно возрастает по мере расходования пирротина — в пирротиновых рудах пентландит менее железистый, чем в халькопиритовых, где пирротин встречается исключительно редко в виде мелких реликтовых зерен. Различия в концентрациях рудообразующих элементов в исходных сульфидных расплавах, а также неравновесные условия кристаллизации руд приводят к тому, что перитектическая реакция образования пентландита в одних и тех же рудах заканчивается неодновременно, обуславливая колебания в содержании никеля, железа и кобальта в пентландите. Кристаллизация пентландита непосредственно из остаточной сульфидной жидкости осуществляется в рудах, наиболее обогащенных медью (халькозино-борнитовых), что приводит к появлению обогащенного никелем пентландита. Содержание кобальта в пентландите независимо от соотношения никеля и железа неуклонно падает по мере возрастания медистости (и уменьшения железистости) кристаллизующегося сульфидного расплава. Имеющиеся исключения (табл. 1, ан. 24, 34, 35), по-видимому, обусловлены локальной высокой концентрацией кобальта вследствие неравновесных условий кристаллизации данных руд.

Таким образом, изучение пентландита из сульфидных медно-никелевых руд Талнахского и Октябрьского месторождений подтверждает постоянный избыток в этом минерале металлов над серой, но значительно расширяет существующие представления о соотношениях в нем никеля и железа. Вариации в содержаниях этих элементов отчетливо сказываются на изменении констант минерала — с увеличением железистости возрастают параметры элементарной ячейки и уменьшается отражение.

Авторы приносят искреннюю благодарность Э. П. Сальдау за рентгенометрическое изучение образцов пентландита.

ЛИТЕРАТУРА

Бетехтин А. Г., Генкин А. Д. Парагенетические ассоциации минералов в системах Fe—Ni—S и Fe—Ni—S—O . Изв. АН СССР, сер. геол., № 2, 1951.

Волинский И. С. Определение рудных минералов под микроскопом. Описание минералов, т. III. М., Гостеолиздат, 1949.

Годлевский М. Н. К вопросу о генезисе сульфидных медно-никелевых месторождений на Сибирской платформе. Геол. рудн. месторожд., № 2, 1959.

Годлевский М. Н. Магматические месторождения. В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений. М., изд-во «Недра», 1968.

Елисеев Э. Н. О составе и кристаллической структуре пентландита. Зап. Всес. минер. об-ва, ч. 84, вып. 1, 1955.

Елисеев Н. А., Горбунов Г. И., Елисеев Э. Н., Масленников А. А., Уткин К. И. Ультраосновные и основные интрузии Печенги. Тр. лабор. докембрия АН СССР, вып. 10, 1961.

Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., изд-во «Высшая школа», 1951.

Митенков Г. А., Будько И. А., Михайлова В. А., Карпенков А. М., Шишкин Н. Н. Медистый пентландит в рудах Талнахского месторождения. Зап. Всес. минер. об-ва, ч. 99, вып. 6, 1970.

Попова Г. Б., Ершов В. В., Кузнецов В. А. О плавлении и кристаллизации пентландита в безводных сульфидных расплавах в условиях повышенных давлений. Тр. ЦНИГРИ, вып. 62, 1964.

Попова Г. Б., Ершов В. В. Физико-химические условия кристаллизации сплошных руд сульфидных медно-никелевых месторождений. Геол. рудн. месторожд., № 1, 1966.

Чирков И. Н. Пентландит из медно-никелевых месторождений Монче-Тундры. ДАН СССР, т. 29, № 8—9, 1940.

Шишкин Н. Н., Митенков Г. А., Михайлова Г. А., Карпенков А. М. О пентландите из сплошных руд Талнахского и Октябрьского месторождений. ДАН СССР, т. 197, № 2, 1971.

Berry Z. G., Thompson R. M. X-ray powder data for ore minerals: the Peacock Atlas. N. Y., 1962.

Cabri L. J. A new copper-iron sulfide. Econ. Geol., v. 62, № 7, 1967.

Colby G. W. Absorption correction tables for microprobe analysis: effect of critical excitation potential. NBS, Spec. Publ., № 944, 1965.

Colby G. W. The applicability of theoretically calculated intensity corrections in microprobe analysis. In: The Electron microprobe. Edited by McKinley. Heinrich and Wittry, N. Y., 1966.

Duncumb P., Reed S. The calculation of stopping power and backscatter effects in electron probe microanalysis. In: Quantitative electron probe microanalysis. NBS, Spec. Publ., № 298, 1968.

Hawley I. E. The Sudbury ores: their mineralogy and origin. Canad. Miner., v. 7, 1962.

Heinrich K. X-ray absorption insertainty. In: The Electron Microprobe. Edited by McKinley. Heinrich and Wittry, N. Y., 1966.

Knop O., Ibrahim M. Chalkogenides of the transition elements. II. Existence of the π -phase in the M_9S_8 section of the system Fe—Co—Ni—S . Canad. J. Chem., v. 39, № 2, 1961.

Knop O., Ibrahim M., Sutarno. Chalkogenides of the transition elements. IV. Pentlandite — a natural π -phase. Canad. Miner., v. 8, 1965.

Kouvo O., M. Humna, I. Vuorelainen. A natural analogue of pentlandite. Amer. Miner., v. 44, № 7—8, 1959.

Lindqvist M., Lundqvist D., Westgren A. The crystal structure of Co_9S_8 and pentlandite $(\text{Ni, Fe})_9\text{S}_8$. Swensh. Kemi Tidskr., v. 48, № 7, 1936.

Lundqvist D. X-ray studies on the ternary system Fe—Ni—S . Arkiv. Kemi, miner., geol. B24A, № 22, 1947.

Newhouse W. H. The equilibrium diagram of pyrrhotite and pentlandite and their relations in natural occurrences. *Econ. Geol.*, v. 2., № 3, 1927.

Pearson A. D., Buerger M. I. Confirmation of the crystal structure of pentlandite. *Amer. Miner.*, v. 41, № 9—10, 1956.

Rankama K., Sahama T. *Geochemistry*. Chicago—London, 1950.

Wittry D. B. Fluorescence by characteristic radiation in electron probe microanalysis. USCEC, Report 82—204, Univ. of Southern Calif. Engineering Center, 1962.

В. М. ИЗОИТКО, Л. Н. ВЯЛЬСОВ

ОБ АССОЦИАЦИИ АРСЕНИДОВ И АНТИМОНИДОВ НИКЕЛЯ В РУДАХ ТАЛНАХСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Ассоциация арсенидов и антимонидов никеля, состоящая из никелина, маухерита, герсдорфита и брейтгауптита, впервые для медно-никелевых месторождений Советского Союза встречена в рудах северо-западной части Талнахского месторождения. Характеристика этого месторождения дана в работах В. Н. Егорова и Е. Н. Сухановой (1963), Д. А. Додина (1968) и др. Ассоциация приурочена к кальцитовым прожилкам различной мощности, пересекающим сплошные сульфидные руды, или к брекчиям, в которых крупнозернистый кальцит иногда в ассоциации с хлоритом цементирует обломки руд.

В пределах изученного участка сульфидные руды состоят из агрегатов крупнозернистого (до 1—2 см) пирротина главным образом гексагональной модификации, сильно сдвойникового и смятого, особенно в непосредственном контакте с кальцитом. Пирротин содержит многочисленные вроски пентландита неправильной формы с извилистыми границами, иногда вытянутые. Развитие пентландита четко контролируется секущими трещинами и плоскостями спайности пирротина. Кроме того, пентландит образует прерывистые каемки — «петли» по границам зерен пирротина. В большом количестве в пирротине встречаются извилистые прожилки аллотриоморфнозернистого сильно анизотропного халькопирита с редкими пластинчатыми двойниками. Халькопирит и пентландит разрезают пирротин с образованием типичных структур замещения: пересечения, краевых каемок, остатков от замещения. Все эти три минерала в свою очередь с краев зерен и по прожилкам замещаются сфалеритом (часто с тонкой вкрапленностью халькопирита) и галенитом.

Н и к е л и н. Арсениды и антимониды никеля образуют в кальците совместные агрегаты округлой или неправильной формы, размером 1—8 мм, сложного, часто концентрически-зонального или радиально-лучистого строения (рис. 1). Основную и обычно центральную часть этих агрегатов составляет никелин (рис. 1 и 2), встречающийся также и в обособленных аллотриоморфнозернистых скоплениях. Размеры зерен в них увеличиваются от центра к периферии от 0.001 до 0.1 мм. Никелин в ассоциации с маухеритом встречен нами в кальцитовых жилах, секущих халькозиновые и борнитовые руды Норильского месторождения.

Основные свойства никелина приведены в табл. 1 и 2, а рентгенограммы — в табл. 3.

Измерения отражательной способности (R) для разных сечений никелина показали, что минерал оптически одноосный, отрицательный. Дисперсия R , изображенная на рис. 3, а, сильная: значения R_m и R_p возрастают соответственно от 42—34% при 440 нм до 63—60% при 740 нм. Такой ход дисперсии и обуславливает интенсивный желтовато-розовый оттенок нике-

лина при визуальном наблюдении. Имеется отчетливый минимум при 470 нм (R_m) и 460 нм (R_p). При 700 нм наблюдается слабо выраженный максимум (рис. 3, *a*). Для никелина характерно изменение двуотражения (рис. 4, *3*) от 8% в синей части спектра до 2% в красной, чем он отличается от брейтгаунгита, у которого двуотражение меняется по спектру значительно слабее.

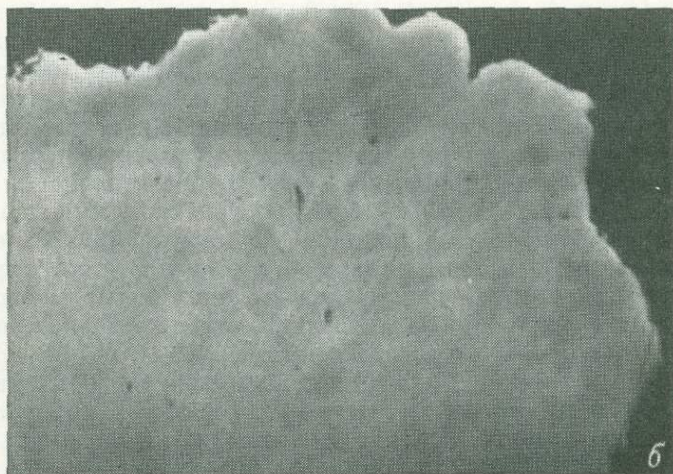


Рис. 1. Зональный агрегат никелина, маухерита и брейтгаунгита, сменяющих друг друга от центра к периферии.

a — полированный шлиф, скв. КЗ-105, гл. 222 м, николи X, увел. 40;
б — деталь снимка (периферическая часть агрегата — брейтгаунгит, светлая зона — маухерит, центральная часть — никелин), то же, увел. 150.

С целью сопоставления оптических свойств были измерены показатели отражения для никелина из Шнееберга (рис. 3, *a*, 2). При этом обнаружилось, что кривые дисперсии R никелинов достаточно близки, но в последнем случае почти не выражен минимум при 460—470 нм.

Отчетливый подъем значений R в синей части спектра дает основание предположить, что в состав талнахского никелина входит сурьма.

Единичные находки никелина отмечены в медно-никелевых рудах Печенги (Горбунов, 1968), где он присутствует в виде мелких округлых включений в измененных вмещающих породах в ассоциации с тремолитом, хлоритом, тальком, карбонатами, пирротинном, пентландитом, халькопиритом и другими сульфидами. В медно-никелевых рудах Седбери, по данным Дж. Холи и др. (Hawley et al., 1964), никелин ассоциирует с халькопиритом, пирротинном, маухеритом и герсдорфитом, главным образом при замещении последнего.



Рис. 2. Кайма и тонкие прожилки герсдорфита (1) в никелине (2). Полированный шлиф, скв. КЗ-105, гл. 222 м, увел. 165.

Герсдорфит обычно образует прерывистые каемки вокруг никелина на границе его с кальцитом и вокруг включений и прожилков кальцита в никелине. Кроме того, наблюдаются маломощные (около 0.01 мм) извилистые разноориентированные прожилки в никелине (рис. 2). В единичных случаях отмечаются очень мелкие остроугольные, обособленные от других сульфидов зерна герсдорфита в кальците.

Основные свойства герсдорфита приведены в табл. 1—3. Исследование оптических свойств герсдорфита подтвердило его изотропность (рис. 3, г). Выявлено четыре слабых максимума при длинах волн 510, 570, 630 и 660 нм. Для герсдорфита из руд Гарца (рис. 3г, 5) характерна такая же структура спектра, но со смещенными максимумами.

Дисперсия R герсдорфита невелика, поэтому в отраженном свете этот минерал либо белый, либо имеет голубоватый оттенок при наблюдении его сростков с никелином. Отчасти голубоватому оттенку герсдорфита способствует небольшое повышение его R в синей части спектра. Сравнительно большое снижение R по спектру для исследуемого герсдорфита по отношению к герсдорфиту из Гарца (около 10 отн. %) вызвано тем, что измеряемые каемки были небольшого размера и обладали высоким рельефом. Тем не менее не исключена возможность снижения за счет вхождения сурьмы в решетку герсдорфита, о чем свидетельствует также некоторое повышение значений его d_x (табл. 3).

Таблица 1

Основные свойства никелина, герсдорфита, маухерита и брейтгауптита

Минерал	Предполагаемая формула	Сингония	Твердость	Цвет	Двуотражение	Анизотропия	Травление
Никелин	Ni(As, Sb)	Гексагональная	Средняя	Медно-розовый	Ясное	Сильная с цветным эффектом от зеленого до фиолетового	Вскипает
Герсдорфит	NiAsS	Кубическая	Высокая	Белый с голубоватым оттенком	Отсутствует	Изотропный	»
Маухерит	Ni ₁₁ (As, Sb) ₈	Тетрагональная	Средняя	Светло-розовый, желтый	Неотчетливое	Слабо анизотропный	»
Брейтгауптит	Ni(Sb, As)	Гексагональная	Низкая	Темно-розовый с сиреневым оттенком	Сильное с цветным эффектом	Сильная с зеленоватым оттенком	»

Таблица 2

Значения отражательной способности (*R*) никелина, маухерита, герсдорфита и брейтгауптита (в %)

λ , нм	Никелин		Герсдорфит	Маухерит	Брейтгауптит		λ , нм	Никелин		Герсдорфит	Маухерит	Брейтгауптит	
	<i>R_m</i>	<i>R_p</i>			<i>R_m</i>	<i>R_p</i>		<i>R_m</i>	<i>R_p</i>			<i>R_m</i>	<i>R_p</i>
440	41.9	34.0	50.4	48.1	48.2	43.4	600	53.3	50.7	48.3	55.1	55.6	48.5
460	41.2	32.8	49.6	49.6	47.2	42.2	620	55.0	52.8	48.9	55.5	57.5	51.0
480	41.3	34.0	48.8	50.5	46.6	40.2	640	57.0	54.6	49.2	57.5	59.2	53.3
500	42.6	35.7	48.5	51.6	46.8	39.0	660	58.6	56.2	50.0	58.6	60.9	55.8
520	45.1	38.9	48.4	52.4	47.6	39.0	680	60.0	57.8	49.8	59.2	62.2	57.2
540	47.4	42.3	48.0	52.6	49.4	40.0	700	61.7	58.7	50.1	60.3	63.3	58.5
560	49.6	45.5	48.8	54.0	51.7	43.1	720	62.0	59.4	50.6	61.4	64.0	59.4
580	51.5	48.1	48.8	54.8	53.8	46.2	740	63.2	60.6	50.4	62.6	64.4	60.0

Примечание. Спектр отражения минералов исследован в лаборатории минераграфии ИГЕМ АН СССР на установке «ПНОР» с автоматической регистрацией результатов измерений. Условия измерений: объектив 3 фирмы Лейтц, эффективная апертура 0.08, направление колебаний поляризатора перпендикулярно плоскости падения света. Диаметр измеряемого участка 10 мкм, освещаемого — 20 мкм, ширина спектрального интервала 30 Å, эталон — кремний, аттестованный в НФЛ (Англия).

Результаты рентгенометрического анализа никелина, герсдорфита, маухерита и брейтгауптита

Никелин				Герсдорфит				Маухерит						Брейтгауптит			
обр. I		обр. II		обр. III		обр. IV		обр. V		обр. VI		обр. VII		обр. VIII		обр. IX	
I	d _α	I	d _α	I	d _α	I	d _α	I	d _α	I	d _α	I	d _α	I	d _α	I	d _α
3	(3.289)			5	2.853	6	2.847	1	(3.018)					4	(3.109)		
2	3.129	1	3.135	1	(2.812)			7	2.858					10	2.819	10	2.840
7	2.993			4	2.679			10	2.730	9	2.711	10	2.70	3	2.715		2.56
1	(2.911)	1	(2.942)	10	2.564	8	2.557	3	2.386	3	2.392	4	2.360	8	2.040	9	2.052
10	2.600	10	2.652	1	2.447			1	(2.259)	5	(2.238)			4	1.952	9	1.959
2	2.465			9	2.314	6	2.332	2	2.071	4	2.101			2	1.609	4	1.616
3	2.259			3	2.007	4	2.020	10	2.036	10	2.020	10	2.020			2	1.561
2	(2.137)	1	(2.160)	3	1.976			3	1.965	2	1.992	2	1.979	1	1.539	4	1.533
3	2.067			1	(1.886)			3	(1.914)	6	(1.914)			1	1.426	3	1.415
2	(1.985)			1	1.820			1	1.834	3	1.830	4	1.819	1	1.264	3	1.248
8	1.946	10	1.958	6	1.712	8	1.725	9	1.731	10	1.723	10	1.717			2	1.149
1	1.851			2	1.572	8	1.582	2	(1.637)	2	1.633					2	1.138
8	1.790	8	1.806	3	1.516	6	1.524	2	1.610	2	(1.603)	4	1.621	1	1.070	3	1.076
1	1.589	4	1.497	1	1.410			1	1.544								
2	(1.467)	5	1.480	1	1.266			1	1.521	1	1.511	4	1.508				
4	1.319	5	1.329	2	1.235	4	1.249	5	1.463	4	1.456	9	1.447				
		2	1.255	2	1.207	2	1.218	2	1.421								
				1	1.156	4	1.170	1	1.375			2	1.362				
				3	1.093	6	1.100	1	1.247	1	1.257	2	1.243				
				2	1.052	6	1.061	4	1.222	5	1.215	6	1.211				
				1	1.035	4	1.044	1	1.152	2	1.135	6	1.131				
				1	1.001	6	1.011	2	1.140								
								3	1.115	4	1.108	6	1.104				
								2	1.088			6	1.081				
								1	1.074			4	1.065				
								1	1.048			4	1.042				
								1	1.025			2	0.988				
								1	0.977			2	0.970				
								1	0.917			2	0.914				
								1	0.866			4	0.858				

Примечание. Обр. I — никелин с кальцитом Норильск-1, Fe-катод, D=57.3 мм; обр. II — по В. И. Михееву (1957); обр. III — Талнах, Fe-катод, D=57.3 мм, d=0.2 мм; обр. IV — по С. Ольсхаузену (Olghausen, 1924—1925); обр. V — Талнах, Si-катод, D=57.3, d=0.3 мм; обр. VI — маухерит с кальцитом, Норильск-1, Fe-катод, D=57.3 мм; обр. VII — по М. А. Никою (Peacock, 1940); обр. VIII — Талнах, Fe-катод, D=57.3, d=0.2 мм; обр. IX — по Д. Ф. Хьюитту (Hewitt, 1948).
 * Обр. I и VI сняты И. А. Будько (ин-т «Механобр»), обр. III, V и VIII — Г. В. Васовой (ИГЕМ).

Маухерит впервые для медно-никелевых руд Советского Союза отмечен Э. А. Кулаговым и Т. Л. Евстигнеевой (1968) в борнито-халькозиновых прожилках Норильского месторождения в сростании с кальцитом. В изученной нами ассоциации маухерит встречается только в сложных агрегатах никелина с брейтгауптитом, располагаясь между ними в виде аллотриоморфнозернистых выделений и отдельных зерен с извилистыми границами (рис. 1). Мощность маухеритовой зоны составляет 0.1—0.2 мм. При исследовании оптических свойств маухерита выявлено полное отсутствие двуотражения в воздухе в пределах $> 0.3\%$. На кри-

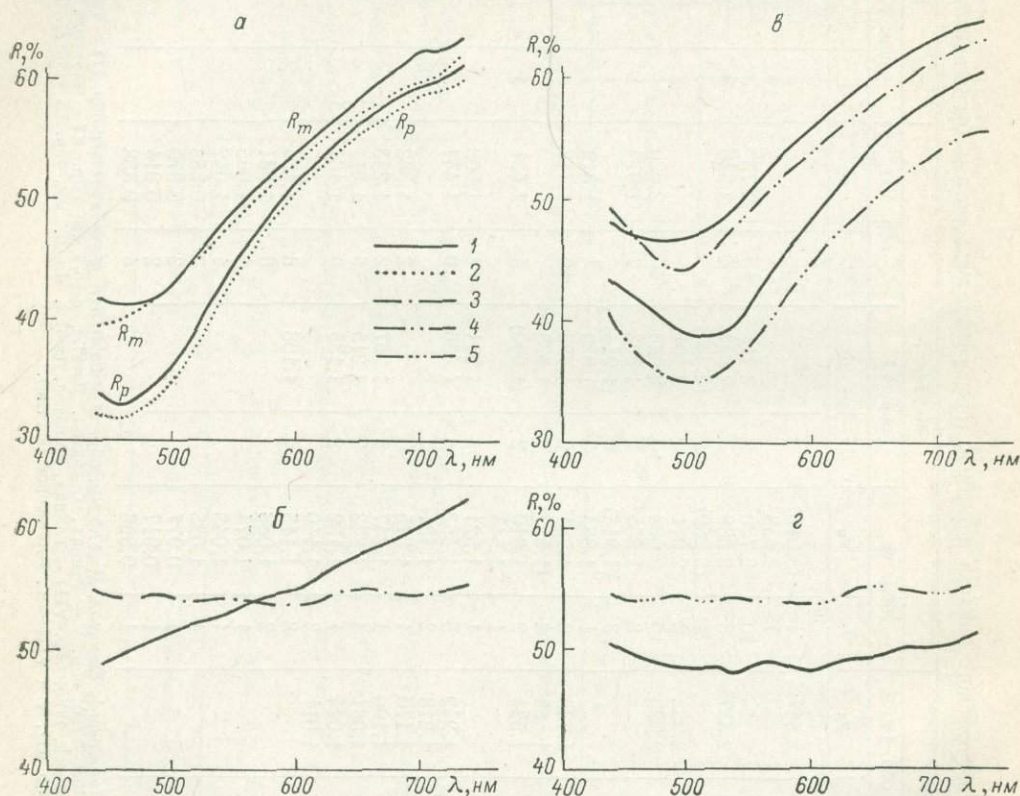


Рис. 3. Кривые дисперсии отражательной способности никелина (а), маухерита (б), брейтгауптита (а) и герсдорфита (а).

Месторождения: 1 — Талнахское, 2 — Шнееберг, 3 — Шладминг, 4 — Онтарио, 5 — Гарц.

вой дисперсии (рис. 3, б) заметно почти линейное изменение значений R в видимой области. Имеются лишь два очень слабых максимума при 530 и 600 нм, которые для маухерита из руд Шладминга несколько сдвинуты (соответственно 510 и 610 нм). Сдвиг максимумов, возможно, связан с вариациями в составе, что заметно также при расчете рентгенограммы маухерита (несколько увеличенные значения его d_n).

Брейтгауптит образует внешнюю кайму сложных зональных агрегатов мощностью 0.1—0.2 мм, часто радиально-лучистых (рис. 1). Размеры отдельных зерен брейтгауптита менее 0.01 мм, нередко наблюдается их двойниковое строение. Брейтгауптит располагается между никелином и кальцитом или между маухеритом и кальцитом, причем его граница с арсенидами зазубренная, извилистая. В изученных образцах непосредственных контактов брейтгауптита с герсдорфитом

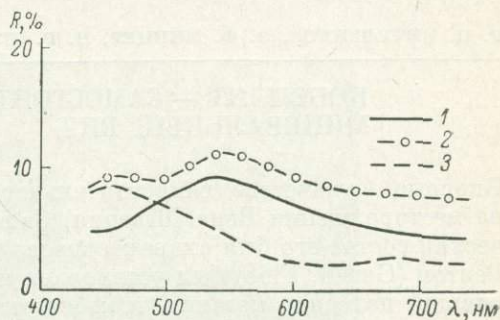
не наблюдается. В одном участке на брейтгауптит нарастают мелкие зерна пентландита.

Исследования показали, что брейтгауптит оптически одноосный, отрицательный. На рис. 3, в хорошо видно, что при 500—520 нм наблюдается отчетливый минимум, характерный для брейтгауптитов разных месторождений и отличающий их от никелинов. Повышение значений как в коротковолновой части спектра (менее 500 нм), так и в области длин волн более 520 нм вызывает интенсивную розовато-сиреневую окраску брейтгауптита.

Сравнение кривых дисперсии двуотражения ($R_m - R_p$) для брейтгауптита из руд Онтарио и никелина Талнахского месторождения (рис. 4, 1 и 2) показало наличие максимума при 540 нм для брейтгауптитов в отличие от никелина. При сопоставлении кривых дисперсии R и ΔR можно заметить,

Рис. 4. Кривые дисперсии двуотражения ($R_m - R_p$) брейтгауптита (1, 2) и никелина (3).

Месторождения: 1, 3 — Талнахское, 2 — Кобальт.



что спектр отражения брейтгауптита как бы смещен относительно спектра никелина примерно на 70—80 нм. Поскольку никелин и брейтгауптит изоструктурны, то это смещение обусловлено только заменой мышьяка на сурьму. Можно сделать предположение о вхождении некоторого количества мышьяка в решетку брейтгауптита, что подтверждается тесным срастанием последнего с арсенидами никеля.

Приуроченность арсенидов и антимонидов к кальцитовым жилам, пересекающим пентландито-халькопирито-пирротиновые руды и содержащим сфалерит и галенит, дают возможность относить ассоциацию арсенидов и антимонидов к наиболее поздним и предполагать, что в конце рудообразования в рудоносных растворах повышалась концентрация мышьяка и сурьмы. Такой вывод подтверждается и данными А. Д. Генкина (1959), описавшего мышьяковистые соединения платины (сперриллит, холингвортит и др.) в поздних ассоциациях минералов.

В отличие от медно-никелевых месторождений Седбери изученные минералы отлагались в следующем порядке: никелин → маухерит → брейтгауптит, никелин → герсдорфит. Отложение арсенидов и антимонидов, очевидно, происходило из растворов, насыщенных углекислотой с достаточно высокой химической активностью, о чем свидетельствует замещение сульфидов кальцитом. Нарастание на брейтгауптит мелких кристаллов пентландита дает основание говорить об образовании пентландита из гидротермальных растворов при относительно низких температурах.

ЛИТЕРАТУРА

- Генкин А. Д. Условия нахождения и особенности состава минералов платиновой группы в рудах Норильского месторождения. Геол. рудн. месторожд., № 6, 1959.
 Горбунов Г. И. Геология и генезис сульфидных медно-никелевых месторождений Печенги. М., изд-во «Недра», 1968.
 Додин Д. А. Геология и петрология талнахских дифференцированных интрузий. В кн.: Материалы I конф. норильских геологов. Норильск, 1968.
 Егоров В. Н., Суханова Е. Н. Талнахский рудоносный интрузив на северо-западе Сибирской платформы. Разведка и охрана недр, № 1, 1963.
 Кулагов Э. А., Евстигнеева Т. А. Новые никелевые минералы в рудах

Норильского и Талнахского месторождений. В кн.: Материалы I конф. норильских геологов. Норильск, 1968.

Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Гостеолтехиздат, 1957.

Hawley I. E., Stanton R. L., Smith A. Y. Pseudo-eutectic intergrowths in arsenical ores from Sudbury. *Canad. Miner.*, v. 6, 1961.

Hewitt D. F. A partial study of the NiAs—NiSb system. *Econ. Geol.*, v. 43, № 5, 1948.

Olshausen S. Strukturuntersuchungen nach bei Dbeye-Scherrer-Methode. *Zs. Kr.*, v. 61, 1924—1925.

Peacock M. A. On maucherite. *Miner. Mag.*, v. 25, 1940.

Г. Н. НЕЧЕЛЮСТОВ, Э. Ф. МИНЦЕР, Н. Г. ШУМКОВА, Т. А. ЖДАНОВА

КОБЕЛЛИТ — САМОСТОЯТЕЛЬНЫЙ МИНЕРАЛЬНЫЙ ВИД

Впервые в качестве самостоятельного вида кобеллит был установлен на месторождении Вэна (Швеция) Саттербергом (Sätterberg, 1839). Химический состав его был охарактеризован формулой $Pb_2(Bi, Sb)_2S_5$. Позднее Гентом (Genth, 1868) был установлен минерал с формулой $Pb_2Bi_2S_5$, получивший название козалит, и кобеллит стали рассматривать как сурьмянистую разновидность козалита (Keller, 1889; Zabransky, Radzo, 1966; Соболева, 1967; Сахарова, Кривицкая 1970). Проведенное Е. В. Наффилдом (Nuffield, 1948) рентгеноструктурное изучение кобеллита на музейном материале из месторождения Вэна показало, что он относится к ромбической сингонии и по рентгеновским характеристикам четко отличается от козалита. Полученные Е. В. Наффилдом данные использовались для диагностики кобеллита, в результате чего появился ряд работ, в которых дается описание свинцово-висмута-сурьмяных сложных сульфидов, имеющих близкие рентгеновские характеристики, но существенно отличающихся между собой по химическому составу (Trdlička и др., 1963; Нечелюстов, Мымрин, 1968; Harris et al., 1968, и др.). Таким образом, на сегодняшний день для кобеллита отсутствуют четкие характеристики, необходимые для выделения минерального вида.

Исследован кобеллит месторождений Восток-2 (Приморье) и Устарасай (Ср. Азия), химический состав которых совпадал с составом материала, изученного Саттербергом, а рентгеновская характеристика идентична полученной Е. В. Наффилдом.

Кобеллит здесь встречается в кварцево-пирротино-халькопиритовых линзообразных телах и кварцево-сульфидных жилах в ассоциации с шеелитом, висмутином, козалитом и теллуридами висмута. Кобеллит большей частью обособлен от этих минералов, преимущественно наблюдается в карбонатах (кальците и доломите), образующих прожилки и гнезда в жильном кварце. Кобеллит слагает либо плотные скрытокристаллические гнездообразованные выделения, либо скопления тонкопризматических кристаллов. Под микроскопом массивные скрытокристаллические агрегаты кобеллита имеют, как правило, гранобластовую, иногда лепидобластовую структуру с извилистыми и зубчатыми границами индивидов. Почти всегда подобные гнезда окружены сноповидными и пучковидными агрегатами призматических кристаллов кобеллита в карбонате. Иногда эти кристаллы настолько мелки, что структура приближается к войлочной. В отдельных участках наблюдается взаимная ориентированность призматических кристаллов кобеллита с образованием параллельно-шестоватых агрегатов (рис. 1). На основании того, что массивные выделения кобеллита являются

своеобразными ядрами, которые по периферии обрастают хорошо сформированными кристаллами, можно предположить, что образование массивной разновидности предшествовало появлению призматической.

В сростаниях с кобеллитом иногда встречаются теллуриды висмута и самородный висмут. Теллуриды образуют очень мелкие выделения ланцетовидной или неправильной формы, приуроченные к межзерновым пространствам кобеллита. Жозеит А наблюдается также в непосредственной близости от гнезд кобеллита. Включения самородного висмута в призматических или сноповидных агрегатах кобеллита редки.

Исследование массивного скрытокристаллического кобеллита рассматриваемых месторождений было проведено ранее (Соболева, 1967; Нечелюстов, Мырин, 1968).

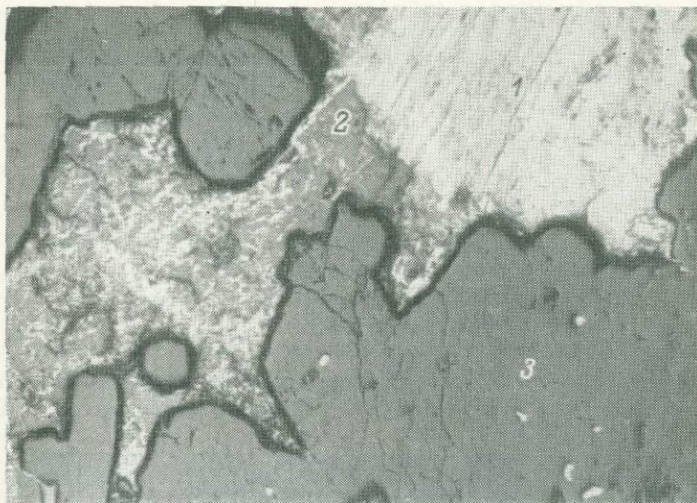


Рис. 1. Кобеллит (1), замещающий карбонат (2) в интерстициях кварца (3).

Видны две морфологические разновидности кобеллита: призматическая (агрегат кристаллов, ориентированных друг относительно друга) и тонкоигльчатая (различно ориентированные кристаллы). Месторождение Устарасай, николи||, увел. 50.

Индивидуализированные кристаллы кобеллита имеют призматический и тонкопризматический (иногда игльчатый) габитус (рис. 2), размер их по длинной оси колеблется от 0.1 до 3.0 мм. Параллельно удлинению кристалла наблюдается совершенная спайность, а на гранях призмы обычна грубая продольная штриховка. Цвет свинцово-серый, блеск металлический, сильный. Полируется хорошо. По относительному рельефу кобеллит может быть отнесен ко второй группе минералов по классификации Айтенбогарта (Uytenbogaardt, 1951). В отраженном свете кобеллит белый. Двухотражение в воздухе отчетливое, в иммерсии сильное, с цветным эффектом: зеленовато-белый параллельно удлинению и фиолетово-серый перпендикулярно удлинению. В скрещенных николях отчетливо анизотропный с прямым погасанием относительно ребер призматических сечений. Под микроскопом спайность наблюдается в виде прерывистых не очень четких штрихов.

Замеры отражательной способности по спектру в призматических сечениях (параллельно и перпендикулярно удлинению) проводились в воздухе (объектив $\times 21$, апертура 0.40) на приборах ПООС-1 в кабинете минераграфии ИМГРЭ и ФМЭ-1 в лаборатории ЦНИГРИ. Эталоны — крем-

ний и хром. Плоскость поляризации ориентирована перпендикулярно плоскости падения света. Измерялись показатели отражения, близкие к наибольшему (Rg') и промежуточному между Rm и Rp , обозначенному как Rp' (табл. 1). Отличие отражательной способности для исследованных образцов не превышает ошибки измерения.

Таблица 1

Отражательная способность кобеллита в воздухе

λ , нм	Rg' , %		Rp' , %	
	Устарасай	Восток-2	Устарасай	Восток-2
440	47.8	48.3	43.2	42.5
460	48.0	48.4	43.0	42.5
480	48.0	48.2	42.7	42.4
500	47.9	47.5	42.3	42.2
520	47.5	46.6	41.8	42.0
540	47.0	45.8	41.4	41.7
560	46.3	45.2	40.9	41.3
580	45.4	45.0	40.3	41.0
600	44.8	44.7	39.9	40.5
620	44.6	44.6	39.5	40.0
640	44.4	44.5	39.3	39.4
660	44.4	44.4	39.0	38.7

На рис. 3 приведены кривые дисперсии Rg' и Rp' для образца из месторождения Устарасай. Rg совпадает с удлинением минерала. Кривые дисперсии Rg' и Rp' относятся к нормальному типу, хотя характер их

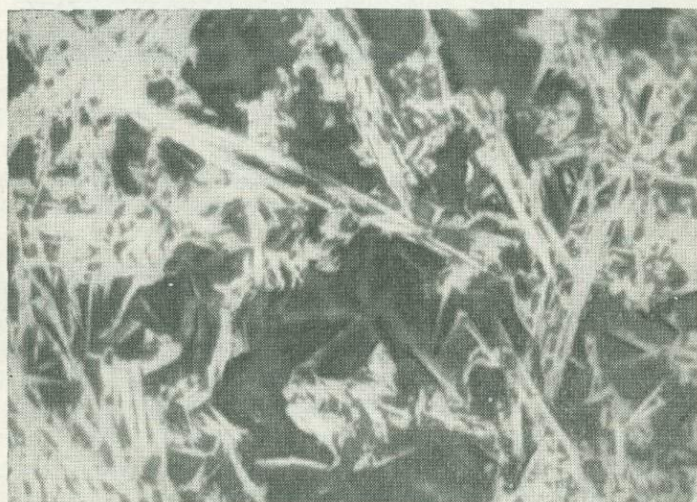


Рис. 2. Тонкопризматические и игольчатые кристаллы кобеллита в карбонате. Месторождение Устарасай, николи ||, увел. 450.

несколько отличен: колориметрическая кривая Rg' имеет в фиолетово-зеленой области спектра слабо выраженный аномальный характер, а кривая Rp' полого опускается от фиолетовой к красной области спектра. Вычисленная по формуле И. С. Волынского (1966) степень насыщенности цвета $\Delta R_{\lambda 450-650}$ составляет для Rg' 0.07 и Rp' 0.08. В связи с тем что зрительно

величина цветового контраста в благоприятной среде может ощущаться начиная со значений $\Delta R_{\lambda,2}=0.1$, полученные значения величины насыщенности цвета находятся в соответствии с качественной оценкой минерала как белого. Из приводимого рисунка видно также, что наибольшее двуотражение минерала в фиолетовой и красной областях спектра, где оно превышает 5%.

Удлинение кристаллов кобеллита по оси c и совершенная спайность по (010) дают возможность провести измерение твердости на ориентированных сечениях (табл. 2).

Таблица 2

Твердость кобеллита

Плоскость измерения	Направление измерения	Твердость, кг/мм ²	Число замеров
(100)	Параллельно спайности	129—145 (138)	8
(100)	Перпендикулярно спайности	162—169 (168)	8
(100)	Под $\angle 45^\circ$ к спайности	(153)	5
(010)	Параллельно удлинению	162—178 (171)	11
(010)	Перпендикулярно удлинению	169—181 (177)	11
(001)	Неориентированное	84—107	7

Примечание. Замеры выполнены на приборе ПМТ-3 (нагрузка 10 г) С. И. Лебедевой и Н. В. Никитиной. В скобках — средние значения.

Травление в шлифах различно ориентированных зерен кобеллита показало, что HNO_3 (1 : 1) вызывает вскипание и почернение минерала; растворы HCl , FeCl_3 и KOH не действуют.

Поскольку среди висмутовых минералов часто наблюдаются тонкие взаимоотношения, которые не всегда выявляются обычными минералогическими исследованиями из-за близости их многих физических свойств, гомогенность исследованных образцов кобеллита была проверена также методом линейного и площадного сканирования на рентгеновском

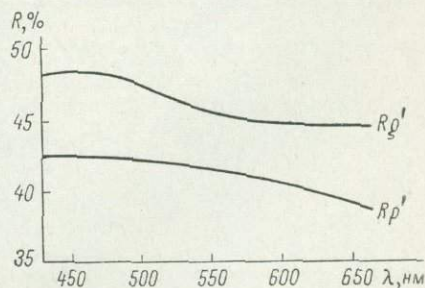


Рис. 3. Кривые дисперсии отражательной способности кобеллита в призматическом сечении (в воздухе).

микроанализаторе JXA-5 . Изучение площадного распределения свинца, висмута и сурьмы в характеристическом рентгеновском излучении показало отсутствие в исследованных образцах микровключений минералов свинца, сурьмы и сложных сульфидов висмута (рис. 4). Записи интенсивности линий рентгеновского спектра Pb , Bi и Sb проводились при скорости движения образца 2 мкм/мин. (на отрезках 30—40 мкм) и 80 мкм/мин. (на отрезках 1500—1600 мкм). Как видно из рис. 5, образцы характеризуются равномерным распределением указанных элементов.

Химический анализ кобеллита из навески около 100 мг проводился Н. Г. Шумковой (табл. 3). Степень чистоты анализируемого материала контролировалась микроскопическими наблюдениями запрессовок зерен, взятых из материала, подготовленного для анализа. Исходя из количества

атомов в ячейке (Нечелюстов, Мымрин, 1968), расчет химических формул проводился как определением атомов каждого сорта в ячейке, так и по соотношениям атомных количеств. При этом для формул, полученных из расчета

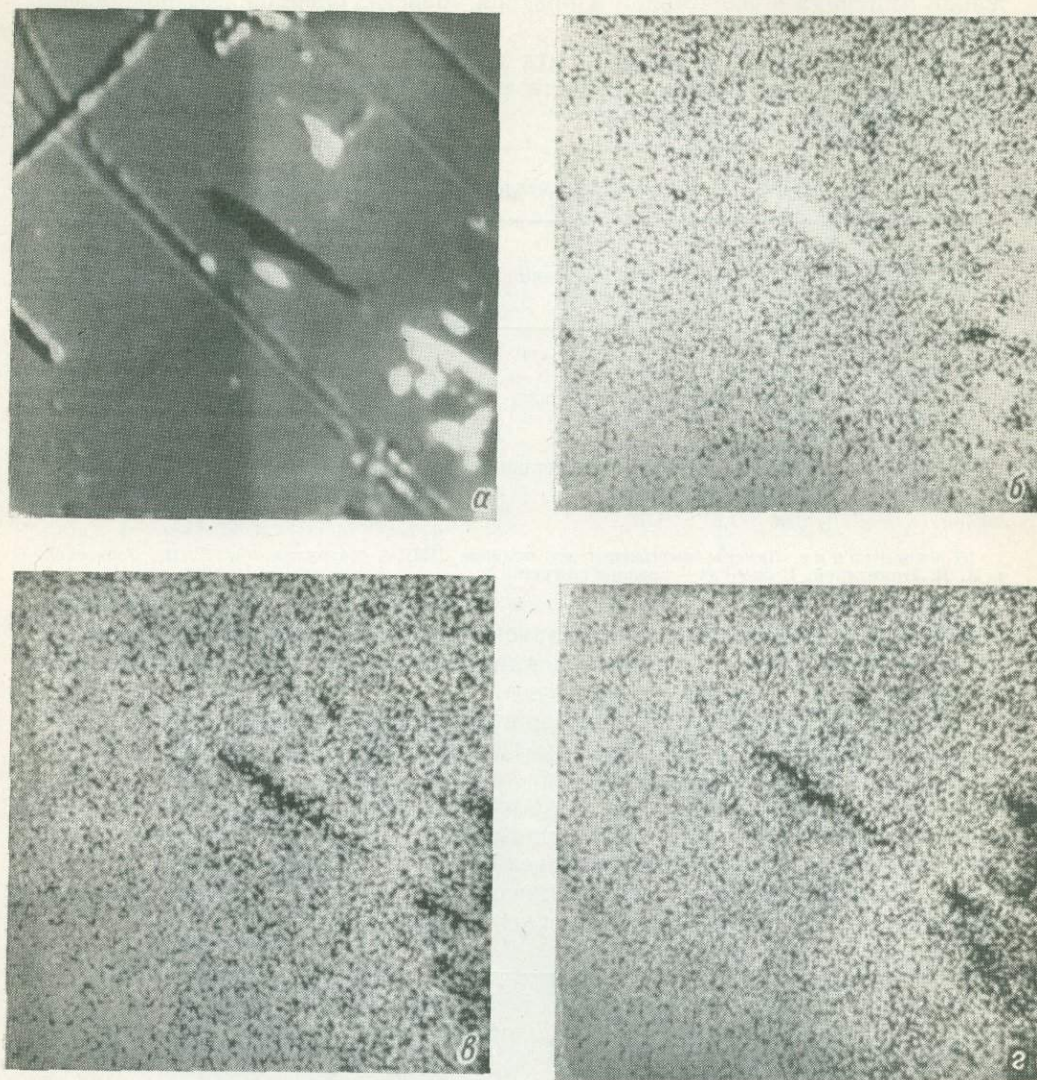


Рис. 4. Растровые картины распределения минералообразующих элементов кобеллита, увел. 1050.

а — общий вид в поглощенных электронах; *б—г* — изображения в характеристических рентгеновых лучах висмута (*б*), свинца (*в*), сурьмы (*г*). В центре на всех снимках отчетливо фиксируется микро-выделение самородного висмута.

отношения атомных количеств при $Pb=13.00$ и из расчета числа атомов каждого сорта в ячейке при $Z=2$, наблюдается удовлетворительная сходимость (табл. 4). Следует отметить, что небольшие количества самородного висмута, присутствовавшего в виде включений в кобеллите, как показал расчет, существенного влияния на формулу не оказывают.

Дебаеграммы (камера РКД-57, Fe- и Cu-излучения) всех морфологических разновидностей кобеллита хорошо совпадают друг с другом и

Химический анализ кобеллита

Элементы	Ан. 1 (Вэна — Sätterberg, 1839)					Ан. 2 (Устарасай)					Ан. 3 (Восток-2)				
	вес. %	атомные количества			отноше- ние атомных количе- ств	вес. %	атомные количества			отношение атомных количеств	вес. %	атомные количества			отноше- ние атом- ных количеств
		анализ	пирит	кобеллит			анализ	пирит	кобеллит			анализ	пирротин	кобеллит	
Pb	40.74	0.1966	—	0.1966	1.00	40.57	0.1958	—	0.1958	1.00	43.41	0.2095	—	0.2095	1.00
Ag	He опр.	—	—	—		He опр.	—	—	—	—	0.02	0.0002	—	0.0002	
Cu	0.88	0.0138	—	0.0138		0.46	0.0072	0.0072	—	—	He опр.	—	—	—	
Bi	28.37	0.1357	—	0.1357	0.64	24.74	0.1183	—	0.1183	0.60	25.34	0.1212	—	0.1212	0.58
Sb	9.38	0.0770	—	0.0770	0.36	9.40	0.0772	—	0.0772	0.40	10.26	0.0900	—	0.0900	0.43
Fe	2.02	0.0361	0.0361	—	—	3.20	0.0573	0.0573	—	—	1.56	0.0279	0.0279	—	—
S	18.61	0.5804	0.0722	0.5082	2.42	18.77	0.5853	0.1146	0.4707	2.40	17.65	0.5504	0.0279	0.5225	2.49
CaO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.18	—	—	—	—
CO ₂ внч	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.14	—	—	—	—
Нераств. остаток	—	—	—	—	—	2.74	—	—	—	—	0.53	—	—	—	—
Сумма	100.00	—	—	—	—	99.88	—	—	—	—	99.79	—	—	—	—

Примечание. Материал пробы для ан. 2 засорен халькопиритом и марказитом. Кроме того, марказит содержит реликты пирротина, количество которых трудно учесть. Из анализа исключались атомные количества железа, меди и серы в расчете лишь на халькопирит и марказит, что, по-видимому, и обусловило некоторый дефицит серы в формуле минерала.

Рассчитанные формулы кобеллита

№ анализа	Pb = 13.00	Z = 2
1	Pb _{13.00} Bi _{8.32} Sb _{4.68} S _{31.46}	Pb _{13.10} Bi _{8.45} Sb _{4.80} S _{31.65}
2	Pb _{13.00} Bi _{7.80} Sb _{5.20} S _{31.20}	Pb _{13.17} Bi _{7.96} Sb _{5.19} S _{31.67}
3	Pb _{13.00} Bi _{7.54} Sb _{5.59} S _{32.37}	Pb _{13.03} Bi _{7.54} Sb _{5.60} S _{32.49}

эталонной рентгенограммой. Однако для тонкопризматической разновидности кобеллита в отличие от массивной сильные линии более широкие. Для их разрешения получена дифрактограмма (дифрактометр УРС-50И, Fe-излучение, 1 град./мин.) кобеллита из Устарасая¹ и рентгенограмма

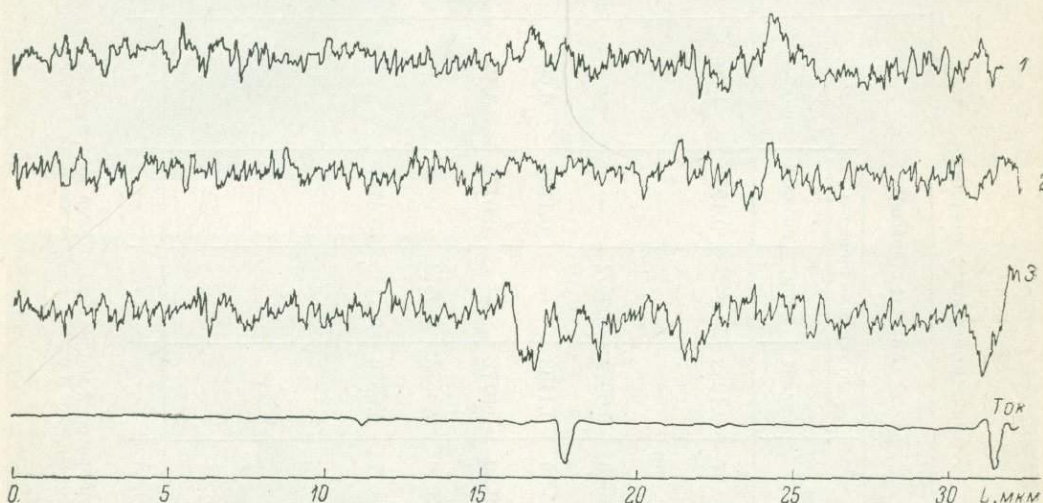


Рис. 5. Концентрационные кривые кобеллита из месторождения Восток-2.

1 — Pb_{L_α}; 2 — Bi_{L_α}; 3 — Sb_{L_α}.

фотометодом (камера РКУ-114, Fe-излучение) кобеллита месторождения Восток-2 (табл. 5). Дифрактограммы массивной разновидности кобеллита из обоих месторождений полностью идентичны. В то же время массивная и тонкопризматическая разновидности имеют несколько различные рентгенограммы (рис. 6). В частности, наиболее высокие пики на дифрактограммах массивной и тонкопризматической разновидностей имеют обратные соотношения интенсивностей. Для тонкопризматической разновидности характерно расщепление пиков. Эти факты могут быть объяснены лишь различным законом упорядочения катионов по кристаллохимическим позициям (об этом говорят обратные соотношения интенсивностей), причем степень упорядочения в тонкопризматической разновидности более высокая, так как наблюдается расщепление пиков. Структура кобеллита не расшифрована, но, вероятно, она имеет много общего со структурой козалита, где нет четкой фиксации катионов по видам координационных многогранников. Свинец и висмут статистически занимают как центры ок-

¹ Образец с массивной разновидностью кобеллита из Устарасая любезно предоставлен Л. Н. Соболевой.

Таблица 5

Результаты индиферирования дебаеграмм кобеллита из различных месторождений

hkl	Восток-2			Устарасай			Вэна (Berri, Thompson, 1962)			
	I	d _{изм}	d _{выч}	I	d _{изм}	d _{выч}	I	d _{изм}	d _{выч}	hkl
170				1/2	4.75	4.73				
360				1/2	4.56	4.52				
450				1	4.37	4.34				
530; 180	1	4.21	4.19; 4.19				1/2	4.17	4.20; 4.19;	530; 180
111	3	3.95	3.95	4	3.98	3.95	3	3.93	3.93	111
121	1	3.87	3.87							
224; 380	3	3.71	3.71; 3.71	4	3.74	3.71; 3.69	1	3.71	3.73; 3.71;	190; 380;
									3.70	221
630; 301	4	3.57	3.57; 3.56	6	3.57	3.58; 3.56				
560; 321	10	3.51	3.53; 3.48	10	3.52	3.53; 3.48	10	3.51	3.54; 3.53;	560; 311;
									3.47	321
151; 331	3	3.41	3.43; 3.40	6	3.44	3.43; 3.42				
480; 390;	10	3.39	3.40; 3.38;	8	3.39	3.39; 3.37;	10	3.38	3.40; 3.38;	
0.10.0			3.41			3.39			3.37	
411; 161;	3	3.26	3.27; 3.26;	6	2.27	3.27; 3.25;	2	3.25	3.26; 3.26;	2.10.0; 411;
2.10.0			3.26			3.25			3.25	161
351				3	3.15	3.15				
071; 730	2	3.12	3.11; 3.10	2	3.12	3.10; 3.11	3	3.11	3.11; 3.11;	730; 3.10.0;
									3.10	071
511; 271	2	3.00	3.00; 3.00	3	2.99	3.00; 2.99	2	2.97	2.98; 2.96	670; 521
181; 531	3	2.90	2.91; 2.91	1	2.91	2.90; 2.91				
800; 680	3	2.82	2.82; 2.82	2	2.83	2.83; 2.82	5	2.84	2.84; 2.84;	0.12.0; 461;
									2.83	800
471; 770	5	2.70	2.72; 2.69	2	2.72	2.72; 2.69	3	2.71	2.72; 2.72;	5.10.0; 471;
									2.72	4.10.0
850; 481;	1	2.60	2.61; 2.60;	1/2	2.61	2.61; 2.60;	1/2	2.59		
1.10.0			2.59			2.58				
0.14.0; 741				1/2	2.42	2.42; 2.42				
950; 880	2	2.35	2.35; 2.35	1/2	2.35	2.35; 2.35				
761; 960; 821	3	2.30	2.30; 2.30;	1	2.31	2.30; 2.30;	1	2.30		
			2.29			2.30				
10.0.0; 771	2	2.24	2.26; 2.24	1	2.24	2.26; 2.24	2	2.24		
861; 901	5	2.15	2.14; 2.13	3	2.14	2.14; 2.14				
0.16.0; 911	5	2.12	2.13; 2.13	1	2.11	2.12; 2.13	6	2.13		
990; 871	1	2.09	2.09; 2.09				1	2.08		
11.2.0; 951;	3	2.04	2.04; 2.03;	4	2.05	2.04; 2.04;	4	2.03		
881			2.03			2.03				
	4	2.01		1	2.00					
				1	1.946					
	1	1.920		1	1.933		3	1.923		
				1	1.888					
	2	1.853		2	1.862		1	1.852		
	1	1.803		1	1.809		1	1.804		
				1/2	1.794					
				1	1.775					
	3	1.744		2	1.756		4	1.740		
	2	1.702		1	1.718		3	1.701		
				1	1.690					
				1	1.667					
				1	1.640					
				1	1.614					
	1	1.460								
	1	1.389		2	1.394		2	1.391		
				1/2	1.372					
	2	1.327		1	1.332		3	1.329		
	1	1.275		1/2	1.270					
				1	1.262					
	1	1.233								
	1	1.216		1	1.216		1	1.221		
	1	1.201								
	1	1.184		1	1.190					
				1/2	1.147					

таэдров, так и центры тригональных призм с двумя полуоктаэдрами (Weitz, Hellner, 1960).¹ Присутствие в кобеллите трех сортов катионов (Bi, Sb и Pb) благоприятствует стремлению их занимать более строго определенные кристаллохимические позиции. Условия образования минерала в значительной мере определяют степень упорядоченности.

Определение параметров элементарной ячейки a_0 и b_0 для призматической разновидности кобеллита из месторождения Восток-2 проводилось

¹ После того как данная работа была закончена, появилась статья (Miehe, Nature Phys. Sci., v. 231, № 23, 1971) о структуре кобеллита.

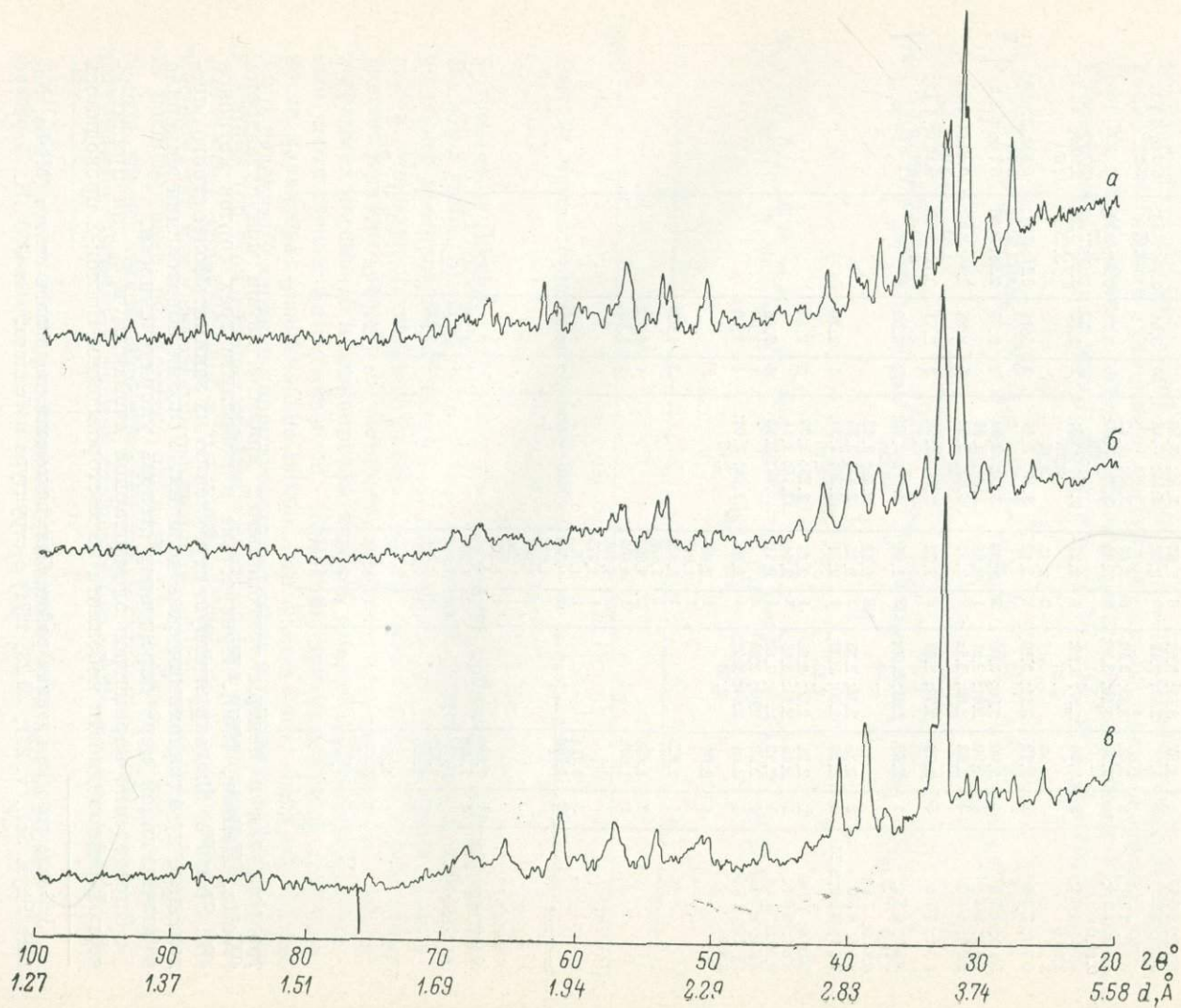


Рис. 6. Дифрактограммы тонкопризматической (а) и массивной скрытокристаллической (б) разновидностей кобеллита и эталонного козалита (в).

на дифрактометре УРС-50И (λ_{Mo}); a_0 определялся по отражениям 12.0.0, 18.0.0, 24.0.0; b_0 — по отражениям 0.18.0, 0.24.0, 0.36.0. На камере КФОР (λ_{Cu}) были сняты развертки нулевой и первой слоевых линий при вращении вокруг оси Z . На этих развертках имелись отражения, удовлетворяющие следующим условиям: hkl — любые, okl — $k+l=2n$, oko — $k=2n$. Такой закон систематических погасаний соответствует пространственной группе $R\bar{3}m$.

Получить монокристалл призматической разновидности для монокристалльного рентгеновского изучения не удалось. Образцы, которые по

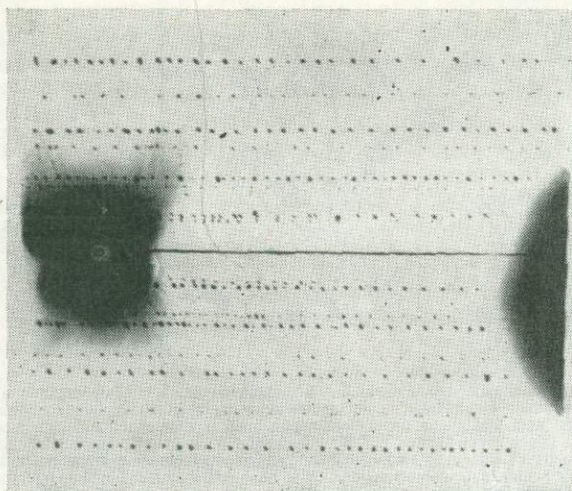


Рис. 7. Рентгенограмма текстурированных поликристаллов тонкопризматического кобеллита (образец неподвижен).

размеру годились для исследования, при съемке показали, что они поликристаллы и текстурированы. Приводимая рентгенограмма (рис. 7) снята на цилиндрической кассете камеры РКОП при неподвижном образце (λ_{Mo}). На подобных образцах удалось определить лишь параметр c_0 вдоль оси текстуры (метод качания, камера РКОП, λ_{Cu} и λ_{Mo} , аналитик В. А. Мымрин). Полученные параметры элементарной ячейки кобеллита из Устарасая и из месторождения Вэна (Nuffield, 1948) приведены в табл. 6.

На основе полученных параметров были вычислены значения d . Хорошее совпадение $d_{\text{изм}}$ и $d_{\text{выч}}$ (табл. 5) свидетельствует о правильности определения параметров.

Т а б л и ц а 6
Параметры элементарной ячейки кобеллита (в Å)

Параметр	Восток-2	Устарасай	Вэна (Nuffield, 1948)
a_0	22.57 ± 0.03	22.60 ± 0.05	22.62
b_0	34.09 ± 0.06	33.88 ± 0.1	34.08
c_0	4.04 ± 0.03	4.04 ± 0.01	4.02

Химическая формула кобеллита по данным различных исследователей

Исследователь	Предполагаемая формула	Интерпретация формулы
Саттерберг (Sätterberg, 1839), Келлер (Keller, 1889), За- бранский, Радзо (Zabransky, Radzo, 1966), Л. Н. Соболева (1967), М. С. Сахарова, Н. Н. Кривицкая (1970)	$Pb_2(Bi, Sb)_2S_5$	Сурьмянистая разновидность козалита — $Pb_2Bi_2S_5$
Г. Н. Нечелюстов, В. А. Мым- рин (1968)	$Pb_{13}(Bi, Sb)_8Sb_5S_{32}$	То же
Наффилд (Nuffield, 1948)	$Pb_6FeBi_4Sb_2S_{16}$	Исключив железо, можно рас- сматривать как сурьмянистую разновидность козалита
Хабер, Стрешко (Haber, Stre- ško, 1969)	$(Pb, Ag)_{5.32}Fe_{1.93} \cdot$ $Bi_{2.78}Sb_{1.94}S_{16}$	То же
Раммельсберг (Rammelsberg, 1875), Флинк (Flink, 1914)	$Pb_3(Bi, Sb)_2S_6$	Сурьмянистая разновидность лиллианита — $Pb_3Bi_2S_6$
Трдличка с соавторами (Trdlička et al., 1963)	$Pb_3(Bi, Sb)_5S_{11}$	Сурьмянистая разновидность канницарита Берри — $Pb_3Bi_5S_{11}$
Харрис с соавторами (Harris et al., 1968)	$Pb_5(Bi, Sb)_8S_{17}$	Висмутистая разновидность тинтинита — $Pb_5Sb_8S_{17}$

Примечание. Так как исследования кобеллита Е. В. Наффилдом (Nuffield, 1948) не проводились химическим анализом, а введение железа в формулу этого минерала было сделано на основании резкого несовпадения экспериментальной и вычисленной плотности, нами на микро-спектральной установке конструкции Н. В. Королева был выполнен спектральный анализ монокристаллических зерен этого минерала, который показал отсутствие в них железа (чувствительность на $Fe = 0.01\%$). Недостаточно аргументировано и введение железа в формулу кобеллита М. Хабером и В. Стрешко (Haber, Streško, 1969).

Вопрос о химической формуле кобеллита до сих пор остается дискуссионным (табл. 7).

Как видно из приводимых данных, большинство исследователей на основании химического анализа приходят к формуле кобеллита $Pb_2(Bi, Sb)_2S_5$, предложенной еще Саттербергом. Рассмотрению кобеллита в качестве сурьмянистой разновидности козалита противоречит ряд фактов. Для детально исследованных образцов кобеллита характерно устойчивое соотношение между висмутом и сурьмой, что говорит об ограниченном изоморфизме этих элементов в решетке кобеллита (Sätterberg, 1839; Keller, 1889; Соболева, 1967; Нечелюстов, Мымрин, 1968; Haber, Streško, 1969); резко отличаются и параметры элементарной ячейки кобеллита и козалита (табл. 8). Если же считать, что кобеллиту в качестве самостоятельного минерального вида соответствует формула $Pb_2(Bi, Sb)_2S_5$, то возникают противоречия с имеющимися для этого минерала данными по его плотности. Измеренный удельный вес кобеллита (6.33—6.48) намного превышает теоретический, вычисленный для формулы $Pb_2(Bi, Sb)_2S_5$ при соотношениях $Bi : Sb = 2 : 1$ и $3 : 2$ (6.01 и 5.88 соответственно).

Для приведения в соответствие результатов химического анализа, данных по плотности и кристаллохимии кобеллита авторами (Нечелюстов, Мымрин, 1968), была предложена формула $Pb_{13}(Bi, Sb)_8Sb_5S_{32}$ при $Z=2$. Следует отметить, что в приведенной формуле не наблюдается полной компенсации катионной и анионной частей (при полной компенсации формула имела бы вид $Pb_{13}(Bi, Sb)_8Sb_5S_{32.5}$). Однако условием пространственной группы, к которой относится кобеллит, является четное число атомов каждого сорта в ячейке. Поэтому полностью компенсированная формула противоречит кристаллохимиче-

ским данным. Удовлетворительное объяснение этому может дать лишь расшифровка структуры.

Широкие вариации химического состава кобеллита, на наш взгляд, вызваны тем, что отдельные исследователи имели дело или с неомогенным материалом, содержащим различные, в том числе и висмутовые, минералы, или с другим схожим с кобеллитом минералом. Так, в частности, минералы, исследованные К. Ф. Раммельсбергом (Rammelsberg, 1875) и Г. Флинком (Flink, 1914), для которых имеются лишь результаты химического анализа, следует относить не к кобеллиту, а к сурьмянистой разновидности лиллианита, которая недавно была установлена М. С. Сахаровой и Н. Н. Кривицкой (1969, 1970) в рудах Дарасунского месторождения. Анализы, приводимые З. Трдличкой с соавторами (Trdlička et al., 1963), выполненные на сильно загрязненном материале (примеси достигают в отдельных случаях 25%) и с низкой суммой анализа (во всех случаях она менее 98%, а в некоторых составляет лишь 92—94%), не могут считаться достоверными. Кроме того, эти исследователи указывают, что изученный ими кобеллит не всегда был гомогенным, что было доказано при помощи структурного травления. Гетерогенность этого минерала подтверждается также результатами измерения его плотности, колебание которой составило от 5.78 до 6.48 г/см³.

Данные Д. К. Харриса с соавторами (Harris et al., 1968) для минералов из месторождений Рейлиш, Россланд и Тинтина (Канада) также, по-видимому, относятся не к кобеллиту, а к висмутовой разновидности тинтинаита. В пользу этого предположения свидетельствуют следующие факты: химический состав изученных ими минералов характеризуется широкими вариациями содержания висмута и сурьмы, вплоть до образования чистого сурьмяного соединения тинтинаита ($Pb_5Sb_8S_{17}$). Пространственная группа для висмутовых минералов, исследованных Д. К. Харрисом, соответствует $Pn\bar{m}t$, т. е. идентична с таковой тинтинаита. Пространственная же группа кобеллита из месторождения Вэна (Nuffield, 1948) и, по данным авторов, для кобеллита из месторождения Восток-2 относится к $Pn\bar{m}t$. Законы погасаний указанных пространственных групп существенным образом отличаются.

В табл. 8 приведены кристаллохимические данные кобеллита и минералов, разновидностями которых в разное время считался кобеллит. Как показано в табл. 8, индивидуальность кобеллита не вызывает сомнения.

Таблица 8

Пространственные группы и параметры элементарных ячеек кобеллита, тинтинаита, козалита и лиллианита

Минерал	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки			Исследователь
		a	b	c	
Кобеллит	$Pn\bar{m}t$	22.57	34.09	4.04	Данные авторов Nuffield, 1948
		22.62	34.08	4.02	
Тинтинаит	$Pn\bar{m}t$	22.30	34.00	4.04	Harris et al., 1968
Козалит	$Pb\bar{m}t$	19.09	23.87	4.06	Berry, 1939
Лиллианит	$Bb\bar{m}m$	13.58	20.51	4.09	Kupcik et al., 1969

Таким образом, проведенное исследование показало, что кобеллит является самостоятельным минеральным видом. Кобеллитом следует называть минерал, имеющий пространственную группу $Pn\bar{m}t$ и кристаллохимическую формулу $Pb_{13}(Bi, Sb)_8Sb_5S_{32}$ при $Z=2$. Установлено отли-

чие степени упорядочения катионов по кристаллохимическим позициям в различных морфологических разновидностях кобеллита. Полученные результаты по отражательной способности и твердости кобеллита в ориентированных сечениях в совокупности с рентгеновскими данными позволяют диагностировать этот минерал даже в микрозернах.

ЛИТЕРАТУРА

- В о л ы н с к и й И. С. Определение рудных минералов под микроскопом, т. 1. М., изд-во «Недра», 1966.
- Нечелюстов Г. Н., Мымрин В. А. О новой находке кобеллита в СССР. ДАН СССР, т. 181, № 5, 1968.
- Сахарова М. С., Кривицкая Н. Н. Минералого-геохимическая характеристика свинцово-сурьмяно-висмутовых сульфосолой из золоторудных месторождений Забайкалья. Геол. рудн. месторожд., т. 12, № 4, 1970.
- Соболева Л. Н. Результаты изучения кобеллита и козалита из месторождения Устарасай. Тез. докл. II совещ. по новым методам исследования минералов и горных пород. М., 1967.
- Berry L. G., Thompson R. M. X-ray powder data for ore minerals: the Peacock Atlas. N. Y., 1962.
- Flink G. Bidrag till Sveriges Mineralogi Lillianit. Arkiv for Kemi, mineralogi och geologi, v. 5, № 10, 1914.
- Genth F. A. Cosalite, a new mineral $2\text{PbS} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$. Amer J. Sci., v. 45, 1868.
- Haber M., Streško V. Ein neues Kobellit — vorkommen in dem Zips-Gömörer Erzgebirge. Geologicky zbornik — Geologica Carpathica, XX, 1. Bratislava, 1969.
- Harris D. C., Jambor J. L., Lachance G. R., Thorpe R. J. Tintinaite, the antimony analogue of kobellite. Canadian Mineralogist, v. 9, 1968.
- Keller H. F. Ueber Kobellit von Ouray, Colorado, und über die chemische Zusammensetzung dieser Species, Zeitschr. Krist., B. 17, 1889.
- Nuffield E. W. Observations on Kobellite. Univ. Toronto studies, Geol. Ser., v. 52, 1948.
- Rammelsberg C. F. Handbuch der Mineralchemie. Teil II, Berlin.
- Sätterberg (1839). Ak. Stockh. Handl. 188, 1875.
- Trdlička Z., Kvaček M., Kupka F. Mineralogisch-chemische Erforschung des Kobellits aus den Sideritgängen des Fichtenhübel-Erzgebietes (Spísko-ge-merské rudohori) CSSR. Sbornik Narodního muzea v Praze, B. 19, № 3, 1963.
- Uytenbogaardt W. Table for microscopik identification of ore minerals. Princeton University Press. Princeton, New Jersey, 1951.
- Weitz G., Hellner E. Über komplex zusammengesetzte sulfidische Erze. VII. Zur Kristallstruktur des Cosalits $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$, Zeit. Krist., 113, 1960.
- Zábranský F., Radzo V. Výskyt kobellitu a paragenetické pomery na žile Orieskova severne of Nizného Medzeva. Sb. Vychodosloven. múzea Kosiciach, A7, 1966.

М. М. БОЛДЫРЕВА, А. Ф. СИДОРОВ, В. Ф. ЧЕРНЫШЕВА

БЕРРИИТ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТАРЫ-ЭКАН (Восточный Карамазар)

При микроскопическом изучении медно-висмутовых руд месторождения Тары-Экан в них было обнаружено широкое распространение берриита — новой сульфосоли, сравнительно недавно найденной в месторождениях США, Швеции и Гренландии (Karup-Møller, 1966; Nuffield, Harris, 1966).

Первоначально этот минерал предположительно был определен нами как бенжаминит (Болдырева, 1970), так как по оптическим и рентгено-структурным характеристикам он сходен с бенжаминитом из Адрасмана (Минцер, 1967). Согласно исследованиям Ю. С. Бородаева с сотрудниками (1971), берриит присутствует в ряде медно-висмутовых месторождений Восточного Карамазара, к беррииту же относится и сульфосоль из Адрасмана, ранее описанная Э. Ф. Минцером (1967) как бенжаминит.

В работах предыдущих исследователей (Karup-Møller, 1966; Nuffield, Harris, 1966; Бородаев и др., 1971) мы находим сведения о химическом составе и рентгеноструктурных характеристиках берриита, тогда как оптические и другие физические свойства остаются недостаточно изученными. Поэтому мы уделяем особое внимание исследованию таких важных в диагностическом отношении констант, как твердость и величина отражательной способности.

Берриит в рудах Тарызканского месторождения наблюдается в тесных сростаниях с айкинитом, матильдитом, гематитом и манганосидеритом. Для него характерны агрегаты резко удлинённых зерен пластинчатой формы, располагающиеся на границе зерен манганосидерита. Длина отдельных зерен колеблется от 0.05 до 1 мм, а ширина от 0.01 до 0.1 мм. Макроскопически берриит похож на айкинит. Однако в полированных шлифах, особенно в сростаниях с айкинитом, отчетливо отличается от последнего. Берриит в отраженном свете по сравнению с айкинитом белый, двутражение менее заметно. В скрещенных николях наблюдаются совсем другие, чем у айкинита, эффекты анизотропии — от голубого до светло-желтого цвета. Часто в зернах обнаруживается тонкое пластинчатое строение, очень сходное с полисинтетическим двойникованием.

Твердость минерала определялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке 20 г. Пределы изменения твердости по 20 замерам (в кг/мм^2): параллельно удлинению — 184.3—210.7, среднее — 192.2; перпендикулярно удлинению — 162.8—201.5, среднее — 169.6. Обращает на себя внимание ромбовидной формы отпечаток от алмазной пирамидки, который вытянут не по удлинению зерен, как у большинства анизотропных минералов, а перпендикулярно удлинению. Берриит относится к числу весьма хрупких минералов, так как при нагрузке 5 г отпечаток сопровождается трещинами хрупкого отрыва.

Из стандартных реактивов положительное действие оказывают FeCl_3 (буреет) и HNO_3 (иризирует).

На установке ПООС-1 были получены спектры отражения минерала в воздухе. Условия измерений: направление колебаний поляризатора перпендикулярно плоскости падения, объектив $\times 21$, спектральная чистота света 10.5 нм, эталон — кремний, воспроизводимость измерений не ниже $\pm 0.3\%$. Результаты измерений при длине волны 560 нм для 20 различно ориентированных зерен, нанесенные на диаграмму $Rg \div Rp$ (рис. 1) указывают на то, что минерал является двуосным положительным. Спектры отражения берриита (рис. 2) имеют максимум в коротковолновой области и постоянные значения величины отражения в диапазоне длин волн 580—660 нм. Главные показатели отражения Rg , Rm , Rp при λ 546 нм равны соответственно (в %): 47.1, 43.4, 42.3.

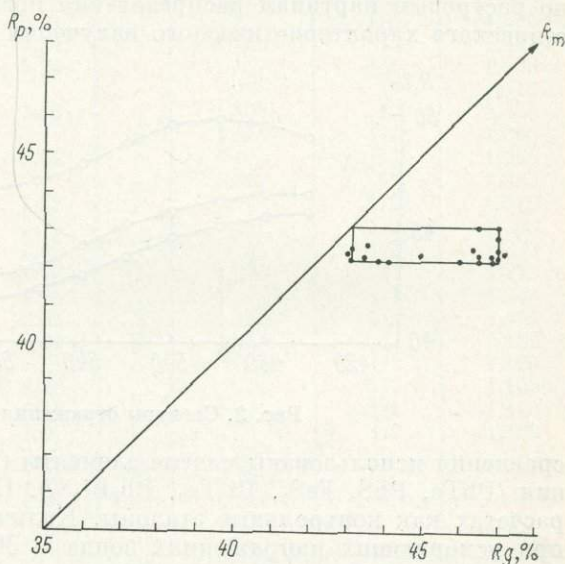


Рис. 1. $Rg \div Rp$ диаграмма при $\lambda = 560$ нм.

Ввиду того что не удалось выделить монокристалл достаточного размера, рентгеновское исследование берриита проводилось методом Дебая в камере РКД ($D = 57.3$ мм) на медном излучении. Образец готовился в виде резинового шарика. Межплоскостные расстояния исправлялись по особому снимку с NaCl. Всего снято четыре образца. Полученные дебаграммы оказались идентичными. Значения межплоскостных расстояний берриита из Тары-Экана (табл. 1) хорошо согласуются с аналогичными данными для берриита из Швеции (Nuffield, Harris, 1966) и берриита из Адрасмана (Бородаев и др., 1971).

Микрорентгеноспектральный анализ проводился на микроанализаторе «Камека» MS-46. Качественное рентгеноспектральное изучение берриита показало наличие Pb, Bi, Ag, Cu, S и Fe (в пределах чувствительности метода). Однородность исследуемого микроучастка определялась по растровым картинкам распределения поглощенных электронов и рентгеновского характеристического излучения (рис. 3). В качестве эталонов

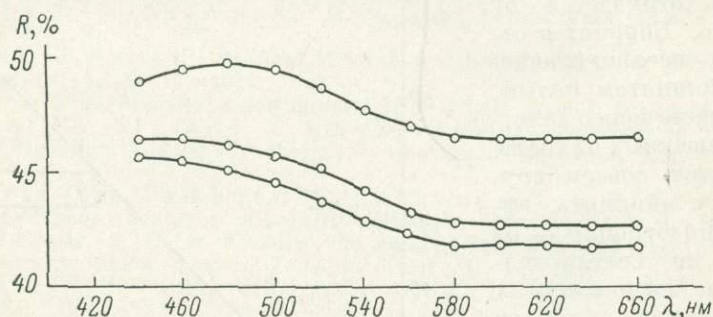


Рис. 2. Спектры отражения берриита.

сравнения использованы чистые элементы (Pb, Bi, Ag, Cu, Fe) и соединения (PbTe, PbS, FeS₂, Bi₂Te₃, Pb₂Bi₂S₅). Последние использовались при расчетах как контрольные эталоны. Количественный анализ проводился при ускоряющих напряжениях зонда — 30 кв (Pb, Bi), 20 кв (Pb, Bi, Cu, Fe, Ag) и 15 кв (S, Ag). Ток образца в зависимости от условий анализа был равным 10—80 на.

Величина относительной рентгеновской интенсивности корректировалась на поглощение (Philibert, 1964) и «атомный номер» (Duncumb, Reed, 1968; Duncumb et al., 1968) по методу «гипотетического состава» (Батырев, Рыдник, 1970). При введении поправок использовались массовые коэффициенты поглощения (Heinrich, 1966; Dewey, 1969). Величины их подбирались с учетом расчета контрольных эталонов. Результаты количественного определения пяти микроучастков и коэффициенты вариации (V_x) трех независимых измерений величины относительной интенсивности приведены в табл. 2.

С использованием массовых коэффициентов по К. Хейнричу (Heinrich, 1966) содержание серебра в исследуемых фазах колеблется от 7.5 до 7.7% и в контрольном козалите составляет 1.15%. При расчете по массовым коэффициентам Р. Д. Девея (Dewey, 1969) содержание серебра составляет 8.3—8.9 и 1.27% соответственно. С подбором величин массовых коэффициентов поглощения с целью «выравнивания» концентрации серебра в контрольном козалите расчетное содержание Ag в анализируемых фазах увеличивается до 10.2—10.7%. Согласно предыдущим работам по определению содержания серебра (Бородаев и др., 1971; Шишкин и др., 1971), величины коэффициентов поглощения линии серебра были взяты по К. Хейнричу (Heinrich, 1966). Средний химический состав берриита пересчитывается на следующую кристаллохимическую формулу:

Таблица 1

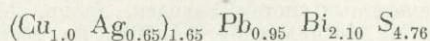
Результаты индирования дебаграмм беррита

Тары-Экан		Швеция (Nuffield, Harris, 1966)		Адрасман (Боро- даев и др., 1971)		Тары-Экан		Швеция (Nuffield, Harris, 1966)	
I	$\frac{d_x}{n}$	I	$\frac{d_x}{n}$	I	$\frac{d_x}{n}$	I	$\frac{d_x}{n}$	I	$\frac{d_x}{n}$
3	4.6	1/2	4.66	2	4.74	3	1.792	2	1.793
5	4.2	1/2	4.18	1	4.18			2	1.762
		1/2	4.06			3	1.741	3	1.738
2	3.8	1/2	3.83	2	3.88	1	1.703	1/2	1.701
		2	3.70	1	3.72			1/2	1.661
		1	3.56			3	1.628	1/2	1.628
10	3.48	10	3.47	10	3.51			1/2	1.556
				1/2	3.37	5	1.450	1	1.447
6	3.22	1	3.23	7	3.24			1/2	1.433
		1/2	3.18					1	1.412
1	3.10	1/2	3.08	4	3.06	4	1.408	1	1.405
		1/2	3.03			2	1.364	1/2	1.365
10	2.90	8	2.89	10	2.91			1/2	1.354
		2	2.86			4	1.322	1	1.323
6	2.84	7	2.80	6	2.82			1/2	1.316
3	2.78	1/2	2.72	1	2.75			1/2	1.300
1	2.59	1/2	2.61	1	2.65			1/2	1.290
				1/2	2.53	1	1.273	1	1.273
1	2.41	1/2	2.43	3	2.44			1/2	1.272
				1	2.35	2	1.169	1/2	1.169
3	2.32			3	2.31	1	1.154	1	1.152
3	2.27	1	2.29			1	1.132	1/2	1.129
6	2.19	4	2.18	6	2.20			1/2	1.123
		3	2.10	4	2.12	1	1.115	1/2	1.113
6	2.07	3	2.07	5	2.07			1/2	1.109
5	2.00	4	2.00	6	2.02	1	1.003		—
		1	1.967	1	1.967	1/2	0.980		—
3	1.874	2	1.853	3—2	1.872	1/2	0.947		—
		2	1.828						

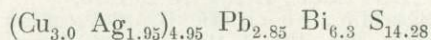
Таблица 2

Химический состав беррита (в вес. %)

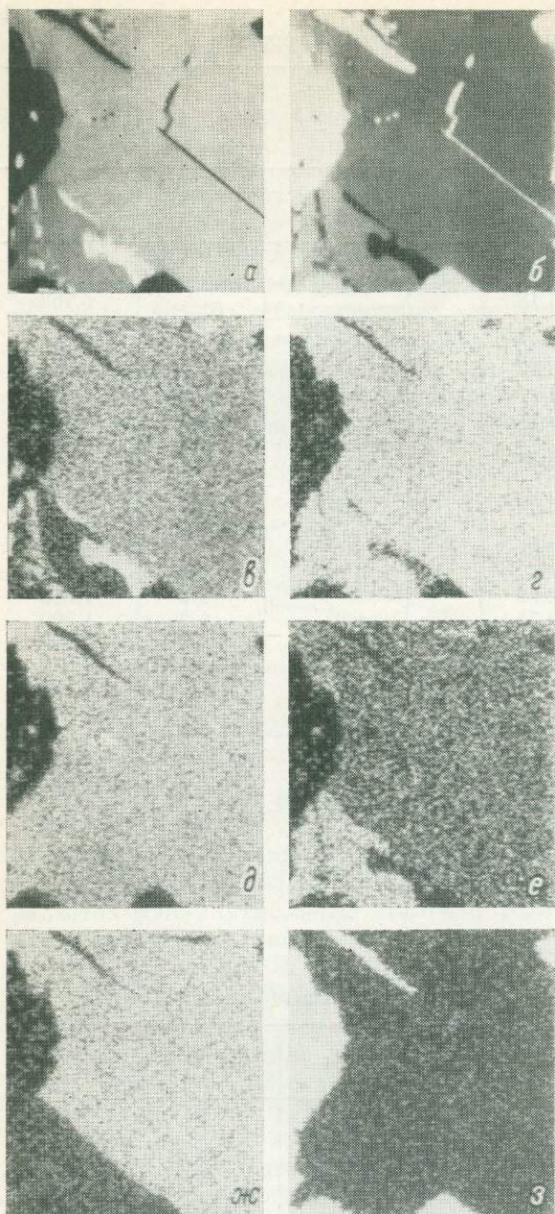
Элемент	4б	3с	3б	3аI	3аII	V _x , %
Pb	21.80	21.21	21.20	21.48	20.71	1.8
Bi	46.30	46.33	46.14	46.20	46.59	1.6
Ag	7.52	7.71	7.50	7.62	7.69	3.2
Cu	6.84	7.07	6.78	6.71	6.88	1.9
Fe	0.10	0.11	0.09	0.10	0.10	3.2
S	16.41	16.36	16.48	16.50	16.40	2.1
Сумма	98.97	98.79	98.21	98.30	98.37	—



или



Химический состав беррита из Тары-Экана (табл. 2) весьма близок к анализам Ю. С. Бородаева и соавторов (1971) и характеризуется несколько более высоким содержанием серебра по сравнению с данными С. Каруп-Мюллера (Karup-Møller, 1966) для беррита из Гренландии.



В полученной формуле беррита по сравнению с формулой $(\text{Cu}_{3.5}, \text{Ag}_{1.5})\text{Pb}_3\text{Bi}_7\text{S}_{16}$, рассчитанной С. Каруп-Мюллером (Karup-Møller, 1966) с учетом кристаллохимических данных, заметен дефицит серы, висмута и меди и избыток серебра и свинца. Эти отклонения, вероятно, связаны с погрешностью рентгеноспектрального анализа и с различными способами пересчета результатов анализа на химический состав.

Наблюдающаяся последовательность отложения висмутовых минералов в минеральных ассоциациях Тарызканского месторождения (айкинит — $\text{CuPbBiS}_3 \rightarrow$ беррит — $(\text{Cu}_3, \text{Ag}_2)_5\text{Pb}_3\text{Bi}_7\text{S}_{16} \rightarrow$ матильдит — AgBiS_2) свидетельствует об эволюции во времени рудообразующего раствора, заключающейся в обеднении его медью и свинцом и обогащении серебром и висмутом.

Рис. 3. Растровые картины распределения минералообразующих элементов беррита. Увел. 400.

а и б — электронные изображения (а — негатив, б — позитив) беррита (светло-серое), матильдита (темно-серое), галенита (белое), манганосидерита (черное); в — з — рентгеновские изображения в характеристических лучах: в — $\text{Pb}L_{\alpha}$, з — $\text{Bi}L_{\alpha}$, д — $\text{S}K_{\alpha}$, е — $\text{Ag}L_{\alpha}$, жс — $\text{Cu}K_{\alpha}$, з — $\text{Fe}K_{\alpha}$.

ЛИТЕРАТУРА

- Батырев В. А., Рыдник В. И. О количественном рентгеноспектральном микроанализе многокомпонентных систем. Заводск. лаб., № 6, 1970.
- Болдырева М. М. Матильдит — $\beta\text{-AgBiS}_2$ из месторождения Тары-Экан (Восточный Карамазар). ДАН СССР, т. 194, № 2, 1970.
- Бородаев Ю. С., Мозгова Н. Н., Свешникова О. Л. Группа сульфоселей состава Ag-Cu-Pb-Bi-S . Изв. АН СССР, сер. геол., № 4, 1971.
- Мицнер Э. Ф. Бенжаминит — $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{S}_9$. ДАН СССР, т. 174, № 3, 1967.
- Шишкин Н. Н., Митенков Г. А., Михайлова В. А., Рудашевский Н. С., Сидоров А. Ф., Карпенков А. М., Кондратьев А. В., Будько И. А. Богатая серебром разновидность пентландита. Зап. Всес. минер. об-ва, ч. 100, вып. 2, 1971.

Dewey R. D. Handbook of X-ray and microprobe data. Pergamon Press, London, 1969.

Duncumb P., Shields P. K., Casa C. Accuracy of atomic number and absorption corrections in electron probe microanalysis. Report NBS, № 238, 1968.

Duncumb P., Reed S. The calculation of stopping power and backscatter effects in electron probe microanalysis. Report NBS, № 298, 1968.

Heinrich K. X-ray absorption uncertainty. The Electron Microprobe, Willy, №9, 1966.

Karup-Møller S. Berryite from Greenland. Canad. Miner., v. 8, part 4, 1966.

Nuffield E. W., Harris D. C. Studies of mineral sulphosalts. XX Berryite, a new species. Canad. Miner., v. 8, part 4, 1966.

Philibert I. L'analyse quantitative en microanalyse par sonde Electronique. Metaux-Corrosion-Industries, № 465, 466, 469, 1964.

Л. С. ДУБАКИНА, Е. М. СТРЕЛКИНА

К МИНЕРАЛОГИИ КВАРЦЕВО-КАРБОНАТО-АЙКИНИТО-НАСТУРАНОВОЙ АССОЦИАЦИИ РУДНЫХ ГОР

Распространенные в Рудных горах кварцево-карбонатно-настурановые жилы детально изучены и описаны рядом исследователей (Oelsner, 1952; Дымков, 1960; Harlass, Schutzel, 1965; Барсуков, 1967; Baumann, 1967).

В образцах из кварцево-карбонатно-настурановых жил (из коллекции Ю. М. Дымкова) нами обнаружены сульфидные обособления, содержащие новые для Рудных гор сульфовисмутиты свинца и меди, а также гринокит.

Образцы имеют полосчато-крустификационное строение, отражающее в известной степени последовательность минералообразования в жилах (рис. 1). Скопления коффинита и настурана I окаймляют полисульфидные агрегаты. На сферолиты настурана I нарастают сплошные массы айкинита I, на котором в свою очередь кристаллизуется крупносферолитовый настуран II. От них прослеживаются лучи и дендритоподобные выделения айкинита II, на иголки которого нарастает мелкосфералитовый настуран III.

Пространство между игольчатыми сростками айкинита и настурана заполнено кальцитом, а также более поздними выделениями пирита, халькопирита и сфалерита.

Коффинито-настурановые агрегаты. Призматические с пирамидальными окончаниями кристаллы коффинита окаймляются сферолитовым настураном I. Отдельные кристаллы коффинита сохраняют лишь внешнюю огранку. Они в значительной степени замещены разноотражающими окислами урана и кварцем. Прожилковидные выделения коффинита пересекают настуран I. Рассматриваемый случай расположения коффинито-настурановых скоплений на полисульфидных агрегатах уникален. Обычно коффинит растет от вершин или реже граней кристаллов гребенчатого кварца, причем отмечается многократность отложения коффинита-настурана и гребенчатого кварца.

Галенито-полисульфидные агрегаты. Для этих минеральных ассоциаций характерно присутствие расщепленных сферолитов коффинита (форма пальмовых листьев). На границе галенита и коффинита присутствует изотропизированная оторочка урансодержащего вещества (по данным автораддиографии). Это же вещество прослежено ранее между настураном и карбонатом (Барсуков, 1967). Образование этого вещества предположительно объясняется диффузионным перераспределением материала в урановых минералах под воздействием более поздних гидротермальных растворов. На контакте сферолитового настурана с галенитом подобная оторочка не наблюдается.

Среди галенита нами обнаружен новый для Рудных гор минерал — гринокит. Он встречается в виде пластинчатых и таблитчатых выделений, неориентированно расположенных в галенитовой массе. Часть гринокитовых выделений имеет ступенчато-прямоугольную границу срастания с галенитом. Минерал в отраженном свете светло-серый, характерны сильные желтые рефлекс в воздухе. По данным локального спектраль-

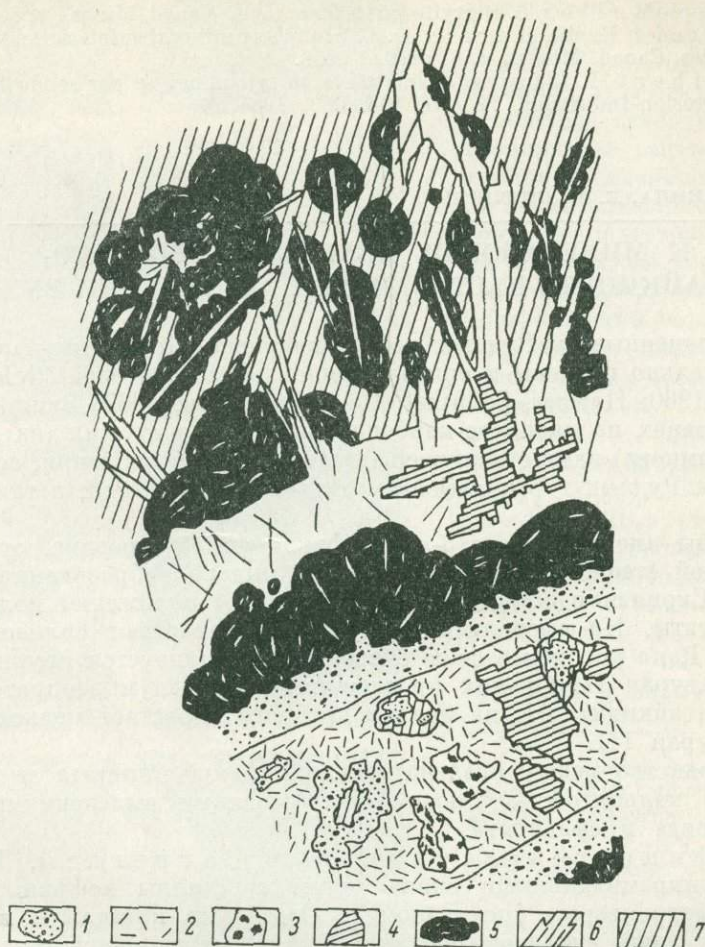


Рис. 1. Схематическая зарисовка полосчато-крустификационного агрегата сульфидно-настуранового состава.

1 — коффинит; 2 — галенит; 3 — сульфовисмутиды меди и свинца; 4 — гринокит; 5 — настуран; 6 — айкинит; 7 — карбонат.

ного и рентгеноструктурного анализов (табл. 1) минерал диагностирован как гринокит. В полисульфидных агрегатах установлены также изометричные выделения сульфовисмутидов меди и свинца, детальное описание которых приведено ниже.

Настурано-айкинитовые агрегаты. В массивном айкините I также встречены зерна гринокита таблитчатой формы, которые ориентированы субпараллельно удлинению айкинитовых пластинок.¹

¹ Айкинит определен по оптическим свойствам и рентгенометрическим данным (табл. 1). Его химический состав (в вес. %): Cu — 11.6, Pb — 35.7, Bi — 35.7, S — 18.0. Формула минерала (по данным Ю. С. Бородаева) $Cu_{1.06}PbBi_{1.0}S_{3.26}$.

Результаты рентгенометрического анализа гринокита, айкинита и галенобисмутита

Гринокит				Айкинит				Галенобисмутит				
Минералы, 1960		Рудные горы		Минералы, 1960		Рудные горы		Минералы, 1960		Рудные горы		
d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	hkl
3.59	8	3.53	5	4.07	4	4.17	4	3.67	4	3.69	10	040
3.36	4	3.31	4	3.67	10	3.66	10	3.47	10	3.53	1	140, 320
3.16	10	3.24	9	3.58	7	3.43	2	3.39	1	3.37	1	121, 201
		2.94	1	3.18	9	3.23	9	3.25	3	3.23	9	211
2.46	4	2.42	4			3.05	2	3.03	7	3.08	4	330, 131
2.07	8	2.05	8	2.88	8	2.91	8			2.99	1	
1.90	8	1.88	8	2.74	2	2.75	3			2.90	7	
1.76	8	1.75	6	2.68	3	2.69	3	2.79	4	2.79	1	311
1.73	3	1.73	2	2.58	6	2.59	4			2.72	3	
		1.72	2	2.56	1	2.52	3	2.66	3	2.62	3	420, 340
1.68	1	1.67	1	2.36	1	2.37	3			2.53	1	
1.58	2	1.62	1	2.27	3	2.29	4	2.47	7	2.48	1	241
1.52	1	1.53	2	2.17	2	2.17	3			2.43	1	
1.39	7	1.39	4	2.02	3	2.02	5	2.38	6	2.39	1	401
1.36	3	1.34	2	1.98	5	1.97	5			2.34	1	
1.38	6	1.32	4	1.88	3	1.90	3			2.30	1	
1.30	3	1.30	2	1.80	1	1.81	1	2.26	3	2.25	2	260
1.25	7	1.25	5	1.76	4	1.76	4	2.19	3	2.17	3	251
1.19	5	1.19	3	1.64	1	1.64	1			2.13	1	
1.15	9	1.15	7	1.59	4	1.59	4	2.06	7	2.04	2	360
1.12	5	1.12	3	1.52	4	1.52	3	2.02	3	2.01	2	511
1.07	5	1.07	4	1.48	1	1.48	1	1.97	7	1.97	2	441
1.05	4	1.05	1	1.40	4	1.40	3	1.90	3	1.91	2	212
1.03	5	1.03	3	1.38	2	1.38	1	1.88	6	1.87	2	531
				1.35	2	1.35	1			1.82	1	
				1.33	3	1.33	2	1.77	7	1.77	2	232
				1.30	1	1.30	1	1.69	3	1.67	1	
				1.27	2	1.27	2			1.64	1	
				1.21	1	1.22	1			1.57	1	
				1.17	1	1.17	1			1.50	1	
				1.15	1	1.16	2	1.51	3	1.46	1	
						1.13	1	1.45	6	1.41	3	
				1.12	1	1.12	1	1.41	6	1.38	2	
						1.09	1	1.37	6	1.36	2	
				1.08	1	1.07	1					
						1.04	1					
				1.02	1	1.02	1					

Условия съемки: камера РКД, Д=57.3 мм, Fe-излучение, Мп-фильтр, шарик. Аналитики А. П. Небольсин, Е. М. Завьялов.

Кристаллизующийся в этих участках игольчатый айкинит II образует дендриты самых разных узоров, причем встречаются как продольные, так и поперечные сечения лучистых айкинитовых сростаний, что свидетельствует об относительно свободном росте айкинита II.

Иголки айкинита II окружены мелкосферолитовым настураном III. Однако непосредственного контакта айкинита с настураном не встречено, так как на границе этих двух минералов развивается галенит, проникающий внутрь сфер настурана III. При травлении скоплений галенита HNO_3 установлены совершенные кристаллы (прямоугольные разрезы) этого минерала в поле настурана (рис. 2), образующие так называемые друзы перекристаллизации (Григорьев, 1956). Галенит, замещая айкинит, образует также лучистые псевдоморфозы, формирование которых, вероятно, шло одновременно с образованием совершенных кристаллов галенита. Верхняя временная граница метакристаллического га-

ленита определенно устанавливается благодаря существованию метакристаллического кварца. Призмы этого кварца приурочиваются к контактам между настураном, айкинитом и галенитом, разрастаясь в поле обоих минералов или кальцита (рис. 2). Встречаются и недоразвитые футлярообразные кристаллы кварца в общей цепочке сросшихся метакристаллов. Особенно четко метакристаллический кварц фиксируется в участках разведения настурана I кальцитом. Здесь метакристаллический кварц, разрастаясь от гребенчатого кварца, имеет пирамидально-призматическую форму с характерными продольными разрезами тригональных

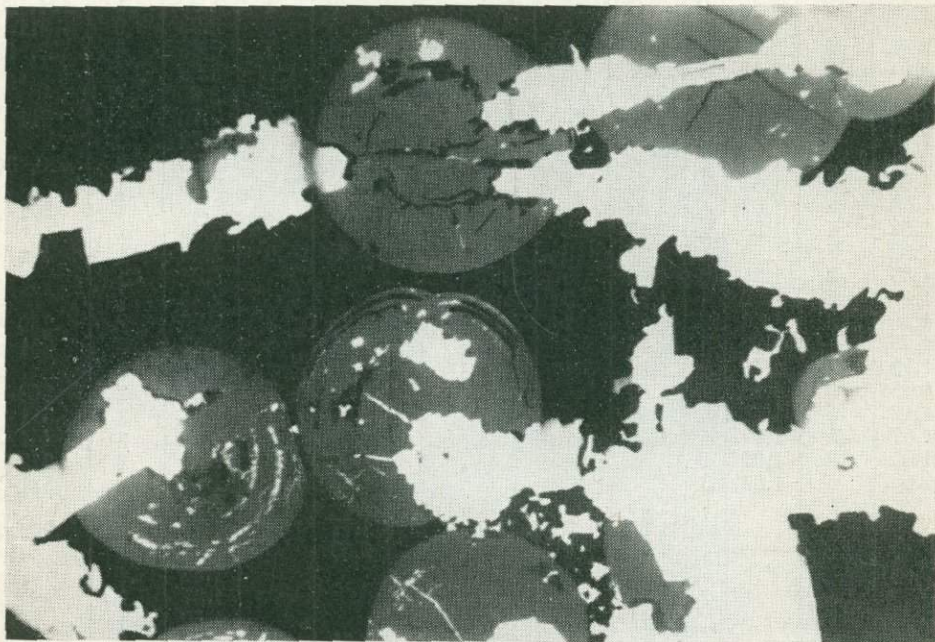


Рис. 2. Метакристаллы галенита ступенчато-прямоугольной формы на границе айкинита II (белое, неразличим с галенитом) и настурана III (серое); черное — агрегат кварца. Увел. 140.

призм. В зернах метакристаллического кварца содержатся реликтовые паутинчатые скопления и отдельные зоны или сферолиты настурана, оставшиеся от замещения карбонатом, и продолжающиеся из кварца в поле этого карбоната (рис. 3).

Среди галенита в пространстве между почковидными срастаниями настурана и айкинита наблюдается минерал из группы слюд.² Розетчатые скопления его имеют своим основанием поверхности настурановых выделений или чаще ступенчатые поверхности, оставшиеся от галениновых друз перекристаллизации (галенит при этом может и отсутствовать). Отдельные розетки или чешуйки слюды, частью изгибающиеся без разрыва, целиком располагаются внутри гринокита или галенита.

В Рудных горах образование слюд связывается с процессом карбонатизации вмещающих алюмосиликатных пород, обогащенных фемическими элементами (Дымков, 1960).

² В рудногорских жилах отмечается гидробиотит (Барсуков, 1967). Возможно существование и серицита при преимущественно полевошпатовом составе вмещающих пород, как в данном случае.

В связи с тем что метакристаллы кварца развиваются и среди позднего карбоната, можно полагать, что метакристаллический кварц завершает процесс минералообразования кварцево-карбонато-айкинисто-настурановой ассоциации.

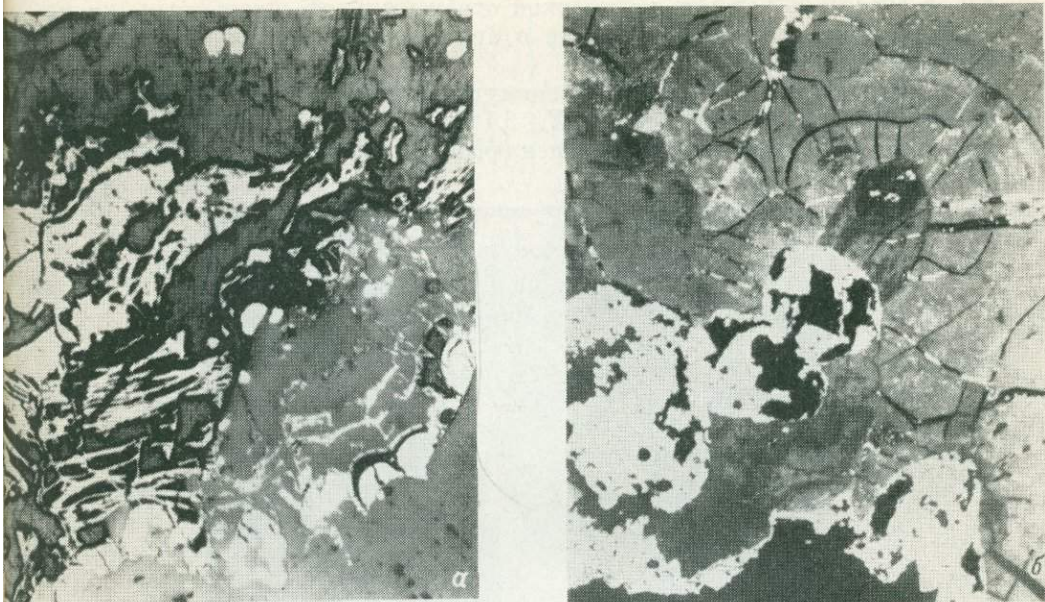


Рис. 3. Пирамидально-призматические метакристаллы кварца (темно-серое) среди настурано-карбонатного агрегата с пиритом.

а — паутинчатые реликтовые полосы настурана (серое), продолжающиеся в карбонате (темно-серое, протравлено), в метакристаллическом кварце, увел. 300; *б* — метакристаллы кварца (в центре) среди настурана (светло-серое), метакристалл вырос на боковую грань гребенчатого кварца, видны торцы гребенчатого кварца, белое — пирит, увел. 140.

Сульфовисмутиды. Они образуют, как правило, оптически неоднородные участки, местами с мирмекитовой структурой в полисульфидном агрегате. В отраженном свете в участках относительно однородных они имеют светло-зеленый цвет с едва заметным голубоватым оттенком, отражательную способность (измерена на приборе ФМЭ-1 с фотоумножителями ФЭУ-32, аналитик А. Г. Коршунова), близкую к пирротину (рис. 4), слабую анизотропию. Эти скопления, размером в десятые и сотые доли миллиметра, обычно изометричны с плавными и четкими границами срастания с галенитом или коффинитом (рис. 5). Сульфовисмутид замещается агрегатом трех минералов: желтого анизотропного с высокой отражательной способностью, белого с отражением больше галенито-

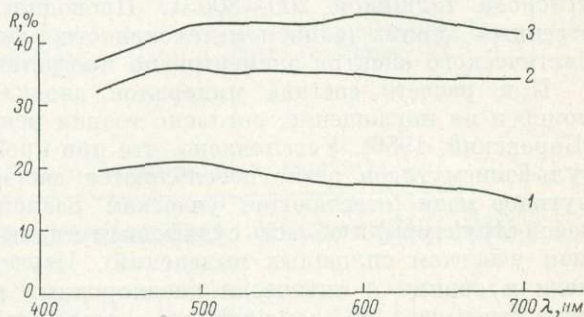


Рис. 4. Дисперсия отражательной способности гринокита (1), сульфовисмутита меди и свинца (2) и айкинита (3).

вого и серого изотропного. Агрегаты этих трех минералов имеют полосчатую форму с зубчатыми краями, местами подобные сростания образуют графическую структуру типа мирмекитовой.

Вокруг выделений сульфосолей в карбонатных или коффинито-настурановых полях виден минерал, образующий кружевные тонкодендритовые агрегаты, которые по высокой отражательной способности, кремовому оттенку в отраженном свете и анизотропии предположительно отнесены к виттихениту.

Исследование состава сульфовисмутидов проводилось на рентгеновском микроанализаторе марки JXA-3A фирмы JEO (Япония) при ускоряющем напряжении 20 кВ. Для исключения образования электрического



Рис. 5. Выделения сульфовисмутидов меди (слева, мирмекиты) и сульфовисмутидов меди и свинца (справа) в галените. Темно-серое — коффинит. Увел. 160.

заряда, влияющего на стабильность положения пучка электронного зонда, на неэлектропроводящую поверхность образца наносилась пленка углерода толщиной 200—300 Å. Проводился количественный и качественный анализ (записи интенсивности аналитических линий характеристического спектра элементов по профилям).

При расчете состава минералов вводились поправки на атомный номер и на поглощение, согласно теории рентгеноспектрального анализа (Боровский, 1956). Установлено, что при профильных съемках выделений сульфовисмутидов резко обособляются две области: область сульфовисмутидов меди (отвечающая участкам разложенного минерала мирмекитовой структуры) и область сульфовисмутидов меди и свинца (соответствующая участкам сплошных выделений). Изучение зерен сульфовисмутида меди и свинца и оптически неоднородных выделений сульфовисмутида меди указывает на сложность их состава (табл. 2). В сульфовисмутидах Рудных гор установлено повышенное количество серебра (0.6—1.0%). В мирмекитовых выделениях при количественном анализе обнаруживаются участки, в которых отсутствует серебро и устанавливается высокая концентрация висмута. Вероятно, при разложении сульфовисмутида меди избыточный висмут выделяется в виде самородного.

Растворы, обогащенные висмутом, медью, в меньшей степени серебром, следует отнести к экзотическим для кварцево-карбонато-айкинито-настурановой ассоциации Рудных гор, т. е. встречающимся редко в отдель-

Т а б л и ц а 2

Химический состав сульфовисмутидов и галенита (в вес. %)

Минерал	Bi	S	Pb	Cu	Ag	Σ
1. Сульфовисмутид меди	51.7	23.5	0.5	22.6	0.6	98.9
2. Сульфовисмутид меди и свинца	24.2	14.8	50.0	11.7	1.0	101.7
3. То же	22.5	14.0	48.0	12.0	1.0	97.5
4. Галенит	0.13	13.0	86.0	0.3	0.0	99.43

Формула минералов:

1. $Cu_{1.43}Bi_{1.00}Ag_{0.02}Pb_{0.01}S_{2.96}$
2. $Pb_{2.22}Bi_{1.06}Cu_{1.00}Ag_{0.08}S_{4.26}$
3. $Pb_{2.15}Cu_{1.73}Bi_{1.00}Ag_{0.08}S_{4.06}$
4. $Pb_{1.02}Cu_{0.01}Bi_{0.001}S_{1.00}$

ных занорышах. В процессе распада твердого раствора сульфовисмутидов образуются участки галенита, галенобисмутита (табл. 1), самородного висмута, сульфовисмутидов свинца и меди или неустойчивого сульфовисмутита меди с мирмеkitовой структурой распада. Вероятны и приконтактные реакции в твердом состоянии между сульфосолями и вмещающим галенитом.

ЛИТЕРАТУРА

- Барсуков В. Л. Кварц-кальцит-настурановые жилы Рудных гор и место в них коффиита. В кн.: Вопросы прикладной радиогеологии. М., Атомиздат, 1967.
- Боровский И. Б. Физические основы рентгеноспектрального исследования. Изд-во Моск. ун-та, 1956.
- Григорьев Д. П. Перекристаллизация минералов. Зап. Всес. минер. об-ва, ч. 85, вып. 2, 1956.
- Дымков Ю. М. Урановая минерализация Рудных гор. М. Атомиздат, 1960.
- Минералы. Т. I. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Vaumann L., Rösler I. Zur genetischen Einstufung varistischer und postvaristischer Mineralisationen in Mitteleuropa. Sonderdruck aus «Bergakademie», № 11, 1967.
- Harlass E., Schützel H. Zur paragenetischen Stellung der Uranpechblende in den hydrothermalen Lagerstätten des westlichen Erzgebirges. Z. angew. geol. № 11, 1965.
- Oelsner O. W. Die Abhängigkeit der Paragenesen erzgebirgischer Lagerstättenbezirke vom Intrusionsalter der zugehörigen Granite. Freib. Forschung., № 8, 1952.

Г. В. РУЧКИН, И. Д. ВЕТОШКИН, В. Д. КОНКИН, Н. Е. СЕРГЕЕВА

ПИРРОТИНЫ КОЛЧЕДАННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
КАРЕЛИИ

Характерной чертой минерального состава серноколчеданных месторождений Карелии, расположенных среди глубокометаморфизованных докембрийских пород, является постоянное присутствие в них пирротина. По морфологическому признаку и положению в массивных пиритовых рудах выделяются две разновидности пирротиновой минерализации: пирротиновые прожилки и гнезда, рассекающие пиритовые руды, и пирротиновые массивные и прожилково-вкрапленные руды с метакристаллами пирита, расположенные главным образом по краям пиритовых линз и на выклинивании последних.

Пирротины колчеданных месторождений Карелии исследовались в полированных шлифах методом магнитной суспензии, разработанным для природных пирротинов М. А. Грабовским и О. Н. Жерденко (1964, 1966). Изучено более 250 аншлифов с пирротином из Хаутаваарского, Парандовского и отчасти Ведлозерского и Нялмозерского серноколчеданных месторождений и ряда рудопоявлений.¹

Магнитная коллоидная суспензия, приготовленная по методике Т. С. Дубинко и И. Д. Ветошкина (1965), пипеткой наносилась на поверхность аншлифа и накрывалась покровным стеклом. С помощью магнитной суспензии природные пирротины разделяются на три типа: 1) антиферромагнитные, не покрываемые магнитной суспензией; 2) ферримангнитные, обнаруживающие порошковые фигуры (домены) в пределах всего зерна и 3) пирротины промежуточного типа, сложенные двумя фазами (антиферромагнитной и ферримангнитной) или ферримангнитной в виде мелких линз и пятен в ферримангнитной же среде — матрице (терминология по: Грабовский и др., 1969; Zapletal, 1969). Вместе с наблюдениями над взаимоотношениями модификаций пирротина проводилась визуальная оценка количества антиферромагнитных и ферримангнитных участков на всей площади полированного шлифа.

Содержание железа и серы в зернах пирротина

№ образца	Тип пирротина по магнитной суспензии	Содержание, вес. %		Формула	№ образца	Тип пирротина по магнитной суспензии	Содержание, вес. %		Формула
		железа	серы				железа	серы	
1	Ф	59.5	40.5	Fe ₅ S ₆	6	A+Ф	61.4	39.1	Fe ₉ S ₁₀
2	Ф	60.5	39.4	Fe ₇ S ₈	7	A+Ф	60.4	39.5	Fe ₇ S ₈
3	Ф _м +Ф _л	60.5	39.4	Fe ₇ S ₈			61.8	38.5	Fe ₁₂ S ₁₃
		59.5	40.2	Fe ₆ S ₇			60.4	39.5	Fe ₇ S ₈
4	Ф _м +Ф _л	60.7	39.1	Fe ₆ S ₇	8	A	61.9	38.0	Fe ₁₆ S ₁₇
		60.3	39.4	Fe ₇ S ₈	9	A	63.0	36.0	FeS
5	A+Ф	61.0	38.8	Fe ₉ S ₁₀					
		60.0	39.8	Fe ₇ S ₈					

Примечание. Ф — ферримангнитная фаза, А — антиферромагнитная фаза, Ф_м — ферримангнитная матрица, Ф_л — ферримангнитная линза.

Изучение химического состава пирротинов колчеданных месторождений Карелии, обладающих различными магнитными свойствами, проведено на физическом факультете МГУ на микроанализаторе типа MS-46 «САМЕСА». Этот метод позволил определить состав не только преобладающей разновидности пирротина (основной фазы) в образце, но и мельчайших включений другой разновидности, заключенной в основной фазе в форме линз и пятен, недоступных исследованию с применением какой-либо другой методики. Количественное определение состава минерала проводилось при рабочем напряжении 15 кв для серы и 25 кв для железа, диаметр электронного зонда около 1 мкм. Контрольными эталонами служили металлическое Fe и CdS (с известным содержанием серы). Поправки для количественного определения элементов вводились по градуировочным кривым, предложенным В. И. Рыдником.² Точность количественного анализа составляет ~1 вес. %. В каждой из нескольких точек изучаемой фазы получено по 5—7 измерений. Состав минерала определялся как среднее из всех измерений.

¹ Часть аншлифов была любезно предоставлена С. И. Рыбаковым.

² Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук, 1967 г.

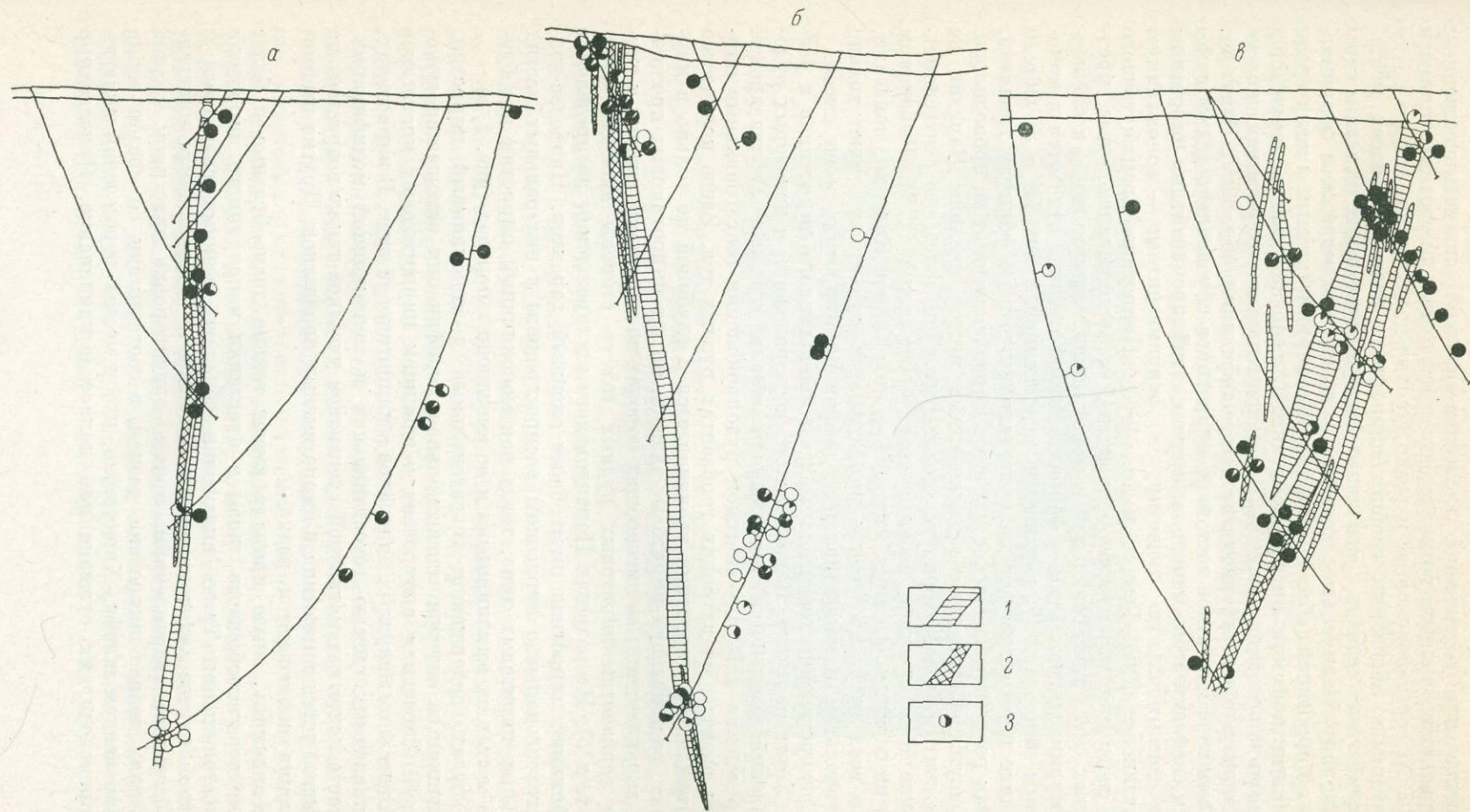


Рис. 1. Распределение модификаций пирротина в разрезах Хаутаваарского (*a* — основная, *б* — параллельная залежи) и Парандовского (*в*) месторождений.

1 — пиритовая руда; 2 — пирротиновая руда; 3 — процентное содержание модификаций пирротина в аншлифе (закрашенная часть кружка соответствует содержанию моноклинного пирротина).

Определение содержаний элементов-примесей полуколичественным спектральным анализом показало, что в изученных пирротинах примеси Cu, Co, Ni составляют сотые и редко десятые доли процента.

Изменение магнитных свойств пирротинов рассматриваемых месторождений тесно связано с различным содержанием в них железа и серы (см. таблицу). Наименьшее количество железа наблюдается в ферримагнитных пирротинах (обр. 1, 2), а также в ферримагнитных линзах среди ферримагнитной или антиферромагнитной основной массы пирротинов промежуточного типа (обр. 3—7). Максимальным содержанием железа характеризуются антиферромагнитные модификации (обр. 8 и 9). Известно, что различное магнитное состояние пирротинов обусловлено также изменением сингонии этого минерала, причем антиферромагнитные пирротины имеют гексагональную решетку, а ферримагнитные — моноклинную (Леонченкова, 1963; Генкин и др., 1965). Пирротины промежуточного типа, состоящие из антиферромагнитной и ферримагнитной фаз, представляют смесь гексагональной и моноклинной модификаций, а сложенные ферримагнитной фазой в ферримагнитной матрице относятся к моноклинным пирротинам с различным содержанием в них Fe и S. Обр. 9 в таблице пересчитывается на кристаллохимическую формулу троилита. Так как рентгенометрическое изучение пирротинов нами не проводилось, то присутствие троилита в колчеданных месторождениях Карелии не может считаться достоверно установленным. Тем более, что рентгенометрические и химические исследования, проведенные С. И. Рыбаковым (1971) на серноколчеданных месторождениях Южной Карелии, показали, что во всех изученных типах пирротиновых руд присутствуют только гексагональная и моноклинная модификации пирротина и их смеси.

В распределении гексагонального и моноклинного пирротинов в разрезах Хаутаваарского, Парандовского месторождений и некоторых рудопроявлений выявляется определенная зональность. На Хаутаваарском месторождении и Мулдусельгском рудопроявлении гексагональные пирротины развиты на глубоких горизонтах рудных тел. Здесь количество гексагонального пирротина увеличивается с глубиной не только в пирротинах, рассекающих пиритовые залежи, но и в пирротиновых прожилках и вкрапленности во вмещающих породах по мере приближения к глубоким горизонтам пиритовых рудных тел со стороны висячего бока (рис. 1, а, б). На разрезах Парандовского месторождения распределение модификаций пирротина имеет более сложный характер. Наиболее широко гексагональные пирротины распространены в центральных частях отдельных пиритовых линз, тогда как моноклинный пирротин преобладает в местах их выклинивания и во вмещающих породах (рис. 1, в).

В рудах, содержащих гексагональный и моноклинный пирротин, в большинстве случаев гексагональная модификация замещается моноклинной. Последняя приурочена к границам пирротиновых прожилков и к включениям нерудных минералов в пирротиновой руде. В пирротинах, представленных смесью гексагональной и моноклинной модификаций, плотность покрытых магнитной суспензией участков также возрастает на периферии зерен пирротина и пирротиновых прожилков. Другие взаимоотношения наблюдаются редко.

По-видимому, иную природу имеют тонкие дискообразные и более толстые веретенообразные линзы и пластинки моноклинного пирротина в гексагональном. Такие включения обладают резкими границами и в каждом случае закономерно расположены по определенным кристаллографическим направлениям, причем ориентировка пластинок и линз в соседних зернах пирротина разная, в соответствии со срезом зерна в полированном шлифе. Характерно, что в местах пересечений включений происходит их сужение или полное выклинивание. Приведенные

взаимоотношения моноклинного пирротина с гексагональным являются характерными признаками распада растворов в твердом состоянии (Бетехтин и др., 1958).

В противоположность этому, моноклинный пирротин, замещающий гексагональный, образует сплошную оторочку, окаймляющую центральную часть зерна гексагонального. Граница между оторочкой и ядром может быть резкой или неровной с постепенным увеличением пластин моноклинного пирротина от центра к периферии. При пересечении пластин моноклинного пирротина, образующих структуры замещения, наблюдается их резкое утолщение. Точно так же увеличивается по ширине и краевая кайма моноклинного пирротина в точках соприкосновения нескольких зерен замещающихся гексагональных пирротин.



Рис. 2. Замещение гексагонального пирротина моноклинным вдоль трещин по краям зерна.

В центре виден распад твердого раствора. Непокрытые магнитной суспензией участки — гексагональный пирротин. Полированный шлиф, увел. 250.

В большинстве случаев в изученных пирротинах в одном зерне присутствуют сразу как распад твердых растворов, так и структуры замещения (рис. 2). В таких случаях можно заметить, что доменные структуры моноклинного пирротина, принадлежащего к структурам распада твердых растворов, по своему рисунку отчетливо разнятся от доменного строения пирротина на участках замещения. Структуры распада твердых растворов, подобные описанным, наблюдались в пирротинах при травлении, в скрепленных николях, а также с помощью метода магнитной суспензии и на других месторождениях (Рамдор, 1962; Грабовский и др., 1969).

В пирротиновых рудах, так же как и в прожилках пирротина среди вмещающих пород, широко распространен метакристаллический пирит. В отличие от корродированных гранобластовых зерен пирита более ранних пиритовых руд, метакристаллический пирит характеризуется кубической формой, часто образует скелетные кристаллы и содержит многочисленные пойкилитовые вроски пирротина. Важно отметить, что состав и структура пойкилитовых вросок пирротина в метакристаллах пирита зависят от состава и структуры пирротина, вмещающего метакристаллы. Если пирротин, по которому развиваются метакристаллы пирита, представлен смесью моноклинной и гексагональной модификаций, то пойкилитовые включения пирротина будут представлены как гексагональной, так и моноклинной разновидностью. Когда метакристаллы

пирита образовались по пирротину, сложенному какой-либо одной фазой, то включения пирротина в них представлены той же фазой.

Эти факты показывают, что метакристаллы пирита формировались после образования гексагональной и моноклинной фаз пирротина. В то же время иногда пирротины продолжали кристаллизоваться и после образования пирита. В этих случаях эвгедра́льный пирит часто бывает катаклазирован и сцементирован узкими пирротиновыми прожилками, причем если метакристаллический пирит находится в поле гексагонального пирротина, то цементирующие пирит прожилки также будут представлены этой модификацией пирротина. В некоторых случаях вдоль границы гексагонального пирротина с более поздними по отношению к нему метакристаллами пирита кубической формы отмечаются узкие каемки моноклинного пирротина. Однако столь же часто встречаются метакристаллы пирита в гексагональном пирротине, не сопровождающиеся подобными каемками.

С пирротиновой минерализацией тесно связаны халькопирит, сфалерит и иногда галенит в виде гнезд и секущих прожилков, которые не встречаются независимо от пирротина. В отдельных случаях халькопирит почти полностью замещает вкрапленность пирротина. Халькопиритовые и сфалеритовые прожилки рассекают пластинки моноклинного пирротина в смесях гексагональной и моноклинной фаз и моноклинный пирротин, развивающийся в виде каемки на периферии зерен гексагонального пирротина. Можно предполагать, что эти минералы, так же как и метакристаллы пирита, образовались на заключительных этапах становления пирротиновой минерализации и не оказывали влияния на распределение модификаций пирротина в зернах.

Эти данные показывают, что в колчеданных месторождениях Карелии наиболее широко распространены наряду с моноклинным и гексагональным пирротинами смеси моноклинного и гексагонального пирротина. Возможность существования подобных смесей в пирротинах, полученных синтетическим путем, была установлена Ф. Гренвольдом и Х. Гаральдсеном (Grønvold, Haraldsen, 1952). Согласно данным Р. Арнольда о природных и синтетических пирротинах (Arnold, 1967, 1969), смеси гексагональной и моноклинной модификаций и моноклинные пирротины являются низкотемпературными фазами. Они образуются при температурах ниже $304 \pm 6^\circ$, либо при медленном охлаждении высокотемпературных гексагональных пирротинов с инверсией последних в моноклинные. Принципиальное условие для формирования природных ассоциаций, включающих моноклинный пирротин+пирит или гексагональный пирротин+моноклинный пирротин+пирит, заключается в том, чтобы начальный гексагональный пирротин имел состав от 47.5 до 46.5 ат. % железа и пирит был бы нереактивен во время охлаждения. Считается, что обилие в рудах таких ассоциаций может служить доказательством термального метаморфизма пирротиновых руд при температурах выше $304 \pm 6^\circ$.

Объяснение формирования модификаций пирротина серно-колчеданных месторождений Карелии путем метаморфизма пирротиновых руд неприемлемо для изученных месторождений. В таком случае следовало бы ожидать, что моноклинный пирротин будет преобладать на глубоких горизонтах рудных тел, где потеря тепла после метаморфизма происходила медленнее, чем в верхних горизонтах, на которых в условиях относительно быстрого охлаждения может не наблюдаться инверсии гексагонального пирротина в моноклинный. На самом деле установлена более сложная и даже обратная закономерность, которая не может быть интерпретирована с этих позиций. Кроме того, на колчеданных месторождениях Карелии совершенно отсутствуют признаки метаморфизма пирротиновых руд — полосчатые текстуры, волнистое угасание, двойники

давления, следы течения, замещение пирротина магнетитом и другие, свойственные метаморфизованным пирротиновым рудам (Горбунов, 1968). Напротив, пирротиновые прожилки пересекают регионально метаморфизованные породы.

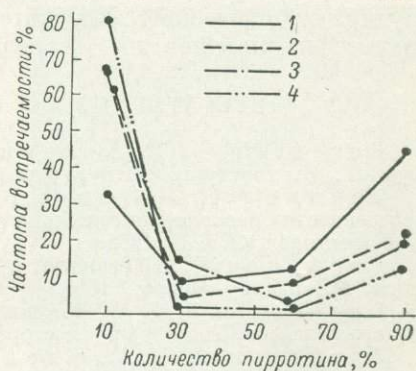
А. Д. Генкиным с соавторами (1965) на примере Норильского, Приморского и других месторождений показано, что моноклинный пирротин имеет широкое развитие при воздействии поздних растворов на гексагональный пирротин в окислительных условиях. Наблюдаемые на колчеданных месторождениях Карелии взаимоотношения между различными фазами пирротина с метакристаллами пирита, прожилками и гнездами сфалерита и халькопирита противоречат предложенному этими авторами механизму образования моноклинного пирротина.

Как было показано выше, пирит, сфалерит и халькопирит, генетически связанные с пирротиновой минерализацией, формировались позже пирротина и не оказывают влияние на распределение его модификаций.

Таким образом, наиболее вероятно, что кристаллизация пирротинов серноколчеданных месторождений Карелии происходила непосредственно из рас-

Рис. 3. Распределение модификаций пирротина в типах пирротиновых руд.

1 — прожилки в пиритовых рудах; 2 — руды на краях пиритовых линз и в местах их выклинивания; 3 — прожилки среди вмещающих пород; 4 — вкрапленность среди вмещающих пород.



творов при температуре ниже $304 \pm 6^\circ$ без учета поправки на давление. Закономерности распределения моноклинной и гексагональной фаз пирротинов рассматриваемых месторождений показывают зависимость образования этих разновидностей от состава генерирующих растворов. Там, где растворы были обогащены железом, преимущественное распространение получили гексагональные пирротины. Количественная оценка вариаций гексагональной и моноклинной фаз пирротина устанавливает, что гексагональный пирротин преобладает в прожилках, рассекающих пиритовые залежи. Наиболее редко эта разновидность встречается среди вкрапленности и прожилков во вмещающих породах. Здесь пирротин представлен главным образом моноклинной модификацией (рис. 3). Для оценки силы и достоверности влияния положения пирротина на распределение его модификаций был проведен дисперсионный анализ однофакторных комплексов (Плохинский, 1967), при котором учитывалось количество гексагонального и моноклинного пирротина среди прожилков в пиритовых рудах, в пирротиновых рудах, а также в прожилках и вкрапленности пирротина среди вмещающих пород. Дисперсионный анализ показал, что влияние положения пирротина на распределение его модификаций достоверно и составляет не менее 11,7 и не более 18,9% от общего влияния разнообразных факторов при уровне значимости 0,95. В то же время влияние этого фактора на распределение фаз пирротина внутри группы пирротиновые руды — пирротиновые прожилки во вмещающих породах — пирротиновая вкрапленность во вмещающих породах не является достоверным.

Эти данные позволяют предполагать, что растворы в значительной степени могли заимствовать железо из более древних по отношению к пирротинам пиритовых залежей. Мелкогранобластовые пиритовые руды вдоль пирротиновых прожилков очень часто перекристаллизованы в круп-

нозернистый пиритовый агрегат, а богатый железом гексагональный пирротин развит преимущественно среди прожилков, рассекающих пиритовые залежи. Вероятно, формирование пирротиновой минерализации происходило вообще с постепенным уменьшением количества железа в растворе по мере кристаллизации пирротина с увеличением окислительного потенциала растворов. В подавляющем большинстве случаев отмечается замещение гексагонального пирротина моноклинным, который развивается в краевых частях зерен, прожилков пирротина и иногда на границе гексагонального пирротина с метакристаллами пирита. Иногда эта закономерность нарушается. Поэтому наблюдаются прожилки крупнозернистого пирротина на 50% сложенного гексагональной фазой среди моноклинного, либо гексагональный пирротин, окаймляющий моноклинный.

Авторы выражают глубокую благодарность старшему научному сотруднику Физического факультета МГУ Г. Н. Ронами за помощь при анализе пирротинов на микроанализаторе.

ЛИТЕРАТУРА

- Бетехтин А. Г., Генкин А. Д., Филлимонова А. А., Шадлуи Т. Н. Текстуры и структуры руд. М., Госгеолтехиздат, 1958.
- Генкин А. Д., Логинов В. П., Органова Н. И. О взаимоотношениях и особенностях размещения гексагональных и моноклинных пирротинов в рудах. Геол. рудн. месторожд., № 3, 1965.
- Горбунов Г. И. Геология и генезис сульфидных медно-никелевых руд Печенги. М., изд-во «Недра», 1968.
- Грабовский М. А., Жерденко О. Н. Доменная структура пирротинов разного генезиса. Геол. рудн. месторожд., № 3, 1964.
- Грабовский М. А., Жерденко О. Н. Доменная структура пирротина, сложенного двумя магнитными фазами. Зап. Всес. минер. об-ва, ч. 95, вып. 1, 1969.
- Грабовский М. А., Ветошкин И. Д., Жерденко О. Н. Магнитные свойства пирротинов промежуточного типа. В кн.: Магнетизм горных пород и палеомагнетизм, 1969. Ин-т физики Земли АН СССР. М., Изд-во АН СССР.
- Дубинко Т. С., Ветошкин И. Д. Техника изготовления магнитной суспензии. Геол. рудн. месторожд., № 6, 1965.
- Леонченко Е. Т. О природе пирротина в сульфидных медно-никелевых рудах. Обогащение руд, № 1 (43), 1963.
- Плохинский Н. А. Алгоритмы биометрии. Изд-во Моск. ун-та, 1967.
- Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М., ИЛ, 1962.
- Рыбаков С. И. Пирротиновая минерализация серно-колчеданных месторождений Южной Карелии. В сб.: Минералогия и геохимия докембрия Карелии. Тр. Инст. геологии Карельск. филиала АН СССР, вып. 7. Л., изд-во «Недра».
- Arnold R. G. Range in composition and structure of 82 natural terrestrial pyrrhotites. Canad. Miner., v. 9, № 1, 1967.
- Arnold R. G. Pyrrhotite phase relations below $304 \pm 6^\circ \text{C}$ at $< 1 \text{ atm}$ total pressure. Econ. Geol., v. 64, № 4, 1969.
- Grønvold F., Haraldsen H. On phase relations of syntetic and natural pyrrhotites (Fe_{1-x}S). Acta Chem. Scand., v. 6, № 9—10, 1952.
- Zapletal K. Connection of some magnetic properties with the phase composition of natural pyrrhotites. Studia heophys. et geol., v. 13, № 12, 1969.

В. М. КАЧАЛОВСКАЯ, В. С. ОСИПОВ, В. А. КУКОЕВ, Е. В. КОЗЛОВА, Г. В. БАСОВА

МОУСОНИТ И СТАННОИДИТ ИЗ БОРНИТОВЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ УРУП

В борнитовых рудах медно-колчеданного месторождения Уруп обнаружены редкие медно-железно-оловянные сульфиды — моусонит и станноидит. Эти минералы отмечаются в ряде зарубежных месторождений (Markham, Lawrence, 1965; Kato, 1969; Oen, 1970). В Советском Союзе му-

сонит установлен лишь в колчеданно-полиметаллических рудах Рудного Алтая (Куличихина, Вьясов, 1970), сведений об обнаружении станноидита в отечественных рудах нет.¹

Диагностика минералов основана на данных оптического, рентгенометрического и рентгеноспектрального анализов. Микрорентгеноспектральный анализ выполнен на микрозонде MS-46 фирмы «Камека». Количественное определение состава минералов производилось при рабочем напряжении 20 кв. Эталоны — пирит, металлические медь, олово, железо и цинк. Расчет содержаний производился по П. Данкамбу и П. Шилдсу (Duncumb, Shields, 1966). Коэффициент поглощения и модифицированный коэффициент Ленарда взяты по данным К. Хейнриха (Heinrich, 1966). Учитывались поправки на поглощение и атомный номер. Рентгенометрический анализ микроколичества вещества выполнен по методу А. Д. Генкина и Н. В. Королева (1964) в минералогической лаборатории ИГЕМ АН СССР на установке УРС-55 в камере РКД диаметром 57.3 мм при Fe-K_α -излучении. Дисперсия отражательной способности минералов изучалась на опытной модели двулучевого микроспектрофотометра с автоматической записью, сконструированного в ГОИ. Объектив $\times 20$ с апертурой 0.4. Внутренний эталон — кремний.

Твердость измерялась на микротвердометре ПМТ-3 при нагрузке 20 г.

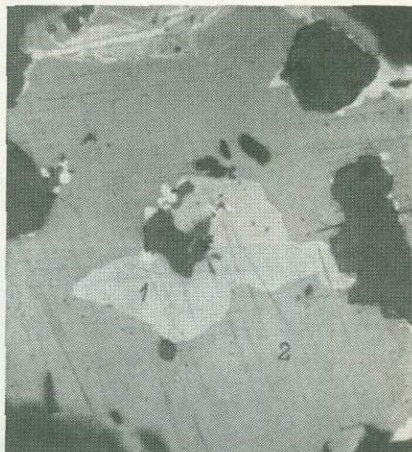


Рис. 1. Выделение моусонита (1) в массе борнита (2). Полированный шлиф, увел. 220.

Прибор тарировался по NaCl (при $P=5$ г твердость NaCl составляет 21 кГ/мм²).

Моусонит и станноидит встречаются преимущественно в борнитовых рудах. Моусонит распространен широко, станноидит обнаруживается в единичных шлифах. Моусонит наблюдается в основном в массе борнита и кварца в виде мономинеральных выделений (рис. 1), реже в сростании с халькопиритом, теннантитом, станноидитом и рокезитом (рис. 2). Он образует зернистые агрегаты с извилистыми контурами, изометричные зерна и идиоморфные кристаллы, имеющие в сечении форму треугольников с округленными углами или многоугольников с четкими прямолинейными ограничениями. Размер выделений моусонита колеблется от тысячных долей миллиметра до 0.15×0.25 мм, преобладает 0.05×0.15 мм.

В отраженном свете цвет минерала оранжевый, двуотражение отчетливое от оранжево-розового до бежево-серого. Анизотропия сильная, в желтых и красно-фиолетовых тонах. Во многих зернах моусонита наблюдаются простые и полисинтетические двойники.

Значения дисперсии отражательной способности (R_0 и $R_{e'}$) моусонита приведены в табл. 1, кривые дисперсии — на рис. 3.

Минерал одноосный, имеет меняющийся оптический знак, при $\lambda=526$ нм — изотропный. Резкий подъем кривых дисперсии в оранжево-красной области спектра хорошо объясняет наблюдаемый оранжевый цвет минерала. Характер кривых показывает, что в длинно- и коротко-

¹ По устному сообщению докт. геол.-минер. наук Т. Н. Шадлун (ИГЕМ АН СССР), моусонит и станноидит найдены в медно-колчеданных рудах месторождения Учалы.

Таблица 1

Значения отражательной способности (R , %) моусонита и станноидита

Длина волны, нм	Моусонит		Станноидит		Длина волны, нм	Моусонит		Станноидит	
	R_o	$R'e$	R_o	$R'e$		R_o	$R'e$	R_o	$R'e$
420	17.9	15.6	21.0	18.0	580	27.5	32.0	26.1	23.0
440	19.0	16.2	22.0	18.2	600	28.5	34.5	26.8	24.0
460	21.0	18.0	23.0	19.0	620	30.0	36.6	27.2	25.2
480	22.8	19.2	24.0	20.0	640	31.5	38.5	28.0	27.0
500	23.6	21.5	24.3	20.3	660	32.5	39.7	28.9	28.2
520	24.6	24.2	25.0	21.0	680	33.3	40.3	29.7	29.9
540	25.5	26.5	25.2	21.2	700	34.0	40.9	30.5	31.1
560	26.5	29.5	25.9	22.0					

волновой частях спектра моусонит обладает отчетливым двуотражением, которое резко снижается в интервале 500—550 нм.

Рельеф моусонита выше, чем у борнита, халькопирита и ниже рельефа теннантита, рокезита и станноидита. Твердость колеблется от 173 до 282 кГ/мм² с максимумами при 189.5 и 258.5 кГ/мм² (по 40 замерам). Отпечатки квадратные, иногда с тонкими параллельными трещинками скола. Для минерала характерна анизотропия твердости 1 рода, коэффициент анизотропии 1.36. Следует отметить, что по оптическим свойствам и твер-

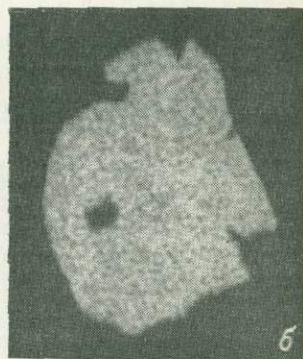
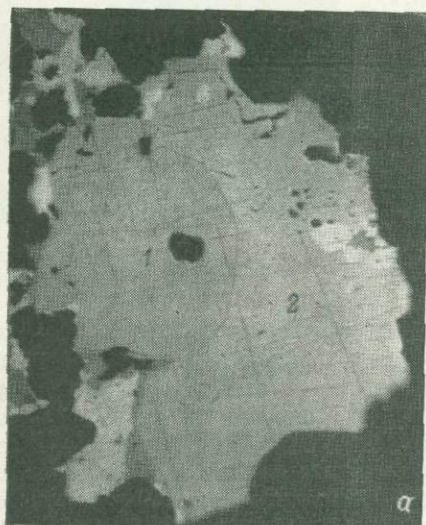


Рис. 2. Моусонит в сростании с рокезитом.

α — оптическое изображение: 1 — моусонит, 2 — рокезит; полированный шиф, увел. 220; б — рентгеновское изображение этого сростка в лучах олова.

дости моусонит из Урупа очень близок к моусониту из Маунт-Лайеля (Makhram, Lawrence, 1965), Мэнгвалда (Oen, 1970) и Белоусовки (Куличихина, Вьяльсов, 1970).

Химический состав моусонита приведен в табл. 2, где для сравнения даны составы моусонитов из других месторождений. Составы моусонитов из различных месторождений несколько отличаются друг от друга. Леви (Levy, 1967) считает, что моусонит имеет переменный состав, который может быть выражен общей эмпирической формулой $Cu_{2+x}FeSn_{1-x}S_4$. Пересчет состава моусонита из Урупа приводит к формуле $Cu_{2.86}FeSn_{0.55}S_{4.06}$. Диагностика моусонита подтверждена рентгенометрически (табл. 3).

Результаты микрорентгеноспектрального анализа моусонита

Компо- ненты	Уруп			Маунт-Лайель, (Markham, Lawrence, 1965)	Белоусовка (Куличихина, Вяльсов, 1970)	Мэнгвалд (Oep, 1970)
	вес. %	в пересчете на 100 ⁰ %	атомные количества			
Cu	43.8	42.0	0.661	44.9	44.0	44.8
Sn	15.8	15.1	0.127	13.8	13.3	14.5
Fe	13.5	12.9	0.231	12.6	12.8	12.5
Zn	—	—	—	—	0.17	—
Pb	—	—	—	—	0.15	—
Ag	—	—	—	—	0.70	—
S	31.2	30.0	0.936	31.2	27.6	28.1
Сумма	104.3	100.0	—	102.5	98.7	99.9

Как отмечалось выше, моусонит находится в тесном срастании со станноидитом, вокруг выделений которого он образует оторочки мощностью 5—20 мкм. Практически всегда станноидит наблюдается в массе борнита в виде линзовидных, реже неправильной формы зерен с оторочкой моусонита. Размер выделений станноидита колеблется от первых сотых долей миллиметра до 0.12×0.2 мм.

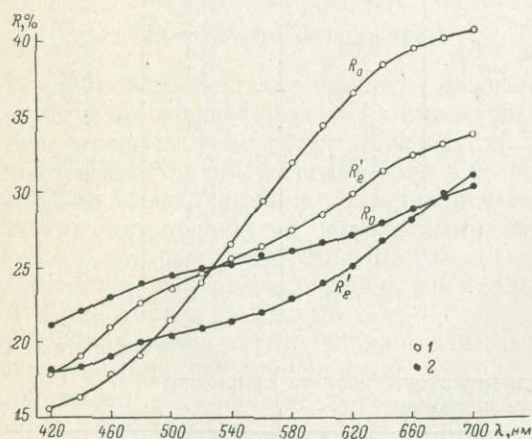


Рис. 3. Кривые дисперсии отражательной способности моусонита (1) и станноидита (2).



Рис. 4. Станноидит (1) с оторочкой моусонита (2) в массе борнита (3). Полированный шлиф, увел. 240.

В отраженном свете цвет минерала оливково-серый, двуотражение отчетливое, от оливково-серого до серо-фиолетово-коричневого, анизотропия сильная, от серовато-желтоватой до серо-синей. В некоторых зернах минерала в скрещенных николях проявляются простые двойники. Минерал светлее борнита и отчетливо темнее моусонита (в одном из положений $R_{\max}$ станноидита очень близок $R_{\min}$ моусонита). Значения отражательной способности станноидита (R_0 и $R_{e'}$) приведены в табл. 1 и на рис. 3. Станноидит, как и моусонит, меняет оптический знак. Смена знака про-

исходит в красной области спектра, при $\lambda=675$ нм станноидит изотропен. Для станноидита почти по всему спектру характерно отчетливое двуотражение, и лишь в длинноволновой части спектра оно незначительное. Рельеф станноидита выше, чем у борнита и моусонита. Твердость колеблется от 265 до 312 кГ/мм², среднее по десяти замерам — 293 кГ/мм².

Результаты рентгенометрического исследования минерала (табл. 3) сопоставимы с дебаграммой, приводимой А. Като (Kato, 1969) для станноидита.

Исследование состава минерала на микрозонде показало, что он является сложным сульфидом меди, железа, олова и цинка. Состав его отличается от станноидита, описанного А. Като, относительно более высоким

Таблица 3

Результаты рентгенометрического анализа моусонита и станноидита

Моусонит				Станноидит			
Уруп		Белюсовка (Куличихина, Вильсов, 1970)		Уруп		Конько (Kato, 1969)	
1	d	1	d	1	d	1	d
						0.5	5.40
						0.1	5.14
						1	4.83
		1	4.40			1.3	4.13
3	3.43					0.2	3.72
10	3.10	10	3.08	10	3.11	10	3.11
1	2.88	1	2.86			0.2	3.00
5	2.69	5	2.68	1	2.69	1.5	2.70
	—	1	2.41			0.2	2.46
		1	2.28			0.4	2.39
						0.2	2.20
3	2.10	1	2.09	1	2.09	0.1	2.12
						0.2	2.00
9	1.906	10	1.89	9	1.900	7	1.906
2	1.798	1	1.78			0.2	1.795
1	1.760	1	1.74				
8	1.625	8	1.61	2	1.627	2	1.621
1	1.563	2	1.55			0.3	1.556
3	1.347	4	1.34			0.1	1.346
5	1.234	6	1.23	1	1.158		
4	1.100	8	1.08				
2	1.032	3	1.03				

Таблица 4

Результаты микрорентгеноспектрального анализа станноидита и гексастаннина

Компоненты	Станноидит				Гексастаннин		
	Уруп			Конько (Kato, 1969)	Мэнгвалд (Oen, 1970)	Тинг (Markham, Lawrence, 1965)	Маунт-Плезант (Boorman, Abbot, 1967)
	вес. %	в пересчете на 100%	атомные количества				
Cu	41.0	42.2	0.664	37.2	37.8—41.7	38.0	36.5
Sn	15.2	15.6	0.132	16.5	13.0—18.3	15.6	17.8
Fe	9.6	9.9	0.177	12.5	10.5—12.5	11.2	11.8
Zn	4.9	5.1	0.078	1.2	2.6—3.1	4.1	3.6
Ag	—	—	—	0.1	—	—	—
S	26.4	27.2	0.849	31.2	27.9—31.6	29.2	27.9
Сумма	97.1	100.0	—	98.7	—	98.1	97.6

содержанием меди и цинка и более низким содержанием серы (табл. 4). Формула изученного минерала — $\text{Cu}_{5.03}(\text{Fe}, \text{Zn})_{1.93}\text{SnS}_{6.4}$. По содержанию основных элементов он ближе к минералу переменного состава, известному в литературе как гексастаннин, анализы которого для сравнения даны в табл. 4.

ЛИТЕРАТУРА

- Генкин А. Д., Королев Н. В. К методике определения небольших зерен минералов в рудах. Геол. рудн. месторожд., № 5, 1961.
- Куличихина Р. Д., Вальсов Л. Н. О находке моусонита в СССР. ДАН СССР, т. 192, № 2, 1970.
- Boorman R., Abbot D. Indium in coexisting from the Mount Pleasant tin deposit. *Canad. Miner.*, v. 9, 1967.
- Duncumb P., Shields P. Effect of critical excitation potential on the absorption correction. *Electron Microprobe*, N. Y., 1966.
- Heinrich K. X-ray absorption uncertainty. *Electron Microprobe*, N. Y., 1966.
- Kato A. Stannoidite, $\text{Cu}_5(\text{Fe}, \text{Zn})_2\text{SnS}_8$, a new stannite-like mineral from the Konjo Mine, Okajama Prefecture, Japan. *Bull. Nat. Sci. Mus. Tokyo*, v. 12, № 1, 1969.
- Levy C. Contribution à la minéralogie des sulfures de cuivre du type Cu_3XS_4 . *Mem. Bur. Rech. Geol. Miner.*, v. 54, 1967.
- Markham N. L., Lawrence L. J. Mawsonite, a new copper-iron-tin sulfide from Mont Lyell, Tasmania and Tingha, New South Walls. *Amer. Miner.*, v. 50, 1965.
- Oen J. S. Paragenetic relations of some Cu-Fe-Sn sulfides in the Mangualde pegmatite, North Portugal. *Miner. Deposita (Berl.)*, № 5, 1970.

З. Н. ПАВЛОВА

ОБ ЭНДОГЕННОМ ГЕТИТЕ ИЗ КОЛЧЕДАНЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРИОРСКОГО (Северные Мугоджары)

В главной массе гетит является экзогенным минералом. Как эндогенный он отмечен в некоторых гидротермальных месторождениях в числе наиболее низкотемпературных образований. Имеются указания на находки его в Пришибраме (Чехословакия) в ассоциации с более ранними, не затронутыми выветриванием сфалеритом и пиритом (Бетехтин, 1956); в совершенно не затронутой процессами экзогенного окисления сульфидной руде месторождения Кен-Шанык (Таласский Ала-Тай) в ассоциации с кварцем, сидеритом, сфалеритом, халькозином, пиритом (Бродин, 1958) и в некоторых других местах.

Образование гетита в эндогенных условиях должно, очевидно, отражать резкое повышение окислительного потенциала гидротермальных растворов и, следовательно, может быть использовано для суждения об условиях рудоотложения. В колчеданных рудах месторождения Приорского обнаружен гетит гипогенного происхождения.

Месторождение Приорское, локализованное среди эффузивных пород среднего и основного состава, представляет собой своеобразный тип колчеданных месторождений благодаря наличию в рудах большого количества магнетита. Основные минералы руд — пирит, магнетит, халькопирит и сфалерит; второстепенные — пирротин, карбонаты, хлориты, кварц и эндогенный гетит; редкие — галенит, арсенопирит, блеклая руда. Руды чрезвычайно тонкозернистые, почти исключительно агрегативные, нередко они имеют колломорфное строение. В рудном теле проявлена отчетливая зональность (от висячего бока к лежащему): сфалерито-пиритовые, халькопирито-пиритовые со сфалеритом, пиритовые, магнетито-пиритовые, халькопирито-магнетито-пирито-пирротиновые и магнетитовые руды (рис. 1).

Гетит является хотя и второстепенным, но очень характерным минералом. Он фиксируется почти во всех типах руд на самых различных глубинах — от 162 до 493 м (рис. 1). Наиболее обычная форма проявления гетита — четко секущие разноориентированные прожилки мощностью от сотых долей до 3 мм. Рудные минералы вдоль жилок гетита нередко раздроблены и сцементированы гетитом. В более глубоких частях залежи — в магнетито-пиритовых и халькопирито-магнетито-пиритопиротиновых рудах — гетит также приурочен к наиболее деформированным

участкам (ослабленные дробленые зонки). Но здесь для него наряду с прожилковидными образованиями характерны неправильной формы и петельчатые скопления, развивающиеся метасоматически по сульфидам. Так, на рис. 2 видна ориентированно-петельчатая структура замещения пирротина гетитом и магнетитом (последний представлен одиночными зернами среди гетита, также серыми, но более рельефными). Совместно с гетитом по реликтовым зернам пирротина развивается поздний пирит. В других случаях фиксируется замещение гетитом раннего пирита с образованием петельчатой и реликтовой структур.

Гетит редко бывает мономинерален. Обычно в нем присутствуют включения

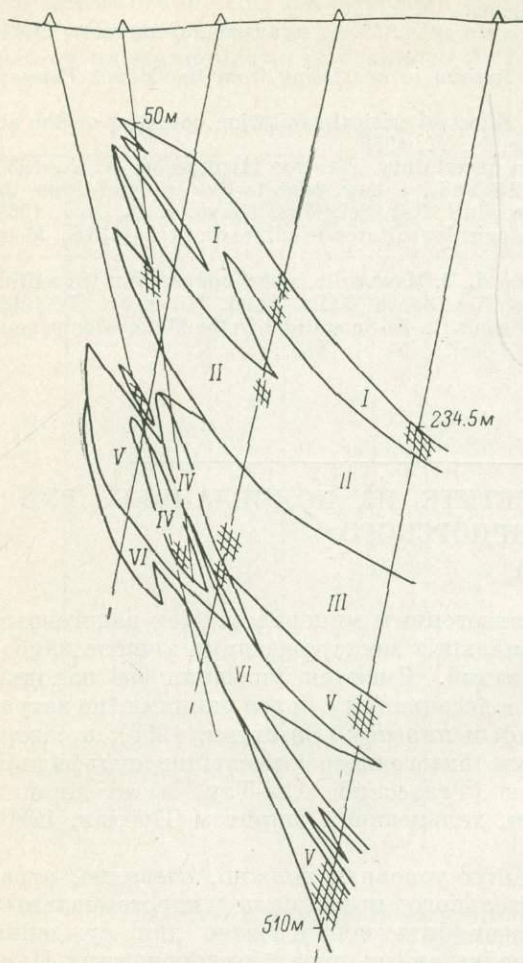


Рис. 1. Схема распространения гетита (косая штриховка) в рудах месторождения Приорское.

Типы руд: I — сфалерито-пиритовый, II — халькопирито-пиритовый со сфалеритом, III — пиритовый, IV — халькопирито-магнетито-пирито-пиротиновый, V — магнетито-пиритовый, VI — магнетитовый.

одиночных зерен и кристаллов магнетита, реже гетит и магнетит образуют тонкие срастания друг с другом. В прожилках в ассоциации с гетитом часто встречаются карбонаты (кальцит и сидерит) и сульфиды (халькопирит, пирит, реже сфалерит), количественные соотношения которых резко меняются по простиранию прожилков. Изредка в ассоциации с гетитом отмечаются одиночные кристаллы арсенопирита, вырастающие на стенках трещинок, выполненных гетитом (рис. 3). На рис. 4 представлен пример ассоциации гетита с кварцем и магнетитом.

Цвет гетита темно-бурый. Блеск в тонкозернистых агрегатах матовый, у скоплений мельчайших кристалликов в пустотках центральной части гетитовых прожилков полуметаллический, цвет порошка желто-бурый.

Под микроскопом обнаруживается чрезвычайно тонкозернистое строение агрегатов гетита, в которых местами (иногда только после травления концентрированной соляной кислотой) видно сноповидно-лучистое строение. В отраженном свете в полированных шлифах гетит темно-серый.

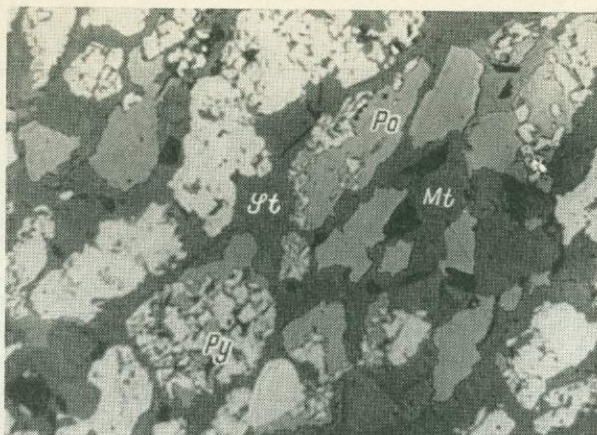


Рис. 2. Замещение пирротина (Po) пиритом (Py), гетитом (Gt) и магнетитом (Mt). Полированный шлиф, увел. 220.

Анизотропия отчетливая. Внутренние рефлексy от желто-бурого до красно-бурого. Нередко в тонкозернистой серой массе гетита встречаются мелкие одиночные внутренние сферы и ажурно-петельчатые скопления несколько более светлого цвета со слабым голубоватым оттенком. Эта неоднород-

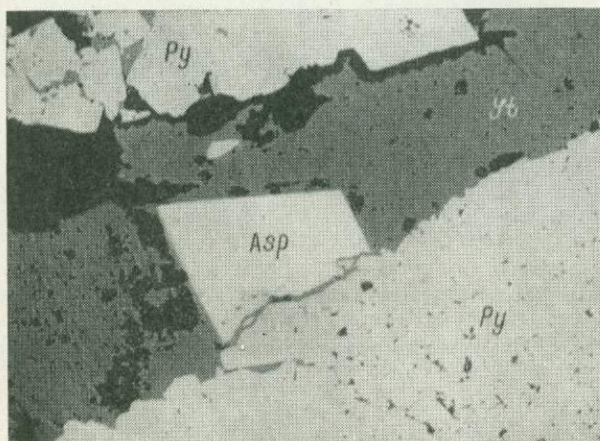


Рис. 3. Прожилек тонкозернистого гетита (Gt) с кристаллом арсенопирита (Asp) в пиритовом (Py) агрегате. Полированный шлиф, увел. 130.

ность гетита обусловлена, вероятно, различной степенью раскристаллизации отдельных участков или разным содержанием в них воды.

Твердость гетита, замеренная В. И. Ельцовой на микроскопе «Рейхерт» при нагрузке 30 г, близка к данным С. И. Лебедевой (1963) для микрокристаллических агрегатов гетита (табл. 1).

Твердость гетита (в кГ/мм²)

№ образца	Тонкозернистый темно-серый агрегат		Голубовато-серые сферы		Микrokристаллический (Лебедева, 1963)
	колебание	число замеров	колебание	число замеров	
1499	515—590	4	590—732	5	—
1379	547—682 (573)	5	(646)	—	525—620 (544)
1448	502—558	5	—	—	—
1449	532—600	6	551—792	3	—

Примечание. В скобках — среднее значение.

Радиально-лучистые сферы голубовато-серого гетита имеют несколько более высокую твердость по сравнению с тонкозернистым темно-серым агрегатом его и являются, видимо, более раскристаллизованными.

Отражательная способность гетита ниже, чем у магнетита (рис. 5). Кривая дисперсии отражательной способности слабо выполаживается в направлении от синего света к красному, R (в %): синий — 19, зеленый — 16.7, оранжевый — 15.6, красный — 15.1. Характер кривой, а также

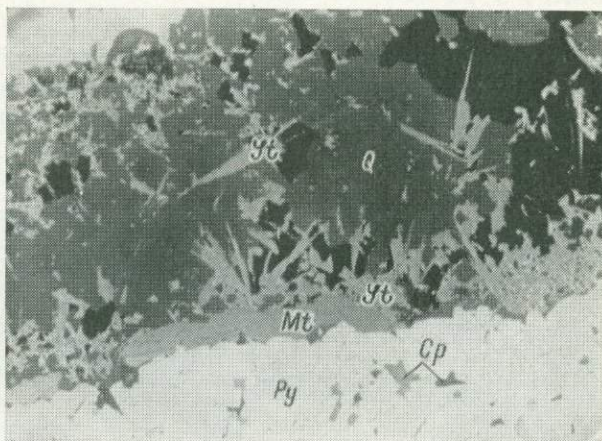


Рис. 4. Тонкозернистые агрегаты и игольчатые кристаллы гетита (Gt) в прожилке кварца (Q).

В одном из краев прожилка развит магнетит (Mt), халькопирит (Cp)-пиритовая (Py) руда. Полированный шлиф, увел. 230.

значения отражательной способности в оранжево-красной области спектра почти идентичны данным И. Грея и А. Миллмана (Gray, Millman, 1962) для неориентированных сечений гетита с минимальными значениями отражательной способности. В синих, зеленых и желтых лучах исследуемый гетит имеет отражательную способность на 1.5—2% ниже литературных данных.

Травление соляной кислотой — хороший диагностический признак в случае тонких сростаний гетита с магнетитом. Гетит, в отличие от магнетита, не чернеет, лишь местами в нем выявляется сноповидно-лучистое строение.

Методом магнитной порошкографии также быстро выявляется характер срастания гетита с магнетитом в их совместных мелкозернистых скоплениях. Гетит в отличие от магнетита не покрывается магнитным порошком суспензии.

Термограмма исследуемого минерала (аналитик Н. Ф. Пшеничная) дает отчетливый глубокий эндотермический пик в интервале температур между 300 и 400° С, характерный для гетита (рис. 6). Примерно в этом же интервале происходит потеря значительной части воды, принадлежащей гетиту. Появление нескольких небольших эндотермических пиков между 400 и 500, 500

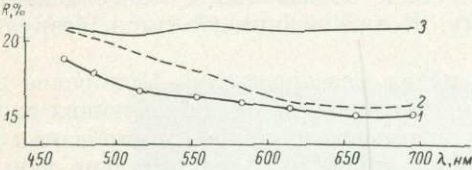


Рис. 5. Кривые дисперсии отражательной способности гетита.

1 — тонкозернистые и лучистые агрегаты из месторождения Приорское; 2 — тонкозернистые агрегаты неориентированных сечений (Gray, Millman, 1962); 3 — магнетит из месторождения Приорское.

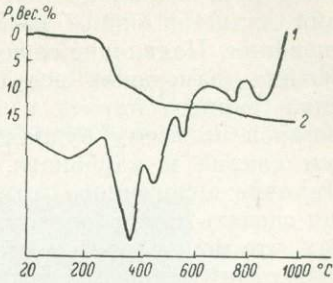


Рис. 6. Кривые ДТА (1) и ТГ (2) гетита.

и 660, 700 и 800° вызвано, очевидно, наличием в гетите примесей кальцита, сидерита,

кварца и других минералов, устанавливаемых под микроскопом и подтвержденных люминесцентным, спектральным и химическим анализами.

Химический состав пробы, обогащенной гетитом, приведен в табл. 2.

Небольшая примесь Mn и Mg при расчете отнесена к магнетиту. Гетит имеет по формуле вполне определенное отношение $Fe_2O_3 : H_2O = 1 : 1$. Химический анализ исследуемого образца показывает избыточное содержание воды, что довольно часто отмечается в литературе для аналогичных микрокристаллических разновидностей гетита и обусловлено в основном присутствием в них адсорбированной воды (Бетехтин, 1956).

Таблица 2

Химический анализ пробы (обр. 1488+1461), обогащенной гетитом (аналитик Р. И. Зайцева)

Компоненты	Вес. %	Атомное количество	Кальцит (по Ca)	Сидерит (по остатку CO ₂)	Кварц (по SiO ₂)	Пирит (по S)	Магнетит (по остатку FeO)	Гетит (HFeO ₂)	Остаток
SiO ₂	0.97	15	—	—	15	—	—	—	—
TiO ₂	Следы	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	46.1	580	—	—	—	—	80	500	—
FeO	26.5	369	—	251	—	45	73	—	—
MnO	0.26	4	—	—	—	—	4	—	—
MgO	0.11	3	—	—	—	—	3	—	—
CaO	1.85	33	33	—	—	—	—	—	—
CO ₂	12.5	284	33	251	—	—	—	—	—
H ₂ O	9.52	1055	—	—	—	—	—	500	555
S	2.91	91	—	—	—	91	—	—	—
Сумма	100.72	2433	66	502	15	136	160	1000	
После исключения избытка H ₂ O, мол. %	—	—	3.51	26.73	0.80	7.24	8.52	53.2	

Постоянно наблюдаемый парагенезис гетита с карбонатами, кварцем, магнетитом и поздними генерациями сульфидов (халькопиритом, реже с пиритом, сфалеритом и иногда с арсенопиритом) и распространенность гетита по всему рудному телу (до глубины 493 м) при полном отсутствии в рудах признаков гипергенного окисления позволяет отнести его к гипогенным образованиям. Пересечение прожилками гетита агрегатов всех сульфидов, в том числе и наиболее поздних колломорфных пирито-сфалеритовых руд, свидетельствует о том, что гетитовая минеральная ассоциация является одним из последних продуктов гипогенного минералообразования. Появление ее совпадает по времени с процессами окисления пирротина (замещение его ассоциацией магнетита, гетита и пирита), а также раннего пирита и завершается образованием многочисленных прожилков по всему рудному телу. Позже возникают лишь безрудные жилки кварца и карбоната.

Наличие эндогенного гетита в рудах месторождения Приорское позволяет сделать вывод о высокой роли кислорода в рудообразующих гидротермах, что может иметь место при небольшой глубине формирования руд в связи с интенсивным трещинообразованием, и о сравнительно невысоких температурах заключительных стадий минералообразования. Максимальная температура образования гетита, очевидно, не может превышать 125—165° (при давлении близком к давлению пара растворов), так как выше этих температур гетит разлагается и превращается в гематит (Smith, Kidd, 1949).

ЛИТЕРАТУРА

- Бетехтин А. Г. Минералогия. М., Госгеолтехиздат, 1956.
Бродин Б. В. Об эндогенном гетите в рудах месторождения Кен-Шанык (Таласский Ала-Тау). Зап. Всес. минер. об-ва, ч. 87, вып. 4, 1958.
Лебедева С. И. Определение микротвердости минералов. М., Изд-во АН СССР, 1963.
Gray I. M., A. P. Millman. Reflection characteristics of ore minerals. Econ. Geol., v. 57, № 3, 1962.
Smith F. G., D. I. Kidd. Amer. Miner., v. 34, № 5—6, 1949.

В. И. КАЙНОВ

О ТОРТВЕЙТИТЕ И КСЕНОТИМЕ ИЗ КВАРЦЕВЫХ ЖИЛ ЮЖНОГО УРАЛА

Тортвейтит — $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ — относится к числу редких минералов. Открытый в 1911 г. И. Шетелигом (Schetelig, 1922) в пегматитах Норвегии, он был позднее установлен А. Лакруа (Lacroix, 1922) в редкометалльных пегматитах о. Мадагаскар. Дальнейшие исследования этого минерала проводились исключительно на материале из указанных месторождений. В Советском Союзе, по данным Л. Ф. Борисенко (1961), акцессорный тортвейтит был встречен в аплитах Шилово-Коневского гранитного массива на Урале, однако описания этой находки отсутствуют.

В настоящей заметке сообщается о тортвейтите, обнаруженном совместно с ксенотимом в совершенно иной геологической обстановке — в гидротермальных кварцевых жилах одного из хрусталеносных месторождений Южного Урала. Геолого-петрографические сведения об этом месторождении достаточно подробно изложены в работах Ю. Н. Ануфриева (1959, 1962, 1969).

Кристаллы кварца с включениями тортвейтита найдены в хрусталеносных гнездах двух кварцевых жил, залегающих среди сильно выветрен-

ных плагиогранитов вблизи контакта с метаморфизованными вулканическими породами основного состава. Кристаллы кварца обладают призматическим габитусом и имеют небольшие размеры — до 3 см в поперечнике, окраска их неравномерная, с чередованием бесцветных и дымчатых зон роста различной мощности. Включения тортвейтита наблюдаются в виде присыпок, они образуют единичный слой в центральной части кристаллов, располагающийся в соответствии с видимой зональностью минерала-хозяина. Судя по незначительной толщине слоев кварца, содержащих включения, осаждение тортвейтита было сравнительно непродолжительным.

Тортвейтит образует игольчатые или волосовидные, слегка уплощенные кристаллы длиной 0.01—2.0 мм, толщиной 0.001—0.04 мм. Отдельные обособленные кристаллы редки, обычно наблюдаются ветвистые агрегаты



Рис. 1. Включения тортвейтита в кварце.

В нижней части снимка видны призматические кристаллы ксенотима. Полированная пластинка, увел. 50.

достигающие 5—6 мм в поперечнике, состоящие из множества беспорядочно ориентированных игл тортвейтита (рис. 1). Под микроскопом на кристаллах отмечается ряд блестящих граней, особенно хорошо выраженных в области головок, однако гониометрические измерения провести не удалось вследствие ограниченных размеров индивидов. Минерал обладает совершенной спайностью — легко расщепляется вдоль удлинения при раздавливании. Тортвейтит водяно-прозрачный, плеохроизм отсутствует, прочие оптические свойства не отличаются от приводимых в справочниках:¹ двуосный, отрицательный, $cNp\ 4-5^\circ$, $Ng=1.811 \pm 0.001$, $Nm=1.795 \pm 0.001$, $Np=1.758 \pm 0.001$.

Рентгеноспектральным микроанализом в составе тортвейтита установлены следующие элементы: Sc, Si — сильные линии, Y, Mg, Al — средние, Ca, Ti — слабые, Zr, Ni — следы.

С целью рентгеновского изучения из кварца удалось выделить один наиболее крупный кристалл тортвейтита. Препарат для съемки был приготовлен по способу резинового шарика (Генкин, Королев, 1961). Результаты расчета порошкограмм приведены в табл. 1. Здесь же указаны данные тортвейтита из Норвегии (Александрова и др., 1966). Сравнение

¹ Показатели преломления определены теодолитно-иммерсионным методом с помощью прибора ППМ-1 И. С. Чашухиным.

Результаты рентгенометрического анализа тортвейтита

Южный Урал		Норвегия		Южный Урал		Норвегия	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
2	(3.44)			1	1.493	3	1.498
1	(3.24)			1	1.462	2	1.468
10	3.13	10	3.096	2	1.415	6	1.415
4	2.93	6	2.91	1	1.388	2	1.390
1	2.59	3	2.57	2	1.365	6	1.367
2	2.54	3	2.54			2	1.340
2	2.17	5	2.19	1	1.322	4	1.322
1	2.08			1	1.275	3	1.277
2	2.04	4	2.046	1	1.195		
1	1.925	1	1.922			2	1.165
3	1.871	6	1.867	1	1.157	2	1.154
1	1.808					1	1.103
1	1.718			3	1.086	9	1.086
2	1.690	5	1.686	1	1.076	3	1.077
4	1.639	8	1.641	2	1.058	3	1.059
1	1.586	3	1.592			3	1.045
1	1.520			2	1.035	7	1.036
2	1.507	6—7	1.507	1	1.028		

Условия съемки: Fe-излучение, 30 кв, 10 ма, $D = 66$ мм.

показывает хорошее соответствие структурных характеристик обоих минералов, но нужно заметить, что межплоскостные расстояния тортвейтита с Южного Урала лучше совпадают с соответствующими величинами для искусственного соединения состава $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ (Ueda, Nishimura, 1954).

Для тортвейтита характерна постоянная ассоциация с ксенотимом, нередко эти минералы находятся в тесном срастании друг с другом, а их количественное соотношение варьирует в широких пределах. В отдельных случаях указанный парагенезис дополняется кальцитом. Иногда на поверхности кристаллов тортвейтита наблюдаются мелкие выделения неизвестного минерала, изометричные зерна которого имеют густой карминово-красный цвет. В некоторых образцах содержатся также включения пирита и

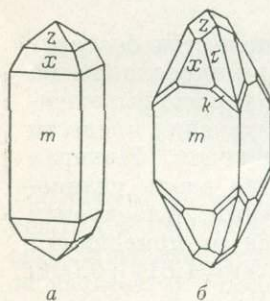


Рис. 2. Кристаллы ксенотима.

$m - \{010\}$, $z - \{011\}$, $x - \{031\}$, $\tau - \{121\}$, $k - \{141\}$.

фуксита, образовавшиеся, однако, несколько позже тортвейтита.

Ксенотим, образующий включения в кристаллах кварца, как и тортвейтит, является минералом сингенетичным по отношению к горному хрусталу. Включения ксенотима часто группируются в слои, параллельные верхним граням кристаллов кварца, толщина слоев достигает нескольких сантиметров, что свидетельствует о продолжительном и неоднократном выпадении кристалликов ксенотима на поверхность растущих кварцевых индивидов. Ксенотим наблюдается в форме хорошо образованных кристаллов размером от нескольких сотых долей до 3 мм. Обычные включения 0.1—0.3 мм. Цвет мелких зерен ксенотима медово-желтый, крупных — буровато-коричневый, в шлифе минерал бесцветен. Показатели

Т а б л и ц а 2

Результаты гониометрических измерений кристаллов ксенотима

Обозначение грани	Символ	Координаты			
		измеренные		вычисленные	
		φ	ρ	φ	ρ
m	010	0°03'	90°03'	0°00'	90°00'
z	011	0 06	41 14	0 00	41 12
x	031	0 06	69 13	0 00	69 09
τ	121	26 28	62 50	26 34	62 57
k	141	14 08	74 24	14 02	74 31

П р и м е ч а н и е. Обозначение граней по В. Гольдшмидту (Goldschmidt, 1891).

преломления, определенные иммерсионным методом, составляют: $N_o = 1.717 \pm 0.002$, $N_e = 1.814 \pm 0.002$.

В табл. 2 представлены данные гониометрических измерений кристаллов ксенотима. Сферические координаты вычислены на основании полярного отношения $p_o : r_o = 0.8757$ (Goldschmidt, 1891).

На кристаллах установлено 5 простых форм, одна из которых дитетрагональная дипирамида {141} — отмечается впервые. Большая часть

Т а б л и ц а 3

Результаты рентгенометрического анализа ксенотима
 $a_0 = 6.90 \pm 0.01 \text{ \AA}$; $c_0 = 6.00 \pm 0.01 \text{ \AA}$

hkl	I	d/n	hkl	I	d/n
101	3	4.55	512	5	1.232
200	10	3.45	600	5	1.149
			610?	4	1.133
211	2	2.75	513	2	1.122
			334	1	1.103
112	5	2.57	532	6	1.101
220	4	2.436	620	5	1.089
			540	6	1.078
300	1	2.32			
202	2	2.271			
301	6	2.145	700	4	0.986
103	3	1.930	640	5	0.957
			720	3	0.948
321	5	1.821			
312	8	1.764	712, 552	6	0.928
400	7	1.723	604	5	0.913
213	2	1.683	650	5	0.884
411	2	1.610	732	5	0.867
			800	2	0.862
420	6	1.540	811, 741	3	0.847
			820	3	0.836
332	6	1.429	605	2	0.830
500; 430	3	1.380	660	2	0.813
			644	8	0.807
501; 431	5	1.343	813, 743	3	0.787
224	3	1.279	635	2	0.782

Условия съемки: Си-излучение, 35 кв, 18 ма, $D = 66$ мм. Поправки введены на основании измерений особых снимков смеси минерала с эталоном — химически чистым германием.

кристаллов ксенотима характеризуется комбинацией тетрагональной призмы {010} и тетрагональной дипирамиды {011}, иногда в сочетании с формой {031} (рис. 2, а). Грани {121} и {141} развиваются неравномерно и зачастую отсутствуют. Только в одной кварцевой жиле были найдены кристаллы, имеющие полный комплекс перечисленных простых форм (рис. 2, б). Облик кристаллов изменяется от короткопризматического до длиннопризматического, но преобладают индивиды с отношением $L_2 : L_4$ от 1 : 2 до 1 : 3.

Спектральным методом (аналитик М. Ф. Жужгова) в составе ксенотима, кроме главных элементов Y и P, обнаружены: 15—20% Yb, 0.3% La, незначительное количество других редких земель — в сумме 0.05—0.1%, Th до 0.1%. Таким образом, рассматриваемый минерал представляет собой существенно иттербиевую разновидность ксенотима. Индигированная дебаегграмма и параметры элементарной ячейки ксенотима приведены в табл. 3.

В нескольких образцах бесцветного и слабо дымчатого кварца вокруг включений ксенотима были замечены размытые ореолы буроватого цвета диаметром до 5 мм. Размеры ореолов пропорциональны величине включений, форма ореолов зависит от конфигурации сростков ксенотима, повторяя в увеличенном виде их очертания. Цвет, оптическая плотность ореолов и окрашенных зон роста кварца очень близки. Впервые ореолы подобного типа вокруг включений монацита в кварце были описаны Г. Г. Леммлейном (1944), установившим, что потемнение кварца вызвано жестким β -излучением. В нашем случае наличие радиоактивных элементов подтверждается радиографическими снимками: извлеченные из кварца кристаллы ксенотима в течение 10 дней экспозиции дают отчетливое потемнение на фотоплёнке. На месторождении встречаются разновидности ксенотима, не обладающие радиоактивностью, окрашенные ореолы вокруг таких включений отсутствуют.

Образцы кварца, содержащие ксенотим и тортвейтит, переданы на хранение в отдел минералогии Уральского геологического музея.

ЛИТЕРАТУРА

Александрова И. Т., Гинзбург А. И., Куприянова И. И., Сидоренко Г. А. Редкоземельные силикаты. Геол. месторожд. редких элементов, вып. 26. М., изд-во «Недра», 1966.

Ануфриев Ю. Н. Геология и структура месторождения горного хрусталя на Южном Урале. Бюлл. научн.-техн. информ. ВИС, № 1 (18), М., 1959.

Ануфриев Ю. Н. О влиянии подстилающих пород на образование хрусталеносных кварцевых жил. Зап. Всес. минер. об-ва, ч. 92, вып. 2, 1962.

Ануфриев Ю. Н. Петрографические и минералого-геохимические исследования при поисках скрытых хрусталеносных кварцевых жил на Южном Урале. Тр. ВНИИСИМС, т. X. М., изд-во «Недра», 1969.

Борисенко Л. Ф. Скандий. Основные черты геохимии, минералогии и генетические типы месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1961.

Генкин А. Д., Королев Н. В. К методике определения небольших зерен минералов в рудах. Геол. рудн. месторожд., № 5, 1961.

Леммлейн Г. Г. Окрашенные ореолы вокруг включений монацита в кварце. ДАН СССР, т. XLV, № 6, 1944.

Goldschmidt V. Krystallographische Winkeltabellen. Berlin, 1891.

Lacroix A. Mineralogie de Madagascar, Geologie, Mineralogie descriptive. v. 1, Paris, 1922.

Schetelig I. Thortveitit. Die Mineralien der süd-norwegischen Granit-Pegmatitgänge. In: Silikate der seltenen Erden. Kristiania, 1922.

Ueda T., Nishimura S. A consideration of the crystal structure of yttrialite. Journ. Geol. Soc. of Japan, v. LX, № 703, 1954.

НЕКОТОРЫЕ ЧЕРТЫ ГЕОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ ВОСКРЕСЕНСКОГО ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (Юго-Западное Забайкалье)

Воскресенское золоторудное месторождение расположено на территории Чикой-Мензинского междуречья в бассейне р. Киркирот, открыто в 80-х годах прошлого столетия (Деньгин, 1929), однако до сих пор остается слабо изученным. В 1968—1969 гг. на месторождении нами проведены геолого-съемочные и тематические работы, позволившие выяснить некоторые особенности его строения, состава руд и самородного золота.

Район месторождения сложен метаморфическими сланцами куналейской свиты (Pt_3-Sm_1kn), прорванными на северо-западе и юго-востоке массивами среднеюрских гранитов и единичными дайками гранодиорит-порфиров.

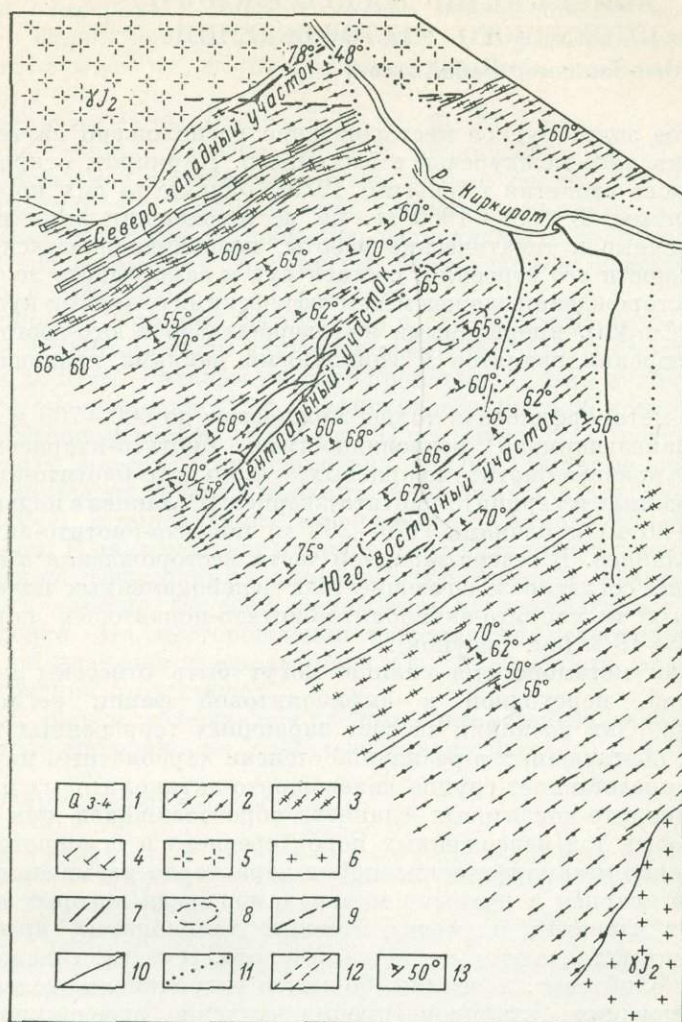
Осадочно-метаморфическая толща мощностью до 600—700 м представлена переслаивающимися разновидностями биотито-кварцевых (преобладают), цоизито-биотито-кварцевых, кальцит-биотито-кварцевых, реже двуслюдяных и серицито-биотито-кварцевых сланцев с подчиненными слоями (25—30 м) и пачками (170—200 м) цоизито-биотито-актинолито-кварцевых сланцев. В северо-западной части месторождения в ее составе закартированы согласно залегающие тела зеленокаменных полевошпато-актинолитовых и хлорито-актинолито-биотито-цоизитовых пород мощностью до 10—15 м (см. рисунок).

По степени метаморфизма сланцы могут быть отнесены к эпидото-амфиболитовой, переходной к амфиболитовой фации регионального метаморфизма. Они возникли за счет первичных терригенных флишоидных осадков, обогащенных в различной степени карбонатным материалом. Исключение представляет группа полевошпато-актинолитовых и хлорито-биотито-актинолито-цоизитовых сланцев, образовавшихся при метаморфизме пластовых тел изверженных пород среднего и основного состава.

Для осадочно-метаморфических пород характерна насыщенность метаморфогенным кварцем и рудными минералами, среди которых постоянно присутствуют магнетит, ильменит, шеелит, халькопирит, арсенопирит, и периодически встречаются самородное золото, гематит, галенит, сфалерит, пирит, молибденит, ковеллин, борнит и гидроокислы железа. Повышенные содержания сульфидов (преимущественно арсенопирита) установлены в биотито-кварцевых и полевошпато-актинолитовых сланцах; для первых, кроме того, типично обогащение магнетитом, ильменитом и ковеллином. Увеличение концентрации шеелита и сульфидов обнаружены в биотито-цоизито-актинолито-кварцевых сланцах. Из акцессорных минералов наиболее распространенными являются сфен, турмалин, гранат, циркон, апатит, рутил и корунд.

С северо-запада и юго-востока месторождение ограничено выходами изверженных пород, слагающих соответственно Усть-Киркиротский и Лево-Киркиротский массивы. Усть-Киркиротский массив представлен серыми и розовато-серыми средне- и крупнозернистыми биотитовыми порфировидными гранитами, насыщенными сфеном (до 2—3%). Структура пород гипидиоморфнозернистая и гранитовая; минеральный состав варьирует в широких пределах (в объемн. %): калиевый полевой шпат (20—50), плагиоклаз (20—40), кварц (25—30), биотит (5—10), реликты пироксена и амфибола, рудные и акцессорные минералы (золото — в знаках, магнетит, шеелит, молибденит, галенит, пирит, халькопирит, арсенопирит,

турмалин, циркон, апатит). На контакте с вмещающей толщей сланцев граниты разгнейсованы и милонитизированы с образованием гранито-гнейсовой оторочки. По химическому составу они относятся к породам,



Геологическая карта Воскресенского золоторудного месторождения. Составила Н. С. Кирпичникова.

1 — аллювиальные отложения; 2—4 — куналейская свита (Pt_3-Cm, kn): 2 — биотито-кварцевые и цоизито-биотито-кварцевые метаморфические сланцы, 3 — биотито-цоизито-актинолитовые метаморфические сланцы, 4 — полевошпато-актинолитовые метаморфические сланцы; 5 — крупнозернистые биотитовые порфировидные граниты, обогащенные сфеном (Усть-Киркиротский массив); 6 — средние и мелкозернистые биотитовые порфировидные граниты (Лево-Киркиротский массив); 7 — кварцевые жилы; 8 — участки сланцев, обогащенные сульфидами; 9 — тектонические нарушения; 10 — граница горных пород; 11 — граница аллювиальных отложений; 12 — граница золоторудных участков; 13 — элементы залегания сланцеватости.

пересыщенным глиноземом и кремнеземом и умеренно богатым щелочами (табл. 1).

Лево-Киркиротский массив в центральной части сложен порфировидными средне- и мелкозернистыми гранитами, местами интенсивно окварцованными, серицитизированными, карбонатизированными, с ши-

Таблица 1

Химический состав гранитов Усть-Киркиротского
Лево-Киркиротского массивов

Окислы и число- вые характе- ристики	Ан. 1819	Ан. 1831	Ан. 1248	Ан. 657
SiO ₂	72.46	70.72	70.20	72.03
TiO ₂	0.50	0.52	0.60	0.33
Al ₂ O ₃	12.86	13.61	13.82	13.60
Fe ₂ O ₃	1.07	0.76	1.72	0.90
FeO	4.24	4.78	3.37	2.61
MnO	0.05	0.06	0.06	0.04
MgO	0.52	0.72	0.92	0.56
CaO	2.15	1.60	2.08	0.53
Na ₂ O	2.50	3.00	2.20	2.55
K ₂ O	4.20	4.57	4.94	5.24
P ₂ O ₅	0.28	0.19	0.18	0.13
П. п. п.	—	—	0.10	0.45
Σ	100.93	100.53	100.55	98.94
<i>a</i>	11.3	12.7	11.6	12.7
<i>c</i>	2.6	1.9	2.5	0.4
<i>b</i>	5.9	7.2	7.8	7.8
<i>s</i>	80.2	78.2	78.1	79.1
<i>a'</i>	3.3	13.5	16.2	47.0
<i>f'</i>	82.1	70.0	64.2	41.0
<i>m'</i>	14.6	16.5	19.6	12.0
<i>n</i>	47.0	50.0	40.0	42.4
<i>φ</i>	15.7	8.2	18.8	10.2
<i>t</i>	0.5	0.5	0.6	0.3
<i>Q</i>	35.2	29.1	30.5	32.4
<i>a/c</i>	4.3	6.7	4.6	21.0

Примечание. Ан. 1819 — крупнозернистый биотитовый гранит, Киркиротский массив; ан. 1831 и 1248 — крупнозернистый биотитовый порфировидный гранит, там же; ан. 657 — среднезернистый биотитовый порфировидный гранит, Лево-Киркиротский массив.

роким развитием процессов бластеза. Структура пород гранитовая, порфировидная с участками гранобластовой и лепидогранобластовой, текстура массивная. Минеральный состав (в объемн. %): калиевый полевой шпат (микролин и ортоклаз с перитовым замещением — до 35), серицитизированный альбит-олигоклаз № 10 (30), кварц (30), биотит, часто хлоритизированный (5—7), кальцит (1—2), рудные и акцессорные минералы (магнетит, ильменит, шеелит, молибденит, галенит, пирит, халькопирит, арсенопирит, турмалин, гранат, апатит, циркон и рутил). По периферии массива наблюдается гранито-гнейсовая оторочка, в пределах которой породы характеризуются несколько пониженным количеством калиевого полевого шпата (до 20%), значительной серицитизацией плагиоклаза и перекристаллизацией кварца в гранобластовые и мозаичные агрегаты.

От Усть-Киркиротских рассматриваемые граниты отличаются сильно проявленными вторичными процессами и почти полным отсутствием сфена; кроме того, они обладают несколько пониженным содержанием MgO и CaO, повышенным отношением *a* : *c*, а также резко увеличенным количеством алюминия (табл. 1).

Внедрение гранитных интрузий сопровождалось возникновением ореолов контаминированных и ороговикованных пород шириной от нескольких до 50—60 м.

Структурное положение месторождения контролируется выходами Усть-Киркиротского и Лево-Киркиротского массивов, системой зон нарушений и, очевидно, литолого-петрографическими, геохимическими и физико-механическими особенностями вмещающей осадочно-метаморфической толщ. Последняя слагает моноклинал с общим северо-восточным простиранием ($40-50^\circ$) и падением на северо-запад под углом, равным в среднем 60° (при колебаниях от 45 до 80°). Моноклинал осложнена складками второго и третьего порядков, а также крупным разломом северо-восточного направления с оперяющими его нарушениями. Помимо северо-восточных дизъюнктивов на месторождении проявлена серия субширотных и северо-западных разломов, по которым наблюдаются перемещения рудных жил и минерализованных блоков. Широким развитием пользуются, кроме того, разнопротяженные трещины скалывания, совпадающие со сланцеватостью пород и располагающиеся к ней под острым углом ($30-40^\circ$), а также трещины разрыва, ориентированные перпендикулярно к первым.

В пределах месторождения выделяется три участка, характеризующихся неравномерным распределением золотоносных кварцевых жил: Центральный (собственно месторождение), Северо-Западный и Юго-Восточный (см. рисунок). Между рудными узлами встречаются лишь рассредоточенные немногочисленные жилы, линзы и прожилки кварца.

Разрабатывался только Центральный участок на глубину до 80 м; к настоящему времени все выработки обрушены, и поэтому о его особенностях можно судить только на основании очень скурых архивных и литературных данных (Стальнов, 1927; Деньгин, 1929). Анализ последних приводит нас к выводу, что Центральный участок представляет единую протяженную и довольно мощную ($150-200$ м) жильную систему северо-восточного простирания, примыкающую к главному разлому под острым углом ($10-15^\circ$). Она локализована в приразломных складках и оперяющих зонах нарушения и, судя по планам отработок, имеет в целом пологое падение на северо-запад и склонение в сторону долины р. Киркирот.

Жильная система сформирована большим количеством сближенных согласных, согласно-секущих и секущих кварцевых жил, линзовидных жил, линз и прожилков, прихотливо изогнутых и нередко обладающих сложной конфигурацией. На участке встречены также штоковидные, седловидные и камерообразные тела. Все они связаны между собой ветвящимися проводниками. Размеры некоторых рудных тел, по сведениям Ю. П. Деньгина, достигали $10 \times 20 \times 50$ м. Длина жил колебалась от первых десятков до нескольких сотен метров, мощность подавляющей части рудных тел не превышала $0.5-1.5$ м, увеличиваясь в раздувах до $3-4$ м.

Золотоносные жилы имеют массивное строение, часто брекчиевидную и параллельно-полосчатую текстуры, обусловленные захватом ксенолитов сланцев и проникновением кварцевого материала вдоль сланцеватости пород. Преобладающим минералом жил является кварц ($90-97\%$), образующий три генерации, различные по распространенности и продуктивности.

Кварц первой генерации (кварц I) — дымчатый и пятнисто-дымчатый, развит в рудных телах в незначительном количестве. Присутствует в форме включений, реже образует самостоятельные жилы, линзы и прожилки небольшой протяженности и малой мощности. Обычно он состоит из прозрачных, нередко белых и молочно-белых участков, чередующихся с дымчатыми до темно-дымчатыми, вплоть до появления кварца типа мориона. Размеры слагающих его зерен достигают $7-10$ мм в поперечнике; часто они удлинены, с извилистыми очертаниями, приближающимися к сутурным; как правило, индивиды разбиты многочисленными системами закрытых (притертых) ветвящихся трещин и обладают волнисто-мозаичным

погасанием. Постоянно в них отмечаются газовые пузырьки, группирующиеся в субпараллельные или пересекающиеся под разными углами цепочки.

Рудные и акцессорные минералы, в повышенных количествах установленные в кварце I, — ильменит, шеелит, апатит, рутил и корунд; в значковых содержаниях зафиксированы гематит, галенит, пирит, халькопирит, арсенопирит, церуссит, скородит, сфен, турмалин, гранат, циркон и лейкоксен. Концентрации золота находятся обычно на уровне 0.1—0.4 г/т. Свыше 70% его составляет зерна размером 0.05—1 мм (преобладают 0.3—0.5 мм); остальная часть приходится на пылевидное золото (менее 0.05 мм). Цвет минерала красновато-желтый (30%) и желтый (70%), форма комковидная и комковидно-угловатая (45%), пленочная (20%), проволочковидная (5%) и кристаллическая (30%). Кристаллы — октаэдры и ромбододекаэдры. Поверхность золотин шероховатая и ямчатая. Пробность высокая, порядка 900—960.

Кварц второй генерации (кварц II) характеризуется массивным сложением, крупно-гигантозернистой структурой, белым, серовато-белым и молочно-белым цветом, часто несет включения рудной пыли, газовых пузырьков, мусковита и серицита (по плоскостям трещин). В последнем случае он приобретает зеленоватые оттенки окраски. Кварц II слагает подавляющее количество жил Воскресенского месторождения; с ним связаны повышенные концентрации сульфидов (пирита, халькопирита, арсенопирита) и золота, достигающего порой промышленных значений. Однако только при наложении на него кварца третьей генерации (кварца III) возникают высокопродуктивные руды. Они, как правило, приурочены участкам кварца II, подвергшимся интенсивному смятию, дроблению, катаклазу и милонитизации, предшествовавших заключительной фазе рудообразования.

Доля кварца III в общей рудной массе невелика, но с ним связаны особенно высокие концентрации золота и сульфидов. Кварц III сахаровидный, сложен гранобластовым и мозаичным агрегатом зерен размером 0.08—0.7 мм с простыми полигональными ограничениями. Вдоль трещин и на контакте зерен распространены гидроокислы железа, придающие кварцу III буровато-желтый цвет. С этой генерацией кварца тесно ассоциирует кальцит, слагающий маломощные прожилки и скопления неправильной формы.

Несомненно, что некоторые рудные (в частности, магнетит, ильменит, шеелит) и акцессорные минералы, установленные в продуктивных жилах (табл. 2), заимствованы от более ранних генераций кварца. Но главная масса сульфидов пространственно и парагенетически связана с образованием кварца III. Из сульфидов наиболее распространен арсенопирит, в меньшей мере пирит, халькопирит и галенит. Самородное золото встречается в виде изолированных зерен в сахаровидном кварце, в слюдястом агрегате, в биминеральных сростаниях с арсенопиритом, с марказитопиритовыми агрегатами и с галенитом. Микровключения его установлены в арсенопирите и галените. По отношению к сульфидам, исключая галенит, золото является ксеноморфным и часто корродирует их. С галенитом оно имеет взаимообусловленные границы. Основные морфогенетические признаки золота приведены в табл. 3 и 4.

Присутствие в продуктивных рудных телах (порой в значительных количествах) гидроокислов железа, окисленных минералов меди, свинца, мышьяка, наличие гидрослюд и скоплений каолинита говорит о том, что на месторождении развита зона окисления мощностью до нескольких десятков метров. Очевидно, к ней были приурочены единичные небольшие полости в кварцевых жилах, инкрустированные золотом, о которых упоминается в материалах эксплуатации Воскресенского рудника.

Минералы, установленные в продуктивных рудах месторождения

Руды	Минералы			
	главные	второстепенные	примеси	
			распространенные	редкие
Первичные	Кварц	Мусковит Кальцит Арсенопирит	Золото Ильменит Пирит Халькопирит Галенит Турмалин Гранат Апатит Циркон Рутил Биотит	Магнетит Гематит Шеелит Сфалерит Марказит Пирротин Леллингит Аргентит Блеклая руда Валлерит Сфен Корунд Амфибол Пироксен Ковеллин Борнит Халькозин Церуссит Скородит Лейкоксен
Окисленные	—	—	Гидроокислы железа	

Кроме кварцевых жил, на месторождении получили развитие зоны мелкопрожилковой кварцевой минерализации, насыщенные сульфидами, и зоны сульфидной минерализации в сланцах. Эти образования, описанные в работе Ю. П. Деньгина (1929) как порода «ситец», также несут промышленные концентрации золота. Главным рудным минералом в них является арсенопирит, концентрация которого колеблется в пределах

Таблица 3

Характеристика самородного золота из руд месторождения

Морфогенетические признаки	Элементы морфогенетических признаков	Содержание частиц золота, % от общего количества
Размеры зерен, мм	До 0.05	3
	0.05—0.1	20
	0.1—1.0	70
	1.0—2.0	7
Цвет	Красновато-желтый	22
	Желтый	40
	Зеленовато-желтый	38
Форма	Комковидная и комковидно-угловатая	47
	Жилковидно-пластинчатая	3
	Пленочная	13
	Амебообразная	2
	Проволочковидная	5
	Кристаллы (октаэдры, кубы и ромбододекаэдры)	30
	680—980	
Пробность		На высокопробное приходится около 80%

Таблица 4

Химический состав самородного золота
по данным пробирного анализа (в ‰)

Au	Ag	Лигатура	Лаборатория
99.00	0.6	0.4	«Гинзолото» Иркутской золотосплавоч- ной фабрики
97.20	0.7	0.4	
86.70	7.9	5.4	Геолком
88.40	3.9	7.7	
88.50	10.50	1.0	

3—15% от рудной массы. Помимо арсенопирита, в минерализованных сланцах и кварцевых прожилках встречаются пирротин (0.1%), халькопирит (0.1%), единичные зерна пирита, марказита и блеклой руды. Местами породы пропитаны дисульфидами и гидроокислами железа.

Арсенопирит несет типичные признаки метасоматического происхождения в сланцах и большей частью в кварцевых прожилках. Он приурочен, во-первых, к ненарушенным участкам пород и, во-вторых, представлен хорошо выраженными короткостолбчатыми и шестоватыми кристаллами призматического облика; часто наблюдаются двойники и реже тройники, нередко деформированные. В арсенопирите установлены мельчайшие включения пирротина, халькопирита и золота.

Взаимоотношения минеральных комплексов и особенности их пространственного размещения позволяют выделить на месторождении пять минеральных ассоциаций: а) существенно кварцевую (кварц I), б) кварцевую с убогим содержанием сульфидов (кварц II), в) сульфидную (кварц III), г) полиметаллическую (галенит, арсенопирит, сфалерит, минералы висмута, халькопирит) и д) кальцитовую (иногда пирито-кальцитовую). Золото свойственно всем ассоциациям (исключая кальцитовую), но промышленных концентраций достигает только при образовании кварцево-сульфидного и полиметаллического (наложенного на кварц III) минеральных комплексов.

Согласно взглядам Н. В. Петровской (1968), Воскресенское месторождение в целом можно отнести к формации малосульфидных руд, а по преобладающему составу рудных компонентов — к пирито-арсенопиритовому типу. Если же подходить более детально, то здесь выделяются руды убогосульфидные (ассоциации «а» и «б»), малосульфидные (ассоциация «в») и умеренносульфидные (ассоциация «г»). Для каждой формации характерно самородное золото с определенными типоморфными признаками. Так, по крупности подавляющая его часть (70—80%) представлена мелкими частицами (0.1—1 мм), при этом в формационном ряду роль субмикроскопического золота возрастает от руд умеренносульфидных (кварц III) к убогосульфидным, т. е. к более ранним образованиям. Средние и крупные золотины (1—4 мм) встречаются только в мало- и умеренносульфидных рудах, причем их количество не превышает в среднем 3—4%; изредка отмечаются плиточки и древовидные веточки золота весом от 5 до 50 г.

Различия наблюдаются в составе и окраске золота. Для убогосульфидных руд характерно высокопробное (920—990) золото красновато-желтого и желтого цвета; для остальных формаций разброс пробности металла чрезвычайно велик (от 680 до 980), однако преобладают все же высокопробные частицы (860—980). Среди них значительным развитием пользуются золотины желтой и зеленовато-желтой окраски. Последние особенно часто встречаются в сростках с арсенопиритом.

Основной примесью в золоте является серебро (табл. 4); содержание других элементов (железа, меди и мышьяка) не превышает десятых долей процента.

Форма выделений золота в рудах весьма разнообразная. Преобладают комковидные, комковидно-угловатые и округлые зерна (45—75%); они типичны для руд убого- и малосульфидных. Затем следует кристаллическое золото (от 10 до 30%), формирование которого происходило, по-видимому, на самых поздних стадиях гидротермального процесса, а также, очевидно, в стадию гипергенеза. Остальные формы (пленочные, жилковидно-пластинчатые, пластинчатые, проволоочные и другие) свойственны в основном для руд мало- и умеренносульфидной формаций.

В рудах самородное золото присутствует преимущественно в виде изолированных зерен в кварце и очень редко в слюдястых агрегатах; в мало- и умеренносульфидных рудах оно встречается в форме микроскопических и субмикроскопических включений в арсенопирите и галените, а также в сростках с ними и халькопиритом, пиритом и марказитом.

Установленные типоморфные признаки золота являются характерными не только для руд Воскресенского месторождения, но и для всего семейства золотопроявлений, включаемых Н. В. Петровской (1969) в золото-сульфидно-кварцевую формацию.

ЛИТЕРАТУРА

Д е н ь г и н Ю. П. Воскресенское золоторудное месторождение в Западном Забайкалье. Изв. геол. комит., т. 48, № 4, 1929.

П е т р о в с к а я Н. В. О формациях золотых руд Узбекистана. Геол. рудн. месторожд., № 3, 1968.

П е т р о в с к а я Н. В. О типоморфизме самородного золота. В кн.: Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии. Т. 2. Проблемы петрологии и минералогии. М., изд-во «Наука», 1969.

С т а л ь н о в Г. И. Чикойский золотоносный район. матер. по общей и прикладн. геол., вып. 64, 1927.

М. К. САТПАЕВА

О ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ХАЛЬКОПИРИТО- БОРНИТО-ДИГЕНИТОВОГО РЯДА ИЗ ВКРАПЛЕННЫХ РУД ДЖЕЗКАЗГАНА

Разнообразие окрасок сульфидов меди — характерная черта вкрапленных руд Джезказгана. Мелкие размеры отдельных разноокрашенных разновидностей (диаметр мономинеральных обособлений не превышает 0.1—0.2 мм) долгое время препятствовали детальным исследованиям. Применение комплекса современных методов анализа минеральных микровключений выявило особенности их состава и свойств. Обнаружено, что разноокрашенные борниты и халькозины из вкрапленных медных руд месторождения по составу и свойствам соответствуют твердым растворам халькопирито-борниито-дигениитового ряда. Отдельными представителями этой системы минералов в рудах Джезказгана являются оранжевый борнит, розовый борнит, серовато-голубой халькозин и дигениит.

Оранжевый борнит, включающий разновидности оранжевого и желтого цветов, приурочен к борнитовым и халькопирито-борнитовым рудам. Характерна ассоциация его с халькопиритом, образующим мельчайшие удлиненные обособления (рис. 1, а), и решетчатые срастания — структуры распада твердых растворов (рис. 1, б).

Розовый борнит, присущий борнито-халькозиновым рудам (рис. 1, *в*), имеет отчетливую розовую окраску, усиливающуюся в процессе окисления. Отличительная особенность розового борнита — ассоциация с дигенитом и белым халькозином, а также полнейшее отсутствие в сростании с ним халькопирита.

Серовато-голубой халькозин, постоянный спутник розового борнита, образует обычно пограничную полосу на контакте розового борнита и белого халькозина. При максимальных увеличениях микроскопа обнаруживаются тончайшие решетчатые сростания халькозина с борнитом (рис. 1, *г*).

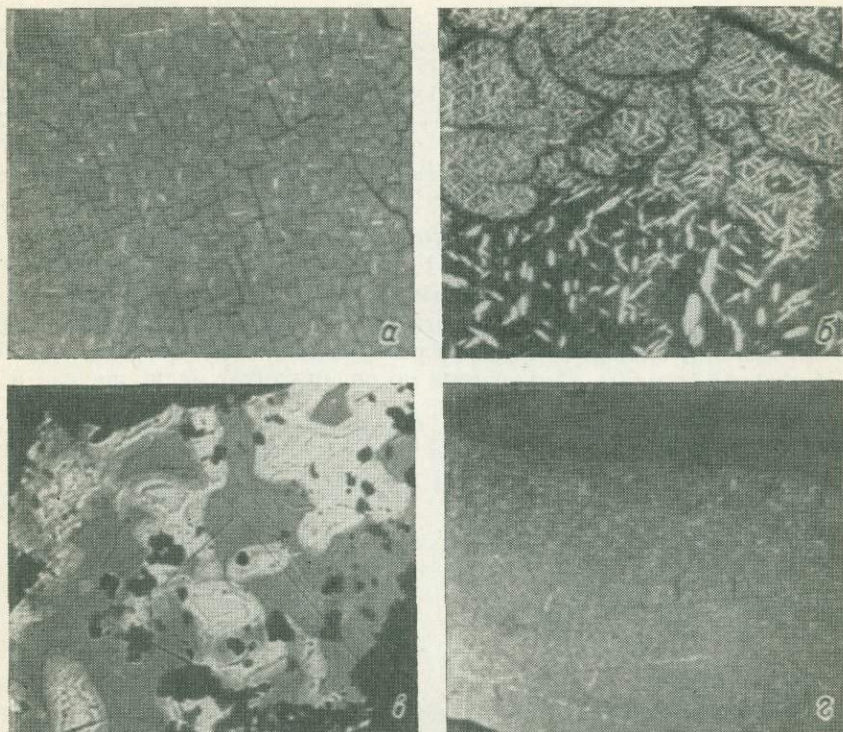


Рис. 1. Взаимоотношения борнита, халькопирита и халькозина.

а — включения халькопирита (белое) в оранжевом борните (серое), увел. 1500, иммерсия;
б — решетчатые сростания халькопирита (белое) с борнитом, увел. 1500, иммерсия; *в* — розовый борнит (серое) в сростании с халькозином (белое), черное — кварц, увел. 310;
г — решетчатые халькозино-борнитовые сростания на контакте розового борнита (серое) с халькозином (белое), увел. 1500, иммерсия.

Дигенит наблюдается в виде мелких зерен диаметром не более 0.2 мм, заключенных в белом ромбическом халькозине (Сатпаева и др., 1971).

Особенности состава минералов исследованы А. П. Слюсаревым с помощью рентгеноспектрального микроанализатора марки JXA-3 (Япония). Эталоны — однородные образцы халькопирита, борнита и халькозина из рудных жил Джезказгана, состав которых определен химиком-аналитиком С. С. Лядневой. Измерение интенсивности линии FeK_{α} на борните проводилось в процессе движения образца под зондом со скоростью 10 мкм/мин. для уменьшения влияния диффузии железа.

Обнаружено, что борниты и халькозины вкрапленных руд Джезказгана — минералы переменного состава, образующие ряд, крайними чле-

Состав разноокрашенных борнитов, халькозинов и дигенита из руд Джезказгана

Минералы	Метод определения	Число определений	Содержание, вес. %		
			Cu	Fe	S
Борнит теоретический	—	—	63.33	11.12	25.55
Борнит из рудных жил	Хим. анализ	4	63.00	11.17	25.18
Вкрапленные руды:					
борнит оранжевый	Микронзондирование	18	56.5—59.5	11.0—12.0	28.8—28.9
борнит розовый	То же	19	62.0—66.7	10.0—11.1	21.67—26.19
халькозин серовато-голубой	» »	9	68.6—72.3	5.2—6.5	21.61—23.77
дигенит	» »	8	77.88—78.6	0—0.07	20.1—23.4
Дигенит теоретический	—	—	78.11	—	21.89

Условия микронзондового анализа. Ускоряющее напряжение 25 кв, ток $0.4 \cdot 10^{-4}$ а. Ошибка анализа: Cu $\pm 2\%$ (абсолютных), Fe и S 10% (относительных).

нами которого являются, с одной стороны, оранжевый борнит, с другой — дигенит и белый халькозин (табл. 1, рис. 2). Оранжевые борниты отличаются минимальными содержаниями меди и максимальными — железа и серы. В розовых борнитах количество меди повышается, железа и серы — падает. Разница содержаний меди в разноокрашенных борнитах достигает 10%. Серовато-голубые халькозины по содержанию меди, железа и серы

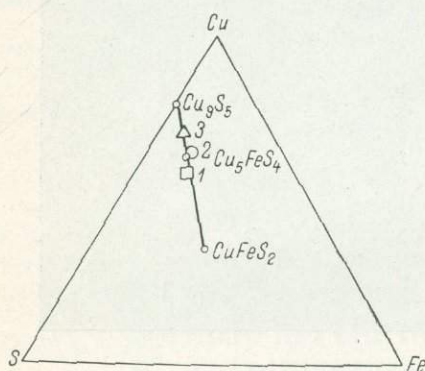


Рис. 2. Трехкомпонентная диаграмма системы Cu—Fe—S.

1 — оранжевые борниты; 2 — розовые борниты; 3 — серовато-голубые халькозины; CuFeS_2 — халькопирит, Cu_5FeS_4 — борнит, Cu_9S_5 — дигенит.

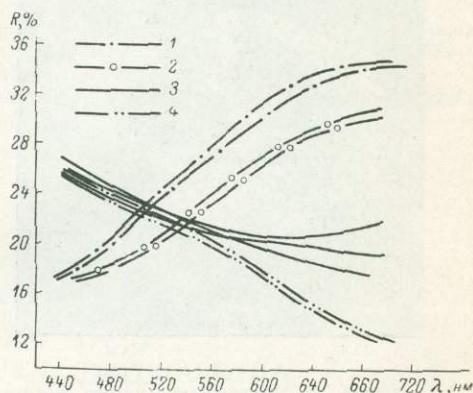


Рис. 3. Кривые дисперсии отражательной способности оранжевого борнита (1), розового борнита (2), серовато-голубого халькозина (3), дигенита (4).

занимают промежуточное положение между борнитом и дигенитом. Наконец, состав дигенита соответствует теоретическому.

Отражательная способность минералов в различных участках видимого спектра измерялась на фотоэлектрической установке. Эталоны — пирит и галенит. Полученные кривые дисперсии отражательной способности представлены на рис. 3. Обнаружено, что по характеру графиков R разноокрашенные халькозины и борниты из руд Джезказгана полностью соответствуют твердым растворам халькопирито-борнито-дигенитового ряда (рис. 4), синтезированным А. И. Славской, В. М. Качаловской и др. (1969, 1971). Дигенит тождествен эталонному; серовато-голубые разновидности

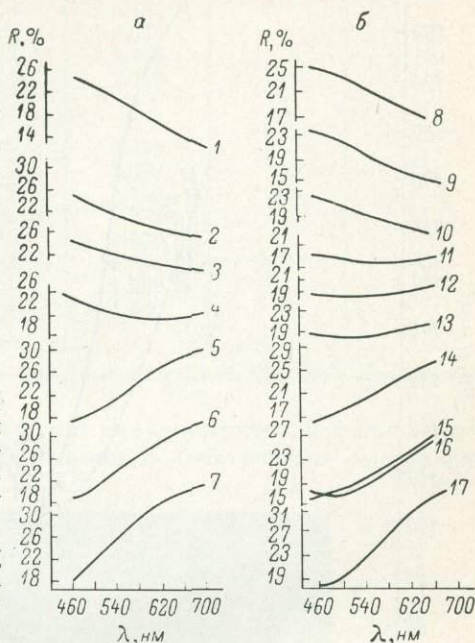
ности соответствуют твердым растворам борнита с дигенитом (дигенит 60—40 %, борнит 40—60 %); розовые борниты близки твердым растворам, содержащим 90 % борнита и 10 % дигенита; оранжевые борниты соответствуют твердым растворам халькопирита (около 20 %) в борните.

Твердость минералов измерена В. И. Ельцовой с помощью микротвердомера Виккерса, входящего в комплект универсального микроскопа *MeF* фирмы Рейхерт. Дигенит и розовый борнит характеризуются невысокими значениями твердости (90—110 кГ/мм²), серовато-голубой халькозин и оранжевый борнит — резко повышенными (150—170 кГ/мм²).

В совокупности разноокрашенные борниты и халькозины из руд Джезказгана образуют по значениям твердости ряд, соответствующий ряду твердых растворов дигенито-борнитового и халькопирито-борнитового состава (рис. 5). Дигенит тождествен эталонному дигениту. Участки серовато-голубого цвета, развитые в контакте с борнитом и имеющие наиболее высокую твердость, соответствуют твердым растворам, содержащим 50—40 % дигенита и 50—60 % борнита. Розовые борниты аналогичны эталонному. Оранжевые борниты относятся к твердым растворам борнито-халькопиритового ряда. Высокая твердость

Рис. 4. Кривые дисперсии отражательной способности халькозинов, дигенита и борнитов из руд Джезказгана (а) и твердых растворов халькопирито-борнито-дигенитового ряда (б).

1 — дигенит; 2—4 — халькозины серовато-голубой окраски; 5 — розовый борнит; 6 — борнит из рудных жил; 7 — оранжевый борнит; содержание дигенита в дигенито-борнитовом ряду, %: 8 — 100, 9 — 80, 10 — 70, 11 — 50, 12 — 40, 13 — 30, 14 — 10, 15, 16 — 0; 17 — борнит 80, халькопирит 20.



оранжевых борнитов и серовато-голубых халькозинов свидетельствует о проходящих в них процессах дисперсионного твердения, характерных для переохлажденных твердых растворов (Харди, Хилл, 1958).

Рентгенометрически изучены препараты-шарики из минеральных микровключений. В табл. 2 приведены значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей для изучаемых разноокрашенных минеральных разновидностей.

Нагревание в термокамере универсального микроскопа *MeF* фирмы Рейхерт (вакуум 10^{-5} мм рт. ст., время прогрева — 5 час.) наглядно демонстрирует глубокое различие разноокрашенных борнитов (Сатпаева и др., 1972).

В процессе нагревания оранжевых борнитов прослеживаются два этапа фазовых превращений: выделение халькопирита, а затем гомогенизация возникающих халькопирито-борнитовых сростаний. Выделение халькопирита микроскопически фиксируется в температурном интервале 170—220° С и сопровождается падением твердости борнита от 150—170 до 105—115 кГ/мм². Гомогенизация халькопирито-борнитовых сростаний происходит в температурном интервале 250—300°. Образовавшиеся твердые растворы после быстрого охлаждения отличаются высокой твердостью (150—180 кГ/мм²).

При нагревании розовых борнитов не наблюдается выделение халькопирита или каких-либо других минеральных новообразований. Повышение температуры сопровождается растворением в борните включений дигенита и халькозина и образованием серии твердых растворов борнитодигенитового ряда. Начало растворения отмечается при температуре 150° , завершение — при 250° . Образовавшиеся твердые растворы после закалки имеют высокую твердость — $150\text{--}170$ кг/мм².

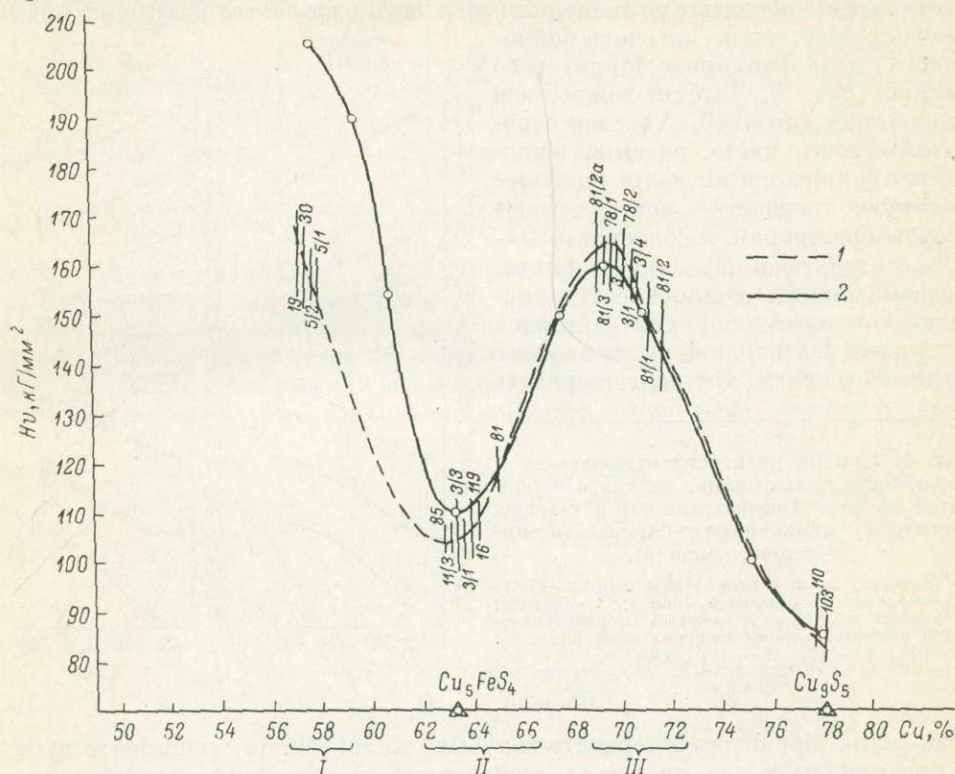


Рис. 5. Зависимости твердости Виккерса от состава борнитов и халькозинов из руд Джезказгана (1) и от состава твердых растворов халькопирито-борнито-дигенитового ряда (2) (Славская и др., 1969, 1971).

I — оранжевые борниты; *II* — розовые борниты; *III* — серовато-голубые халькозины; Cu_5FeS_4 — борнит; Cu_9S_8 — дигенит; цифры на графиках — номера образцов.

типичные решетчатые структуры распада твердого раствора (рис. 6). В розовом борните минеральных новообразований не обнаруживается.

Суммируя результаты проведенных исследований, приходим к выводу о том, что состав и свойства разноокрашенных борнитов и халькозинов из вкрапленных руд Джезказгана закономерно изменяются в рамках минеральной системы халькопирит—борнит—дигенит. Вероятно, вкрапленные руды месторождения содержат серию переходных метастабильных твердых растворов халькопирито-борнито-дигенитового ряда.

Оранжевые борниты относятся, очевидно, к «халькоборнитам» (Григорьев, 1948) — твердым растворам халькопирита с борнитом. Дефицит меди в рамках кристаллической структуры борнита, характер дисперсии отражательной способности и ее интенсивность, постоянная ассоциация с халькопиритом, образующим нередко типичные структуры распада твер-

Таблица 2

Результаты рентгенометрического анализа разноокрашенных борнитов, халькозинов из вкрапленных руд Джезказгана

Оранжевый борнит		Розовый борнит		Серовато-голубой халькозин		Дигенит	
I	d	I	d	I	d	I	d
				5	3.329	1	3.458
7	3.294	8	3.313			4	3.204
8	3.135	8	3.135	6	3.189		
1	2.980	1	3.006	1	3.044		
				7	2.778	5	2.760
8	2.715				2.749		
		8	2.715				
6	2.489	6	2.489				
				5	2.498		
5	2.126	4	2.134	2	2.390	4	2.141
				2	2.150	10	1.960
10	1.931	10	1.934	5	1.972	5	1.972
				10	1.939		
				2	1.876	1	1.606
				1	1.689		
				1	1.666		

Условия съемки: аппарат УРС-60, Со — анод, камера РКД-57, образцы в виде шариков диаметром 0,3 мм.

дых растворов, выделение самостоятельной халькопиритовой фазы вследствие активизации диффузии при нагревании и электронном зондировании.

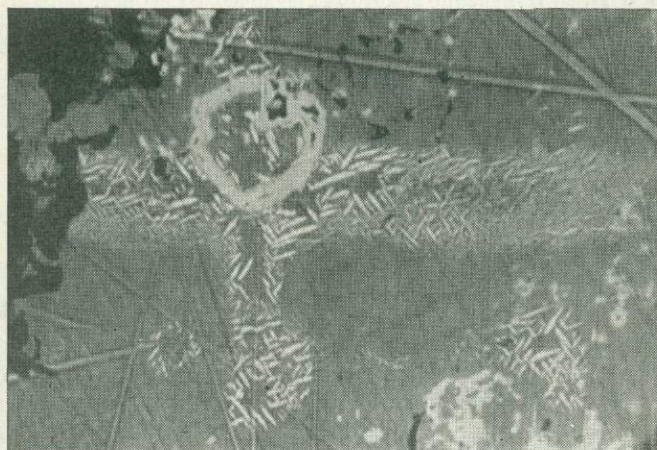


Рис. 6. Решетчатые сращения халькопирита (белое) с борнитом (серое), возникшие при воздействии на оранжевый борнит электронного зонда в вакууме, кольцеобразные светло-серые включения — джезказганит, черное — кварц, увел. 1300, иммерсия.

нии — таковы свойства оранжевых борнитов, подтверждающие высказанное предположение. Высокая твердость говорит о протекающих в них процессах дисперсионного твердения, характерных для переохлажденных твердых растворов.

Розовые борниты коренным образом отличаются от оранжевых. Постоянная ассоциация с халькозином и дигенитом, избыток меди в составе, характер дисперсии отражательной способности, значения твердости свидетельствуют о том, что розовые борниты вкрапленных руд являются представителями твердых растворов борнито-дигенитового ряда.

Серовато-голубые халькозины по совокупности состава и свойств близки твердым растворам, содержащим 50—40 % дигенита и 50—60 % борнита.

Дигенит по составу и свойствам близок к теоретическому.

В итоге выявляются некоторые закономерности формирования исследованных руд. Отложение сульфидов меди в виде серии твердых растворов халькопирито-борнито-дигенитового ряда свидетельствует о том, что температура рудообразования была не ниже температуры гомогенизации минеральной системы халькопирит—борнит—дигенит. Высокая степень сохранности в рудах нераспавшихся твердых растворов говорит о быстром охлаждении рудных масс (Lyон, 1959) и об отсутствии позднейшего метаморфизма руд.

ЛИТЕРАТУРА

Григорьев Д. П. Халькоборнит и эволюция минеральных видов. Природа, № 7, 1948.

Сатпаева М. К., Полякова Т. П., Слюсарев А. П. Разноокрашенные халькозины из вкрапленных борнит-халькозиновых руд Джезказганского месторождения. Изв. АН КазССР, сер. геол., № 2, 1971.

Сатпаева М. К., Ельцова В. И., Полякова Т. П., Слюсарев А. П. Опыты по нагреванию разноокрашенных борнитов из руд Джезказгана. Изв. АН КазССР, сер. геол., № 1, 1972.

Славская А. И., Качаловская В. М., Шарыбкина М. А., Рудниченко В. Е., Храмова М. М. Зависимость отражательной способности и микротвердости от состава твердых растворов дигенит-борнитового ряда. Геол. рудн. месторожд., № 5, 1969.

Славская А. И., Качаловская В. М., Шарыбкина М. А., Рудниченко В. Е. Изменение некоторых физических свойств борнита при растворении в нем халькопирита. Геол. рудн. месторожд., № 4, 1971.

Харди Г. К., Хилл Т. Д. Процессы выделения. В кн.: Успехи физики металлов, т. II. М., Металлургиздат, 1958.

Lyон R. Time aspects of geothermometry. Mining Engineering, № 11, 1959.

п. в. ЗАРИЦКИЙ

МИЛЛЕРИТ ИЗ КАРБОНАТНЫХ КОНКРЕЦИЙ ЮЖНОГО ДОНБАССА

В. И. Вернадский (1959) указывал, что миллерит является типичным минералом осадочных пород и особенно характерен для каменноугольных отложений. Известны и другие примеры нахождения миллерита в осадочных толщах, в частности в угленосных отложениях (Kratochvil, 1927; Каšраг, 1939; Минералы, 1960; Рамдор, 1962).

Летом 1970 г. на территории Амвросиевской перспективы (район г. Амвросиевка) в керне ряда буровых скважин Торезской ГРЭ треста «Артемгеология» (Донецкий бассейн) обнаружен волосистый колчедан — миллерит.

Возле с. Семеновки скв. С-441 на глубине 726 и 732 м (обр. 2 и 3 соответственно) в песчано-глинистых породах свиты S_1^5 вскрыты тонкие, секущие слоистость почти под прямым углом, диккитовые прожилки мощностью 1—2 мм, содержащие миллерит.

Минерал образует спутанноволокнистые агрегаты или же единичные волокнистые кристаллики (обр. 3). Обр. 2 представлен алевролитом с кар-

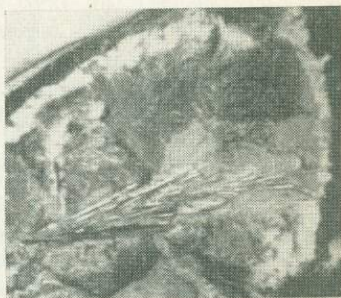
бонатной конкрецией. Последняя разбита рядом септарных субпараллельных трещин мощностью 0.15—0.20 мм, выклинивающихся к периферии и заполненных кальцитом и диккитом. Стенки трещин покрыты коркой ромбоэдрических кристаллов кальцита и белоснежным порошковатым диккитом, а также спутанноволнистыми и сноповидными агрегатами миллерита. Игольчатые кристаллы миллерита достигают 5—6 мм по длине оси. В ряде случаев миллерит прорастает кристаллы кальцита.

В карьере Амвросиевского цементного завода скв. С-467 на глубине 728 м (обр. 4 и 5, свита C_1^4) среди переслаивающихся песчаников и алевролитов с обильными крупными обугленными растительными остатками вскрыт диккито-кальцитовый прожилок мощностью до 20 мм с миллеритом. Минералы прожилка цементируют угловатые обломки боковой породы и остроугольные углистые частицы. Через весь керн ($d=74$ мм) в горизонтальном направлении протягивается уплотненная с переменным сечением (8—26 мм) полость, стенки которой покрыты

сплошной коркой ромбоэдрических (чечевицеобразных) кристаллов кальцита (размер индивидов до 25 мм). Мощность кристаллической корки около 1.5—2.0 мм. Кое-где через кальцитовую корку прорастают идиоморфные бесцветные прозрачные кристаллы кварца (до 2.5 мм по удлинению и 1.5 мм в поперечнике). Пространство полости в различных направлениях пронизано игольчатыми и волосовидными кристаллами миллерита длиной до 18 мм, которые «крепятся» одним концом на стенках по всему периметру полости. Более короткие призматические кристаллики развиты и в диккито-кальцитовой массе. Иголочки миллерита прорастают чечевицеобразные кристаллы кальцита на

стенках полости. Кристаллы кальцита в свою очередь нарастают на иглы миллерита, образуя «булавы» или розетковидные агрегаты. Судя по тому, что в ряде мест между кристаллами кальцита развиты (сохранились) агрегаты чешуек диккита псевдогексагонального габитуса до 0.15—0.20 мм в поперечнике, а также по аналогии с другими образцами можно предполагать, что первоначально вся полость была заполнена диккитом. Впоследствии чешуйки его в основном были вымыты либо подземными водами, либо (что более вероятно) буровым раствором при бурении скважины. Пленки рыхлого шлама на стенках полости подтверждают последнее предположение. Кристаллы миллерита, нарастающие на стенки, остались на месте.

И, наконец, в керне, поднятом с глубины 894 м в скв. С-444, также обнаружен миллерит в трещинках, пересекающих карбонатные конкреции (обр. 1, переданный нам геологами Торезской ГРЭ). В образце находятся две карбонатные конкреции, разделенные тонким прослоем алевроитового аргиллита с зеркалами скольжения. Большая конкреция размером 4×12×14 см имеет лепешковидную форму. Она разбита тремя субпараллельными трещинами. В первой, заполненной диккитом, обнаружен сноповидный агрегат игольчатых кристаллов миллерита (см. рисунок) длиной до 24 мм. Вторая трещина, располагающаяся на расстоянии 0.9—1.2 см от первой, так же как и третья (на удалении в 2.3—2.7 см от первой), заполнена диккитом с единичными различно ориентированными волосовидными кристаллами миллерита длиной до 14 и 8 мм (соответственно во 2-й и 3-й трещинах). В отличие от обр. 4 и 5, в которых в условиях свободного роста в полости ориентировка кристаллов миллерита в пространстве



Сноповидный агрегат миллерита. Белое — диккит.

Нат. величина.

различна, в тонких трещинах кристаллики располагаются удлинением в плоскости трещин, хотя ориентированы в них также различным образом. Меньшая конкреция (2×6×8 см) в свою очередь пересечена четырьмя субпараллельными трещинами мощностью в 0.1—0.2 мм. Особенность их состоит в том, что это типичные септарные трещины сокращения, выклинивающиеся к периферии тела конкреций. Они заполнены исключительно диккитом. Трещины же, рассекающие большую конкрецию, как правило, почти достигают ее поверхности, хотя и не переходят в боковую породу. Во всяком случае минеральные новообразования не выходят за пределы тела конкреции. Однако выделения диккита наблюдаются в виде пленок по

Результаты рентгенометрического анализа миллерита

Грицаенко и др. (1950)			Обр. 2	
hkl	I	$\frac{d_x}{n}$	I	$\frac{d_x}{n}$
110	4	4.785	5	4.785
100	2	2.923	2	2.931
211	10	2.752	10	2.734
111	5	2.498	4	2.471
220	3	2.389	2	2.368
221	10	1.860	10	1.834
321	10	1.810	9	1.807
311	8	1.732	7	1.728
322	5	1.632	3	1.622
330	10	1.600	9	1.596
110	5	1.543	2	1.536
422	5	1.388	1	1.352
310	4	1.300	1	1.300
222, 430	6	1.256	1	1.252
440	5	1.203	1	1.187
420, 441				
522	10	1.111	9	1.110
532	6	1.104	4	1.031

Условия съемки: камера РКУ D=114 мм, d=0.7 мм; установка УРС-70. Си-антикатор: 50 кв, 10 ма, эксп. 20 час. Аналитик В. И. Ремизов (Харьковский университет).

зеркала скольжения (обр. 1) и за пределами тел конкреций, и по трещинам усыхания (?) обугленных растительных остатков (обр. 4 и 5). Диккит в рассмотренных образованиях по условиям нахождения, макро- и микроскопическим особенностям аналогичен описанному нами ранее диккиту из восточных районов Донбасса (Зарицкий, 1960), а также диккиту из конкреций-септарий бассейна Кладно (Зарицкий, 1963). По сложению можно выделить две разновидности диккита: 1) порошокватую крахмаловидную белоснежную со стекляннм блеском и 2) плотную восковидную полупрозрачную белую или светло-серую с голубоватым оттенком и жирным блеском. Латунно-желтый цвет с пестрой побежалостью, сильный металлический блеск, низкая твердость (порядка 3), способность образовывать субпараллельные и радиально-волокнистые агрегаты игольчатых кристаллов, хорошая проводимость электричества типичны для миллерита. Игольчатые и волокнистые кристаллы несут на призматических гранях грубую продольную штриховку. Волокнистые кристаллы несколько упругие, но хрупкие. Даже в спутанноволокнистых агрегатах индивиды миллерита прямолнейны или лишь слегка плавно изогнуты. Сечение игольчатых кристаллов в общем треугольное, но развиты и уплощенные кристаллы. Скрученные штопорообразно по длине волокон кристаллы, как это отмечено Я. Кашпаром (Kašpar, 1939), не обнаружены, встречаются единичные кристаллы только с 1—2 витками. Встречаются также расщепленные концы игольчатых кристаллов. Соотношение длины игольчатых и волокнистых кристаллов к их толщине варьирует в широких пределах, но в большинстве случаев весьма значительно (от 26 : 1 до 320 : 1). Такие длиноволокнистые или игольчатые кристаллы обычны для условий свободного роста в полости (обр. 4 и 5) или для случая, когда единственным или ведущим жильным минералом является диккит. Более короткопризматические кристаллики и даже ксеноморфные зерна миллерита развиты в кальците, нацело заполняющем трещину (обр. 4 и 5). Диагностика миллерита подтверждена рентгенометрически (см. таблицу).

Помимо миллерита в изученных образцах обнаружены микроскопические выделения и других сульфидов. Так, в обр. 1 рядом со сноповидным агрегатом миллерита в массе плотного восковидного диккита развиты мелкие (сотые-десятые доли миллиметра) зерна неправильной формы красновато-бурого полупрозрачного минерала с алмазным блеском и низкой твердостью (легко чертится стальной иглой). Под микроскопом в иммерсионном препарате минерал изотропный, дает остроугольные с прямолинейными очертаниями (спайные выколки) обломки, красновато-бурые на просвет, с очень высоким светопреломлением. В сплавах селена с серой $N=2.35-2.39$. По физическим свойствам минерал определен как сфалерит. В этом же образце рядом со сфалеритом, но пространственно обособленно, обнаружен также галенит (агрегаты размером до 0.3 мм). Судя по структурным взаимоотношениям минералов, миллерит является наиболее ранним из сульфидов, кальцит образовался раньше диккита.

Это наблюдение согласуется и с данными Я. Кашпара (Kašpar, 1939). Экспериментально показано, что даже из железо-никелевых растворов миллерит выпадает первым и в таких же агрегатах, как и из чисто никелевых растворов (Грицаенко и др., 1950). В. И. Вернадский (1959) считал, что миллерит кристаллизовался из холодных растворов. Гипергенный генезис миллерита допускался и другими исследователями (Kašpar, 1939; Волинский, 1946; Чухров, 1955).

В Амвросиевском районе Донбасса скважинами неоднократно подсекались маломощные (несколько метров) тела магматических пород. Однако описываемую здесь сульфидную минерализацию, как нам представляется, нет оснований связывать с магматической деятельностью. Вместе с тем развитие миллерита и сопутствующих ему сульфидов, кальцита и диккита в трещинах, пересекающих конкреции и вмещающие породы, нельзя относить и к позднедиагенетическим образованиям. Последние приурочены исключительно к типичным септарным трещинам (Зарицкий, 1964). В прожилках, кроме обломков боковых пород, находятся и остроугольные обломки угля, что определенно указывает на более позднее (катагенетическое) образование трещин и их минерального заполнения.

Незначительные количества, нахождение в прожилках, секущих конкреции и вмещающие породы, парагенезис минералов (почти при полном отсутствии минералов железа), развитие обычных для катагенеза карбонатов кальция и диккита, а также данные по условиям синтеза NiS (Грицаенко и др., 1950) позволяют предположить гипергенное (катагенетическое) происхождение миллерита из низкотемпературных слабокислых растворов с низкой концентрацией никеля и практически не содержащих железа. Кислый характер растворов подтверждается тесной ассоциацией миллерита с диккитом. Источником столь незначительных количеств никеля могли быть каменноугольные породы и заключенное в них органическое вещество.

ЛИТЕРАТУРА

- Вернадский В. И. Избранные сочинения, т. III. М., Изд-во АН СССР, 1959.
Волинский И. С. Минералогия сульфидных стяжений Новоайдырлинского месторождения никеля. Зап. Всеросс. минер. об-ва, ч. 75, № 3, 1946.
Грицаенко Г. С., Слудская Н. Н., Айдиньян Н. Х. Синтез и исследование искусственного миллерита. Изв. АН СССР, сер. геол., № 2, 1950.
Зарицкий П. В. Диккит из восточных районов Донбасса. Зап. Всес. минер. об-ва, ч. 89, вып. 5, 1960.
Зарицкий П. В. Диккит из конкреций-септарий угольного бассейна Кладно. Acta Universitatis Carolinae, Geologica, № 3, 1963.
Зарицкий П. В. Минеральные новообразования в конкрециях-септариях и их генезис. Минер. сб. Львовского ун-та, № 18, вып. 1, 1964.

- Минералы Т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1960.
Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М., ИЛ, 1962.
Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. Изд-во АН СССР.
Kašpar J. V. Mineralogie kladenských uhelných slojí. Praha, 1939.
Kratochvíl I. Poznamky k petrografii a mineralogii kladenského karbonu. Vestník St. geol. ust. Čsl. Rep., v. 3, 1927.

Г. А. ТАРХАНОВА, Г. А. СИДОРЕНКО

О МИНЕРАЛАХ ИЗ ГРУППЫ ПРОСТЫХ ГИДРООКИСЛОВ УРАНА ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ УРАНО-МОЛИБДЕНОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Среди гидроокислов урана выделяется довольно большое количество минеральных видов, которые делятся на простые и сложные гидроокислы шестивалентного урана. В группе сложных гидроокислов целесообразно выделять собственно сложные гидроокислы и уранаты. Изучение термостойчивости и характера связи катионов в этих двух категориях минералов различны. В собственно сложных гидроокислах катион, занимая межслоевое пространство (между слоями $[\text{UO}_2](\text{OH})_x$), связан со структурой довольно слабо; более того, он может быть, а может и не быть в структуре, уступая место молекулярной воде. Это обуславливает слабость связи между уранильными слоями и часто ведет лишь к двумерной упорядоченности структуры. Прокаливание этих гидроокислов приводит к формированию U_3O_8 . В уранатах катион является неотъемлемой частью кристаллической постройки минерала, что имеет два следствия: более высокое совершенство кристаллической структуры уранатов в сравнении с гидроокислами и существование безводных форм, образующихся при прокаливании уранатов.

Таким образом, гидроокислы урана многообещающе разнообразны, так как возможна различная относительная упаковка элементарных уранильных слоев и пути их взаимосвязи — через воду (в различных количествах) и катион (в различных «качествах»).

В большинстве случаев гидроокислы урана характеризуются скрытокристаллическим строением и в виде кристаллов встречаются редко. Обычно они псевдоморфно развиваются по настурану или ураниниту. В результате последовательного замещения минералов развиваются сложные смеси различных простых или сложных гидроокислов и силикатов урана. Диагностика отдельных минеральных фаз таких смесей трудоемка, и в литературе их нередко называют собирательным термином гуммит (Schoep, 1930; Frondel, 1958).

При изучении вещественного состава зоны окисления одного урано-молибденового месторождения нами обнаружены значительные количества так называемых гуммитовых образований, в которых отчетливо выделяются зоны различной окраски, представленные простыми водными соединениями шестивалентного урана, отличающимися от всех известных в литературе минералов этой группы по оптическим, химическим и рентгеноструктурным данным.

Рудные тела месторождения приурочены к пологопадающим пластам спекшихся туфов в местах их сочленения с крутопадающими тектоническими нарушениями. Гипогенные руды, по которым развивается зона окисления, содержат настуран, фемолит и в небольших количествах пирит, халькопирит, марказит и гематит. Нерудные минералы представлены квар-

цем, сколитом,¹ в меньшей степени анкеритом и кальцитом. Настуран образует колломорфные агрегаты, состоящие из почек размером от сотых долей до 1—2 мм. При его окислении образуется гамма многочисленных вторичных минералов урана: гидроокислов, арсенатов (ураноспинит), фосфатов (отенит, фосфуранилит, ренардит и сабугалит) и силикатов (уранофан, соддиит и бетауранотил). Гидроокислы урана наблюдаются, как правило, в наиболее богатых рудах с незначительным содержанием сульфидов.

Среди гидроокислов макроскопически и по геологическому положению выделяются два типа образований. Первый, менее распространенный, представлен единичными псевдоморфозами красного ургита и желто-бурого скупита по почкам настурана. Оба минерала четко диагностируются по дебаграммам (Schoep, 1930; Гецева, 1956; Frondel, 1958; Protas, 1959). Ургит и скупит устанавливаются в полуокисленных урано-молибденовых рудах при незначительном развитии ураноспинита, отенита, уранофана, остаточных урановых черней и хорошей сохранности первичного настурана.

Второй тип образований обнаружен в верхних частях зоны окисления, где отдельные блоки руд сложены желтыми минералами урана (уранофан, бетауранотил, фосфуранилит) с отдельными реликтами урановых черней и гидронастурана. Гидроокислы урана наблюдаются в виде обособлений размером до 1—1.5 см в плотных породах, пропитанных уранофаном. В центральных частях большинства обособлений сохраняются реликты черного блестящего гидронастурана, который последовательно замещается яркоокрашенными гидроокислами урана. В каждом случае можно наблюдать зональное строение гидроокислов, обусловленное развитием зон различной цветовой окраски. От центра обособлений к периферии происходит постепенная смена зон красного, густо-оранжевого, оранжево-желтого и желтого цвета, внешняя зона сложена лимонно-желтым уранофаном. Ширина цветowych зон колеблется от десятых долей до 3—5 мм, с характерным последовательным разрастанием ширины зон к периферии.

Все выделенные цветовые разности гидроокислов урана представлены плотными скрытокристаллическими агрегатами, крайне редко отдельными оранжевыми удлинёнными таблитчатыми кристаллами.

Минералы прозрачные, блеск густо окрашенных разностей алмазный, светлых — стеклянный, хрупкие, твердость 2—3. Удельный вес цветowych разностей различен и последовательно уменьшается от красных к желтым (табл. 1).

Люминесценция минералов отсутствует, лишь у желтых разностей иногда наблюдается светло-желтое свечение в ультрафиолетовых лучах, обусловленное, вероятно, примесью уранофана. Гидроокислы растворяются во всех кислотах, особенно легко при нагревании.

Изучение оптических свойств гидроокислов показывает, что все они двуслойные, отрицательные. Плеохроизм выражен крайне слабо и лишь у темноокрашенных разностей. Показатели преломления минералов определены методом «фокального экранирования» Т. А. Хрулевой, однако тонкодисперсный характер минералов со значительной изменчивостью

Т а б л и ц а 1

Удельный вес и средние показатели преломления гидроокислов урана		
Разновидности	Удельный вес	Показатель преломления
Красная	5.10	1.785
Оранжевая	4.81	1.763
Желтая	4.62	1.749

¹ Однослойная слюда из группы глауконита.

показателей преломления позволил определить лишь их средние значения (табл. 1). В таблице отчетливо видно последовательное уменьшение показателя преломления от красных к желтым разновидностям.

Таблица 2

Результаты микрохимических анализов гидроокислов урана

Компоненты	Красный (обр. 8 ^к)		Густо-оранжевый (обр. 9 ^б)		Оранжевый (обр. 8 ^ж)			Желтый (обр. 8 ^ж)			Уранофан (обр. 8 ^б)	
	вес. %	молекулярные количества	вес. %	молекулярные количества	вес. %	молекулярные количества	молекулярные количества за вычетом уранофана	вес. %	молекулярные количества	молекулярные количества за вычетом уранофана	вес. %	молекулярные количества
UO ₂	0,50	—	Не обн.	—	Не обн.	—	—	Не обн.	—	—	Не обн.	—
UO ₃	77,64	271	75,71	264	78,09	273	239	75,00	262	192	63,93	223
SiO ₂	Не обн.	—	2,04	—	2,10	35	—	5,03	83	—	13,63	227
Al ₂ O ₃	—	—	0,93	—	0,60	—	—	1,20	—	—	0,04	—
Fe ₂ O ₃	—	—	1,24	—	Не обн.	—	—	0,10	—	—	0,08	—
TiO ₂	—	—	0,13	—	»	—	—	Не обн.	—	—	0,01	—
MgO	—	—	0,13	—	0,46	—	—	—	—	—	0,07	—
CaO	—	—	Не обн.	—	0,98	17	—	1,93	35	—	6,30	112
Na ₂ O	—	—	—	—	0,29	—	—	Не обн.	—	—	0,14	—
K ₂ O	—	—	1,34	—	1,08	—	—	»	—	—	0,08	—
PbO	7,30	—	3,56	—	1,76	—	—	0,92	—	—	1,18	—
As ₂ O ₃	—	—	0,24	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sb ₂ O ₃	—	—	0,29	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁻	5,21	} 603	5,32	} 804	4,60	} 833	712	5,13	} 894	645	4,73	} 802
H ₂ O ⁺	5,64		9,17		10,41			11,00			9,71	
Сумма	96,29	—	100,10	—	100,37	—	—	100,31	—	—	99,93	—
Анали- тик	Н. Н. Кузнецова		Т. В. Столярова		Г. П. Синюгина			Н. Н. Кузнецова			Г. П. Синюгина	
Фор- мула	UO ₃ ·2,23 H ₂ O		UO ₃ ·3,05 H ₂ O		UO ₃ ·2,98 H ₂ O			UO ₃ ·3,36 H ₂ O			CaO·2UO ₃ · ·2SiO ₂ ·7,1H ₂ O	

В табл. 2 приведены результаты микрохимических анализов изученных гидроокислов урана. Анализируемые образцы (8^к, 8^б, 8^ж, а также 8^б — уранофан) отобраны из зон различной окраски одного штуфа руды с крупным обособлением гидроокислов урана. Обр. 9^б отобран из соседнего штуфа, где в скоплении гидроокислов урана прослеживается зона густо-оранжевого минерала, мощностью около 5 мм, располагающаяся между красной и оранжевой зоной.

Положение среди сплошных скоплений уранофана привело к некоторому загрязнению им анализируемых минералов, особенно образцов внешних зон, непосредственно контактирующих с уранофаном. При пересчете анализов вносилась поправка на эту примесь, рассчитанная по содержанию кальция, последовательно увеличивающемуся в ряде замещения. В том же направлении увеличивается и содержание кремнезема.

Интересно, что уранофан — конечный член замещения настурана — в отличие от описанного в литературе характеризуется избыточным количеством воды (см. табл. 2, семь молекул воды, вместо обычных шести), что и учитывалось при расчетах. В анализируемых оранжевых разновидностях отмечалась также незначительная примесь сколита (присутствие K₂O и Al₂O₃).

В табл. 2 видно, что основными компонентами анализируемых минералов являются уран и вода, причем количество последней заметно воз-

растает в минералах более светлой окраски. Рассчитанные отношения UO_3 к H_2O последовательно увеличиваются от 2.23 до 3.36 от красных разновидностей к желтым. Это, вероятно, и сказывается на уменьшении показателя преломления и удельного веса минералов в ряду замещения, где конечные члены являются более водными разностями.

Очень закономерно с тенденцией к последовательному уменьшению предполагаются в табл. 2 данные по содержанию свинца. Характерно, что количество свинца в красной разности гидроокислов урана достаточно близко к среднему содержанию свинца в гидронастуранах (6.5%), по которому он непосредственно развивается. Проведенное определение изотопного состава свинца в гидроокислах указывает на его радиогенное происхождение. Общее же количество свинца во всех разновидностях мало, что не позволяет считать эти минералы сложными уранатами свинца. Из элементов-примесей по данным спектрального анализа в гидроокислах урана присутствуют (в %): мышьяк и сурьма (0.0), цирконий (0.001) и медь (0.001).

Дифракционные картины гидроокислов урана особенно красной разности (обр. 8^к) слабы и бедны отражениями, которые к тому же диффузны, что в совокупности является характерным для веществ с несовершенной кристаллической структурой или высокой степени дисперсности. В табл. 3 даны значения межплоскостных расстояний гидроокислов последовательного ряда замещения гидронастурана и обр. 9^о в сопоставлении с литературными сведениями по близким к ним по параметрам гидроокислов урана.

Гидроокисел урана красного цвета имеет наиболее несовершенную структуру и аналогичен соединениям PbU_2O_7 (XRDC, 1966), но отличается от природных гидроокислов уранила. Минерал обр. 9^о наиболее близок к велсендорфиту, который можно рассматривать как (Pb, Ca)-гидроокисел уранила, точнее (Pb, Ca)-содержащий гидроокисел. Оранжевый и желтый гидроокислы урана структурно аналогичны, но не идентифицируются ни с одним из известных гидроокислов урана. Эти образования имеют некоторое структурное сходство с масюитом, фурмарьеритом, вандендрисшентом, однако сходство относительное, во всяком случае оно не дает возможности провести сопоставительное индцирование для определения параметров элементарной ячейки.

Для характеристики структуры этих гидроокислов проведено индцирование их порошкограмм. При этом исходили из следующих предположений.

1. Первые сильные отражения и отражения, кратные им по d/n , характеризуют период по оси c . Для большинства гидроокислов урана этот период кратен величине несколько большей, чем $7\text{\AA}$.

2. Сетка в слое характеризуется элементарными параметрами, кратными $7.0 \times 4.0\text{\AA}$ (судя по литературным данным, Christ, Clark, 1960).

Учитывая это положение, проведено аналитико-графическое индцирование методом приближений, результаты которого сведены для гидроокислов двух типов в табл. 4. Там же даны размеры элементарной ячейки для минералов обр. 8^к и 8^ж. Следует отметить невысокую точность определения этих параметров, что объясняется слабостью и диффузностью отражений порошкограмм изучаемых минералов. Анализ hkl присутствующих отражений позволяет судить о степени порядка в кристаллической структуре гидроокислов. Так, на дебаеграмме красного гидроокисла по существу присутствуют только отражения типов $hk0$ и $00l$, что позволяет говорить об относительной разупорядоченности слоев и стимулируется в свою очередь недостатком или отсутствием межслоевых катионов. Гидроокисел урана желтого цвета уже представляет более упорядоченное в структурном отношении построение, среди отражений которого на порошкограмме

Таблица 3

Результаты рентгенометрического анализа гидроокислов урана

Красный (обр. 8 ^K)		Густо-оран- жевый (обр. 9 ^O)		Оранжевый (обр. 8 ^O)		Желтый (обр. 8 ^K)		PbU ₂ O ₇ ·nH ₂ O (XRDC, 1966, № 13-75)		Велсендорфит (XRDC, 1966, № 12-159)		Беккерелит (Christ, Clark, 1960)		Фурмарье- рит (Christ, Clark, 1960)		Масконт (Christ, Clark, 1960)		Вандендрис- еит (Christ, Clark, 1960)	
d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I
6.96	5ш.	7.57	1*	7.372	10	11.34	3	6.99	60			7.44	100	7.20	100	7.08	100	7.25	100
7.95		6.79	5			7.32	9			6.93		6.56	3	6.42	3			6.94	2
		6.37	1	6.33	2	6.995	2			6.02		6.21	1					6.84	2
		5.15	1									5.59	1	5.04	1			6.33	3
		4.32	1					4.52	12			4.68	6	4.32	3	4.36	6	4.53	10
3.78	4	3.87	1*	3.68	2	3.694	4	3.93	4			3.73	30	4.00	3			4.45	10
										3.51				3.90					
		3.57	1	3.547	3	3.569	5	80				3.61	3	3.58	50				
3.441	9	3.48	6	3.451	10	3.462	10	3.48		3.47		3.54	21	3.55	18	3.56	35	3.61	100
		3.42	1	3.342	1	3.391	1					3.45	4	3.50	6	3.52	70	3.53	25ш.
				3.221	2	3.212	4					3.37	4	3.23	1	3.48	2		
3.077	10	3.118	10	3.135	10	3.126	10	3.10	100	3.17		3.20	35	3.178	50	3.16	12		
		2.916	10*	2.916	1							3.14	4	3.143	12	3.12	50	3.17	75ш.
2.65	1			2.825	1	2.537	3	2.78	4	2.75		2.566	9	2.520	9	2.51	6	2.522	25
2.47	3	2.479	2	2.542	2	2.484	2	2.46	20	2.45		2.53	1	2.503	4	2.484	12		
		2.434	1									2.483	2						
		2.377	1					2.37	6			2.441	4	2.389	4	2.38	4	2.401	10
		2.322	1									2.378	3	2.340	<1	2.36	9		
		2.262	1	2.250	1			2.27	6	2.25		2.305	3	2.219	2	2.27	4	2.29	3
		2.198	3	2.186	1							2.197	2	2.181	2			2.018	3
		2.141	1*									2.102	4	2.136	2	2.12	4		
2.10	1	2.087	1*	2.046	5	2.079	1	2.04	6			2.065	3	2.056	3			2.058	5
2.004	7	2.020	5	2.024	1	2.043	4	1.99	25	2.01		2.036	6	2.030	4	2.08	18	2.034	15
						2.014	4			1.998		2.02	1	2.010	4				
		1.973	1	1.973	5	1.978	6					1.989	4	1.987	4	1.973	9	1.985	40
1.917	8	1.941	2	1.931	4	1.929	5	1.93	35			1.935	6	1.972	12	1.95	17ш.	1.961	3

Таблица 3 (продолжение)

8 Заказ № 176

Красный (обр. 8 ^к)		Густо-оран- жевый (обр. 9 ^о)		Оранжевый (обр. 8 ^о)		Желтый (обр. 8 ^ж)		PbU ₂ O ₇ ·nH ₂ O (XRDС, 1966, № 13-75)		Велсендорфит (XRDС, 1966, № 12-159)		Беккерелит (Christ, Clark, 1960)		Фурмарьерит (Christ, Clark, 1960)		Масюит (Christ, Clark, 1960)		Вандендрис- шеит (Christ, Clark, 1960)	
d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I
1.830	1	1.892 1.825	5 1	1.813 1.791	1 3	1.864 1.795	1 4	1.86 1.80	6 8	1.884— 1.846	Ср. 1.748	1.891 1.746	2 3	1.900	3			1.914 1.847	2 2
1.728	7	1.755 1.699	9 6	1.744 1.691	3 2	1.748 1.693	5 2	1.73 —	30 —	1.732 1.699	Ср. »	1.807 1.771	2 4	1.793	4	1.79 1.766	4 12	— 1.800	— 10
1.674	5	1.628	2	1.666	1	1.682 1.638	1 1	1.68 1.61	18 4	1.681 1.658	» »	1.721 1.686	4 2	1.719	4	1.745 1.69	9 9	1.773 1.728	8 2
1.543	1	1.563	3	1.619	1	1.613	2	1.58	8			1.597	3	1.600	4	1.598	4		
1.510	1	1.465	1			1.539	1	1.52	6			1.560	3			1.578	6		
		1.424	1			1.401	1	1.45	4										
		1.373	2			1.367	2	1.39	10										
						1.324	1	1.35	6										
		1.288	2			1.300	1	1.31	6										
		1.246	1																
		1.189	1					1.28	8										
		1.166	1			1.145	1	1.14	6										
						1.132	3												
						1.120	4												
						1.087	1	1.09	4										
						1.030	2												
						1.018	1												
						1.004	1												
						0.995	2												
						0.986	3												

Условия съемки: РКУ-114, Fe-излучение, 35 кв, 12 ма. Порошковые промеры линейкой с ценой деления 0,2 мм; звездочкой отмечены отражения уранофана.

Результаты индиферирования дебаеграм гидроокислов урана

К р а с н ы й (Обр. 8 ^к)				Ж е л т ы й (Обр. 8 ^ж)			
<i>hkl</i>	<i>d</i> / <i>n</i>	<i>I</i>	<i>d</i> / <i>n</i> _{расчет}	<i>hkl</i>	<i>d</i> / <i>n</i>	<i>I</i>	<i>d</i> / <i>n</i> _{расчет}
002	7.5 о. ш.	5	7.53	002	7.32	9	7.34
004	3.78	4	3.77	200	6.99	2	6.97
400	3.44	9	3.45	004	3.69	4	3.67
				014	3.57	5	3.61
080	3.08	10	3.07	400	3.46	10	3.48
460	2.65	1	2.63	303, 411	3.39	1	3.35
0.10.0	2.47	3	2.46	430	3.21	4	3.20
650	2.10	1	2.09	224, 080, 402	3.13	10	3.13, 3.09, 3.13
0.12.0	2.004	7	2.05	522	2.54	3	2.54
730, 2.12.0	1.917	8	1.921, 1.94	0.10.0, 006	2.48	2	2.47, 2.45
680	1.830	1	1.838	642	2.07	1	2.08
800	1.728	7	1.727	0.12.0, 633	2.04	4	2.06, 2.03
840, 009	1.674	5	1.67, 1.652	266, 660, 505	2.01	4	2.01, 2.02, 2.01
900	1.543	1	1.536	643	1.973	6	1.980
0.0.10	1.510	1	1.507	624	1.929	5	1.928
				644, 663	1.864	1	1.863, 1.866
				008, 682, 733	1.795	4	1.83, 1.801, 1.792
				800	1.748	5	1.741
				802	1.692	2	1.687
				831	1.682	1	1.686
				0.15.0, 009	1.638	1	1.647, 1.631
				833	1.613	2	1.602
				0.16.0	1.539	1	1.544
$a=13.82\pm0.05$ ($a/2=6.91$)				$a=13.93\pm0.03$ ($a/2=6.96$)			
$b=24.58\pm0.2$ ($b/6=4.09$)				$b=24.71\pm0.2$ ($b/6=4.12$)			
$c=15.07\pm0.02$ ($c/2=7.54$)				$c=14.68\pm0.2$ ($c/2=7.34$)			

присутствуют и *hkl* самого общего типа. Параметры в слое в пределах погрешности опыта соизмеримы, межслоевой параметр значительно больше у обр. 8^к.

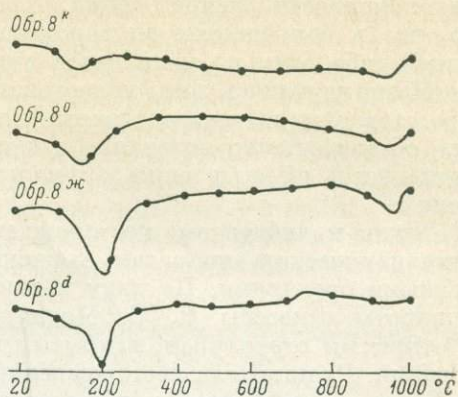
Прокаливание обр. 8^к, 9⁰, 8⁰ и 8^ж ведет к образованию окисла, а не ураната, что также свидетельствует о незначительной роли катионов в кристаллической структуре изучаемых гидроокислов урана. На рисунке приведены кривые ДТА изученных минералов. Все гидроокислы имеют очень сходные кривые, характеризующиеся двумя эндотермическими эффектами в интервале 165—180°, связанном с удалением гигроскопической и кристаллизационной воды, и в интервале 940—950° обусловленном переходом в U₃O₈. Характерно последовательное усиление первого эндотермического эффекта от красных к желтым разностям, что еще раз подчеркивает большую обогащенность водой конечных членов замещения настурана. Изучение гидроокислов урана методом ИК спектроскопии показало, что все анализируемые разности характеризуются одним кристаллизационным типом воды.

Если учесть переменное содержание воды и катионов как в количественном, так и в качественном отношении и, как следствие этого, изменение кристаллической структуры гидроокислов урана вообще, то достаточно резкое отличие и своеобразие изученных гидроокислов от уже известных вполне объяснимы. Слоистость структур гидроокислов урана открывает возможности для политипии, прежде всего с изменением параметра *c*, а строение самого слоя зависит от содержания О и ОН, что ведет уже к по-

лиморфным превращениям с изменением периодов идентичности *a* и *b* и даже координационного числа уранила. Роль катионов в структуре гидроокислов невелика и равно вероятно образования и катионных и безкатионных минеральных фаз при сохранении структур слоев в их относительной упаковке.

Сравнение физических, оптических констант и результатов химических анализов изученных гидроокислов урана с соответственными данными известных гидроокислов, близких к ним по дебаеграммам, свидетельствует о пониженных значениях показателя преломления, удельного веса и повышенных количествах воды в анализируемых минералах (Белова, 1967).

Обобщая все приведенные данные, можно сделать вывод об индивидуальности изученных минералов, являющихся простыми обогащенными водой гидроокислами урана, составляющими последовательный ряд замещения настурана и дополняющими список известных и не вполне стабильных по содержанию воды ($\text{UO}_3 : \text{H}_2\text{O}$) гидроокислов урана.



Кривые ДТА гидроокислов урана.

ЛИТЕРАТУРА

- Белова Л. Н. Структура типа гидроокислов урана и сходные структуры. В кн.: Минералы, т. 2, вып. 3, М., изд-во «Наука».
- Гецева Р. П. Гидронастуран и ургит — новые минералы из группы водных окислов урана. Атомная энергия, № 3, 1956.
- Christ C. L., Clark I. R. Crystal chemical of some uranyl oxide hydrates. Amer. Miner., v. 45, № 9—10, 1960.
- Fron del C. Systematic mineralogy of Uranium and Thorium. Geol. Surv. Bull., № 1064, 1958.
- Schoep A. H. Les Mineraux d'Uranium de Ligements du Katanga Belge. Ann. Mus. Congo. Belge. ser. 1, Min. 1, F. 2, 1930.
- Protas J. Contribution d'etude des oxydes d'uranium hydrates. Bull. soc. franc. Miner. et de Crist., t. 82, № 7—9, 1959.
- (XRD) X-ray Diffraction Data. (1966). № 13—75, Philadelphia.

К. В. СКВОРЦОВА

О ЗОНАЛЬНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДАТОВ И УРАНО-МОЛИБДАТОВ В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ

За последние годы описано большое число новых минералов урана и молибдена (молибдатов, ураномолибдатов, окислов молибдена и урана), образующихся в зонах гипергенеза ряда урано-молибденовых месторождений. К ним относятся бетпакдалит (Ермилова, Сендерова, 1961), мелковит (Егоров и др., 1969), моурит (Копченкова и др., 1962), седовит (Скворцова, Сидоренко, 1965), умохоит (Kerr, Brophy, 1953; Скворцова и др., 1961), иригинит (Эпштейн, 1959; Карпова и др., 1968), кальциевый ураномолибдат (Рудницкая, 1959), Са—Na-ураномолибдаты (Скворцова и др., 1969б). Для всех перечисленных минералов изучены физические и химические свойства, кристаллическая структура, определены преоб-

ладающие ассоциации с другими минералами, высказаны предположения об условиях образования, но недостаточно охарактеризованы общие закономерности распределения. Главной причиной последнего является то, что в большинстве месторождений и рудопроявлений присутствует какой-либо один из молибдатов или ураномолибдатов.

Нами изучались зоны гипергенеза группы месторождений, в которых представлены все перечисленные минералы, за исключением мелковита. Это обстоятельство позволило с наибольшей полнотой выявить последовательность их выделения и зональность пространственного распространения.

Урано-молибденовые месторождения описываемой группы приурочены к вулканическим аппаратам, сложенным липарит-порфирами и их эксплозивными брекчиями. По ряду признаков рудовмещающие вулканические аппараты отнесены И. С. Модниковым (Скворцова, Модников, 1971) к открытым структурам, вскрытым на поверхности к моменту рудообразования. Рудные тела месторождений, представленные линзами или штокверками сложной формы, локализованы в сопряжениях крутонападающих и пологопадающих разломах и размещаются преимущественно в верхних частях аппаратов. Рудные штокверки в периферических частях постепенно переходят в зоны гнездовых и вкрапленных руд среди гидротермально измененных вмещающих пород. Предрудные гидротермальные изменения пород представлены преимущественно кварцево-серицито-пиритовой минерализацией, а гипогенные минералы руд — настураном, фемолитом ($\text{Mo}_5\text{FeS}_{11}$), мышьяк содержащим пиритом, в меньшей мере галенитом, сфалеритом, халькопиритом и кальцитом. Фемолит и пирит преобладают на верхних горизонтах месторождения, иногда образуя самостоятельные рудные тела. Общими особенностями, имеющими значение для формирования зоны гипергенеза на месторождениях, являются: очень небольшая мощность почвенного слоя (глубиной редко более 1 м), отсутствие коры выветривания, неглубокий уровень грунтовых вод (редко более 20 м), устойчивый аридный климат на протяжении четвертичного периода, состав вод — вблизи поверхности карбонатно-хлоридно-сульфатно-натриевый, а глубже в трещинных водах — сульфатно-карбонатно-натриевый при общей повышенной концентрации солей. Данные измерения скорости движения вод показали общую замедленную циркуляцию вод в районе, но более интенсивную в разломах и сопряженных с ними трещинах и замедленную — в пологих зонах нарушений по сравнению с крутыми. Во всех месторождениях развита трещинная зона гипергенеза. Фронт сплошного окисления распространяется не более 5 м от поверхности. Глубже окисленные минералы приурочены к зонам трещин, а в монолитных слабо нарушенных блоках сохраняются гипогенные или неполностью окисленные руды (рис. 1). Благодаря экранирующей роли пологих разломов гипергенные руды распространены до глубин редко более 20—30 м. Вертикальная зональность проявлена в последовательной смене гипогенных руд неполностью окисленными, окисленными и частично выщелоченными рудами на выходах или под почвенным слоем. Значительное распространение имеют смешанные руды, представленные минералами гипогенных, неполностью и полностью окисленных руд. Последние группируются преимущественно вдоль трещин или вблизи них в форме прожилков, корок и вкрапленности. Вертикальная зональность, обусловленная различной степенью окисленности минералов с глубиной и изменениями их количественных соотношений в зависимости от состава гипогенных руд, значительно усложняется тем, что в разных структурно-морфологических зонах — в рудных телах и вокруг них — образуются различные по составу гипергенные минералы (см. таблицу).

Главные гипогенные минералы — настуран, фемолит и пирит — на первых стадиях окисления изменены одинаково в различных участках, замещаясь агрегатом урановой черни, черного порошкового сульфида молибдена (предположительно MoS_3), сульфата закиси железа, ильземанита, гипергенного микрокристаллического пирита. Среди них присутствуют реликты настурана, фемолита и гипогенного пирита, из которых пирит в этих условиях остается почти не окисленным. Фемолит в противоположность молибдениту крайне неустойчив в зоне гипергенеза и окисляется почти одновременно с настураном, ранее пирита.

Результаты экспериментального изучения «неустойчивости» фемолита, проведенного И. Г. Жильцовой, и описание условий образования про-

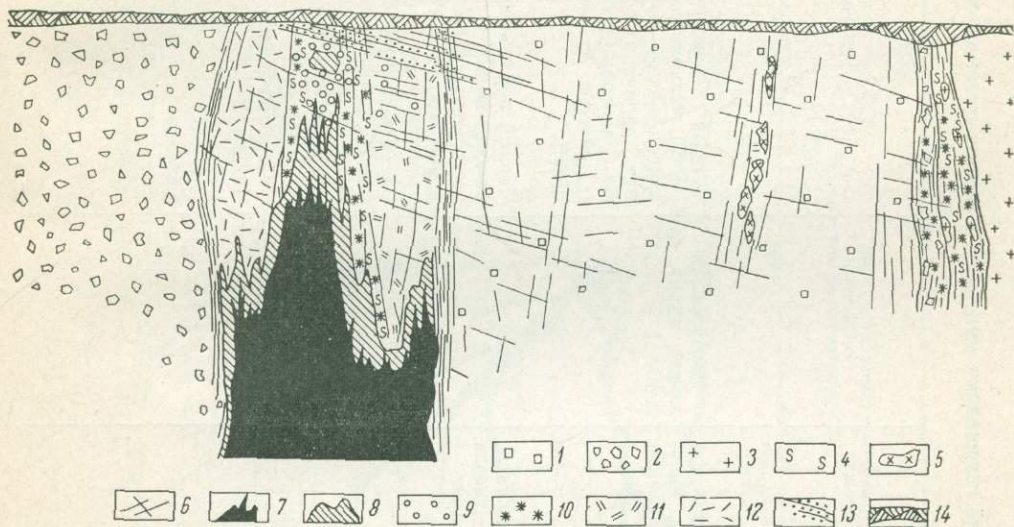


Рис. 1. Зональность распределения гипергенных минералов в крутопадающих рудных телах.

1 — липарит-порфир с редкой вкрапленностью пирита; 2 — туфобрекчия липарит-порфира; 3 — кварцевый порфир (дайка); 4 — липарит-порфир серицитизированный; 5 — кальцит (гнезда); 6 — трещины; 7 — массивная и брекчиевая гипогенная руда (фемолито-пирито-настурановая) в зоне окварцованного липарит-порфира; 8 — неполностью окисленная руда с моуритом, частично замещенным иригинитом, вульфенитом, ферримоллибдитом, сабугалитом; 9 — прожилковая руда с преобладанием иригинита; 10 — вкрапленная гнездовая руда с преобладанием ассоциации умохонита с бетауранотилом, уранофаном, Са—На-ураномолибдатами; 11 — прожилковые руды с иригинитом, Са—На-ураноспинитом; 12 — прожилковые руды с Са—На-ураноспинитом, бетауранотилом, фосфоруранилитом; 13 — существенно гидрогетитовая руда с пустотами выщелачивания; 14 — почвенный слой.

дуктов его неполного окисления, в том числе ураномолибдатов — седовита, умохонита, моурита — приведены в работе К. В. Скворцовой и др. (1969а).

В пологозалегающих линзовидных телах или крутопадающих, но интенсивно окварцованных рудных телах (рис. 1 и 2), среди массивных, брекчиевидных прожилковых руд в зоне неполного окисления фиксируются желваки, пленки и прожилки моурита ($\text{UO}_2 + \text{UO}_3 \cdot 3\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) — фиолетового, чешуйчатого минерала, являющегося, по-видимому, сложным окислом урана и молибдена (Скворцова и др., 1969а). Характерной особенностью этого минерала является значительное преобладание UO_2 над UO_3 (10 : 1) и молибдена над ураном. В зоне полного окисления по моуриту, порошковатым сульфидам молибдена и железа развиваются иригинит, вульфенит, сабугалит, менее Са—На-ураноспинит, ферримоллибдит. Кальцит выщелачивается с образованием пустот. Выделяется большое количество гипса, обволакивающего все ранее образованные

Особенности распределения преобладающих ассоциаций гипергенных минералов в рудных штокверках и вокруг них

Структурно-морфологические условия локализации минералов	Структурные особенности рудных тел, определяющие условия циркуляции поверхностных вод	Минералы гидротермально измененных вмещающих пород	Преобладающие гипогенные рудные минералы	Минералы зоны гипергенеза
Центральные части рудных штокверков с линзовидными телами массивных, брекчиевых и прожилковых руд с высокими концентрациями рудных компонентов	Преобладание пологих зон разломов или крутопадающих, но интенсивно окварцованных зон с замедленной циркуляцией поверхностных вод	Кварц, серицит, гидрослюда, пирит, кальцит (гнезда и прожилки)	Настуран, фемолит, пирит, галенит	Черный порошковый сульфид молибдена (MoS_3), мельниковит-пирит, ильземанит, сульфаты закиси железа, чернь урановая, моурит, вульфенит, пригинит, ферримolibдит, сабугалит, Са-Na-ураноспинит, тьюмунит, гипс, гидрогетит (с примесью As, Mo, Pb и других элементов), каолинит
Периферические части рудных штокверков с относительно бедными прожилковыми, гнездовыми и вкрапленными рудами	Преобладание крутопадающих зон интенсивно гидротермально измененных липарит-порфиров, благоприятных для циркуляции поверхностных вод	Серицит, гидрослюда, кварц, кальцит (гнезда и прожилки), пирит	То же	Черный порошковый сульфид молибдена, мельниковит-пирит, ильземанит, сульфаты закиси железа, чернь урановая, умохит, повеллит, Na-ураномолибдат — $\text{Na}(\text{UO}_2)_4(\text{MoO}_4)_4(\text{OH}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Na-ураномолибдат — $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_5(\text{MoO}_4)_5(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Са-Na-ураномолибдат, бетауранотил, уранофан, Са-Na-ураноспинит, гидрогетит (с примесью As, Mo, Pb и других элементов), каолинит, монтмориллонит, метаталлуазит
Центральные и периферические части рудных штокверков вблизи поверхности с брекчиевыми, прожилковыми и гнездовыми рудами	Сопряжения пологих и мелких крутопадающих зон, благоприятных для циркуляции грунтовых вод вблизи поверхности	То же	Фемолит, пирит, галенит	Черный порошковый сульфид молибдена, мельниковит-пирит, ильземанит, сульфаты закиси железа, минерал из группы Бетпакдалита — $(\text{Ca}, \text{Na}_2)\text{Fe}_2[\text{As}_2\text{Mo}_6\text{O}_{28}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, ферримolibдит, патрояррозит, фармакосидерит, англезит, гетит, гипс, гидрогетит (с примесью As, Mo, Pb и других элементов), метаталлуазит, галлуазит.

минералы. Вблизи поверхности заметно усиливаются признаки коррозии или выщелачивания большинства минералов, которые замещены гидроокислами железа и марганца, содержащими примеси мышьяка, сурьмы, свинца и урана. Здесь же присутствует туюмунит, ассоциирующий преимущественно с гидроокислами марганца. В рудных штокверках с особенно повышенным содержанием молибдена по крутопадающим зонам, выполненным почти чистым фемолитом, распространены гнезда и прожилки урансодержащего повеллита (рис. 2).

В периферических частях рудных штокверков с значительным развитием крутопадающих разломов и оперяющих их трещин, среди гидро-

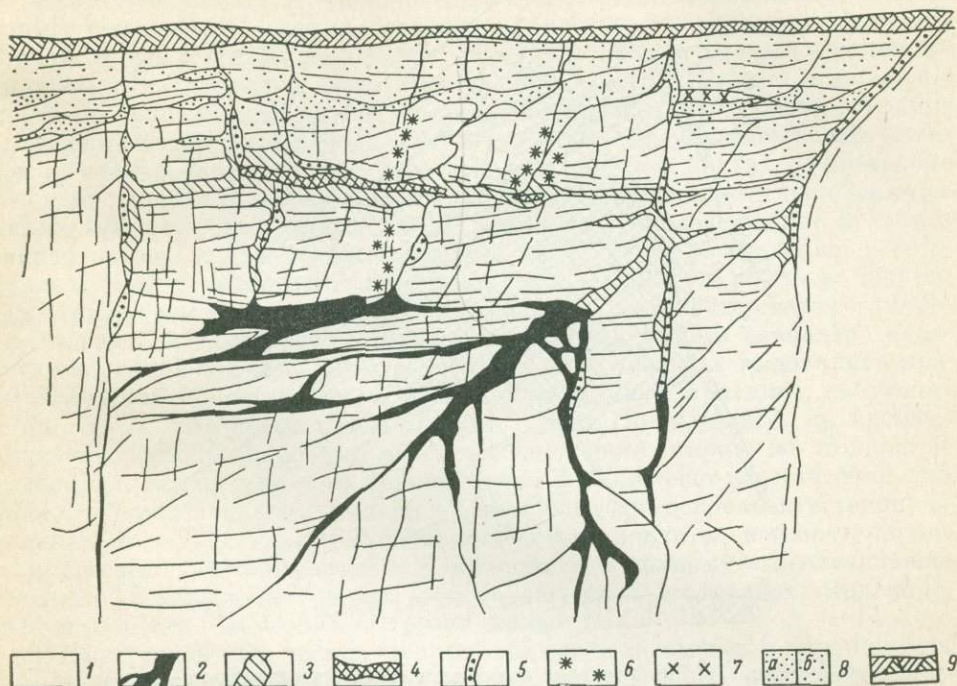


Рис. 2. Зональное распределение гипергенных минералов в штокверке пологопадающих трещин.

1 — липарито-порфир; 2 — массивная и брекчиевая гипогенная (фемолито-пирито-настурановая) руда; 3 — неполностью окисленная руда; 4 — гнезда моурита; 5 — прожилки и гнезда повеллита-бт — гнезда и пленки умохонта, Са—Na-ураномолибдата; 7 — кальцит гипергенный; 8 — сульфиды; 9 — почвенный слой.

термально измененных вмещающих пород с гнездами и вкрапленностью кальцита, настурана, фемолита и пирита устанавливается ассоциация гипергенных минералов, представленная умохоитом, повеллитом, различными Са—Na-ураномолибдатами, бетауранотилом, уранофаном (см. таблицу). Несмотря на заметную коррозию карбонатов, гипс в этих зонах не выделяется, изредка встречаются гнезда гипергенного кальцита. Характер замещения перечисленными минералами в гнезде гипогенной руды показан на рис. 3. Ранее других окисленных минералов по умохоиту развивается повеллит, который позднее замещается Са—Na-ураномолибдатами совместно с силикатами урана. Так же как и в первой ассоциации, вблизи поверхности большинство перечисленных минералов замещается гидрогетитом, за исключением повеллита, который оказывается достаточно устойчивым в близповерхностных условиях.

В верхних частях некоторых рудных тел с существенно фемолито-пиритовыми рудами, центральные и периферические части рудных тел представлены преимущественно минералом типа бетнакдалита, натро-язрозитом, гетитом, гидрогетитом, гипсом, менее ферримоллибдитом, англезитом, формакоксидеритом и другими минералами (см. таблицу).

Описанные зоны не всегда имеют четкие границы, поэтому иригинит иногда замещает умохоит или встречается совместно с Ca—Na-урано-молибдатами, а среди бетнакдалитовых руд встречаются единичные гнезда ураномолибдатов, ураноспинита и др. гипергенных минералов урана.

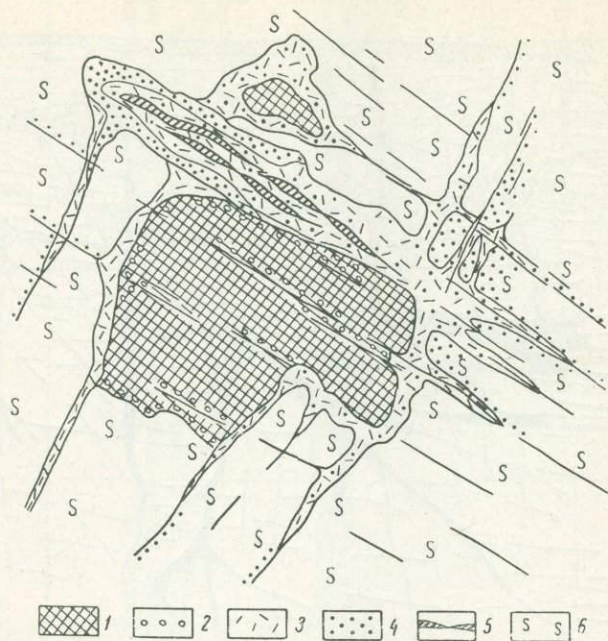
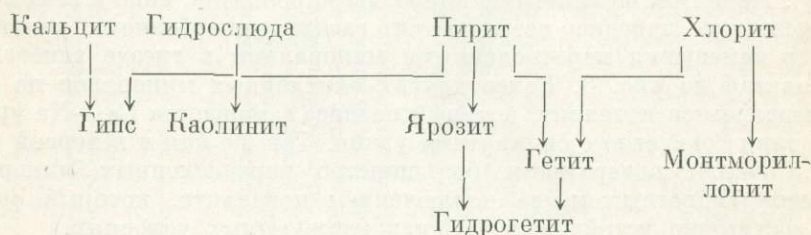


Рис. 3. Гипергенные изменения фемолито-пирито-на-стурановой руды, залегающей в серицитизированном липарит-порфире (зарисовка гнезда руды в стенке гор-ной выработки).

1 — реликты не полностью окисленной гипогенной руды; 2 — прожилки и корки умохоита с повеллитом; 3 — ассоциация Ca—Na-ураномолибдатов с бетауранотилом и уранофаном; 4 — гидрогетит с реликтами повеллита; 5 — прожилки повел-лита частично замещенного Ca—Na-ураномолибдатами; 6 — липарито-порфир серицитизированный.

На крайних флангах рудных штоков (до 100 м и более) распрост-ранены гнезда серицита, гидрослюда с хлоритом, кальцитом, мышьяк-содержащим пиритом, которые в зоне окисления замещаются гематитом, гидрогетитом, ярозитом, монтмориллонитом, каолинитом, гипсом по схеме:



В минералах этих гнезд обычно концентрируются мышьяк, молибден и другие элементы, образующие ореолы вокруг рудных тел.

Обобщая приведенные данные, можно сказать, что образование ураномолибдатов в гипергенных условиях возможно лишь при значительном преобладании молибдена над ураном и наличии легко окисляющегося сульфида молибдена, менее устойчивого, чем пирит.

При общей слабой обводненности месторождений, в условиях замедленной циркуляции вод, концентрация металлов оказывалась достаточной для образования большого разнообразия гипергенных минералов, особенно молибдатов и ураномолибдатов.

В зависимости от структурно-морфологических особенностей локализации гипогенных рудных минералов (настурана, фемолита, пирита) внутри рудных штоков и вокруг них возникали разные ассоциации гипергенных минералов. Так, в центральных частях рудных штоков по зонам пологих трещин или в окварцованных рудах в условиях крайне замедленной циркуляции подземных вод поступление окисляющих агентов — кислорода воздуха, сульфата окиси железа и других — протекало медленно, при этом долго сохранялись продукты неполного окисления — ильземанит, сульфат закиси железа. Значительное содержание сульфата закиси железа в водах способствовало длительному сохранению восстановительных условий, благоприятных для выделения моурита. Моуритом замещались преимущественно желваки фемолита, содержащего микровкрапленность настурана. С началом окисления пирита совпадало образование серной кислоты. Тем не менее в этих участках выделялись преимущественно минералы не содержащие кальция — иригинит, сабуголит и др., а Са—Na-ураноспинит крайне редок. По-видимому, ко времени выделения этих минералов мышьяк-содержащий пирит не полностью окислился, вследствие чего серной кислоты было еще недостаточно для полного выщелачивания кальцита, являющегося основным источником кальция. В дальнейшем при окислении пирита значительное поступление в гипергенные растворы иона SO_4^{2-} приводило к полному выщелачиванию кальцита и выделению гипса, обволакивающего вульфенит, иригинит, ферримоллибдит, сабуголит и другие минералы.

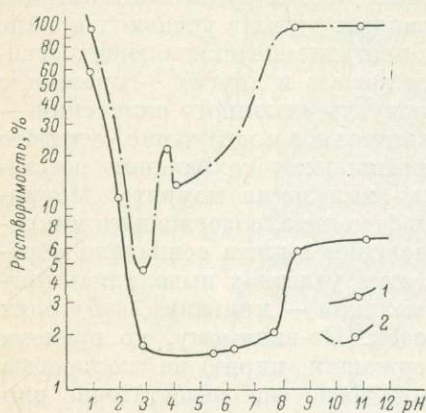
В периферических частях рудных тел среди гнездовых и вкрапленных руд движение грунтовых вод по крутопадающим зонам протекало быстрее. Сульфат-ионами, поступающими с поверхности и выделявшимися при окислении сульфидов в гнездах руды, гидрослюды вмещающих пород изменялись до каолинита и галлуазита, кальцит выщелачивался. Освобождающимися при этом основаниями понижалась кислотность среды.

В этих условиях рудные минералы в гнездах, прожилках и вкрапленниках замещались повеллитом, разнообразными Са—Na-ураномолибдатами, бетауранотилом, уранофаном, Са—Na-ураноспинитом, т. е. минералами, содержащими кальций и натрий. Благодаря более интенсивному развитию в этих участках крутопадающих трещин, циркуляция подземных вод протекала со скоростью, достаточной для вымывания сульфат-ионов, опережающего образование молибдатов, вследствие чего гипс в этих зонах не выделялся.

Безурановые фемолитовые руды с большим количеством мышьяк-содержащего пирита окислялись с образованием натрийсодержащего молибдата из группы бетнакдалита, натроярозита, гетита, гидрогетита, менее ферримоллибдита, фармакосидерита и других минералов, свидетельствующих об особенно высоких содержаниях молибдена, железа и мышьяка в составе гипогенных руд. Эти руды были вскрыты в непосредственной близости к поверхности, где благодаря инсоляции концентрация солей в поверхностных водах особенно значительна. Это способствовало выпадению такого химически сложного гетерополисоединения, как натрие-

вая разность бетпакдалита. Экспериментальное изучение растворимости этого минерала при различных рН, проведенное И. Г. Жильцовой, показало его низкую растворимость в широких интервалах от рН 2.5 до 8.0 (рис. 4). Ферримолибдит, наоборот, легко гидролизуются при нейтрализации растворов, с образованием гидрогетита и молибденовой кислоты, вследствие чего в этих участках он крайне редок.

Процессы выщелачивания во всех изученных зонах незначительны и проявлены в основном только в непосредственной близости к поверхности. Здесь в условиях повышенной щелочности растворов, богатых карбонат-ионом, большинство гипергенных минералов корродировалось и замещалось гидроокислами железа, содержащими полный набор элементов, свойственных рудам месторождения — уран, молибден, свинец, мышьяк, сурьму, таллий и другие.



Приведенные данные о зональном распределении минералов позволяют получить некоторые практические выводы к оценке рудных выходов, вскрываемых при поисковых работах.

1. В разных структурно-морфологических зонах формируются различные ассоциации гипергенных минералов.

2. Наличие гнезд ярозитов с повышенными концентрациями урана, мо-

Рис. 4. Кривые растворимости минерала из группы бетпакдалита и ферримолибдита в зависимости от рН исходного раствора.

1 — минерал из группы бетпакдалита, 2 — ферримолибдит.

либдена, мышьяка и других элементов-примесей могут свидетельствовать о возможности выявления урано-молибденовой минерализации на глубине при наличии благоприятных структур.

3. Глубже выходов существенно бетпакдалито-ярозитовых руд могут быть выявлены более богатые ураном — настурано-фемолито-пиритовые руды.

4. Наличие в зонах разломов или вблизи них гнездовых, вкрапленных или микропрожилковых руд, представленных Са—Na-ураномолибдатами, повеллитом, бетауранотилом, уранофаном, может являться указанием того, что вскрыта периферическая часть штокверка более богатых урано-молибденовых руд.

ЛИТЕРАТУРА

Ермилова Л. П., Сендерова В. М. Бетпакдалит — новый минерал из зоны окисления вольфрамитового месторождения Кара-Оба. Зап. Всес. минер. об-ва, ч. 90, вып. 4, 1961.

Егоров Б. Л., Дара А. Д., Сендерова В. М. Мелковит — новый фосфатомолибдат из зоны окисления. Зап. Всес. минер. об-ва, ч. 98, вып. 2, 1969.

Копченкова Е. В., Скворцова К. В., Силантьева Н. И., Сидоренко Г. А., Михайлов Л. В. Моурит — новый гипергенный урано-молибденовый минерал. Зап. Всес. минер. об-ва, ч. 91, вып. 1, 1962.

Карпова Л. Н., Жильцова И. Г., Сидоренко Г. А., Сгибнева А. Ф., Королева Г. И. Об условиях образования пригинита. Геохимия, № 2, 1968.

Рудницкая Л. С. Кальциевый молибдат урана. В кн.: Ядерное горючее и реакторные металлы. М., Атомиздат, 1959.

Скворцова К. В., Сидоренко Г. А. Седовит — новый гипергенный минерал урана и молибдена. Зап. Всес. минер. об-ва, ч. 94, вып. 5, 1965.

Скворцова К. В., Копченова К. В., Силантьева Н. И., Сидоренко Г. А., Дара А. Д. Об условиях образования умохонита в урано-молибденовых месторождениях СССР. Геол. рудн. месторожд., № 5, 1961.

Скворцова К. В., Копченова Е. В., Жильцова И. Г., Сидоренко Г. А. Условия образования урано-молибденовых минералов в зоне неполного окисления. Зап. Всес. минер. об-ва, ч. 98, вып. 1, 1969.

Скворцова К. В., Копченова Е. В., Сидоренко Г. А., Кузнецова Н. Н., Дара А. Д., Рыбакова Л. И. Кальциево-натриевые урано-молибдаты. Зап. Всес. минер. об-ва, ч. 98, вып. 6, 1969.

Скворцова Е. В., Модников И. С. О роли структурно-морфологических факторов в формировании зон гипергенеза трещинного типа в урано-молибденовых месторождениях. Атомн. энергия, т. 31, вып. 5, 1971.

Эпштейн Г. Ю. О молибдатах урана — молураните, иригините. Зап. Всес. минер. об-ва, ч. 88, вып. 5, 1959.

Кегг Р. Е., Врофу Г. Р. A new uraniumbearing mineral. Mining Journ., v. 12, 1953.

РЕФЕРАТЫ

УДК 549.307

Экспериментальные исследования парагенезисов системы $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{S}$. Лихачев А. П. В кн.: Минералы и парагенезисы минералов рудных месторождений. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1973, стр. 3—19.

В экспериментах по синтезу (в гидротермальных условиях и из расплавов) и изучению термической устойчивости сульфидных минералов получены сведения о фазовых отношениях в центральной части системы $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{S}$, включающей составы CuFeS_2 , CuFe_2S_3 , $\text{Cu}_2\text{Fe}_3\text{S}_8$, $\text{Cu}_{18}\text{Fe}_{18}\text{S}_{32}$. Выделяются три группы соединений: богатые серой фазы — тетрагональный халькопирит и ромбический кубанит, имеющие стехиометрический состав; бедные серой соединения, образующие непрерывный (талнахитовый) ряд твердых растворов, ограниченный приблизительно следующими составами: медь 40—45%, железо 30—42%, сера 31—32%; фазы промежуточного твердого раствора. Соединения первых двух групп устойчивы при комнатных температурах, но верхний температурный предел их стабильности (в случае равновесных условий) точно неизвестен. Промежуточные же твердые растворы устойчивы от 300°С и выше. Тетрагональный халькопирит, близкий к стехиометрическому составу, в условиях опытов образовывался лишь в богатой по содержанию серы среде, в ассоциации с пирротинном и шпиритом (выделение халькопирита осуществлялось как из сульфидного расплава, при температурах выше 610°, так и в гидротермальных растворах, в температурном интервале 300—500°). Когда же количество серы в системе соответствовало стехиометрическому составу халькопирита или было более низким, возникали дефицитные серой (промежуточные) твердые растворы, распадающиеся ниже 300° с выделением тетрагонального халькопирита и изотропных фаз талнахитового ряда твердых растворов. Соединения талнахитового ряда, кроме того, могут образовываться в результате замещения халькопирита и кубанита, а также вследствие непосредственной кристаллизации раствора или расплава. Рис. — 3, табл. — 1, библи. — 24 назв.

УДК 549.322.1

Новые данные о пентландите. Митсков Г. А., Шишкин Н. И., Михайлова В. А., Карпенков А. М., Сидоров А. Ф., Рудашевский Н. С. В кн.: Минералы и парагенезисы минералов рудных месторождений. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1973, стр. 19—31.

Проанализированы (микроанализатор «Камека») сорок пять зерен пентландита из двадцати четырех образцов, характеризующих основные морфологические разновидности минерала из всех типов сплошных сульфидных медно-никелевых руд Талинахского и Октябрьского месторождений. Вопреки сложившемуся представлению о постоянном составе природного пентландита обнаружены широкие вариации в содержаниях никеля и железа. Установлено, что при переходе от пирротиновых руд к кубанитовым и далее к халькопиритовым (и талнахитовым) количество железа в пентландите закономер-

номерно увеличивается, а никеля и кобальта уменьшается ($\frac{\text{Ni} + \text{Co}}{\text{Fe}}$ соответственно 1,02, 0,81 и 0,73). В сплошных халькозино-борнитовых рудах никеля значительно больше, чем железа, но количество кобальта минимальное ($\frac{\text{Ni} + \text{Co}}{\text{Fe}} = 1,36$). При увеличении железистости пентландита возрастают параметры элементарной ячейки и снижается отражение. Рис. — 2, табл. — 5, библи. — 28 назв.

УДК 549.32

Об ассоциации арсенидов и антимонидов никеля в рудах Талинахского месторождения. Изюмко В. М., Вальсов Л. Н. В кн.: Минералы и парагенезисы минералов рудных месторождений. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1973, стр. 31—38.

Охарактеризована ассоциация арсенидов и антимонидов никеля (никелин, маухерит, герсдорфит и брейтгауптит) из медно-никелевых руд Талинахского месторождения. Для всех минералов даны физические свойства, диагностика их подтверждена рентгенометрически. Рис. — 4, табл. — 3, библи. — 10 назв.

УДК 549.354.51

Кобеллит — самостоятельный минеральный вид. Нечелюстов Г. Н., Минцер Э. Ф., Шумкова Н. Г., Жданова Т. А. В кн.: Минералы и парагенезисы минералов рудных месторождений. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1973, стр. 38—50.

Проведено детальное (минераграфическое, химическое и рентгеновское) исследование кобеллита из месторождений Восток-2 (Приморье) и Устарасай (Средняя Азия), которое показало, что кобеллитом следует называть минерал, имеющий пространственную группу $Pnmm$ и кристаллохимическую формулу $\text{Pb}_{13}(\text{Bi}, \text{Sb})_8\text{Sb}_2\text{S}_{22}$ при $Z=2$. Твердость кобеллита в ориентированных сечениях (в кг/мм^2): в плоскости (100) — 138—168, в плоскости (010) — 171—177 и в плоскости (001) — 84—107. Параметры элементарной ячейки для тонкопризматической разновидности кобеллита из месторождений Восток-2 и Устарасай соответственно (в Å): a_0 — 22,57 и 22,60; b_0 — 34,09 и 33,88; c_0 — 4,04 и 4,04. Установлено отличие степени упорядочения катионов по кристаллохимическим позициям в различных морфологических разновидностях кобеллита. Нет оснований рассматривать кобеллит в качестве сурьмянистой разновидности козалита, дилланита или висмутистой разновидности тинтинита. Рис. — 7, табл. — 8, библи. — 18 назв.

УДК 549.35

Беррит из месторождения Тары-Экан (Восточный Карамазар). Болдырева М. М., Сидоров А. Ф., Чернышева В. Ф. В кн.: Минералы и парагенезисы минералов рудных месторождений. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1973, стр. 50—55.

Беррит — редкий сульфовисмутит свинца, меди и серебра — обнаружен в ассоциации с айкинитом, матильдитом, гематитом и манганосидеритом. Приводятся физические свойства, химический состав (по данным микрозондирования) и рентгенометрическая характеристика минерала. Рис. — 3, табл. — 2, библи. — 12 назв.

К минералогии кварцево-карбонато-айкниново-настурановой ассоциации Рудных Гор. Дубакина Л. С., Стрелкина Е. М. В кн.: Минералы и парагенезисы минералов рудных месторождений. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1973, стр. 55—61.

В рассматриваемой ассоциации впервые обнаружены гринокит и сульфовисмутиды свинца и меди. Гринокит диагностирован рентгенометрически, локальным спектральным анализом и по оптическим свойствам. Химический состав сульфовисмутидов свинца и меди, содержащих серебро, определен на рентгеновском микроанализаторе марки JXA-3A. Рис. — 5, табл. — 2, библи. — 7 назв.

Пирротины колчеданных месторождений Карелии. Ручкин Г. В., Ветошкин И. Д., Конкин В. Д., Сергеева Н. Е. В кн.: Минералы и парагенезисы минералов рудных месторождений. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1973, стр. 61—68.

Методом магнитной эмульсии исследовались пирротины Хаутаваарского, Парандовского и отчасти Ведлозерского, Няльмозерского серноколчеданных месторождений и ряда рудопроявлений Карелии. Установлено, что наибольшим распространением наряду с моноклинными пирротинами пользуются смеси гексагонального и моноклинного пирротина. Метакристаллический пирит, сфалерит и халькопирит, тесно связанные с пирротиновой минерализацией, завершая ее, формировались после образования моноклинного и гексагонального пирротина. Формирование пирротиновой минерализации на этих месторождениях происходило при температурах ниже 310°С (без поправок на давление) с постепенным уменьшением количества железа и с увеличением окислительного потенциала растворов. Рис. — 3, табл. — 1, библи. — 15 назв.

Моусонит и станноидит из борнитовых руд месторождения Уруп. Качаловская В. М., Осипов Б. С., Кукоев В. А., Розлова Е. В., Басова Г. В. В кн.: Минералы и парагенезисы минералов рудных месторождений. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1973, стр. 68—73.

Описываются сложные сульфиды меди, железа, олова и цинка — моусонит и станноидит, обнаруженные в борнитовых рудах медно-колчеданного месторождения Уруп (Сев. Кавказ). Состав минералов, изученный с помощью рентгеноспектрального микроанализатора, отвечает формулам $Cu_{2.88}FeSn_{0.11}S_{1.03}$ и $Cu_{1.89}(Fe, Zn)_{0.11}SnS_{1.4}$. Приведены значения твердости, спектры отражения и дебаграммы исследованных минералов. Рис. — 3, табл. — 4, библи. — 9 назв.

Об антогенном гетите из колчеданных руд месторождения Приорское (Северные Мугоджары). Павлова З. Н. В кн.: Минералы и парагенезисы минералов рудных месторождений. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1973, стр. 73—78.

В колчеданных рудах месторождения Приорского часто встречаются прожилки и скопления гетита. Распространенность его по всей мощности рудного тела при полном отсутствии в рудах признаков гипергенного окисления и ассоциации гетита с эндогенными жильными и рудными минералами (кальцитом, сидеритом, кварцем, магнетитом, халькопиритом, иногда с пиритом, сфалеритом и арсенопиритом) позволяют считать его эндогенным образованием. Рис. — 6, табл. — 2, библи. — 5 назв.

О тортвейтите и ксенотиме из кварцевых жил Южного Урала. Кайнов В. И. В кн.: Минералы и парагенезисы минералов рудных месторождений. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1973, стр. 78—82.

Ксенотим и тортвейтит обнаружены в хрусталоносных кварцевых жилах на Южном Урале. Тортвейтит в кварце представлен бесцветными игольчатыми кристаллами размером до 0,04×2,0 мм. Дебаграмма и показатели преломления тортвейтита аналогичны эталонным. Включения ксенотима, величиной до 3 мм, наблюдаются в виде призматических кристаллов, характеризующихся комбинацией граней {010}, {011}, {031}, {121}, {141}. Рис. — 2, табл. — 3, библи. — 9 назв.

Некоторые черты геологии и минералогии Воскресенского золоторудного месторождения (Юго-Западное Забайкалье). Файзулин Р. М., Кирпичникова Н. С., Гунбина В. С. В кн.: Минералы и парагенезисы минералов рудных месторождений. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1973, стр. 83—900.

Приводится краткая характеристика геологического строения месторождения, морфология, и состав рудных тел, рассматриваются морфогенетические признаки самородного золота в рудах различного состава. Рис. — 1, табл. — 3, библи. — 4 назв.

О твердых растворах халькопирито-борнито-дигенитового ряда из вкрапленных руд Джеказгана. Сатпаева М. Р. В кн.: Минералы и парагенезисы минералов рудных месторождений. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1973, стр. 90—96.

Изучены разноокрашенные борниты, халькозины и дигенит из вкрапленных медных руд Джеказганского месторождения (комплексом современных методов анализа минеральных микровключений). Сопоставление состава и свойств отдельных разновидностей дает основание предполагать, что разноокрашенные сульфиды меди из вкрапленных руд Джеказгана представляют серию переохлажденных твердых растворов халькопирито-борнито-дигенитового ряда. Рис. — 6, табл. — 2, библи. — 7 назв.

УДК 549.322.5

Миллерит из карбонатных конкреций Южного Донбасса. З а р и ц к и й П. В. В кн.: Минералы и парагенезисы минералов рудных месторождений. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1973, стр. 96—99.

В осадочных песчано-глинистых породах Донецкого района обнаружен миллерит, приуроченный к секущим диккито-кальцитовым прожилкам. Минерал определен по физическим свойствам и рентгенограмме. Миллерит имеет гипергенное происхождение. Рис. — 1, табл. — 1, библи. — 11 назв.

УДК 549.766.8

О минералах из группы простых гидроокислов урана зоны окисления ураново-молибденового месторождения. Т а р х а н о в а Г. А., С и д о р е н к о Г. А. В кн.: Минералы и парагенезисы минералов рудных месторождений. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1973, стр. 99—107.

Детальные исследования обнаруженных простых гидроокислов урана выявили их некоторые отличия по физическим свойствам, химическому составу и кристаллическим структурам от известных в литературе минералов этой группы. Рис. — 1, табл. — 4, библи. — 7 назв.

УДК 553.068 : 549.76

О зональности распределения молибдатов и ураномолибдатов в зоне окисления. С к в о р ц о в а К. В. В кн.: Минералы и парагенезисы минералов рудных месторождений. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1973, стр. 107—115.

При изучении зоны окисления группы урано-молибденовых месторождений, локализованных в вулканических аппаратах лаварит-порфиров, установлены общие закономерности пространственного распределения минералов. Кроме вертикальной зональности, обусловленной степенью окисленности минералов с глубиной и изменениями их соотношений в зависимости от состава типогенных руд, намечены образования их в разных структурно-морфологических зонах в рудных телах и вокруг них. Полученные данные позволяют высказать некоторые практические соображения к оценке рудных выходов, вскрываемых при поисковых работах. Рис. — 4, табл. 1, библи. — 11 назв.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
А. П. Лихачев. Экспериментальное исследование парагенезисов системы Cu—Fe—S	3
Г. А. Митенков, Н. Н. Шишкин, В. А. Михайлова, А. М. Карпенков, А. Ф. Сидоров, Н. С. Рудашевский. Новые данные о пентландите	19
В. М. Изюмко, Л. Н. Вальсов. Об ассоциации арсенидов и антимонидов никеля в рудах Талнахского месторождения	31
Г. Н. Нечелюстов, Э. Ф. Минцер, Н. Г. Шумакова, Т. А. Жданова. Кобеллит—самостоятельный минеральный вид	38
М. М. Болдырева, А. Ф. Сидоров, В. Ф. Чернышева. Берриит из месторождения Тары-Экан (Восточный Карамазар)	50
Л. С. Дубакина, Е. М. Стрелкина. К минералогии кварцево-карбонатно-айкинит-настурановой ассоциации Рудных Гор	55
Г. В. Ручкин, И. Д. Ветошкин, В. Д. Конкин, Н. Е. Сергеева. Пирротины колчеданных месторождений Карелии	61
В. М. Качаловская, Б. С. Осипов, В. А. Кукоев, Е. В. Козлова, Г. В. Басова. Моусонит и станноидит из борнитовых руд месторождения Уруп	68
З. Н. Павлова. Об эндогенном гетите из колчеданных руд месторождения Приорского (Северные Мугоджары)	73
В. И. Кайнов. О тортвейтите и ксенотиме из кварцевых жил Южного Урала	78
Р. М. Файзулин, Н. С. Кирпичникова, В. С. Гунбина. Некоторые черты геологии и минералогии Воскресенского золоторудного месторождения (Юго-Западное Забайкалье)	83
М. К. Сатпаева. О твердых растворах халькопирито-борнито-дигенитового ряда из вкрапленных руд Джебказгана	90
П. В. Зарицкий. Миллерит из карбонатных конкреций Южного Донбасса	96
Г. А. Тарханова, Г. А. Сидоренко. О минералах из группы простых гидроокислов урана зоны окисления урано-молибденового месторождения	100
К. В. Скворцова. О зональности распределения молибдатов и урано-молибдатов в зоне окисления	107
Рефераты	116

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

*Утверждено к печати
Всесоюзным минералогическим обществом*

Редактор издательства Н. П. Скорынина
Художник И. П. Кремлев
Технический редактор Г. А. Смирнова
Корректоры Л. В. Жукоборская и Т. Г. Эдельман

Сдано в набор 19/III 1973 г. Подписано к печати 18/VII
1973 г. Формат бумаги $70 \times 108^{1/16}$. Бумага № 2.
Печ. л. $7\frac{1}{2} = 10.50$ усл. печ. л. Уч.-изд. л. 10.98. Изд. № 5290.
Тип. зак. № 176. М-07527. Тираж 1250. Цена 1 р. 10 к.

Ленинградское отделение издательства «Наука»
199164, Ленинград, Менделеевская линия, д. 1
1-я тип. издательства «Наука».
199034, Ленинград, 9 линия, д. 12

826

1 р. 10 к.



ИЗДАТЕЛЬСТВО
«НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ
ОТДЕЛЕНИЕ