

М. И. НОВГОРОВОДА

САМОРОДНЫЕ
МЕТАЛЛЫ
В
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ
РУДАХ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии

М. И. НОВГОРОВОДА

САМОРОДНЫЕ
МЕТАЛЛЫ
В
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ
РУДАХ



ИЗДАТЕЛЬСТВО "НАУКА"

Москва 1983

М. И. Новгорова. Самородные металлы в гидротермальных рудах. М.: Наука, 1983.

Работа представляет собой результат обобщения и сравнительного анализа материалов по минералогии самородных металлов в гидротермальных рудных месторождениях и магматических породах разного состава. Наряду с самородным золотом, серебром и медью рассматриваются такие редкие или неизвестные ранее в природе самородные металлы, как алюминий, хром, кадмий, цинк, свинец и другие, их твердые растворы и ряд интерметаллических соединений. Анализируются условия образования и стабильности самородных металлов в земной коре. Оцениваются возможности использования самородных металлов как индикаторов генезиса руд.

Ответственный редактор

Н.В. ПЕТРОВСКАЯ

Н 1904020000-281 199-83-И
042 (02) - 83

© Издательство "Наука",
1983 г.

ВВЕДЕНИЕ

Существует ли самородный алюминий в земной коре? Вопрос, казавшийся минералогам лет десять назад праздным, сейчас представляет одну из проблем современной минералогии. С термодинамической точки зрения, самородное состояние алюминия при тех параметрах температуры, давления и фугитивности кислорода, которые характеризуют магматическую и гидротермальную деятельность, представляется совершенно невероятным. После первых сообщений о находках самородного алюминия, сделанных в 1978–1979 гг. [5, 130, 143, 216], появился ряд публикаций, подтверждающих присутствие этого минерала в самых различных геологических образованиях.

Многолетние исследования минералогии золотых и золотосодержащих гидротермальных руд, проводимые автором, позволили прийти к выводу о том, что наряду с известными самородными золотом, серебром, реже сурьмой, оловом, висмутом, теллуrom и рядом других металлов, их твердых растворов и интерметаллических соединений в месторождениях гидротермального генезиса, скарнах, стратиформных полиметаллических рудах присутствуют "экзотические" самородные металлы, считавшиеся ранее метеоритными (или неопределенного космического происхождения) либо продуктами кристаллизации магматических расплавов в условиях высоких температур и давлений, реализуемых в мантии. В составе минеральных ассоциаций золотых руд, помимо упоминавшегося самородного алюминия, обнаружены самородные Fe, Cr, Cu, Zn, Pb, Cd, Co, твердые растворы в железе – Mn, Co, Cr, Si, в меди – Zn, Pb и Sn, в свинце – Sn и в олове – Pb, интерметаллические соединения – свинцовистый стистаит (PbSnSb), оловянно-свинцовистый купростибит $Cu_2(Sb, Sn, Pb)$ и ряд других редких, малоизученных или новых, неизвестных ранее, минеральных видов и разновидностей. В эту ассоциацию входит также углерод, кристаллизующийся в виде графита либо неупорядоченного углеродистого вещества, и карбиды металлов (когенит, муассанит и карбид вольфрама). Присутствие этой ассоциации минералов в золото-кварцевых, золото-сульфидных и сульфидных рудах невозможно объяснить в рамках наших обычных представлений о гидротермальном процессе. Исследования В.Г.Гогитшвили, обнаружившего сходный набор самородных металлов и их твердых растворов в цеолититах Кавказа, убеждают в том, что минералогический парадокс сосуществования гидроксил- и водосодержащих минералов с минералами резко восстановительной безводной среды кристаллизации – явление не единичное и, вероятнее всего, распространенное шире, чем это сейчас представляется.

Удивительным является также и то, что многие из перечисленных самородных металлов и их твердых растворов присутствуют в числе аксессуар-

ных минералов горных пород разного состава; наиболее разнообразный их видовой состав установлен благодаря исследованиям Б.В.Олейникова в габбро-долеритах Севера Сибирской платформы и Р.Г.Юсупова – в гранитоидах Кураминского хребта в Средней Азии. Эти же минералы открыты в современных океанических осадках и присутствуют в лунных породах. В чем заключается причина столь неожиданно разнообразных условий нахождения самородных алюминия, железа, хрома и многих других металлов? Является ли эта минеральная ассоциация результатом единого процесса, проявляющегося в самой различной геологической обстановке, или самородные металлы – это конвергентные образования, возникающие в результате различных процессов?

Задачами предпринятого автором исследования, результаты которого составляют содержание данной работы, являлись следующие.

1. Анализ и систематизация имеющегося фактического материала как личных исследований автора, касающихся самородных металлов в гидротермальных рудах и в некоторых магматических породах, так и литературных сведений о находках таких минералов в самых различных геологических образованиях с тем, чтобы выявить общие особенности распространения и условий нахождения самородных металлов в земной коре. Для сравнения использованы литературные данные по минералогии самородных металлов в метеоритах и лунных породах.

2. Выявление закономерных ассоциаций самородных металлов и установление их места в процессах минералообразования различного типа.

3. Анализ возможности возникновения восстановительных условий в постмагматических процессах как наиболее важного фактора образования самородных металлов.

4. Анализ причин стабильности самородных металлов при гипогенном преобразовании рудного вещества.

5. Исследование состава, свойств и особенностей кристаллохимии рассматриваемой группы минералов, поскольку многие из них являются новыми или плохо изученными минеральными видами и разновидностями.

Объектами исследований служили золоторудные и золото-серебряные месторождения различных генетических типов, изучением минералогии которых автор занималась в течение многих лет, а также ряд месторождений медно-колчеданных и полиметаллических руд. Районы работ – Урал, Закавказье, Средняя Азия, Восточная Сибирь и восточная часть СССР.

При проведении исследований, помимо традиционных минералогических методов шлихового анализа, оптической микроскопии, химического и спектральных анализов, привлечены современные прецизионные методы. Исследования проводились в сотрудничестве со специалистами лабораторий ИГЕМ АН СССР: рентгеноструктурной (М.Т.Дмитриева), рентгеноспектральной (все анализы состава самородных металлов выполнены на микрозонде MS-46 "Самеса" А.И.Цепиным), электронной микроскопии (А.И.Горшков, К.Е.Фролова, Н.В.Трубкин). Полученные результаты отражены в ряде совместных публикаций.

САМОРОДНОЕ СОСТОЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Встреченные в самородном состоянии химические элементы располагаются в центральной части таблицы Д.И.Менделеева (рис. 1). Свыше 60% из них относятся к *d*-элементам, остальные к *p*-элементам. Среди *s*-элементов, начинающих каждый период, самородных металлов нет, тогда как в химической классификации элементов к металлам отнесены более 4/5 всех известных элементов *s*- (кроме водорода и гелия), *d*- и *f*-типов, а из элементов *p*-типа — алюминий, галлий, индий и таллий.

В атомах *p*-элементов при полностью заполненном *s*-подуровне внешнего уровня происходит последовательное заселение электронами внешнего *p*-подуровня. Электронная конфигурация одного из наиболее распространенных в природе самородных элементов — углерода — записывается как $2s^2 2p^2$ с двумя непарными электронами на внешнем *p*-подуровне. Электронными аналогами углерода являются элементы IVA подгруппы, причем полная аналогия осуществляется лишь для C — Si, с одной стороны, и Ge—Sn—Pb — с другой, тогда как между Si и Ge аналогия достигается лишь в возбужденном состоянии атомов при валентности 4. Максимальная валентность реализуется вследствие изменения электронной конфигурации $s^2 p^2 \rightarrow s^1 p^3$ за счет перескока одного из электронов пары на свободную орбиталь в *p*-подуровне. Полные и неполные электронные аналоги элементов *p*-типа показаны на рис. 2, отображающем один из вариантов таблицы Д.И.Менделеева, предложенный Н.Бором в 1922 г. и модернизированный Б.В. Некрасовым [125]. В рядах аналогов — элементов *p*-типа изменением электронной конфигурации при переходе от основного к возбужденному состоянию характеризуются В—Al—Ga—In—Tl ($s^2 p^1 \rightarrow s^1 p^2$), тогда как электронами связи в элементах VA и VIA подгрупп служат соответственно три и два внешних неспаренных *p*-электрона.

В атомах *d*-элементов при полностью застроенном внешнем *s*-подуровне выделяется ряд элементов с аномальным заполнением электронных уровней, что придает дополнительную устойчивость атомам в их основном состоянии. Для Cr, Cu, Ag, Au, Pt, Pd, Ru, Rh отмечается энергетически выгодный "провал" одного электрона с внешнего уровня на *d*-подуровень соседнего уровня, что происходит при достройке его до пяти или десяти электронов, т.е. до состояния, когда каждая орбиталь занята одним (половина максимальной емкости) или двумя (максимальная емкость подуровня) электронами. У атома Pd происходит двойной "провал" электронов и внешний *s*-подуровень оказывается свободным. Особо устойчив в своем основном (невозбужденном) состоянии атом Hg с заполненным *d*- и внешним *s*-подуровнями. Заполнение внешних подуровней свойственно также атомам Zn и Cd [183].

s-элементы										p-элементы								
	IA	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII B				IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl
4		Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe	
6	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi				

Рис. 1. Положение самородных металлов в периодической таблице элементов Д.И. Менделеева

1 — элементы, встречающиеся в самородном состоянии; 2 — элементы, находящиеся в твердом растворе с самородными металлами

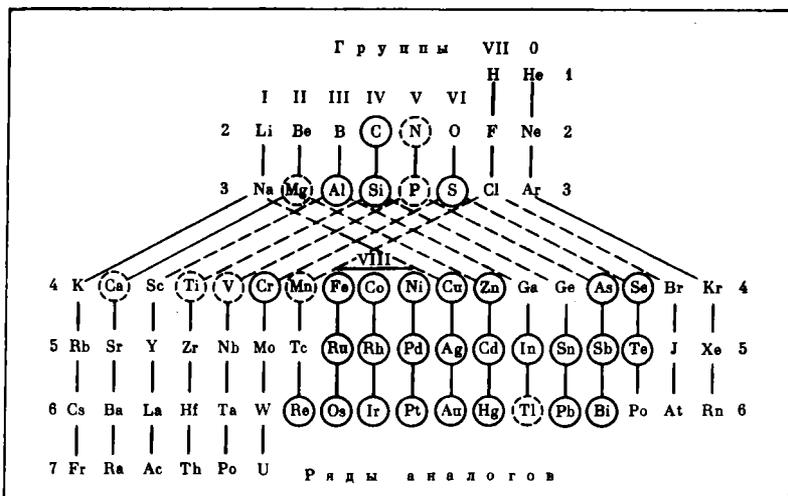


Рис. 2. Модификация периодической системы Д.И. Менделеева, по Н. Бору с дополнениями Б.В. Некрасова [125]

Сплошными линиями соединены полные аналоги; простым пунктиром — элементы-аналоги при некоторых степенях валентности. Обведены сплошным кружком элементы, известные в самородном состоянии; пунктирным — находящиеся в твердом растворе с самородными металлами

Ряды элементов-аналогов больших периодов являются рядами атомов элементов, близких друг другу и химически и геохимически, причем большая часть их известна в самородном состоянии (см. рис. 2), тогда как элементы малых периодов проявляют сходство со своими аналогами лишь в возбужденном состоянии [105]. Электронная аналогия химических элементов имеет определяющее значение для свойств простых веществ и тех реакций, которые протекают с их участием. В самом общем случае степень стабильности элементов в самородном состоянии при соответствующей энергетической выгодности такого состояния можно оценить с помощью термодинамических констант, отнесенных к реакциям диссоциации газовых молекул на составляющие их атомы в нульвалентной форме. Аналогичный

подход к характеристике энергетической прочности фазы с атомной (нейонной) решеткой предложен Б.Ф.Ормонтом [145], который использовал для этой цели величину энергии сублимации простых веществ (и соединений) с образованием одноатомной пары, названную им энергией атомизации, и численно равную величине энтальпии, взятой с обратным знаком.

Известное соотношение $\Delta H = \Delta Z + T\Delta S$, где ΔH — тепловой эффект реакции, функцией которого является энтальпия, $T\Delta S$ — энтропийный эффект, а ΔZ — изменение свободной энергии, в соответствии с началами термодинамики позволяет в первом приближении оценить энергетическую выгодность разрыва связи металл—металл по стандартным величинам термодинамических характеристик простых веществ (табл. 1, 2). Из рис. 3 следует, что наибольшей прочностью связи характеризуются платиноиды и углерод, наименьшей — ртуть, кадмий и цинк. Близкие соотношения указанных величин для выделенных на рис. 3 групп элементов позволяют думать, что в тех природных реакциях, где существует необходимость разрыва или возникновения металлических связей, вероятность существования самородной формы будет близка для Pt, Rh, Ru, Os, Ir и Re (I группа); Fe, Cr, Si, Ni, Co и Pd (II группа); Cu, Zn, Al, Mn, Ag, S, Sb, As (III группа); Bi, Pb, Tl, Te, In, Sn, Cd, Hg (IV группа); Au располагается между II и III группами, тяготея к последней. Ход изменения энтропийного фактора (верхняя часть рис. 3) показывает, что для II группы элементов металлическое состояние энергетически менее выгодно, чем для I группы. III и IV группы элементов разбиваются на две подгруппы с большей энергетической выгодностью самородной формы для Au, Sn, Ag, Sb, Se по сравнению с As, S, Mn, Cu, Al и Pb, In, Bi, Te, Tl по сравнению с Cd и Zn. Высокий энтропийный эффект преобразования Hg, Cd и Zn в парообразную форму делает последнюю вполне вероятной в природных условиях, тогда как для элементов платиновой группы и углерода переход в одноатомный пар весьма затруднен.

Поскольку энтропия является мерой убыли свободной энергии системы с температурой, высокие значения этой величины для элементов IV группы (см. рис. 3) являются косвенным доказательством возможности образования металлических связей в конденсированных фазах этих элементов при температурах относительно более низких, чем температуры образования металлов платиновой группы.

Известно, что изменение удельной теплоемкости с температурой для подавляющего большинства химических элементов имеет одинаковый характер; это позволяет использовать для сравнения табличные величины средней удельной теплоемкости элементов, приводимые для определенного (0–100°С) интервала температур (см. табл. 2). На графике (рис. 4), построенном в координатах $\Delta S_{298}^0 - C_p$, выделяются ряды точек с близкими (если не полностью совпадающими) величинами удельной теплоемкости для Os–Ir–Re–Pt–Au–Te–Bi–Pb–Hg и Ru–Rh–Pd–Ag–Sn–Sb–Cd–Zn; в выделенных рядах закономерно повышается стандартная энтропия реакций конденсации пара в сегрегированные вещества с металлической связью.

Степень "металличности" того или иного элемента оценивается по легкости отщепления электрона от его атома, т.е. по величине потенциала ионизации, однако, как было сказано выше, не все элементы, отнесенные к ме-

Таблица 1

Свойства химических элементов, известных в самородном состоянии [36, 58, 103, 189]

Атомный номер	Элемент	R_A	V_A	E , ккал	I , ккал
6	C	0,77	1,911	143	260
13	Al	1,43	12,244	71	138
14	Si	1,34	10,074	109	188
16	S	1,04	4,710	143	239
24	Cr	1,27	8,576	87	156
25	Mn	1,30	9,199	—	—
26	Fe	1,26	8,376	103	182
27	Co	1,25	8,178	102	181
28	Ni	1,24	7,983	103	176
29	Cu	1,28	8,780	103	178
30	Zn	1,33	9,850	104	216
33	As	1,48	13,573	125	226
34	Se	1,17	6,706	136	225
44	Ru	1,34	10,074	101	170
45	Rh	1,34	10,074	102	172
46	Pd	1,37	10,766	108	192
47	Ag	1,44	12,502	102	175
48	Cd	1,56	15,895	100	207
49	In	1,62	17,801	75	133
50	Sn	1,58	16,515	97	169
51	Sb	1,61	17,473	110	199
52	Te	1,37	10,766	127	208
75	Re	1,37	10,766	107	181
76	Os	1,35	10,301	117	201
77	Ir	1,35	10,302	128	212
78	Pt	1,38	11,004	128	207
79	Au	1,44	12,502	130	213
80	Hg	1,60	17,150	118	241
81	Tl	1,71	20,936	97	170
82	Pb	1,75	22,440	97	171
83	Bi	1,82	25,242	95	168

таллам, встречаются в природе в самородном состоянии. Неизвестны самородные металлы IA, IIA (*s*-элементы), IIIB, IVB, VB (*d*-элементы) — подгрупп, т.е. элементы, начинающие периоды. Этим элементам свойственны самые низкие величины ионизационных потенциалов (наибольшая степень "металличности") (см. табл. 1; рис. 5): в ряду стандартных электродных потенциалов они занимают крайнюю левую часть, т.е. являются восстановителями, наиболее сильные из которых щелочные металлы Li, Na, K, Rb, Cs. Элементы VIII группы выступают в качестве окислителей, наиболее сильные из которых F и Cl. К галогенам по своим химическим свойствам примыкает водород, который может являться также и восстановителем.

Поскольку потенциал ионизации является мерой энергии, необходимой

E/I	ЭО, кДж/моль	S_{298}^0 , кал/град	ΔH_{298}^0 , ккал	ΔZ_{298}^0
0,55	1550 (+4)	1,372	170,90	160,05
0,51	921 (+3)	6,770	78,67	68,96
0,58	1088 (+4)	4,500	108,04	97,42
0,60	1571 (+6)	7,780	65,22	55,72
0,56	1466 (+6)	5,700	95,00	84,27
—	—	7,650	69,30	60,00
0,56	984 (+3)	5,840	99,67	88,75
0,56	1278 (+4)	7,180	102,38	91,74
0,58	1362 (+4)	7,140	102,48	91,64
0,58	984 (+2)	7,970	76,50	67,00
0,48	858 (+2)	9,940	31,20	22,70
0,55	1257 (+5)	8,400	72,30	62,40
0,60	1466 (+6)	10,150	49,70	39,84
0,59	1445 (+8)	6,820	144,00	132,77
0,59	1109 (+4)	7,530	133,00	122,03
0,56	1172 (+4)	9,060	108,00	99,00
0,58	733 (+1)	10,200	68,09	58,80
0,48	816 (+2)	12,370	26,72	18,46
0,56	900 (+3)	13,820	52,70	43,70
0,57	1109 (+4)	10,550	72,20	63,87
0,55	795 (+3)	10,920	64,15	54,57
0,61	1341 (+6)	11,830	45,82	36,34
0,59	900 (+4)	8,890	185,65	174,845
0,58	963 (+4)	7,800	189,00	177,50
0,60	941 (+4)	8,700	160,00	148,74
0,62	900 (+2)	9,950	135,21	124,46
0,61	963 (+3)	11,330	87,30	77,82
0,49	900 (+2)	18,170	14,67	7,62
0,57	738 (+2)	15,350	43,25	34,93
0,57	733 (+2)	15,490	46,64	38,76
0,56	816 (+3)	13,580	49,80	40,53

для отрыва электрона от нейтрального атома, величина его служит показателем легкости окисления и реакционной способности атомов в химических реакциях. Эта способность оценивается также по величине сродства атома к электрону, представляющей энергию, выделяющуюся при присоединении электрона (не обладавшего кинетической энергией) к изолированному атому. Сродство атома к электрону совпадает по величине и знаку с потенциалом ионизации отрицательного однозаряженного иона атома, т.е. может служить мерой его склонности к восстановлению. Потенциал ионизации и сродство к электрону — строго определенные параметры элементов, часть их приведена в табл. 1. Соотношения этих параметров, представленных на рис. 6, наглядно иллюстрируют возрастание склонности атомов к окисле-

Таблица 2

Некоторые термические свойства металлов [по 189]

Металл	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Теплопроводность, 0–100°С, Вт/(м·К)	Средняя удельная теплоемкость, 0–100°С, Дж/(кг·К)	Удельная теплоемкость для 400°С, Дж/(кг·К)
Al	660,1	2520	238	917	1076
Bi	271	1564	9	124,8	147 (250°С)
W	3400	5555	174	138	140
Fe	1536	2860	78,2	456	611
Au	1063	2860	315,5	130	140
In	156,4	2070	80	243	–
Ir	2454	4390	146,5	130,6	140
Cd	320,9	767	103	233,2	260 (300°С)
Ca	839	1484	125	624	–
Co	1492	2930	96	427	–
Si	1412	3270	138,5	729	–
Mn	1244	2060	7,8	486	–
Cu	1083,4	2560	397	386,0	420
Ni	1455	2915	88,5	452	519
Sn	231,9	2625	73,2	226	260 (200°С)
Os	3030	5000	87,5	130	–
Pd	1552	2960	75,5	247	260
Pt	1769	3830	71,5	134,4	141
Re	3180	5690	47,6	138	(150)
Rh	1966	3700	149	243	280
Hg	–38,87	357	8,65	138	–
Ru	2310	4120	116,3	234	–
Pb	327,4	1750	34,9	129,8	138 (300°С)
Ag	960,8	2163	425	234	(230)
Sb	630,5	1590	23,8	209	(230)
Te	450	988	3,8	134	–
Ti	1667	3287	21,6	528	619
Cr	1860	2680	91,3	461	582
Zn	419,5	911	119,5	394	444

нию или восстановлению. Соответственно возрастают окислительные и уменьшаются восстановительные свойства от щелочных металлов до галогенов, причем ближние к галогенам элементы (S, Se, Au, Pt, Ir, Te) обладают ярко выраженными окислительными свойствами, а ближняя к щелочным металлам (Al, U, Tl, Ti, Cr) – восстановительными свойствами. К группе атомов, устойчивых в своем основном невозбужденном состоянии (благородные газы Ar, Kr, Xe, Rn), примыкают Hg, Zn, Cd, в меньшей мере щелочноземельные элементы, характеризующиеся близкими друг другу малыми величинами сродства к электрону (рис. 6).

Полусумма потенциалов ионизации и электросродства – общее электросродство элементов или их электроотрицательность. Это понятие, впервые

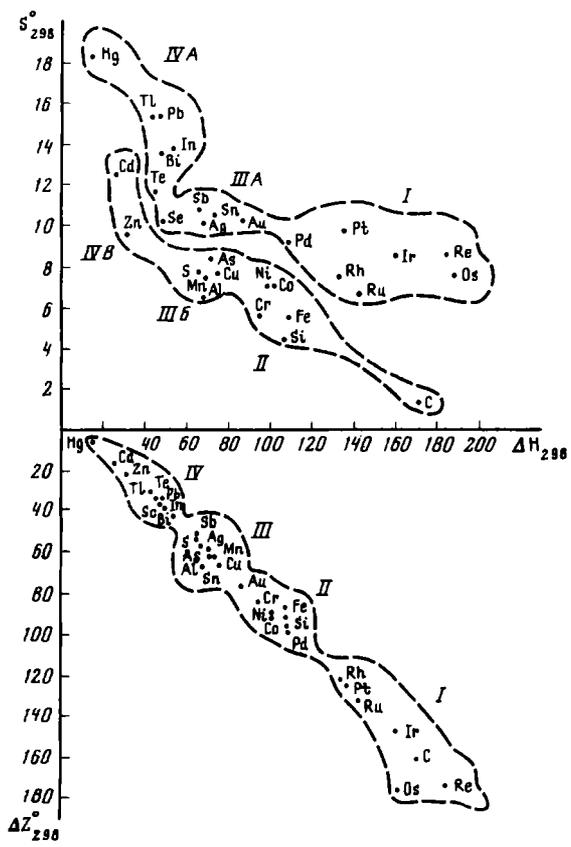


Рис. 3. Группы химических элементов, различающиеся в зависимости от термодинамических характеристик реакций конденсации из паровозобного состояния

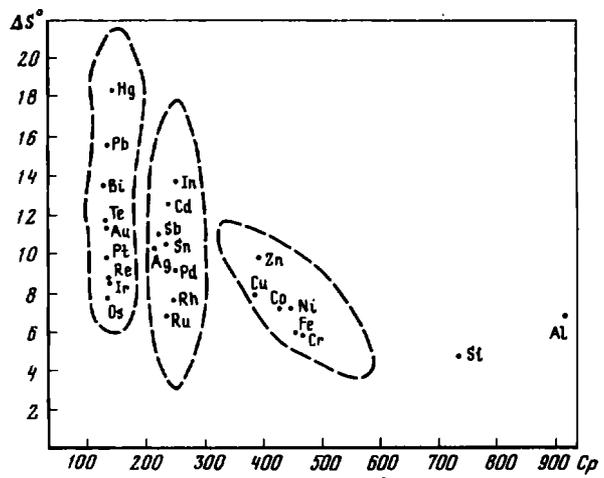


Рис. 4. Группы химических элементов, различающиеся по величинам средней удельной теплоемкости

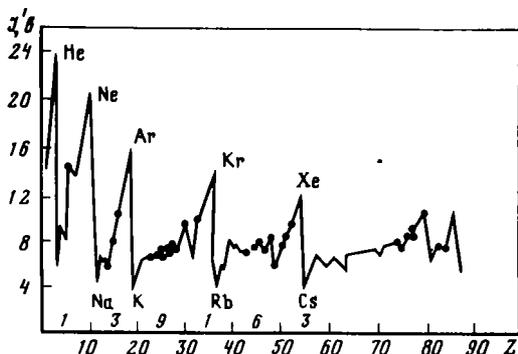


Рис. 5. Периодическое изменение величин ионизационных потенциалов химических элементов; выделены элементы, известные в самородном состоянии

введенное Р.С.Маллиkenом, широко используется в минералогии. Из определения сущности понятий потенциала ионизации и электросродства элементов следует, что соотношения этих величин могут быть использованы для оценки устойчивости элементов в их основном невозбужденном состоянии. Если группа щелочных металлов, характеризующаяся самыми низкими величинами электросродства и потенциала ионизации, в химических реакциях проявляет свойства положительно заряженных, а галогены — отрицательно заряженных частиц, то в ряду элементов от Al и In до S и C возрастает устойчивость атомов к окислению (рис. 7). При этом оказывается, что величины отношения E/I близки, если не полностью совпадают, для геохимически родственных групп элементов (см. табл. 1). Среди последних выделяются ряды элементов, с последовательно увеличивающимися (от 0,48 до 0,62) отношением E/I : Zn, Cd, постоянно встречающиеся совместно в природных процессах, Hg, затем Al, ряд Sb, As, C, ряд геохимически близких Cr, Mn, Fe, к которым примыкают Bi и In, затем Sn и Pb, неизменно сопутствующие друг другу в форме самородных металлов; Ni, Cu, Ag, к которым примыкают Si и Os, Ru, Rh, Re; S, Se, Ir; Te и Au — известная ассоциация самородных металлов в золоторудных месторождениях, и, наконец, Pt.

Стабильность элементов в их основном неионизированном состоянии определяется устойчивостью их относительно окислителей, главнейшие из которых в природе — кислород, сера, хлор и фтор; необходимо также оценить способность элементов вступать во взаимодействие с водородом.

Расчеты сродства элементов, находящихся в твердом состоянии к кислороду и сере (в форме их газообразных молекул O_2 и S_2), выполнены А.А.Маракушевым, использовавшим величины свободных энергий (ΔZ_{298}^0 , ккал) реакций $2/mM_nO_m = 2n/mM + O_2$ и $2/mM_nS_m = 2n/mM + S_2$ [104]. Приводимые величины ΔZ_{298}^0 относятся к реакциям, протекающим при нормальных температуре и давлении; пересчет этих величин применительно к условиям высоких температуры и давления на твердые фазы привел к заключению о том, что и в этом случае соотношения химического сродства элементов принципиально не изменяются. Выводы, следующие из рассмотрения химической активности элементов в реакциях образования

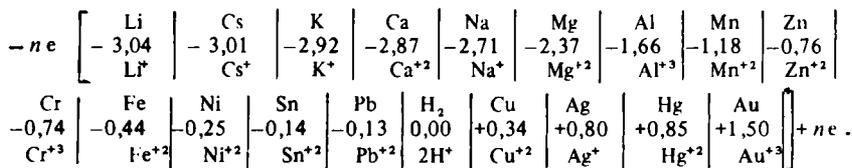
их окислов (а также силикатов или алюмосиликатов) и сульфидов, следуют из анализа различного поведения в растворах ионов разной валентности. По заключению А.А.Маракушева, в самородном состоянии наиболее устойчивы Au, Ag, Hg, металлы платиновой группы (широко известные в качестве самородных); к последним тесно примыкают Cu, As, Sb, Bi, Pb, Re, а в особо восстановительных условиях — Ni, Co, Mo, Fe, W, Sn, In; считалось, что в условиях земной коры самородное состояние исключается для Zn, Mn, V, Cr, Ga, Ta, Ti, Al, U, Th, Be, Sc, щелочных и щелочноземельных элементов.

А.А.Маракушевым показано, что давление оказывает стабилизирующее влияние на соединения металлов щелочного типа с летучими компонентами, а снижение давления способствует их дегазации.

Увеличение давления и температуры приводит к возникновению газосодержащих соединений легких металлов и к дегазации (металлизации) соединений других металлов. Нарастание щелочных свойств элементов коррелируется с понижением их общей индифферентности в химических реакциях. Этот вывод был использован для объяснения образования алюминия в расплавах на больших глубинах [143].

Самородные элементы формируются в условиях преобразования ионов в неионизированные атомы; электростатическое равновесие достигается не ассоциацией противоположно заряженных ионов, а сочетанием электронейтральных атомов. Изменения свободной энергии реакций $A = A^{n+1} + ne^-$ и $A + ne^- = A^{-n}$ отвечают наиболее энергетически выгодному их протеканию; в свободном состоянии в водном растворе будут устойчивы те элементы, которые характеризуются положительными величинами изменений свободной энергии. В.М.Павшин [149], рассматривая изменения прочностей связи и энергии ионизации, показал, что в водных растворах увеличению этих характеристик соответствует повышение свободной энергии гидратации. При отнесении свободной энергии образования иона к одному электрону получается ряд: Au—Pt—Te—Ir—Pd—Se—Hg—Ag—Po—Rh—Cu—S—Ru—As—Sb—Re—Bi—Ge—Pb—Sn—Mo—Ni—Co—Tl—Cd—Fe, соответствующий падению устойчивости элементов в их неокисленном состоянии в водных растворах.

При рассмотрении устойчивости самородных элементов в водной среде необходимо принять во внимание электрохимическое взаимодействие ионов в растворах электролитов. Известен электрохимический ряд напряжений:



Все металлы, имеющие отрицательные стандартные электродные потенциалы, вытесняют водород из разбавленных кислот, анионы которых не проявляют окислительных свойств, и при этом растворяются в них. По отношению к положительно заряженным ионам этих металлов свободный водород выступает как восстановитель. Свободный водород не может быть восстановителем металлов с положительными стандартными электродными

Таблица 3

Энергии диссоциации (ΔH_0° , ккал) двухатомных газовых молекул [104]

Атомный номер	Элемент	H	O	S	Cl	F
6	C	80	256	181	94	129
13	Al	67	(116)	96	117	160
14	Si	74	190	147	108	128
15	P	81	142	106	73	110
16	S	84	123	101	(69)	85
17	Cl	102	63	(62)	57	59
20	Ca	39	110	80	94	132
22	Ti	(69)	156	115	117	135
23	V	(68)	150	113	113	(131)
24	Cr	66	108	80	87	105
25	Mn	55	97	71	85	106
26	Fe	(60)	97	80	83	(100)
27	Co	(64)	87	81	94	103
28	Ni	68	86	85	88	103
29	Cu	62	63	67	86	98
30	Zn	19	65	48	53	87
33	As	(76)	114	95	(85)	(107)
34	Se	(78)	100	90	76	80
44	Ru	(62)	104	(86)	(73)	(89)
45	Rh	(65)	90	(87)	(83)	(91)
46	Pd	(67)	(85)	(92)	(76)	(88)
47	Ag	53	57	(80)	74	85
48	Cd	16	66	47	49	(70)
49	In	57	76	68	102	121
50	Sn	60	126	110	98	112
51	Sb	(67)	92	(82)	85	104
52	Te	(69)	93	80	(72)	(75)
74	W	(65)	158	(120)	100	125
75	Re	(63)	(110)	(81)	(68)	(80)
76	Os	(65)	(108)	(89)	(58)	(64)
77	Ir	(72)	84	(109)	(72)	(73)
78	Pt	80	85	(110)	(69)	(67)
79	Au	74	(50)	99	69	60
80	Hg	9	(68)	48	23	30
82	Pb	42	89	81	71	84
83	Bi	58	81	75	72	75

Примечание. В скобках указаны экстраполированные значения величин энергий диссоциации.

потенциалами (Cu, Ag, Au, Hg). Практически полным отсутствием химического взаимодействия отличаются Hg, Cd, Zn, сродство к водороду у которых столь же низкое, как и у благородных газов. Предполагается, что низкое сродство к водороду может быть связано с особой устойчивостью электронной структуры этих элементов с внешней *p*-орбиталью. Отсюда следует химическая инертность Hg, Cd, Zn относительно водорода и способ-

Таблица 4

Ряды элементов по убывающему средству их к различным окислителям (по данным табл. 3)

Окислитель	Ряды элементов
H	Cl S P (C, Pt) Se As (Si, Au) Ir (Ti, Te) (Ni, V) (Al, Pd) Sb Cr
O	C Si W Ti V P Sn S Al As (Ca, Re) (Cr, Os) Ru
S	C Si W Ti V (Sn, Pt) Ir P S Au Al As Pd Se
Cl	(Al, Ti) V Si In W Sn (C, Ca, Co) Ni Cr Cu (Mn, Sb, As) (Fe, Rh)
F	Al Ti Ca C Si W In Sn P As Mn Cr Sb (Co, Ni)

Примечание. В скобки заключены элементы с одинаковой величиной энергии диссоциации газовых молекул.

ность их к миграции в водородной среде в форме одноатомных свободных группировок [104].

Для более непосредственного выражения химического средства необходим переход к реакциям образования химических соединений из одноатомных газов. Возникновение одноатомных элементарных газов из веществ в стандартном состоянии (см. табл. 1) сопровождается поглощением значительных энергий сублимации твердых веществ $M_{тв} = M_{газ}$ и диссоциации газовых молекул $1/2 O_2 (газ) = O_{газ}$. Эти энергии характеризуют взаимное средство между атомами одного и того же вещества; А.А.Маракушевым [104] они названы химическим автосредством. Сила взаимной связи между атомами одного и того же вида определяет возможность возникновения самостоятельных металлических фаз, но этот фактор должен рассматриваться относительно воздействия окислителей.

Для оценки средства элементов к кислороду, сере и другим распространенным в природе окислителям привлечены величины энергии диссоциации соответствующих двухатомных газовых молекул, отвечающей в первом приближении силе связи элементов с указанными окислителями. По данным табл. 3 построены ряды убывающего средства к различным окислителям (табл. 4). В основной своей части эти ряды совпадают с рядами самородности Ф.А.Летникова [96]. Наибольшей устойчивостью отличаются металлическое золото, серебро в присутствии кислорода, кадмий, цинк, ртуть в присутствии всех прочих окислителей. Обращают на себя внимание близкие величины химического средства Ag, Fe, Te и Sn, Pt к сере, Mn, Sb, As и Au, S, Pt — к хлору, Co, Ni и Bi, Te — к фтору, что является косвенным признаком близкого поведения элементов в рассматриваемых средах. Следствия из детального рассмотрения величин химического средства в приложении к проблемам петрологии и рудогенеза проанализированы А.А.Маракушевым [104]. Для наших целей важно, что геохимические родственные элементы проявляют различное средство к тем или иным окислителям. Так, золото и серебро, распространенные в золоторудных месторождениях в виде твердых растворов, оказываются разобщенными в водородной среде, где Ag относительно индифферентно к водороду, а Au способно к образованию гидридов. В среде, богатой хлором и фтором, более реакционно-

(Rh, Os, W) Co Re (Cu, Ru) (Sn, Fe) Bi In Mn Ag Pb Ca Zn Cd Hg
 Se (Mn, Fe) Te Sb Rh Pb Co Ni (Pt, Pd) Ir Bi In Hg Cd Zn (Cu, Cl) Ag Au
 Os Rh Ru Ni Sb (Co, Pb, Re) (Ca, Cr, Fe, Te, Ag) Bi Mn In Cu Cl (Zn, Hg) Cd
 (Se, Pd) Ag (P, Ru) (Bi, Te, Ir) Pb (Au, S, Pt) Re Os Cl Zn Cd Hg
 Fe Cu Rh Ru Pd Zn (S, Ag) Pb (Se, Re) (Bi, Te) Ir Cd Pt Os Au Cl Hg

способно серебро, а в среде, богатой серой – золото, причем при обилии хлора сродство к сере больше у золота, а в среде, обогащенной фтором, с серой ассоциирует серебро.

Приведенные выше положения относятся к термодинамическим свойствам изолированных отдельно взятых атомов элементов. Для возможности существования в природе элементов в их основном невозбужденном состоянии были привлечены представления об электронном строении атомов и вытекающим отсюда характеристикам – потенциалам ионизации, сродству к электронам и электросродству (электроотрицательности) элементов, характеризующим склонности их к окислению или восстановлению в химических реакциях. Стабильность элементов в нульвалентной форме оценивается, с одной стороны, по энергии связи между атомами одного сорта (отнесенной к энергиям сублимации вещества и диссоциации их газовых молекул) и, с другой стороны, по рассчитанным [104] величинам химического сродства элементов к важнейшим природным окислителям или восстановителям – водороду, кислороду, сере, хлору, фтору, углероду. Выводы, полученные на основании такого рассмотрения, сводятся к следующему.

1. Электронное строение атомов химических элементов определяет устойчивость их в основном состоянии. Наибольшую вероятность нахождения в природе в самородном виде среди *p*-элементов имеют атомы с полностью или наполовину заполненной емкостью внешней орбитали (Al, Si) или с максимальным числом валентных электронов (свойственных замкнутым оболочкам инертных газов) на внешних подуровнях (S). В самородном состоянии могут быть встречены все элементы *d*-типа (за исключением начальных и конечных для каждого периода). Особенно устойчивы в своем основном состоянии атомы Cr, Cu, Ag, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, Zn, Cd, Hg.

2. Заложенный в таблицу Д.И.Менделеева принцип аналогии свойств химических элементов позволяет надеяться, что в самородной форме будут обнаружены Ge – электронный аналог Sn, Pb и Si, C, Ga и Tl – электронные аналоги In и Al, а также Mo и W – электронные аналоги Cr.

3. Принципиальная возможность нахождения в природе химических элементов в самородной форме реализуется в зависимости от их окислительно-восстановительных свойств и химического сродства к окислителям и

склонности к гидролизу в водных растворах. Химическая активность элементов различна по отношению к разным окислителям. Самородная форма Si, например, возможна в водородной среде и маловероятна в средах, богатых Cl, F, S и O; Al устойчив в водородной и серной среде, причем в первом случае его устойчивость близка к таковой Pd, а во втором – к устойчивости Au и As. В водных растворах наиболее устойчивы Au, Pt, Te и наименее устойчивы Co, Tl, Cd, Fe, Si, Al.

4. Стандартные термодинамические характеристики химических элементов позволяют наметить возрастающую энергетическую выгодность образования металлических связей по мере понижения температуры в ряду элементов от Re, Os, Ir до Zn, Cd, Hg (см. рис. 3).

5. Близость тепловых характеристик для ряда элементов, различающихся величиной энтропийного эффекта образования металлических связей (см. рис. 4), приводит к выводу о наличии различных рядов элементов в системах, характеризующихся различным теплосодержанием. Наибольшим поглощением тепла характеризуются процессы образования металлических связей Al и Si, затем следуют ряды элементов Cr–Fe–Ni–Co–Cu–Zn; Ru–Rh–Pd–Ag–Sn–Cd–Sb–In; Os–Ir–Re–Pt–Au–Te–Bi–Pb–Hg. В пределах каждого ряда в соответствии с возрастанием энтропийного эффекта и уменьшением свободной энергии реакций образования металлических связей металлы, начинающие ряд, требуют относительно более высокой температуры образования, чем металлы, заканчивающие его.

Глава II

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ И УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ САМОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Минералы класса самородных металлов, их природных твердых растворов и интерметаллидов обнаружены в самых разнообразных геологических образованиях. К числу распространенных и достаточно изученных относятся самородные Cu, Au, Ag, Fe, платиноиды группы Pt и Os, сера и углерод; менее распространены, хотя в некоторых типах гидротермальных руд встречаются в значительных скоплениях, Sb, Bi, As, Te Hg и амальгамы Au, Ag, Cu, редкие и крайне редкие Ni, Pb, Zn, In, недостоверные – Ta. В последние годы в СССР открыты самородные Cr, Cd, Al, Co, найденные в двух-трех пунктах. Среди природных твердых растворов металлов и интерметаллических соединений хорошо известны минералы систем Au–Ag, Au–Ag–Cu, Au–Sb, Ag–Sb, Ag–As, Cu–Sb, Cu–As, Fe–Ni, Fe–Co, в последние годы открыты Fe–Cr (Si, Co, Ni, Mn), Cu–Zn (Pb, Sn, Sb). Минералы рассматриваемого класса встречены в разнообразных типах изверженных горных пород, рыхлых и литифицированных осадочных образованиях, метаморфических толщах, глубоководных океанических осадках, современных отложениях металлоносных рассолов и возгонах вулканов. Они обычны для гидротермальных руд различных генетических типов. Некоторые из них обнаружены в кристаллических породах, брекчиях и реголите Луны; минералы системы Fe–Ni распространены в метеоритах.

Сопоставляя распространенность в земной коре самородных металлов с

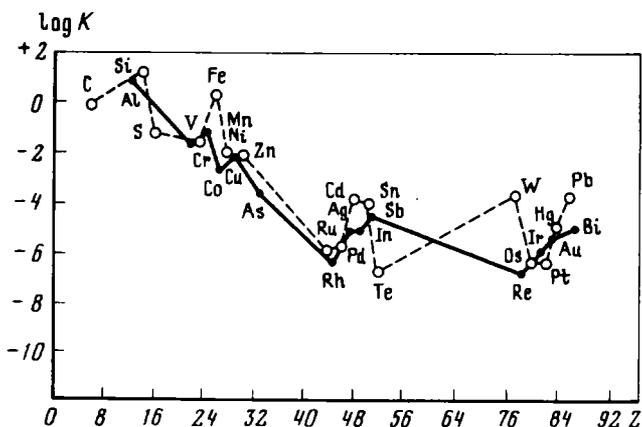


Рис. 8. Самородные металлы на кривой атомных кларков элементов земной коры; сплошная линия — нечетные элементы, пунктирная — четные

атомными кларками химических элементов [по 33] (рис. 8), можно заключить, что самородное состояние наиболее часто отмечается для наименее распространенных элементов, что особенно четко видно для нечетных элементов. Среди четных исключение составляют углерод, сера и железо, характеризующиеся высокими кларками и широко распространенные в самородном виде.

Промышленную ценность представляют главным образом скопления самородного золота и серебра, достигающие в гидротермальных месторождениях концентраций, в сотни и тысячи раз превышающих их кларки. В золотых и золото-серебряных рудах встречены сопутствующие золоту и серебру самородные медь, цинк, свинец, железо и многие другие металлы и интерметаллиды. Приводимые ниже сведения об условиях нахождения самородных металлов в тех или иных геологических образованиях относятся в большей мере к тем золоторудным, золото-серебряным и медно-колчеданным месторождениям, которые изучались автором с минералогических позиций; необходимые дополнения, а в некоторых случаях и полные описания месторождений иных типов заимствованы из литературных источников. Приводится сравнение условий нахождения самородных металлов в гидротермальных рудах с таковыми в изверженных горных породах, осадочных образованиях, современных отложениях действующих минералообразующих систем, а также в метеоритах и породах поверхности Луны. Такое сравнение интересно из-за вырисовывающихся черт сходства ассоциаций рассматриваемых минералов в самых различных геологических образованиях.

САМОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ В МЕТЕОРИТАХ

Самородные металлы системы Fe—Ni (Co) настолько обычны в метеоритах, что, как хорошо известно, в зависимости от количественных соотношений силикатного вещества и железо-никелевых металлов выделяют железные (98% металлов), железо-каменные (30—60% металлов) и каменные метеориты, в которых железо-никелевые металлы относятся к числу второ-

Таблица 5

Самородные металлы метеоритов ([91])

Тип метеорита	Минералы	Распространенность, %
Железные		
Гексаэдриты	Камасит (4–6% Ni)	98
Октаэдриты	Камасит (6–14% Ni), тэнит Эпсилон-железо Метакамасит Медь самородная Алмаз	98 Акцессорный Акцессорный Акцессорный Акцессорный
Атакситы, бедные Ni	Камасит (4–6% Ni)	98
Атакситы, богатые Ni	Тэнит, камасит	98
Железо-каменные		
Палласиты	Камасит (10% Ni), тэнит	30–55
Сидерофиры	То же	50
Мезосидериты	То же	51
Каменные		
Хондриты		
энстатитовые	Камасит (7% Ni), тэнит Медь самородная Клифтонит	17–28 Акцессорный Акцессорный
обыкновенные	Камасит (5,8% Ni), тэнит (21% Ni) Медь самородная	16–21 Акцессорный
углистые, тип III	Камасит (8% Ni) Аваруит Медь самородная Графит	Акцессорный Акцессорный Акцессорный Акцессорный
Ахондриты		
энстатитовые	Камасит (5,8% Ni) Медь самородная	Второстепенный Акцессорный
гиперстеновые	Камасит (2,8% Ni)	Акцессорный
оливиновые	Тэнит	Акцессорный
оливин-пижонитовые	Камасит (4–5% Ni) Алмаз Графит Лонсдейлит Чаоит	8–10 До 1–2 Акцессорный Акцессорный Акцессорный
Говардиты	Камасит (4–4,5% Ni)	Акцессорный
Эвкриты	Камасит (0,1% Ni)	Акцессорный
Дигениты	Камасит (до 10% Ni) Тэнит (до 60% Ni)	Акцессорный Акцессорный

степенных и акцессорных, достигая 10–30% их массы лишь в некоторых типах (табл. 5). Если в первом приближении учесть относительную распространенность метеоритов разных типов, то окажется, что в веществе метеоритов, попавших на земную поверхность, примерно 1/3 их массы составляют металлы группы железа. Они отсутствуют лишь в некоторых типах углис-

ных хондритов с аномальными для метеоритов ассоциациями гидратированных слоистых силикатов, сопровождаемых сульфатами, карбонатами и другими кислородсодержащими минералами [91].

Железо-никелевые металлы метеоритов представляют собой твердые растворы системы Fe—Ni(Co) с содержанием Ni, варьирующим от десятых долей процента до 60%. Обычно указывалось, что содержание Co составляет десятые доли процента, однако в последние годы обнаружены гораздо более высокие количества этой примеси, достигающие 30% [238]. Помимо Ni и Co, в железе растворены малые примеси Cu, Sn, Mo, Ga, Ge, Au, Ag, Cr и платиноидов, P, C, S, есть упоминания о присутствии Si (известны также силициды железа) [226], таким образом Fe—Ni металлы метеоритов представляют собой сложную поликомпонентную систему [32]. За длительную историю становления вещества метеоритов эта металлическая система претерпела ряд фазовых и структурных преобразований. Различают следующие минералы.

Камасит, или α - (Fe—Ni), с содержанием Ni до 10% (в среднем 5,5%) встречается в кристаллах и крупных монокристалльных пластинках размером до 30 см, сплошных зернистых массах (гексаэдриты) или в неправильных зернах размером в несколько миллиметров в рекристаллизованных разновидностях железных метеоритов. Е.Л.Криновым в 1955 г. описаны удивительные формы камасита, пронизывающего в виде тонкой, толщиной несколько миллиметров пластины площадью ~ 400 см² вещество обыкновенного хондрита (метеорит Тимохин). Обычно камасит вместе с силикатами заполняет промежутки между хондрами, образуя скопления мелких (до 1 см) зерен неправильной лапчатой формы; образует губчатую массу, в которую погружены зерна силикатов (хондриты); встречается в мелких зернах и чешуйках, рассеянных в массе каменных метеоритов. В виде включений неправильной или округлой формы (размером в десятки микрометров) он распространен в силикатах как внутри крупных кристаллов, так и в мелкозернистом цементе брекчиевых разновидностей метеоритов.

Тэнит, или γ - (Fe, Ni), содержит переменное количество Ni (до 62%). В зависимости от характера распределения Ni выделяют зональные, с повышенными количествами Ni лишь в краях зерен, и светлые (высоконикелистые) тэниты. Обнаружена упорядоченная структурная модификация тэнита — тетратэнит FeNi [239]. Тэнит распространен почти исключительно в виде закономерных сростков с камаситом, располагаясь в промежутках между пластинами камасита, пересекающимися по направлениям октаэдрических плоскостей (видманштетеновы структуры, характерные для октаэдритов). Мелкозернистые эвтектоидные прорастания тэнита и камасита называются плесситом. Тонкозернистые закономерные сростки тэнита и камасита (типа плессита) иногда располагаются внутри зерен тэнита в их центральной части, вследствие чего такой тэнит получил наименование "облачно-го". Реже тэнит встречается в мелких неправильных выделениях в сростании с силикатами. В хондритах описан поликристаллический агрегат зерен тэнита с содержанием Ni 48—57%, в которых каждое зерно тэнита с облачным ядром окружено каймой тетратэнита, тогда как в межзерновом пространстве поликристаллического агрегата сосредоточены камасит и силикаты [95].

Закономерные сростки тэнита и камасита обычно рассматриваются как

результат распада высокотемпературной γ -фазы твердого раствора Fe–Ni, в котором зарождение камасита и его последующий сегрегационный рост по диффузионному механизму приурочены к плоскостям {111} [52]. Переменный состав тэнита и камасита свидетельствует о том, что распад высокотемпературного твердого раствора прошел не до конца, и выделившиеся фазы относятся к неравновесным. Полагают, что формирование плессита является следующим этапом распада высокотемпературного твердого раствора в условиях затрудненной диффузии [92]. Вместе с тем высказана точка зрения о том, что закономерно ориентированные камасит-тэнитовые сростки – результат так называемойковки с низкотемпературным отжигом [238]. Условия для протекания таких процессов могут быть реализованы на телах метеоритов, покрытых реголитовым чехлом; слои, подстилающие реголит, хотя и не дробятся, но испытывают многократно повторяющиеся ударные воздействия с некоторым нагревом и последующим медленным остыванием.

В метеоритах, претерпевших вторичный высокотемпературный прогрев и ударно-шоковое воздействие, возникают фазы, отличающиеся от исходных Fe–Ni сплавов. Во внешних частях некорродированных железных метеоритов поверхностная зона толщиной всего 2–4 мм, образующаяся в результате быстрого прогрева и столь же быстрого остывания при прохождении земной атмосферы, содержит так называемый штриховой камасит (метакамасит), или α_2 - (Fe, Ni), значительно большей твердости (190–220 кгс/мм²), чем первоначальные высокотемпературные Fe–Ni сплавы. Предполагается диффузионный механизм возникновения этой фазы, однако причины, вызывающие повышение твердости, не вполне ясны. Штриховой камасит встречается также во внутренних частях каменных и железно-каменных метеоритов, где не существует внешняя зона как среда образования α_2 -фазы [229].

При высоких давлениях (>130 кбар), реализуемых при ударно-шоковых воздействиях, камасит преобразуется в эпсилон-железо, или ϵ = (Fe, Ni), с гексагональной плотнейшей упаковкой. Эпсилон-железо характеризуется высокой плотностью (8,46 г/см³ по сравнению с 7,86 г/см³ у обычного камасита). При отсутствии давления медленно переходит в α -фазу с большой твердостью (300–350 кгс/мм²); переход осуществляется по механизму разупорядочения [238]. При отжиге (повторном высокотемпературном прогреве) и рекристаллизации $\gamma \rightarrow \alpha$ -фаза превращается в обычный α -камасит.

Известно, что камасит обогащен P, Si и Co, тогда как в тэните концентрируются C, Cr, Cu, Ga, Ge, что качественно совпадает с результатами исследований феррит-аустенитных сталей, но нуждается в количественных уточнениях [238]. В качестве продуктов распада такого рода твердых растворов рассматриваются фосфиды, карбиды и нитриды металлов. Шрейберзит и его морфологическая разновидность – рабдит – минералы, часто сопутствующие камаситу. В октаэдритах камасит окаймляет выделения шрейберзита, сростается с ним в закономерных тэнит-камаситовых агрегатах и нередко находится внутри шрейберзита в виде мелких овальных включений. Вместе с рабдитом среди камасита встречается нитрид хрома – карлсбергит.

В сростаниях с плесситом и камаситом присутствуют карбиды железа.

Когенит характерен для грубоструктурных октаэдритов и почти не встречается в метеоритах с содержанием Ni ниже 6–8%, хотя единичные находки относятся также к гексаэдритам, содержащим 5,4% Ni, и аномальным поликристаллическим железным метеоритам с очень высоким содержанием Ni (до 25,6%) [229]. Когенит размещается в центральной части камаситовых пластин и образует каймы вокруг троилита, силикатов и шрейберзита. Гексонит, помимо включений в камасите, часто образует так называемые карбидные розы в участках распространения плессита. Карбиды железа относят к наиболее поздним продуктам распада твердых Fe-Ni-C растворов; предполагается, что выделение гексонита происходит при температурах порядка 400–500°С [229].

Во многих перекристаллизованных хондритах и ахондритах встречаются мелкие (от долей миллиметра до 0,1–0,3 мм) шарики никелистого железа, обычно с каймой из троилита [94]. В виде мельчайших овальных включений металлы Fe-Ni состава присутствуют в тонких прожилках троилита, секущих зерна силикатов и хромита. Для одного из типов брекчиевых ахондритов – диогенита – описана ассоциация Fe-Ni минералов с троилитом, хромитом и силикатной фазой, отнесенной к тридимиту; минералы этой ассоциации концентрируются в тонких трещинах, пересекающих крупные зерна пироксенов, и образуют неправильные скопления в мелкозернистой силикатной массе цемента метеоритной брекчии [239]. Неизвестными для Земли минералами, ассоциирующими с троилит-камаситовыми сростками, являются сульфиды хрома – добреелит и брецинант. К числу весьма редких минералов относятся синоит Si_2N_2O , присутствующий только в энстатитовых хондритах, и перриит $(Ni, Fe)_x(Si, P)_y$, являющийся по существу самородным никелем с переменными количествами Fe, Si, P в твердом растворе; средние содержания этих примесей в перриите, соответственно, 3, 12 и 5% [248].

Единственной является находка никелистого хрома (или хромистого никеля), обнаруженного в мельчайших выделениях среди алмаз-графитовых сростков бесполовошпатовых ахондритов – уреилитов; зерна твердого раствора Ni и Cr ($Ni : Cr \approx 1$) находятся в тесном прорастании с хромитом, троилитом и камаситом [31].

Медь самородная в мелких зернах (порядка нескольких микрометров) присутствует почти во всех типах метеоритов, особенно часто в каменных и железных. В последних встречается в троилитовых желваках (нодулях) в их внешней кайме, где ассоциирует с хромитом и фосфатами. Замечено, что самородная медь никогда не образует включений внутри Fe-Ni металлов, но часто бывает включена в хромит [226] и содержит 1–2% Fe и Ni в твердом растворе.

О находке самородного золота в богатых никелем атакситах и энстатитовых хондритах сообщил А.Эдвардс в 1953 г. [248], однако в более поздних сводных работах по минералогии метеоритов [225] золото в списках минералов отсутствует, что позволяет отнести его к числу недостоверных метеоритных минералов.

Особо следует остановиться на углеродном веществе метеоритов, в той или иной форме распространенном во всех их типах. Содержание углерода в железных метеоритах достигает 2% их массы при средних содержаниях в десятые и сотые доли процента. Углерод находится в твердом растворе с

Fe-Ni металлами, концентрируясь главным образом в тэните. Он встречается в виде графита и гораздо реже — алмаза [34] и его гексагональной модификации — лонсдэйлита в метеоритах с повышенными содержаниями углерода или в форме углистого вещества, содержание которого достигает 8% [93] в углистых хондритах.

Графит — составная часть нодулей, состоящих из троилита и силикатов, окруженных шрейберзитом и когенитом. Обычно неправильная или вытянутая форма пластинок графита, но встречается также клифтонит с кристаллами кубической, кубооктаэдрической и псевдогексагональной формы. Клифтонит рассматривают как псевдоморфозу по алмазу либо как продукт разложения когенита в условиях относительно невысоких температур и давлений, однако обычно преобразования карбидов железа приводят к формированию пластинчатого графита, ассоциирующего с камаситом, бедным Ni. Высказана точка зрения о том, что клифтонит имеет первичную природу, являясь продуктом распада твердого раствора системы Fe-Ni-C [226]. В виде тонкой каймы графит располагается также вокруг силикатных включений среди Fe-Ni металлов.

Железный метеорит Каньон Дьябло является единственным представителем неравновесной ассоциации графита, клифтонита, когенита и алмаза [93]. Тонкозернистая смесь черного алмаза и лонсдэйлита образована за счет полиморфных переходов в графите в результате мощного шокового воздействия. Алмаз-графитовые сростки уреилитов по всей видимости, также являются результатом процессов, возникающих при соударении астероидов в космическом пространстве [35]. В уреилитах обнаружена новая гексагональная модификация углерода, отличающаяся от графита степенью упорядоченности; предполагается, что эта модификация является промежуточной фазой преобразования углистого вещества углистых хондритов (измененных уреилитов), трансформируемых в графит и далее — в алмаз и лонсдэйлит [28].

В углистых хондритах углистое вещество представлено сложными органическими соединениями типа парафинов нефти и протобиологических соединений, находящимися в срастании с крайне мелкими (несколько сотен ангстрем) пластинками хлорит-серпентина, отнесенного к железистому шамозиту [93, 12]. Органическое вещество в небольшой своей части сохраняется также в уреилитах в неравновесной ассоциации с графитом и алмазом [35].

Следует упомянуть также самородные металлы, встреченные в импактичах — породах, генезис которых связан с ударным метаморфизмом в участках падения метеоритов [107]. Мгновенно возникающие высокие давления приводят к образованию импактных стекол с характерными микрофлюктуациями состава, низким отношением $Fe_2O_3 : FeO$, включениями диаплектовых минералов и газовой-жидких включений с соотношением $CO : CO_2$, нередко превышающим 1. От вулканических стекол они отличаются тем, что образованы при перегреве расплава и последующей закалке в резко восстановительной обстановке ($f_{O_2} = 10^{-11}$).

В импактных стеклах обнаруживаются включения самородного железа. В микротрещинах породообразующих минералов брекчированных пород основания кратера Рис [239] присутствуют мельчайшие (менее 1 мкм) металлические зерна, в составе которых определены Fe, Cr, Ni [239]. В об-

ломке кварца из зювита Попигайского кратера встречен прожилок самородного Ni. Считается, что металлы являются результатом конденсации паров ударившего метеоритного тела, проникших под давлением в тонкие трещины [107].

Заканчивая краткий обзор минералогии самородных металлов метеоритного происхождения, подчеркнем те основные моменты, которые могут иметь значение для целей настоящего исследования.

1. В метеоритах встречены помимо резко преобладающих камасита и тэнита — представителей твердых растворов системы Fe—Ni (Co, C, Cr и т.д.) — самородные медь и твердые растворы на основе никеля с примесями Cr, Fe, Si, P. Углеродное вещество представлено разнообразными формами углерода — органическими соединениями, графитом разной степени упорядоченности, алмазом и лонсдэйлитом.

2. Самородные металлы и их твердые растворы находятся в тесной ассоциации с фосфидами, карбидами и сульфидами, являющимися продуктами ступенчатых процессов распада твердых растворов сложной поликомпонентной системы Fe—Ni с примесями многих других элементов. Присутствие такого рода соединений, как и весьма редких — синоита, добреелита, ольдгамита — свидетельство резко восстановительных условий как первичной кристаллизации протораствора Fe—Ni с растворенными примесями, так и последующих преобразований этого твердого раствора с выделением ряда минеральных фаз. По заключению В.Л.Барсукова, соотношение C/O в первичной глобуле должно быть ≥ 1 [12]; очевидно, столь же высоким оно должно сохраняться во все последующие периоды ступенчатых распадов первичного твердого раствора. Твердофазные превращения первичной γ - (Fe, Ni) фазы с выделением камасита, фосфидов, нитридов, карбидов и сульфидов происходит при температурах, не превышающих 400–500° C [31], и сравнительно невысоких давлениях.

3. Fe—Ni металлы, как и тугоплавкие литофильные вещества, обогащенные Al и Ca, наиболее высокотемпературные конденсаты, образующиеся в процессе гетерогенной аккреции протопланетного вещества, протекающей в широком диапазоне температур. По мнению А.П.Виноградова, конденсация происходила по механизму превращений пар \rightarrow жидкость (расплав) \rightarrow твердое тело. Исходя из равновесия в тройной точке, где область непосредственного перехода $Fe_{газ} \rightarrow Fe_{тв}$ очень узка, кристаллизация Fe—Ni металлов непосредственно из пара представляется маловероятной [31]. Свойственные метеоритам закономерные структуры распада высокотемпературного железо-никелевого твердого раствора (видманштеттеновы структуры) можно считать типоморфным признаком кристаллизации металлического вещества из расплава.

4. Высокие и сверхвысокие давления, сопровождаемые локальным переплавлением (и, возможно, испарением) вещества метеоритов, реализуются при ударных воздействиях. С этими явлениями обычно связывают образование прожилковидных скоплений Fe—Ni металлов с сопутствующими сульфидами и другими минералами в трещинах, секущих зерна силикатов, а также округлых форм металл-сульфидного состава (шарики и более крупные нодули), объясняемые ликвацией повторных расплавов. Минералогические критерии отличия их от ранее сформированных закономерных сростков различных металлических фаз и их соединений усматриваются в

возникновении более плотных модификаций камасита и отсутствии структур распада твердых растворов.

5. Все исследователи минералогии метеоритов единодушны в признании неравновесности наблюдаемых минеральных ассоциаций, начиная от закономерных сростков варьирующих по составу камасита, тэнита и плессита и кончая алмаз-графитовыми сростками уреилитов, содержащими троилит, камасит и хромистый никель.

САМОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ В ЛУННЫХ ПОРОДАХ

Как и в метеоритах, основные распространенные на Луне самородные металлы – железо и минералы системы Fe–Ni(Co); количественно они представляют собой редкие акцессорные минералы, причем отмечается, что значительная часть металлического железа привнесена в лунный материал метеоритами [204]. Под названием камасит (α - (Fe, Ni)) в лунной минералогии объединены твердые растворы Ni в железе с объемно-центрированной кубической структурой, начиная от почти чистого железа и до железа, содержащего ~10% Ni [204]. Лунный тэнит – высоконикелистый твердый раствор γ - (Fe, Ni) – на основе гранцентрированной кубической структуры содержит от 13 до ~60% Ni. Учитывая возможную и в некоторых случаях минералогически трудно определимую метеоритную примесь, к собственно лунным относили частицы с содержанием Ni < 4, Co > 1% [204], но позднее были установлены как более высокие содержания Ni в лунном никелистом железе, так и более высокие содержания Co в метеоритном камасите. Как и в метеоритах, лунные камасит и тэнит встречаются в закономерных сростках типа видманштеттеновой структуры, но более тонкого рисунка.

Для лунных пород отмечаются единичные находки меди, цинкистой меди (α -латуни), никеля, олова. Недостоверными считаются никель-цинкистая медь с примесью Fe, хромистое железо и индий, предположительно являющиеся продуктами техногенного загрязнения. Недавно обнаружен металлический алюминий [5]. Под сомнение ставится присутствие графита, а когенит, муассанит и шрейберзит не совсем уверенно отнесены к лунным минералам. Крайне интересно сообщение о находке оксикарбида алюминия в сростании с оливином и плагиоклазом [262].

Самородные металлы присутствуют во всех типах лунных пород (табл. 6). С ними постоянно ассоциируют оливин, пироксен, плагиоклаз – породообразующие минералы основных пород анортозитовой серии и базальтов. По составу эти силикаты близки типичным для земных ультраосновных пород и метеоритов. В плагиоклазе из пород, доставленных станцией Луна-20, обнаружены закономерно ориентированные игольчатые и стержневидные кристаллы железа, шириной 0,5 мкм и длиной около 100 мкм, образованные в процессе распада твердых растворов либо при синтаксическом росте [204]. Среди включений в плагиоклазе известны также глобулы камасит-шрейберзитового состава. Отмечается тесная ассоциация Fe-Ni металлов с шрейберзитом в брекчиях из материковых пород; в сложной полиминеральной смеси в сростках субграфического типа с камаситом и шрейберзитом находятся троилит и когенит. Эту близкую метеоритную ассоциацию относят к чуждой для Луны [204].

Таблица 6

Самородные металлы в лунных породах (по данным [13, 5, 6, 204])

Тип породы	Металлы и условия их нахождения	Примечание
Материковые (брекчии, габбро-нориты и габбро-анортозиты, материковые базальты: оливиновые и KREEP-базальты)	Камасит и тэнит в сростании и во включениях плаггиоклаза, пироксена, троилита, ильменита, силикатного стекла; кристаллы камасита в пустотах брекчий, нарастающие на кристаллы плаггиоклаза и пироксена; тэнит вместе со шпинелью в виде налета на поверхности кристаллов оливина Цинкистая медь в сростании с троилитом и полевым шпатом	В камасите Ni до 10%, Co до 1, редко Ti 1,4, Cr 0,5%; в тэните Ni > 10, Co до 2%
Морские (низко- и высокотитанистые, высокоглиноземистые базальты)	Камасит и тэнит во включениях в оливине, камасит в ассоциации фаялит-кристобалит-стекло вместе с окислами, пироксеном и плаггиоклазом; в эвтектическом сростании с троилитом Медь вместе с троилитом и камаситом; в троилите вблизи его контакта с ильменитом; тонкие прожилки в ульвошпинели и ильмените Цинкистая медь сростается с троилитом и полевым шпатом Никель в виде тонких пленок на пироксене, плаггиоклазе и стекловатых фрагментах; тонкие прожилки в порфириновом базальте Никель-цинкистая медь по тончайшим трещинам в порфириновом базальте Индий – изолированная частичка из офитового базальта	В камасите Ni до 10, Co до 1–3%; в тэните Ni > 10, Co до 1%
Реголит	Камасит и тэнит по границам зерен и в сростании с плаггиоклазом, пироксеном и троилитом; в виде шариков в ассоциации с троилитом, шрейберзитом, когенимом Цинкистая медь в сростании с силикатами Олово во включении камасита Хромистое железо в изолированных пластинках Алюминий в изолированных пластинках с налетами галита и призмами силикатного стекла	Примеси Ni и Zn < 0,1% Примесь Sn 0,3–5% Примеси Fe 2–5%, Co 0,5% Предполагается техногенное загрязнение То же Существенная примесь метеоритного материала В камасите Ni 1% Cr 17%

Одной из распространенных является ассоциация металлического никелистого железа с ильменитом; в базальтах в эту ассоциацию входят также пироксен, ульвошпинель, хромит, армалколит и транквилитит. Часты сростания, нередко эвтектоидные, с троилитом, описаны шарики феррит-троилитного состава.

Большая часть железо-никелевых металлов образована в процессе магматической кристаллизации основных расплавов, начиная с момента кристаллизации пироксенов. Предполагается, что феррит-троилитовые фазы сферической или каплевидной формы образованы в результате позднемагматической ликвации после кристаллизации основной части породообразующих силикатов. Другим ведущим механизмом образования никелистого железа является разложение ранее образованных минералов, главным образом железистого оливина, распадающегося с выделением металлического железа и кристобалита либо металлического железа, тридимита и кварцевого стекла. Признаки субсолидусного разложения в связи с реакциями восстановления установлены для ульвошпинели, замещаемой пластинчатым агрегатом ильменита и зернами металлического железа, нередко в сопровождении рутила.

Полагают [204], что мельчайшие идиоморфные кристаллы почти беспримесного железа кубического, октаэдрического, кубооктаэдрического и трапецоэдрического габитусов, обнаруженные в пустотах консолидированной породы (материковой брекчи) на твердом субстрате ранее выделившихся пироксена и плагиоклаза, являются результатом кристаллизации из газовой фазы. Не исключена возможность кристаллизации из газовой фазы также ильменита. Активизация газовой фазы возможна на заключительных стадиях магматического процесса, в ходе ударного метаморфизма или фумарольной деятельности [17]. Легучие компоненты магм играли заметную роль в глубинных, изолированных от вакуума, лунных магматических процессах; следы фумарольной деятельности сохранились в приповерхностных слоях "оранжевого грунта" в виде F, Cl, S [17], однако предполагается, что более важная роль принадлежит CO [237]. В связи с этим интересны отмеченные выше находки оксикарбида алюминия, когенита, муассанита.

Предполагается также, что некоторая часть металлов (главным образом группы железа) могла быть образована в процессе шокового метаморфизма; такое объяснение приводят для камасита и тэнита, включенных в стекло магнезиально-силикатного состава. [237]. Мельчайшие частицы камасита могли явиться результатом разрушения железосодержащих силикатов и восстановления силикатного железа. Генерация некоторой части газовой фазы [70] связывается с метеоритными взрывами.

Авторы открытия металлического алюминия на Луне [5] полагают, что он, как и другие металлы, образован под влиянием мягкого космического излучения. Предполагается, что образующиеся в результате облучения силикатов ангстремные группировки восстановленных атомов (известны Fe^0 , Ti^0 , Si^0 и Al^0) впоследствии сегрегировались и обособлялись в виде металлических частиц под влиянием импактных процессов.

Самородная медь в мельчайших выделениях присутствует во включениях троилита в краевой части его зерен вблизи контакта с ильменитом [204]. Присутствие цинкистой меди с изменчивыми количествами Cu, Zn, Sn подтверждено советскими исследователями, обнаружившими медь с примесью Zn (7,9–11,0%) во включениях в анортите и гиперстене; цинкис-

той меди сопутствуют металлический никель и сульфиды [6]. Интересно присутствие в этих минералах неоднородно распределенных примесей S (0,5–0,7%), O (2,3–6,7%), C (2,2–20,8%); наличие углерода объясняется загрязнением образца в процессе его запрессовывания.

Как видно из приведенного краткого обзора, ведущая роль в образовании лунных самородных металлов приписывается процессам кристаллизации из магматических расплавов. Несмотря на принципиальные различия условий генерации магматических расплавов материкового и морского этапов не удается выявить минералогические критерии различия самородных металлов в связи с магмами разного генезиса. И в материковых породах с анортозитовой тенденцией развития, и в базальтах присутствуют камасит и гэнит, нередко в закономерных сростках с образованием структур типа распада твердого раствора. По составу металлы системы Fe–Ni (Co) из лунных пород разных типов близки друг другу, и метеоритным железо-никелевым металлам.

В отличие от материковых пород минералы группы самородных металлов, известные в морских базальтах, более разнообразны по своему видовому составу (см. табл. 6), так же как в целом лунные породы в отличие от метеоритных. На Луне неизвестны нитриды металлов, а фосфиды и карбиды считаются привнесенными с метеоритами. Не обнаружено углистое вещество, углерод известен только в форме графита, причем его лунная природа ставится под сомнение.

Как и в случае метеоритов, предполагается, что самородные металлы кристаллизовались из расплавов в восстановительных условиях. Вместе с тем в отличие от метеоритов в лунных породах четко фиксируются признаки субсолидных реакций разложения силикатов (главным образом оливина) и сложных Fe-Ti окислов с выделением металлического железа, сопровождаемого кремнеземом в виде кристобалита, тридимита и стекла. Это свидетельствует о том, что высокий восстановительный потенциал среды минералообразования поддерживался и на заключительных стадиях магматической деятельности, возможно, также и в постмагматический период. Признаки воздействия на консолидированную породу восстановительных флюидов, полностью лишенных воды в условиях Луны, усматриваются в кристификации пустот материковой брекчии кристаллами самородного железа. Не исключено, что с деятельностью восстановительных флюидов связано образование не только никелистого железа, но и других самородных металлов (меди, цинкистой меди, никеля, никель-цинкистой меди), нередко обнаруживаемых в тонких трещинах, секущих базальты. Возможно, с этими же явлениями связано образование алюминия. Трудно согласиться с тем, что самородный алюминий является результатом специфических для Луны экзогенных процессов; мягкое космическое излучение (частицы солнечного ветра) проникает в вещество на глубину в малые доли миллиметра и приводит к образованию всего лишь ангстремных группировок элементарных форм Al, последующая сегрегация которых в матрице силикатного состава представляется процессом маловероятным [12].

Считается, как отмечалось выше, что генерация восстановительных газов возможна на заключительных этапах магматической деятельности, при остывании лавовых потоков (фумарольная деятельность) и ударно-шоковых воздействиях.

САМОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ В МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОДАХ И ИХ ИЗМЕНЕННЫХ РАЗНОСТЯХ

При всей многочисленности публикаций, рассматривающих состав акцессорных металлов в породах, лишь в немногих из них рассмотрены примеры природных сростков самородных металлов с породообразующими минералами, что ограничивает возможность объективной оценки закономерностей выделения самородных металлов в магматическом процессе. С этой точки зрения, относительно детально изучены самородные металлы системы Fe—Ni (Co), распространенные в породах как базит-ультрабазитового, так и гранитоидного составов. Что касается других самородных металлов, то во многих работах лишь констатируется факт присутствия их в тех или иных магматических комплексах. Ниже систематизированы имеющиеся в литературе данные по рассматриваемым вопросам. Собственные материалы автора касаются интрузивных комплексов базит-ультрабазитового, умеренно кислого и кислого составов некоторых районов Южного Урала и Средней Азии, а также продуктов их метаморфического и гидротермально-метасоматического преобразований. При изложении материала использована классификация магматических формаций, принятая в [102].

Ультраосновные породы

В семействе ультрамафических формаций самородные металлы широко распространены в породах дунит-перидотитовой формации, объединяющей бесполовошпатовые ультраосновные породы (гарцбургиты, дуниты и перцолиты с подчиненными верлитами и пироксенитами). С ними генетически связаны небольшие тела и дайки габбро, габбро-диабазов, диабазов и малые тела гранитоидов натриевого ряда (кварцевых диоритов и плагиигранитов). Дунит-перидотитовые интрузии, как известно, характерны для начальных стадий развития эвгеосинклинальных зон складчатых областей. Породы рассматриваемой альпинотипной формации, являясь синскладчатыми или раннескладчатыми образованиями, подчиняются в своем распространении протяженным глубинным расколам земной коры.

Альпинотипные ультрамафические породы всегда в той или иной мере подвергнуты как метаморфическим, так и гидротермально-метасоматическим преобразованиям. В общих чертах последовательность развития наложенных процессов представляется в следующем виде [168]:

- 1) регрессивная низкотемпературная автометаморфическая серпентинизация гипербазитов в момент их становления в земной коре;
- 2) прогрессивная высокотемпературная оливинизация, пироксенизация и амфиболизация гипербазитов под воздействием габброидных интрузий; последние преобразуются в кальциево-силикатные метасоматиты (родингиты) в связи с более поздними внедрениями гранитоидов;
- 3) прогрессивная низко- и среднетемпературная серпентинизация, оталькование, карбонатизация и окварцевание гипербазитов под воздействием интрузий гранитоидов с образованием месторождений хризотил-асбеста, щелочного амфибол-асбеста, талька, тальк-карбонатных пород.

Самородные металлы обнаруживаются в измененных породах всех типов, отсутствуя в свежих собственно магматических породах дунит-перидотитового ряда, первичные минералы которых представлены оливином,

хромшпинелидами, орто- и клинопироксеном с незначительной примесью пирротина, пентландита, халькопирита.

В серпентинитах, образованных в связи как с ранней автометаморфической серпентинизацией, так и с более поздними процессами лизардитизации, хризотилизации и антигоритизации, установлены самородные железо, никель, вайраут (CoFe), аварунит (FeNi_3), медь, золото, серебро, медистое золото (CuAu и Cu_3Au), когенит и графит.

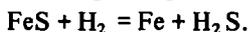
В так называемых петельчатых серпентинитах (ранняя серпентинизация) поперечно-волокнистые жилки, секущие оливин, состоят из сростков тонкодисперсного серпентина и брусита в ассоциации с карбидом железа (когенитом), диагностированным термомагнитным методом [215, 214]. Количество когенита достигает 1–2%. По другим данным [4], ранняя гидратация оливина приводит к образованию лизардита первой генерации. В сростании с когенитом в серпентинизированном Иджмском гипербазитовом массиве Западных Саян обнаружено самородное железо [63]. Самородное железо не характерно для уральских петельчатых серпентинитов, хотя предполагается, что крайне мелкие, трудно диагностируемые включения феррита могут присутствовать в ранней серпентин-бруситовой ассоциации. Среди продуктов ранней серпентинизации следует отметить хлор- и карбонатсодержащие гидратированные слоистые силикаты, к числу которых относятся хлорсодержащий колингит, пироаурит, бруньятеллит; электронографические и рентгеноструктурные исследования позволили установить структурную примесь Cl в серпентине, обнаружены также айоваит ($4\text{Mg}(\text{OH})_2\text{FeCl}\cdot x\text{H}_2\text{O}$) и водный хлорид никеля $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [215, 260]. Отмечается, что повышенные количества Cl (0,03%) присущи тонкозернистым серпентинитам, обогащенным Fe, Cu, Ni, Mn и содержащим мелкие зерна аварунита. По данным Д.С. Штейнберга и И.С. Чашухина [215], хлор концентрируется в краях серпентиновых жилок в дунитах Кемпирсайского массива, составляя 1,1% в брусите и 0,05% — в серпентине. Вместе с калием, натрием и кальцием хлор установлен в составе жидких включений серпентиновых минералов в вакуолях размером в несколько микрометров. В серпентинитах отмечены высокие содержания В, реже F [259]; известны незначительные примеси легких и маслянистых битумов, присутствующих, например, в серпентинизированных дунитах Кемпирсайского и Хабарнинского массивов (Южный Урал) в количестве 0,0003–0,004%. В 1980 г. при бурении трещиноватых серпентинитов Халиловского массива (Южный Урал) отмечен выброс газа, состоящего в основном из метана (сероводород, окись азота и углекислый газ не обнаружены) (Б.П. Потапенко, устное сообщение).

Большинство находок самородных металлов относится к антигоритовым, в меньшей мере — к хризотиловым серпентинитам, становление которых обязано наиболее поздним стадиям преобразования ультрабазитов [228]. В хризотиловых серпентинитах среди спутанных тонких волокон хризотила с вкрапленностью хромита, замещенного магнетитом, обнаружены выделения железистого никеля [26]; авторы находок отмечают дендритовидную форму таких выделений и их зернистое внутреннее строение.

В антигоритовых серпентинитах, сложенных антигоритом, бруситом с примесью магнетита, реже графита (< 0,1%) и реликтовыми оливином,

хромшпинелидами, самородные металлы сопровождаются магнетитом, сульфидами и арсенидами железа и никеля.

Для аваруита FeNi_3 , открытого сначала в аллювиальных отложениях в 1885 г. и затем в коренном залегании в серпентинитах, хорошо известны его минеральные ассоциации. Этот минерал присутствует в сростаниях с серпентином, хлоритом, магнетитом, сульфидами и арсенидами Fe и Ni, среди которых известны пентландит, хизлевудит, миллерит, никелин, орегонит, орселит, маужерит и другие более редкие минералы [231, 250]. Находки аваруита в сростаниях с пентландитом и хизлевудитом привели исследователей к выводу, что аваруит может быть образован при восстановлении (или десульфуризации) никельсодержащих сульфидов в процессе серпентинизации. Предполагается, что восстановительным агентом может служить водород, выделяющийся при гидратации первичных безводных силикатов. Возможные реакции [231]:



Как видно, реакции подобного типа должны приводить к необходимому парагенезису аваруита с пирротинном или самородным железом, однако в большинстве случаев аваруит встречается как в сростках с сульфидами и арсенидами (обычно по трещинам в них), так и в массе серпентинита в виде мономинеральных мельчайших (в десятки микрон) зерен. Допускается поэтому, что аваруит может быть образован за счет восстановления Fe и Ni силикатов, однако П. Рамдор [172] обратил внимание на резкое несоответствие количеств Fe и Ni, освобождаемых из силикатов, составу аваруита. Р.М. Юркова с соавторами (1982 г.), анализируя состав газов, заключенных в аваруитсодержащих серпентинитах различных генетических типов, установили, что наиболее высокие содержания водорода и метана характерны для апооливиновых антигоритов ранней генерации. Предположено, что восстановительные газы концентрируются в оливине, являясь реликтами мантийных флюидов, а процесс серпентинизации, сопровождаемый выделением самородных металлов, протекает в условиях окисления водорода и метана до воды и углекислоты.

Температуры образования аваруитсодержащих ассоциаций составляют от 260–300 [215] до 500°С [223].

Самородное железо в парагенезисах поздних серпентиновых минералов было открыто Дж. Чемберленом [231] и впоследствии найдено многими исследователями; по заключению П. Рамдора, оно представляется не редким, местами даже более обычным, чем аваруит, но вследствие чрезвычайно мелких (микронных) размеров легко пропускается. Т.А. Смирновой [188] для серпентинизированных дунитов и перидотитов Кемпирсайского шлутона на Урале описаны находки самородного железа в мелких (0,01–0,001 мм) выделениях изометричной, округлой, удлинненной или неправильной формы. Железо ассоциирует с серпентином и магнетитом, причем развивается в узлах пересечения магнетитовых прожилков. Количество самородного железа в породе составляет 0,10–0,84%, т.е. 1,2–23,6% общего количества Fe. Самородное железо присутствует также в серпентиновой матрице хромитовых руд.

Самородный никель с небольшой примесью Со и еще меньшей Fe (в сумме 2%) в виде мельчайших кубических кристаллов и их сростков был обнаружен П. Рамдором [172] во включениях среди хизлевулита. Впоследствии самородный никель в ничтожных количествах диагностирован многими исследователями в различных проявлениях никель-арсенидной минерализации в серпентинизированных породах. Самородный никель состава (в %) Ni 96,3, Fe 2,77, Со 0,69 обнаружен Дж. Челлисом [229] в тяжелом концентрате речных отложений р. Джери (Новая Зеландия) в нескольких километрах ниже находок аваруита в коренных серпентинитах. По аналогии с россыпным золотом был сделан вывод об облагораживании железистого никеля за счет выщелачивания железа в россыпях. Присутствие в краевой части зерен самородного никеля высокожелезистой оторочки состава (в %) Fe 90,40, Ni 8,50, Со 0,33 подтверждает этот вывод.

Вайрауит СоFe встречен Дж. Челлисом и И. Лонгом [230] в серпентинитах ультраосновного массива долины р. Вайрау (Новая Зеландия). Наблюдался в поздних серпентиновых жилах и вокруг псевдоморфоз серпентина по оливину в ассоциации с хромитом, магнетитом, аваруитом и самородной медью. В отличие от аваруита он образует правильные кристаллы кубического и октаэдрического габитусов. В некоторых кристаллах присутствовало ядро, сложенное аваруитом. Вайрауит отмечен позднее П. Рамдором как один из характерных минералов серпентинитов [173].

В линзах хромитовых руд Кайрактинского серпентинитового массива на Южном Урале автором в 1977 г. был диагностирован самородный хром с примесью Р (1%). Яркие белые с желтоватым оттенком зерна самородного хрома неправильной или кубической формы располагались в трещинах хромита, заполненных антигоритом и хромосодержащей слюдой — фукситом. Размеры выделений не превышали нескольких десятков микрон. Образование самородного хрома в данном случае относится к наиболее поздним наложенным процессам преобразования серпентинитов вблизи верхнепалеозойских гранитоидов нормального ряда.

Самородные медь, золото и серебро в виде мельчайших неправильных по форме выделений встречаются в сростаниях и во включениях арсенидов никеля. П. Рамдором указывается обогащение золота медью и присутствие аурикуприда внутри агрегатов никелина и маухерита (серпентинитовый массив Пеккос, Кипр). Наиболее обычна самородная медь, образующая, как правило, сростки с аваруитом в его прожилковидных скоплениях. Обнаружена мышьяковистая медь — витнеит [188]. Серебро — крайне редкий минерал, встречено вместе с самородной медью в поздних серпентинитовых жилах массивов Новой Зеландии [223]; редкие его выделения известны в хромитовых рудах Кемпирсайского массива [188].

В протолочках окварцованных апосерпентинитовых тальк-карбонатных пород Айдырлинского района на Южном Урале, предоставленных М.Ю. Штримпом и В.Л. Алексеевым, автором отмечены самородные металлы, среди которых наряду с золотом установлены самородные медь и ее цинкистая разновидность, цинк, железо и кобальт. Самородные металлы находятся в сростании с кварцем, рутилом, анатазом, брукитом и железистым аналогом амезита — бертьерином, ассоциируют с хромитом, ильменитом, пиритом, магнетитом и являются более поздними образованиями по отношению к этим минералам.

Не подлежит сомнению, что разнообразные самородные металлы, встречающиеся в серпентинитах и родственных им породах, являются продуктами постмагматических изменений ультрабазитов — серпентинизации, хризотиллизации, антигоритизации, карбонатизации, оталькования и окварцевания, изофациальных зеленосланцевой или эпидот-альбит-амфиболитовой фациям метаморфизма [20]. Вопрос о причинах появления в серпентинитах самородных металлов обсуждался многими исследователями. А.Г. Бетехтин [16] допускал, что самородное железо в поздних парагенезисах серпентинитов образуется путем восстановления магнетита водородом, присутствующем в газовой смеси с H_2O . Экспериментально воспроизведенные Дж. Чемберленом с соавторами [231] реакции восстановления магнетита, пентландита, халькопирита при $350^\circ C$ и пирротина при $385^\circ C$ показали, что для равновесия сульфидов, магнетита и самородных металлов (при температуре $425^\circ C$) требуется состав газа, отвечающий соотношению $P_{H_2O}/P_{H_2} \sim 1 : 8$. Специальные исследования [224] привели к выводу о том, что высоковосстановительные серпентинизирующие флюиды устойчивы при $T \geq 460^\circ C$ и $P_{H_2O} = 2$ кбар.

Присутствие когенита объясняется исходя из допущения, что ранняя серпентинизация протекает с участием воды, смешанной с 2% углекислоты, которая полностью разлагается: кислород идет на окисление железа, а углерод выделяется в форме карбида железа (реакции типа: $13FeO + CO_2 = 5Fe_2O_3 + Fe_3C$ [215]).

Самородные металлы присутствуют и в серпентинитах, перекристаллизованных в стадию прогрессивного метаморфизма в серпентин-оливиновые породы. В Шаманском гипербазитовом массиве (Байкальская складчатая область) мелкие (размером 0,5–0,05 мм) листоватые выделения железа и, возможно, тэнита находятся в сростании с оливином, серпентином, тремолитом и хлоритом [53].

К продуктам высокотемпературной аллометаморфической перекристаллизации относятся породы, известные под названием родингитов (кальцево-силикатные метасоматиты), развивающиеся по дайкам и мелким телам габброидов, комагматичных дунит-перидотитовым массивам. Родингиты могут быть образованы также путем замещения осадочных толщ, как это было показано В.И. Логиновым в 1966 г. на примере дунит-габбрового массива Крака на Южном Урале. Среди родингитов известны гранат-пироксеновые, хлорит-гранатовые, хлорит-гранат-пироксеновые (хлограпиты), везувиян-хлорит-цоизитовые и другие породы. С некоторыми из них связаны скопления самородных металлов, главным образом группы железа (джозефинит) и медистого золота.

Джозефинит (общее название для полиминеральных сростков камасита, аварунта, тэнита с гранатом, пироксеном, оливином и рядом других минералов), по утверждению Дж. Берда и М. Витерс [222], до сих пор не найден в коренном залегании. Указания Г. Дика [233] на обнаружение джозефинита в серпентинитовых прожилках, секущих серпентинизированные гарцбургиты краевой части массива Джозефин (граница штатов Калифорния и Орегон, США), по мнению этих авторов, ошибочно, так как за джозефинит был принят широко распространенный в сростании с серпентинитовыми минералами аварунит. Р. Ботто и Дж. Моррисон [223] полагают, что источником джозефинита, постоянно обнаруживаемого в рыхлых речных и

ручьевых отложениях, являются родингитизированные породы из зоны контакта серпентинитов с относительно свежими ультрамафическими породами массива Джозефин; авторы подчеркивают обилие в этой зоне диабазовых даек невадийского возраста (150—155 млн. лет), преобразование которых (кальциевый метасоматоз) могло приводить к образованию джозефинитсодержащих родингитов.

В рыхлых отложениях джозефинит встречается в форме округлых, эллипсоидальных или неправильных выделений размером от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров. Агрегаты грубо зональны: внешняя часть в виде серпентинитовой каймы с акцессорным магнетитом, аваруитом, самородной медью сменяется зоной развития серпентина в сростаниях с андрадитом, диопсидом, сульфидами и арсенидами железа и никеля, магнетитом. Центральное ядро сложено железо-никелевыми самородными металлами, почти всегда содержащими в качестве продуктов распада ламелли и пятна кальций-магниевого силикатов (форстеритовой оливин, пироксены и андрадит). Пятна и полосы граната закономерно располагаются в металлах по кубу или октаэдру. Пластинчатые выделения образованы мелким гранатом в мельчайших зернах (менее 1 мкм), более крупные (до 1 мм) зерна граната окружены субграфическими металл-гранатовыми сростками и обычно включают зерна металла с очень тонкими гранатовыми ламеллями. Скопления других силикатов помимо включений в металлах располагаются в межзерновых пространствах их зерен.

Среди Fe-Ni металлов обнаружены две фазы, различающиеся по содержанию Ni [223]; наиболее обычная, содержащая 72—75% Ni относится к упорядоченному железо-никелевому твердому раствору — аваруиту, другая фаза, менее распространенная, с 61—68% Ni — к разупорядоченному тэниту. Количественные соотношения их различны, максимальные отвечают соотношению 1 : 1, установленному в металл-андрадитовых сростках. Аваруит без примеси тэнита встречается в прожилках, секущих двухфазные сростки металлов, и в мелких зернах (20% тэнита) среди серпентина, с которым образует в некоторых случаях суграфические сростания. Аваруит нередко окаймляет зерна арсенидов Fe и Ni. В джозефините отмечаются радиальные трещины, заполненные мономинеральным аваруитом. Дж. Берд и М. Витерс [222] в образцах джозефинита обнаружили металлический кремний. Он диагностирован в изолированных тонких пластинчатых зернах, порошкограммы которых наряду с линиями Si показали присутствие Fe-Ni металла и неизвестное природное вещество, аналогичное искусственному $\text{CaO} \cdot 2\text{FeO}$, изоструктурному с иодитом.

Из других самородных металлов наиболее распространена самородная медь, встречающаяся в сростках с аваруитом, магнетитом и серпентином в образцах джозефинита, содержащих небольшое количество андрадита или без него. Медь содержит переменное количество примесей Ni, Co и Fe, максимальные (соответственно 5, 1 и 1%) значения которых приближаются к содержаниям, свойственным метеоритной меди. Самородная медь джозефинита — более поздний минерал, чем двухфазные сростки железо-никелевых металлов, которые она в некоторых случаях замещает [223]. В ассоциации с аваруитом известен вайрауит, а с медью — самородное серебро. Самородное золото найдено в нескольких образцах в виде мелких включений в Fe-Ni металлах [233].

Происхождение джозефинита дискуссионно. Предполагается, что оно тесно связано с внедрением габброидных даек в серпентиниты с последующим преобразованием их в стадию высокотемпературного кальциевого метасоматоза (родингитизация); андрадит развивается путем метасоматического замещения магнетита [223]. Внекоровое мантийное происхождение джозефинита было предположено Дж. Бердом и М. Витерс [222], допустившими вынос металл-силикатных агрегатов вместе с ультрамафическими интрузивными массами из глубоких слоев Земли (с уровня границы кора-мантия или из нижней мантии) в зоне субдукции орогенического пояса или по диатремам, аналогично веществу кимберлитов. Исследователи обращают внимание на то, что серпентиновые минералы всегда замещают Fe-Ni металлы, располагаясь во внешней части их скоплений, и подчеркивают неидентичность джозефинита аваруниту, находящемуся в сростках с серпентином. Образование металлического кремния и соединения $\text{CaO} \cdot 2\text{FeO}$ возможно, по их мнению, лишь при высоких температурах и давлении в резко восстановительной среде, реализуемых в глубоких частях Земли; андрадит и другие силикаты являются результатом последующего замещения металлического кремния и соединения $\text{CaO} \cdot 2\text{FeO}$, выпавших из твердых растворов с Fe-Ni металлами.

Парагенезисы минералов, близкие джозефинитовым, распространены в золотосодержащих хлорит-гранат-пироксеновых породах (хлорграпитях), известных в Карабашском районе на Южном Урале. Хлорграпиты в виде кулисообразной серии жиллообразных тел встречены А.В. Николаевым [127] в 1908 г. в зоне дробления в серпентинитовом массиве. По поводу образования этих пород и заключенного в них золота было высказано несколько точек зрения. В свое время В.И. Вернадский [30] полагал, что медистое золото имеет магматическое происхождение. Е.А. Кузнецов [87] по аналогии с породами, развитыми в контактовой области сысертского гранита и в контакте пегматитов Кыштымской дачи, считал, что хлорграпиты близки к пегматитам, а их образование связывал с деятельностью глубинного гранитного очага, далекие апофизы которого, контаминированные материалом ультрабазитов, проникли в верхние структурные этажи по зонам тектонических нарушений. А.Д. Ракчеев (1976 г., устное сообщение) предполагает контактово-пневматолитическое происхождение хлорграпитов. В последние годы исследования хлорграпитов этого района, проведенные Р.О. Берзоном и А.Ф. Фадеичевой [14], показали зональное строение тел хлорграпитов с развитием талька и хлорита в их внешней части; предполагается метасоматическое происхождение этих пород.

М.П. Ложечкиным [99], как и последующими исследователями в ассоциации с медистым золотом отмечены диопсид, гранат андрадитового состава, хлорит и вермикулит; из рудных минералов присутствуют в небольших количествах магнетит, хромит и ильменит, редкие сульфиды — пирит, арсенопирит, миллерит, никелин, аргентит, халькозин, брейтгауптит. Кроме медистого золота, присутствуют самородная медь, серебристое золото, М.П. Ложечкиным [99] отмечены минералы платиновой группы. Медистое золото находится в сростании с диопсидом, гранатом, карбонатом и хлоритом, концентрируясь в диопсидовых и карбонатных прожилках, подобно лестничным жилам, секущим хлорграпиты и прилегающие к ним оталькованные и хлоритизированные серпентиниты. Мелкие зерна диоп-

сида, в меньшей степени андрадита, в золото-силикатных сростках сосредоточены в их внешней краевой части, где иногда наблюдаются закономерные (по кубу или октаэдру) включения диопсида и граната в металлической матрице подобно закономерным металл-силикатным сросткам в джозефините.

Для ультраосновных пород, ассоциирующих с габброидами дунит-пироксенитовой формации, Д.С. Штейнбергом и И.С. Чашухиным [215] отмечаются минеральные ассоциации серпентиновых минералов, близкие тем, которые установлены (и рассмотрены выше) для серпентинизированных гипербазитов альпинотипной формации. В отличие от последних здесь серпентинизация захватывает только дуниты, тогда как клинопироксениты, как правило, изменены процессами высокотемпературного метаморфизма (вторичная оливинизация, пироксенизация, амфиболизация и фельдшпатазация). В продуктах ранней петельчатой серпентинизации когенит не установлен, несмотря на присутствие в породах незначительного количества углерода. Процессы серпентинизации в целом не столь интенсивны, как в альпинотипных ультрабазитах, отмечается зональное распространение серпентинитов как по вертикали (в верхних частях массивов), так и по латерали (ближе к их краевой части). По данным бурения в Нижне-Тагильском массиве свежие дуниты были встречены уже на глубине 440 м от поверхности; интересен факт, что в этом же интервале глубин, т.е. на контакте свежих и серпентинизированных дунитов, наблюдался выброс газа из скважины, состоящего из H_2 (80%), CH_4 (10%), N_2 (10%) [68]. Близкие по составу газы присутствуют в полостях сплошных хромитовых руд [16].

Набор самородных металлов и их минеральные ассоциации резко отличаются от тех, которые рассмотрены выше для альпинотипных гипербазитов. Породы габбро-дунит-пироксенитовой формации входят в платиноносный пояс Урала, в котором выделяются три типа платиновой минерализации [38].

1. Железистая платина с Ir, Os, Rh в дунитах, верлитах, оливиновых пироксенитах с хромитами и высоко- и малотитанистыми рудами.

2. Самородные металлы в виде твердых растворов Pd, Pt, Cu, Hg, Fe в ассоциации с сульфидами, арсенидами, антимонидами, теллуридами (титаномагнетитовые руды качканарского типа).

3. Золото-палладиевые твердые растворы с медью, ассоциирующие с сульфидами платины, характерны для габброидных пород рассматриваемой ассоциации.

Ультраосновные породы повышенной щелочности

В группе щелочно-ультрамафитовых формаций наиболее интересные и разнообразные находки самородных металлов относятся к породам кимберлитовой формации (кимберлитам, зруптивным брекчиям кимберлитов и шикритовым порфиридам). В кимберлитах трубки Раматселизо (Юго-Западная Африка) примерно в четверти всех просмотренных образцов была обнаружена акцессорная самородная медь, а также самородные железо, никель и никелистое железо [240], а во включениях алмазных перидотитов из кимберлитов Южного Вайоминга (Северная Америка) –

цинкистая разновидность меди (содержание Zn 7%), сопровождаемая самородным никелем [247]. Разнообразные самородные металлы и их природные твердые растворы найдены в последние годы в кимберлитах Якутии. Никелистое железо было известно среди включений центрального типа в алмазах; обнаружено оно также во включениях высокомагнезиального оливина разнообразных морфологических разновидностей (мегакристаллы, крупные вкрапленники и мелкие идиоморфные кристаллы). Примесь Ni в никелистом железе составляет 22,7, а Co — 1,8%. Среди включений в оливине В.К. Маршинцевым с соавторами [106] найден также самородный алюминий, а во включениях муассанита — самородный кремний.

Специальные исследования Б.В. Олейникова с соавторами [180] позволили установить широкий спектр акцессорных металлов в якутских кимберлитах; кроме Fe, Ni, Ni-Fe, Cu, Cu-Zn, Al, Si, стали известны Pb, Sn, цинкистая медь с примесью олова и сурьмы, цинк, железистый цинк, твердые растворы Pb, Sn, Sb переманного состава. Зерна самородной меди окружены тонкой каймой тенорита, содержащего Cu 78,8 и Zn 1,9%. Зерна цинкистой меди с примесью олова и сурьмы окружены самородным свинцом. Самородное олово в виде шаровидных и каплевидных зерен сростается с оливином и серпентином. Самородный цинк на внешней поверхности зерен содержит окисную корочку цинкита и примазки серпентин-карбонатного вещества.

Близкий (если не идентичный) набор самородных металлов и их твердых растворов установлен Б.В. Олейниковым в дайке серпентинизированного пикритового порфирита с ксенолитами дунита (север Сибирской платформы).

В кимберлитах — единственных промышленно-важных коренных источниках алмаза — присутствуют, как известно, графит и карбиды кремния (муассанит) и железа (когенит). Последний, как и в серпентинитах ультрабазитов из комплексов ультрамафических формаций, образуется в процессе ранней серпентинизации, входя в состав тонкодисперсных сростков петельчатого лизардита и брусита. По данным Д.С. Штейнберга и М.В. Лагутиной [180], содержание когенита в серпентинизированных кимберлитах, как и в серпентинитах, может достигать 2%. Муассанит (диагностированы политипные модификации α -SiC-SiC_{6H}, 15R, 33R и β -SiC — кубический карбид кремния — характерный акцессорный минерал кимберлитов.

Графит известен во включениях алмазов в виде розетковидных образований, отмечается в трещинах вокруг включений сульфидов в оливине, образует тонкие порошковые налеты на зернах самородных металлов.

Помимо кимберлитов, самородные металлы обнаруживаются в ряде массивов сложного состава с породами, которые могут быть отнесены к группе щелочно-ультрамафитовых формаций. Так, в Инаглинском массиве Сетте-Дабанской провинции, известном платиновой минерализацией, обнаружено самородное железо в сростании с оливином, хромшпинелидами, магнетитом как среди дунитов, так и среди щелочных габброидов [100]. Единичные зерна самородного серебра в этих же породах заключены в бреггит, содержащем также пирротин, халькопирит и галенит, ассоциирующем с хромшпинелидами и пентландитом, проросшим самородной платиной [175].

Основные породы

Крупные скопления самородных металлов, иногда приобретающие значение промышленных, известны в породах базальтовых и габбровых формаций мафического семейства.

Наибольшее разнообразие самородных металлов установлено в составе пород базальт-долеритовой формации, наиболее характерной для платформ, где она описывается под названием трапповой. Широкой известностью пользуется самородное железо о-ва Диска (Западная Гренландия), где оно в виде вкрапленности и гнезд со скоплениями самородков весом до 25 т распространено в базальтах и дайках диабазового и диоритового составов. Третичные пиллоулавы базальтового состава этого района, залегающие в песчаниках с прослоями углей и сланцах, среди которых есть битуминозные, сложены эруптивными базальтовыми брекчиями (начало вулканизма), пикритовыми и толеитовыми базальтами, завершающими вулканизм. Образование самородного железа объясняется процессами восстановления лавы под влиянием углерода, заключенного в подстилающих породах. Самородное железо содержит незначительные примеси (в %) Ni 0,34–2,55, Co 0,06–0,54, Cu 0,14–0,33 и почти всегда сопровождается когенимом и графитом. Последний в виде шаровых ксенолитов, содержащих также окислы и силикаты системы $MgO-Al_2O_3-CaO-SiO_2$ (анортит-шпинель-корунд – силлиманит – кордиерит), наблюдался как в лавах, так и в секущих их дайках различного состава [256]. В ксенолитах сланцев, попавших в лаву, обнаружены признаки перекристаллизации кластических зерен железо-титановых окислов в агрегат рутила и алюминиевого армалколита с 24 мол.% Al_2TiO_5 и 11 мол.% Ti_3O_5 (аносовита) – новообразованной ассоциации, близкой лунным парагенезисам окислов сложного состава [256]. Е. Фанделл [235] обращает внимание на то, что близкие парагенезисы самородного железа развиты как в лавах, так и в дайках разного состава, находящихся в различном геологическом окружении; это несовместимо с утверждением о том, что образование восстановительных форм железа связано с ассимиляцией базальтовой магмой углистых пород. Самородное железо, по мнению этого исследователя, вынесено из глубоких мантийных слоев Земли.

В противоречии с этим предположением находятся условия нахождения крупных скоплений самородного железа в интрузивных габбро-долеритах р. Курейки (Красноярский край). Округлые или линзовидные шпирсы самородного железа диаметром от 10–30 до 50 см в сростаниях с когенимом группируются в полосы в пегматоидном горизонте такситовых габбро-долеритов. В ассоциацию с самородным железом и когенимом входят метасоматический железистый оливин, самородная медь, троилит. Когенит образует каймы и тонкие прожилки в железе, самородная медь вместе с троилитом заключена в виде овальных включений в нем [193]. По нашим наблюдениям (образцы получены от Б.В. Олейникова), в троилите, овальные обособления которого в самородном железе содержат по границам мельчайшие зерна самородной меди, наблюдаются тончайшие структуры распада Fe и FeS. Феррит-троилитовые сростки замещаются магнетитом, а в целом скопления самородного железа с включениями когенима, троилита и самородной меди окружены тонкой хлорит-эпидотовой оторочкой с мелкой вкрапленностью халькопирита. Дендритовидные, овальные и непра-

вильные выделения самородного железа характеризуются неравномерно-зернистой структурой, размер зерен составляет десятки доли миллиметра. По данным [11], в самородном железе содержится (в %) Ni 0,27, Co 0,12, Mn 0,12, Cu 0,21, S 0,03, следы Ti. Для объяснения возникновения восстановительных условий в магматической системе принималось допущение об ассимиляции углей пеляткинской свиты P_2 , в которую внедрялась обогащенная летучими трапсовая магма; осуществлялись реакции типа $C + H_2O = H_2 + CO$, $Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$, $CuFeS_2 + 2H_2 = Cu + Fe + 2H_2S$, $FeS + H_2 = Fe + H_2S$. Восстановительная способность смеси $CO-CO$ с понижением температуры снижается из-за частичного разложения CO на CO_2 и углерод, который реагирует с железом и приводит к образованию когенита [193]. По убеждению В.В. Золотухина [180], скопления самородного железа, как и ассоциирующих с ним минералов в составе пегматоидных горизонтов, имеют высокотемпературный метасоматический генезис.

Самородное железо отмечалось в составе габбро-долеритовых дифференцированных интрузивов ряда массивов, которые известны своей платиновой минерализацией (норильский тип), представленной разнообразными по форме нахождения платиноидами (природные твердые растворы и интерметаллиды Pt, Pd, Fe, Sb, As, Se, Bi, Pb, Sn, Cu), самородными серебром и золотом, их твердыми растворами и интерметаллическими соединениями с Cu и Pd. Условия нахождения, парагенезисы и происхождение благороднометальной минерализации рассмотрены в ряде фундаментальных специальных работ. Здесь отметим только, что, по заключению А.Г. Генкина с соавторами [45, 46] платиновая минерализация формировалась в заключительную стадию образования медно-никелевых руд из остаточного расплава-флюида ($T = 400-600^\circ$) с низкой фугитивностью кислорода и серы.

Исключительно разнообразный видовой состав самородных металлов обнаружен Б.В. Олейниковым и А.В. Округиным в ряде массивов габбро-долеритовой траптовой формации Сибирской платформы. Этими авторами в многочисленных публикациях описаны самородные Al, α -Fe, Zn, Sn, Pb, Cu, Cd, природные сплавы Ni и Fe, Cu и Pb, Zn, Sn и Sb и продукты их распада, в частности в самородном алюминии — фазы Mg_2Si и Al_2CuMg [142]. Природное происхождение самородных металлов доказывается закономерным их нахождением в определенной группе базальтоидов — интрузивных тел с анортозитовой тенденцией эволюции сформировавшихся их расплавов. В отсутствии загрязнения проб убеждают особые предосторожности, предпринятые при механической обработке протолок пород, и специальные исследования, показавшие различия состава природных металлов и техногенных металлических веществ (материала алюминиевых и латунных сит, стальных валков и щек валковых и щековых дробилок, жести лотков) [180]. К сожалению, не удалось найти природных сростков самородных металлов с породообразующими минералами. В протолочках металлы из этих пород почти всегда сопровождаются муассанитом, графитом, когенитом и троилитом. Новым представляется заключение Б.В. Олейникова и А.В. Округина [142] о присутствии в траппах ассоциации минералов, свойственных ультрабазитам, неравновесной к валовому составу вмещающих их базитов. В этой неравновесной ассоциации присутствуют хромийсодержащие хромшпинелиды, магнезиоильменит, силикаты и алю-

мосиликаты кальциевого и магнезиального состава – форстерит, магнезиальный хризотил, хромистый диопсид, анортит-битовниковый плагиоклаз, дистен, гранаты альмандин-пиропового ряда вплоть до кноррингитсодержащих разностей и гранаты пиральспитовой серии твердых растворов, иногда кордиерит, муллит. Отмечается также присутствие кварца, включенного в протокристаллы граната [180]. Б.В. Олейниковым развивается гипотеза металлизации магматических расплавов под воздействием интрателлурического флюида, состоящего из водорода, углеводородов, CO и других газов; металлизация происходит в раннемагматическую стадию в довнутрикамерный этап эволюции расплавов. Раннемагматическое окисление металлов с образованием корунда, рутила, кварца, железосодержащих окислов – магнезиального ильменита, феррошпинелидов и хромшпинелидов предшествовало субликвидусной кристаллизации силикатов.

В локализованных среди стабильных блоков земной коры (кратонных областях) расслоенных массивах перидотит-пироксенит-норитовой формации, характеризующейся четко выдержанной сульфидной медно-никелевой специализацией, заключены самородные металлы в виде платиноидов, золота и серебра. Медистое золото известно в метасоматических гортонолит-дунитовых пегматоидных трубчатых телах платинового проявления Моихук (Трансвааль), расположенного на периферии Бушвельдского массива [227].

Графит – один из акцессорных минералов ультрабазит-базитовых пород этой формации, причем пегматоидные разности обычно содержат повышенные количества этого минерала. В расслоенном плутоне Бени-Бушера (Марокко) В.В. Слодкевич обнаружены поликристаллические агрегаты графита в форме плоскогранных октаэдров-параморфоз по алмазу, приуроченных к горизонту гранатовых клинопироксенитов, по минеральному составу близких к эклогитам. Морфология графита напоминает морфологию клифтонита, известного в метеоритах. По заключению В.В. Слодкевич [186], эклогитизация и кристаллизация алмаза осуществлялась в процессе становления плутона расслоенного типа при условии насыщенности углеродом исходного расплава, быстром и полном отделении газовой фазы, обогащенной углеродсодержащими соединениями, при высоких температурах (1270–1480°С) и давлениях (2,5–5,8 ГПа).

Большое количество самородных металлов установлено в оливиновых базальтоидах Камчатки, сосредоточенных в трех структурно-фациальных зонах, контролируемых зонами глубинных разломов (система островных дуг). Петрохимический состав базальтов в среднем отвечает магнезиально-известковой субщелочной серии. Ф.Ш. Кутыев с соавторами [180] отмечают никель, железо-медные сплавы, свинец-цинк-железо-медные сплавы, сплавы платина-никель-медь-железные, никелистое железо, самородную никелистую медь, купро-тетраплатину, иридосмин, палладий; в составе обычных типоморфных для базальтоидов акцессориев – титаномагнетит, ильменит, магнезиоферрит, маггемит, гематит, рутил, сфен, корунд, ферришпинелиды, циркон и др. Вместе с тем присутствуют минералы, кристаллизация которых из базальтового расплава "запрещена" – кварц, анортит, форстерит, хромдиопсид, пироп, хромпикотит. Исследователи рассматривают последние в качестве "реликтовых минералов" среды магмообразования; в экзотических лавах – авачитах – содержания "реликтовых" хром-

диоксида и форстерита достигают 60% объема. В базальтоидах Камчатки известны графит, муассанит, а в породах Ичинской вулкано-тектонической структуры обнаружены мелкие акцессорные алмазы. Образование их связывается с механизмом геологически "мгновенной" транспортировки алмазодержащих пород из глубин к поверхности Земли газонасыщенными базальтоидными расплавами повышенной щелочности, область генерации которых, по-видимому, ниже (~ 140 км), чем обычных неалмазоносных базальтоидов.

Крупные скопления самородного железа и цинкистой меди обнаружены М.А. Даниловым и Н.П. Юшкиным [59] в позднеолигоценовой стекловатой лаве андезит-базальтового состава, перекрывающей терригенно-карбонатную толщу на севере Русской платформы. Лавы пористые (10–18%), с правильной сферической формой отдельных пор размером до 5 мм. В породе присутствуют кварц, гранат, амфиболы, барит, дистен, сфен, сфалерит, апатит, ильменит, циркон, пирит, магнетит, эпидот, большая часть которых имеет кластогенное происхождение. Самородное железо составляет 5–10, местами 30% объема породы, встречается в округлых, вытянутых или неправильной формы выделениях. Состав его отвечает почти чистому ферриту (α -Fe) с незначительными количествами Cu 0,05%, Mn 0,03–0,50, Ni 0,05; в зерна железа включены сульфид марганца (Mn, Fe)S и марганцовистое стекло. В виде вростков в α -Fe содержится когениит [59]. Цинкистая медь, содержание которой составляет ~0,05%, встречена в виде корочек на поверхности частиц железа, мелких чешуек неправильной формы, проволочек, пластинок, шариков. Содержание Zn близко к содержанию Cu, иногда превышает его, незначительны примеси Mg, Ca, Fe, Al, Ni, Mn, Ti и Co. Н.П. Юшкин и М.А. Данилов [180] полагают, что кристаллизация в базальтоидном расплаве железа, меди, цинка в самородном виде и в виде интерметаллических соединений связана с восстановлением этих элементов углеродом, ассимилированным основной магмой из вмещающих пород; среди пород, подстилающих лавовый покров, известны угленосные и нефтеносные.

Находки самородных металлов в породах раннезвгеосинклинальных базальтоидных формаций контрастных или непрерывно дифференцированных рядов (базальт-андезит-липаритовая, базальт-липаритовая и др.), с которыми пространственно и генетически связаны колчеданные месторождения, весьма редки и большей частью относятся к кислым дифференциатам этих рядов. Так, в северо-восточной части в пределах Чадакской приразломной депрессии и в Касанском грабене (Узбекистан) распространены контрастно дифференцированные базальтовые и андезитовые порфириты (с их субщелочными разностями), сопровождаемые липаритовыми и липарит-дацитовыми порфирами [174]. По петрохимическим особенностям породы отнесены к тихоокеанскому известково-щелочному типу. Среди акцессориев, представленных титаномагнетитом, ильменитом, гематитом, халькопиритом, пиритом и сфалеритом, встречены самородное золото (проба 500–700 до 700–850 с примесями Fe, Mn, Cu, As, W, Sn), цинкит и иоцит. Последний в виде шаровидных образований размером 0,001–1 мм имеет концентрически-зональное строение с ядром, представленным ферритом (α -Fe), и внешней каймой, сложенной железо-магнезиальным ильменитом. Как отмечают исследователи Я.М. Рафиков и А.Х. Туресебеков

[174], ферритиоцитовые шарики характерны для вулканитов с повышенной щелочностью.

С постагмагматическими изменениями основных пород связано образование самородной меди и сопутствующих ей других самородных металлов. Известно, что в пористых миндалекаменных диабазах в мощных эффузивных покровах месторождений Верхнего Озера в Мичигане (США) заключены промышленные скопления самородной меди. Последняя сосредоточена в миндалинах, где сростается с кальцитом, кварцем, пренимом и разнообразными цеолитами; встречаются прожилки того же состава. Самородная медь иногда сопровождается листочками самородного серебра. Медная минерализация того же типа известна во многих пунктах, в частности, на Командорских островах в жеодах и прожилках миоцен-олигоценых базальтовых туфов и даек базальтоидного состава, где медь сростается с медьсодержащим магнетитом [141], в скоплениях среди туфо-лавовой толщи базальтоидов севера Сибирской платформы. Во всех этих проявлениях медь входит в состав низкотемпературного гидротермального парагенезиса минералов, являясь более поздним минералом, чем окислы железа.

Большое разнообразие самородных металлов и интерметаллидов обнаружено В.Г. Гогишвили с соавторами [49, 50] в высококремнистых цеолититах Закавказья, развивающихся путем замещения вулканогенно-осадочной толщи альба-олигоцена. В вулканитах базальтового состава (в лавах и их миндалекаменных разностях, туфах и туффитах), преобразованных в пренит-пумпеллиитовой фации, самородная медь встречается вместе с пренимом, кальцитом, пумпеллиитом, ломонитом, хлоритом, десмином, томсонитом, анальцимом и рудными минералами — халькозином, ковеллином, халькопиритом, борнитом, гематитом и магнетитом. Вторичные минералы развиваются как путем заполнения миндалин, так и замещая основную массу породы; отмечается, что по окрашенникам оливина в этом процессе образуется магнетит в сростании с тонкодисперсными минералами группы талька-серпентина. Высококремнистые цеолититы, образованные за счет тонкозернистых кислых дифференциатов пород, а также глин и глинистого цемента песчаников, содержат в качестве аксессуарных минералов самородные Zn, Pb, Cu, Fe, Sb, Sn и интерметаллические соединения: цинкистую медь с примесью золота ($Cu_3Zn_{0,95}Au_{0,02}$), $Cu_{2,5}Zn$ и ряд двойных и тройных фаз систем Pb—Sn—Cr, Pb—Sn—Fe, Pb—Sn—Sb, Sn—Sb—As [49]. В.Г. Гогишвили с соавторами полагают, что высоковосстановительная среда минералообразования может быть обеспечена водород-углеводородными эманациями, поступающими из глубинных зон, а возможно, и из месторождений нефти и газа.

Кислые и щелочные породы

В породах кислого и умеренно-кислого состава разнообразных типов, относящихся к семействам мафически-салических формаций и собственно салических, в том числе щелочных, присутствуют самородные металлы, в составе которых установлены Au, Pb, Bi, Sn, Cu, Zn, Fe и др. В обобщающей работе В.В. Ляховича [101] по составу аксессуарных минералов гранитоидов СССР указаны самородный свинец, обнаруженный в кислых и умеренно-кислых породах Дальнего Востока, Восточного Забайкалья,

Тувы, Урала, Армении, Северной Киргизии; олово, известное в массивах Армении, Северной Киргизии и Урала; висмут — в гранитоидах Северо-Востока СССР, Дальнего Востока и Урала, а также в магматитах Украины; медь — в самых различных регионах страны, в том числе в пегматоидных гранитах Украины; цинк — в гранодиоритах Армении и вулканитах Северного Кавказа; многочисленные находки золота — в гранитоидных массивах Урала, Восточного Забайкалья, Казахстана, Узбекистана; ртуть — в гранитоидах Украины и вулканитах Армении; графит — в гранитоидах Урала и Узбекистана, аплитовых жилах Алтая, гранодиоритах Северо-Востока СССР. Большое количество самородных металлов и неизвестных ранее их природных твердых растворов открыто Р.Г. Юсуповым в магматических комплексах Узбекистана [217]. Им предпринята попытка систематизировать находки самородных металлов в породах подвижных складчатых поясов в зависимости от их геохимической специализации и акцессорно-минеральных типов [180]. Среди последних ведущим типом является апатит-титаномагнетитовый, характерный для разнообразных субвулканических, эффузивных и интрузивных пород трахиандезит-трахибазальтовой формации, габбро-монзонит-сиенитовой (гипабиссальной), базальт-андезит-дацитовая (субвулканической, эффузивной и интрузивной), габбро-диорит-гранодиорит-гранитной (мезоабиссальной) и габбро-диорит-плагιοгранит-гранитной (абиссальной) (определения формаций, по Р.Г. Юсупову [180]). Несмотря на самую разнообразную геохимическую специализацию этих пород (Fe, Ti, Cu, Au, Sn, Bi, W, F, Cl, B, S, P, в щелочных разностях — Hg, реже — As, Ba) в породах присутствует определенный круг самородных металлов — Fe, Au (Ag), Au (Fe, Pd), Sn, Sn (Pb, Sb), Bi, Cu, Pb, Pb (Sn). Самородное железо, золото и медь не установлены в кислых породах с циркон-пиритовыми, циркон-магнетитовыми, флюорит-цирконовыми, ортит-флюоритовыми, монацит-флюоритовыми акцессорными типами лейкократовых гранитов, гранит-порфиров, аляскитов, для которых отмечены Pb, Sn, Sn (Pb), Bi, Ag, Hg (в кварцевых порфирах и гранит-порфирах), Sn (Ti) — в аляскитах, биотитовых и лейкократовых гранитах.

Самородное железо в составе так называемых магнитных шариков, впервые описанных М.А. Осиповым [146], изучено наиболее полно. Во всех без исключения находках обращается внимание на зональное строение магнитных шариков, в которых самородное железо заключено в центральной части ядра. Состав внешних оболочек, сложенных окисными фазами, различен в разных типах пород. В гранитоидах (плагιοгранитах) Синошинского и Ивановского массивов и их спателитов на Рудном Алтае магнитные шарики (как и неправильные выделения того же состава) срastaются с кварцем, полевым шпатом, реже с листочками биотита, которые включены во внешнюю зону шариков [146]. Последняя сложена магнетитом и иоцитом в тонком дендритовидном срastании (количественные соотношения $FeO:Fe_3O_4$ варьируют от 15 : 85 до 45 : 55). Как в металлическом ядре, так и в окисной оболочке, по данным спектральных анализов устанавливается примесь Si. В искусственных шлихах тяжелой фракции гранитоидов, дайках грейзенизированных гранитов, габбро-диорит-порфиритах северо-восточной оконечности Кураминского хребта самородное железо окружено оболочками ильменита, магнетита и иоцита; соотношения последовательных слоев (от внешней части к внутренней) иоцит—магне-

тит—железо оцениваются как 3 : 1 : 4 [60]. Самородное железо в виде мелких шариков совместно с иоцитом, ильменитом, магнетитом и когени- том постоянно отмечается в гранитоидах южного и среднего Тянь-Шаня. На территории Зайсанской складчатой области в изверженных породах Сал- дырминского верхнекарбонového вулcano-плутонического комплекса, пред- ставленного липарито-дацитами и их туфами, субвулканическими телами гранит-порфиров и граносиенитов, плутоническими граносиенитами и адамеллитами, и в верхнепермских дайках сферолитовых и микрофель- зитовых калиевых гранит-порфиров зональные шарики самородного же- леза присутствуют наряду с муассанитом [200]. В составе внешних обо- лочек установлены марганцовистая ульвошпинель, железистый кнебелит (фаялит-тефроит), манганийменит, железо-титан-марганцовистый гранат (шорломит). В самородном железе определены Cu 0,5%, Ti до 0,1%, Cr, Mn, Sn и Si. В липаритах наряду с шариками встречаются кристаллы само- родного железа в виде кривогранных кубов и тетраэдров, одиночных и в виде «ростков» с включениями кварца [200]. Помимо рассмотренных магматических комплексов пород в пределах той же территории, маг- нитные шарики отмечены в гранитах, пегматитах и грубозернистых пес- чаниках [65]. Среди них различаются титанистые магнетит-иоцитовые шарики со сферической пустотой в центре, иногда на боковой поверх- ности, шарики стекловатого силикатного состава, обогащенные железом, марганцем, титаном по химическому составу рассчитываются на марганцо- вистый шорломит, содержащий также Na₂O (1,71%), K₂O (1,65%) и шарики со сложным внутренним строением. В последних железо-титан-марганцо- вистый силикат в отдельных участках распадается на марганцовистый ильменит, марганцовистую ульвошпинель, железо-марганцовистый оливин (кнебелит) и самородное железо; встречены крупные шарики такого же строения, содержащие железное металлическое ядро. В составе самородно- го, почти беспримесного, железа присутствуют (в %) Ni 0,01, Cr 0,06, SiO₂ 0,16, MnO 0,10.

Магнитные шарики аналогичного состава, но с хорошо окристаллизован- ными силикатными фазами встречены на Кольском полуострове в составе пегматоидных гранитов, аплитов и гранодиоритов; в альбитизированных микроклиновых пегматитовых жилах железосодержащие шарики в тяже- лых фракциях протолок этих пород сопровождаются гранатом, апатитом, амфиболом, минералами висмута и редких земель. Вокруг ядра самород- ного железа располагаются зоны, последовательно сложенные иоцитом— яacobситом—фаялитом—тефроитом—кнебелитом [109]. С.Б. Хенкиной [206] детально рассмотрено распределение зональных шариков железа с яacobситом, магнетитом, иоцитом и стеклом в толще кайнотипных верхне- меловых образований с ранней и поздней андезит-диоритовой и липарит- гранитной вулcano-плутоническими ассоциациями пород и среди палео- геновых вулканитов базальтоидного состава с небольшим количеством кислых дифференциатов (Охотско-Чукотский вулканогенный пояс). Отмечается повсеместное распространение шариков железа, встреченных в 30% протолок и 30–60% прозрачных шлифов пород в количестве 54 – 0,02 г/т. Шарики заключены во вкрапленники пироксена и плагио- клаза порфировых разностей, присутствуют в их основной тонкозернистой массе, а также отмечаются в составе обломков и цемента туфов. На микро-

фотографиях, приводимых С.Б. Хенкиной, видно, что мельчайшие шарики располагаются по двойниковым швам в плагиоклазе и по трещинам во вкрапленном пироксене. Не отмечая этих явных признаков наложенности рассматриваемых образований самородного железа на консолидированные породы, С.Б. Хенкина полагает, что присутствие магнитных шариков в продуктах кристаллизации магм, зарождавшихся и кристаллизовавшихся на самых различных глубинах, должно иметь своим следствием требование неоднократного возникновения условий ликвации при отсутствии влияния сил гравитации на мелкие шарики. При этом в вулканитах ранних фаз внедрения преобладают массивные шарики с металлическим ядром, а в более поздних дифференциатах увеличивается количество полых и пористых форм глобулитов. В составе глобулитов, кроме Fe, присутствуют Ti, Mn, Si и малые примеси Au, Cr, Se, Co.

Приведенные выше сведения не оставляют сомнений в принадлежности железосодержащих шариков к природным образованиям. Однако А.М. Кузьмин с соавторами [89] пришли к выводу о том, что магнитные шарики образуются при механическом дроблении горных пород за счет металла дисков. Это заключение было основано на факте закономерности повышения частоты встречаемости и содержаний железосодержащих шариков по мере увеличения механической плотности пород и содержания в них кварца. В противоречии с выводом этих исследователей находятся их собственные данные о зональном строении шариков с металлическим ядром, в котром помимо α -Fe рентгеновским способом установлены камасит, гэнит, хром, и внешней зоной, сложенной иошитом, рамсделлитом, пиролюзитом. Маловероятно, что в процессе механического дробления остроугольные стальные осколки дисков могли преобразоваться в полиминеральные зональные идеально округлые сростки; не согласуются также составы используемой в щековых и валковых дробилках стали, легированной Cr > 1%, Mn > 1%, Si 0,3% и магнитных шариков, содержащих (в вес. %) Cr 0,03, Mn 0,02, Cu 0,03, Ti 0,03, Ni 0,01, Co 0,003, но свободных от примеси Si. Вместе с тем заслуживает внимания вывод авторов о повышенной частоте нахождения железосодержащих шариков в породах с повышенными количествами кварца: гранитах, измененных диоритах, кварцевых сиенитах, грейзенах. С этими данными согласуются материалы наших наблюдений, показавшие присутствие мелких (десятые доли миллиметра) идеально правильных шариков самородного железа, почти нацело замещенных лепидокрокитом, в гидротермально-метасоматически окварцованных гранодиоритах Чинорсайского массива в Зеравшано-Гиссарской структурно-фациальной зоне Таджикистана.

Как отмечено выше, сведения о сростаниях и минеральных парагенезисах в кислых и умереннокислых породах таких металлов, как Au, Ag, Cu, Pb, Zn, Bi и другие весьма ограничены. Заслуживает упоминания одна из ранних работ Т.Я. Гончаровой [51], в которой сообщается о находке в вулканитах Кавказа в районе Эльбруса тонких игольчатых выделений вулканического стекла, покрытых корочкой толщиной 0,03–0,05 мм металлического цинка с примесями Pb, Sn, Ag, Fe, Cu, Cd, Sr, а также Al, Si, Mg, Ca, Ba, Cr. По заключению Т.Я. Гончаровой, эти образования, подобные известным в лавах стекловатым трубчатым "волосам Пеле",

являются результатом действия сублиматов из молодых вулканических очагов Кавказа.

Л.Г. Филимоновой с соавторами [202] описаны шарики и пластинчатые выделения сростков металлического свинца и олова в риолитах; в основных породах, кроме того, встречены выделения металлической меди и железа с внешней оболочкой из цинкита и кварца, покрытой тонкой каймой сростков ортохризотила и лизардита. Эти образования, ассоциирующие с муассанитом политипных модификаций $6H$ и $18H$, характерны для аксессуарных минералов шошонитовых андезитов и риолитов палеоценового и эоценового возраста. Подчеркивается неравновесность полиметаллических сростков относительно вмещающих их пород [180]. Медь, золото, свинец, олово встречены среди аксессуарных минералов разнообразных магматических комплексов рифея и каледоно-герцинского цинка севера Урала и Тимана [203], на шариках и желвачках самородного олова во всех изверженных и метаморфических породах наблюдается корочка кварца.

Г.Н. Гамяниным с соавторами [180] аксессуарное золото пробы 720–870 отмечается в гранитоидах Южно-Верхоянского синклиория, в которых одним их характерных минералов является также самородная медь и ее цинкистая разновидность (17–31% Zn), медистое олово и стистант. В гранитоидах Яно-Колымской складчатой области обнаружены сростки самородных олова и свинца при низких содержаниях в олове сурьмы. Предполагается, что самородные металлы в гранитоидах были образованы на начальных стадиях палингенного гранитообразования под воздействием глубинных восстановительных эманаций (H_2 , CH_4). Аксессуарное золото встречено Р.Г. Юсуповым [180] в разнообразных магматических комплексах-каледонского и герцинского тектоно-магматических циклов, становление которых происходило в различных фациальных условиях: от приповерхностных (до 0,8 км – эффузивная и эксплозивная) и субвулканических (0,8–1,0 км) до гипо- и мезоабиссальных. В каледонских относительно глубинных породах S_2 – D_1 самородное золото характеризуется пробой 950 и примесями Fe, Cu, Sn, As. В мезоабиссальных герцинских гранитоидах C_{1-2} аксессуарное золото пробы 850–920 обогащено примесями Fe, Pt, Pd, Cu, Bi, Hg; обнаружено железистое золото (до 10% Fe) иногда с признаками распада в виде иголок и тонких пластинок α -Fe в золоте. В субщелочных и щелочных разностях пород самородное золото имеет пробу 700–850, иногда реже. Низкопробное золото и самородное серебро связаны с субвулканическими кислыми и ультракислыми породами P – T_1 и дайками диабаз-диорит-гранитного состава.

Самородное золото в риолитовом лавовом потоке горы Руби, штат Колорадо, США, известном находками спессартинового граната и топаза, образует мельчайшие частицы и дендриты, располагающиеся вблизи кристаллов граната [261].

В гранитоидных массивах и их дериватах хорошо известен графит; промышленные его скопления наблюдаются в пегматитах УССР, Таджикской ССР, Бразилии, Индии и других странах. В доордовикских интрузиях гранитов Приполярного и Полярного Урала Т.Г. Кожиной и Н.Г. Удовкиной [78] описаны чешуйки графита, включенные в полевой шпат и слюды, в которые они проникают по спайности и трещинам катаклаза. Округлые

выделения графита (шарики) обнаружены А.А.Сурниным [180] в верхнемеловых субвулканических массивах липаритов.

Исследования автора показали, что мельчайшие частички графита — постоянные спутники самородных металлов, обнаруженные среди акцессориев разнообразных кислых и умеренно-кислых пород Кумакского района на Южном Урале. Среди самородных металлов, установленных в гранодиоритах тоналит-плаггиогранитовой формации (Акжарский и Джабыгасайский массивы верхнедевонского-нижнекарбонового возраста) и собственно гранитной формации (позднепалеозойские палингенные граниты массива Котансу и пегматоидные дайки) встречены самородная медь и цинк в мелких (десятые доли миллиметра) пластинчатых выделениях. По данным просвечивающей электронной микроскопии среди частиц цинка наряду с хорошо окристаллизованными (получены точечные и кольцевые дифрактограммы, отвечающие эталонному металлическому цинку) наблюдаются аморфные частицы в сростаниях с цинкитом. Мелкие (несколько микрометров) пластинчатые кристаллы цинка находятся в сростаниях с графитом и слоистым силикатом типа бертьерина. Полиминеральный состав обнаруживают частички меди, сложенные агрегатом мельчайших кристалликов самородной меди, частично замещенных хлоридом меди — нантоцитом CuCl . Медь сростается с биотитом и графитом, в последнем обнаружены включения галита NaCl . В мелкокристаллическом агрегате самородной меди встречены мельчайшие частицы, сложенные аморфным алюминием с примесью Ca , обогащенным Cl и S . Эта свойственная гранитоидам ассоциация графита и самородных металлов, как будет показано ниже в соответствующих разделах, аналогична парагенезисам самородных металлов в гидротермальных рудах того же района. Это обстоятельство, а также тот факт, что близкие по минералогическим особенностям самородные металлы присутствуют в различных по возрасту, составу, условиям генерации магматических породах района, позволяет предположить их наложенный характер.

В щелочных породах формации агпаитовых нефелиновых сиенитов с фонолитами и щелочными трахитами, а также в породах формации лейцитифиров, нефелиновых, псевдолейцитовых и щелочных сиенитов, приуроченных к древним стабильным структурам земной коры — щитам и антеклизам (массивы Хибинский, Ловозерский на Кольском полуострове, Илимауссак в Гренландии и др.) и к эпиорогенным рифтовым зонам в выступах древних блоков, мегаантиклинориях, контролируемых глубинными разломами [102] (массивы Мурунский Алдано-Станового комплекса, интрузивы Тежарского комплекса в Армении др.) содержатся самородные металлы, в группе которых было впервые описано такое интерметаллическое соединение как купростибит.

С. Каруп-Мюллером с соавторами [246] купростибит, близкий по составу к Cu_2Sb , встречен в пределах Илимауссакского массива в нескольких пунктах: в усингитовых жилах, секущих науяит, и тесно ассоциирующих с луявритовыми жилами и эгиринизированными науяитами, в анальцим-эгириновых жилах, располагающихся в контактовой зоне между науяитом и луявритом, в содалит-анальцимовых породах, развивающихся в контакте трахитовой дайки. Купростибит с включениями леллингита, халькопирита, аргенита, сурьмянистого серебра, вместе с халькоталлитом обра-

зует гнездовые скопления в уссингите. Распространен в прожилках и скоплениях в анальците, где ассоциирует с эгирином; главная часть ассоциирующихся с купростибитом рудных минералов заключена в силикатах и образована позже купростибита (дискразит, алларгентум, галенит, сфалерит, куприт). Исследователи отмечают пневматолито-гидротермальное происхождение купростибитовой минерализации при очень низкой активности серы, обусловленной агпаитовой природой магмы, и кислорода; повышение активности кислорода приводит к замещению (или первичной кристаллизации вместо купростибита) окислов Sb — сенармонита и валентинита, а также самородной меди и куприта, встречающихся в субграфических прорастаниях с дискразитом и алларгентумом. В породах Илимаусакского массива С. Каруп-Мюллером [245] описан самородный свинец, встреченный в натролитизированных нефелиновых сиенитах, какортюкитах и пегматитовых телах с альбит-микроклиновым ядром, замещенным натролитом. Самородный свинец ассоциирует со сфалеритом, галенитом и леллингитом, образуя внутри зерен сфалерита и галенита округлые выделения с внешней каймой из галенита, местами измененного до гидроцеруссита, а с леллингитом — мирмекитовые сростания.

Есть указания на присутствие самородных меди и цинка в нефелиновых сиенитах и щелочных пегматитах, а самородного свинца — в эффузивных порфирах, трахитах и мусковитизированных сиенитах Тежарского щелочного комплекса в Памбакском хребте Малого Кавказа [165]. Самородная медь, ассоциирующая с сульфидами меди (халькопирит, борнит, халькозин, ковеллин), была установлена в чароитовых породах Мурунского массива М.Г. Добровольской и соавторами [61], затем там же К.А. Лазебник [180] в плотных сливных породах, состоящих из чарюита, калиевого полевого шпата и кварца с вкрапленностью халькозина; самородная медь в виде тонкой каймы (до 0,05 мм) почти полностью облекает зерна халькозина. Подчеркивается гипогенная природа медь-халькозиновых сростков.

Для щелочных пород одним из характерных минералов является графит, образующий в случае повышенной основности щелочных пород крупные промышленные скопления (Ботогальское месторождение и др.). По мнению Р.В. Лобзовой [180], графитообразование является результатом контактного взаимодействия щелочных интрузий агпаитового ряда (с развитием процессов фенитизации и сканирования) и вмещающих битуминозных карбонатных толщ. Графит распространен и в самих нефелиновых сиенитах, в некоторых массивах в Приазовье его количество может достигать 10 и даже 40% [2, 114]. Графит в таких случаях присутствует в породах в качестве единственного темноцветного минерала; описаны признаки неравновесных соотношений графита и порообразующего полевого шпата, иногда остающегося в реликтовых ядрах графитовых скоплений [2]. Исследователями Хибинского массива [113] отмечается присутствие графита в эгирин-полевошпатовых пегматитах, полевошпат-гакманит-натролитовых и альбитовых жилах, где графит находится во включениях и сростаниях с полевым шпатом, нефелином, эгирином, сфеном, альбитом, апатитом и натролитом. Причины возникновения графита в постмагматическом процессе не вполне ясны; они могут быть связаны с захватом и ассимиляцией углерода магмой из древних осадочных пород за счет реакций распада окиси углерода либо при более низких температурах

за счет распада углеводородных газов, находящихся как в составе включений в минералах, так и в свободной форме в трещинах и порах пород. Наряду с графитом в Хибинских щелочных породах присутствуют битуминозные вещества, наиболее крупные скопления которых встречаются в апатитовых рудах. Установлена последовательность их выделения в различные стадии постмагматического минералообразования: графит—антракосилит—импсонит—альбертит—асфальтит—асфальт—мальта—нефтеподобные вещества [113].

Сопоставление минеральных ассоциаций самородных металлов и условий их нахождения в магматических породах различных типов

Сведения о распространенности самородных металлов в магматических породах разнообразных типов приведены в табл. 7. В своем большинстве минералы этого класса относятся к числу акцессорных минералов горных пород, содержания которых обычно составляют несколько граммов на тонну или менее. Исключением являются скопления самородного железа в базальтоидах трапповой формации, достигающие нескольких процентов, а в редких случаях — десятков процентов, и самородной меди, концентрации которой (несколько процентов) могут иметь промышленное значение, как например в известных месторождениях Верхнего озера севера американского континента.

Общей особенностью рассматриваемых минералов является то, что во всех типах магматических пород как интрузивных, так и эффузивных, они встречаются совместно, т.е. образуют устойчивую ассоциацию, наборы самородных металлов в которой различаются в зависимости от состава содержащих их магматических пород (см. табл. 7). Прослеживается тенденция к распространению в составе пород базит-ультрабазитового ряда самородных Fe—Ni, Fe—Co и платиноидов с единичными находками Si, Al, Cr, Co, Cd, а в породах щелочного, кислого и умеренно-кислого состава — Sn, Pb, Sb, Bi и их интерметаллических соединений. Во всех типах магматических пород присутствуют самородные Cu, Au, Ag, Zn, (Cu, Zn). В ассоциацию самородных металлов входят их соединения с углеродом (карбиды) и графит.

В отличие от метеоритов и лунных пород, большая часть самородных металлов которых образуется путем расплавной кристаллизации, для многих типов земных магматических пород устанавливается определенная связь образования самородных металлов с постмагматическими процессами. Такая связь бесспорна для серпентинитов альпинотипной дунит-перидотитовой формации, где самородные металлы формируются в ассоциации с гидроксилсодержащими слоистыми силикатами серпентиновой группы и гидроксидом магния — бруситом, а в более высокотемпературных родингитах — с кальцийсодержащими силикатами (гранатами, диопсидом). Есть основание полагать, что в породах салических формаций самородные металлы образованы в постмагматические стадии грейзенизации, альбитизации и окварцевания, а в группе пород щелочных формаций — в связи с поздними процессами цеолитизации. Постмагматические процессы, приводящие к образованию самородных металлов, развиваются в породах, при-

надлежащих магматическим комплексам подвижных складчатых областей либо (в случае щелочных пород) зонам активизации древних щитов и антеклиз и эпиорогенным рифтовым зонам.

Предполагается, что собственно магматический генезис имеют самородные металлы, входящие в состав базальтоидов трапповой формации и кимберлитов — представителей магматических формаций, распространенных в пределах древних платформ. Признаки постмагматических изменений пород, содержащих самородные металлы, отсутствуют также в базальтоидах и генетически связанных с ними сериях вулканогенных образований, формирующихся в пределах вулканических дуг, в частности Курило-Камчатского региона.

Таким образом, универсальная распространенность аксессуарных самородных металлов в магматических породах разнообразных формаций, становление которых происходит в различных планетарных структурах земной коры на разных уровнях глубин, является следствием принципиально различных процессов. Общим для всех можно считать необходимость возникновения высокого восстановительного потенциала среды минералообразования.

Многочисленные данные свидетельствуют о том, что самородные металлы в постмагматических процессах возникают вслед за минералами групп окислов, сульфидов, арсенидов и сульфоарсенидов; следовательно, минералообразование протекает на фоне возрастающего восстановительного потенциала системы со сменой водно-солевых растворов существенно восстановительными флюидами. На примере парагенезисов самородных металлов, распространенных в серпентинитах, как было упомянуто выше, предполагается, что восстановительные флюиды генерируются за счет разложения воды и углекислоты в процессе серпентинизации ультраосновных пород. Не учитываемым ранее источником флюидов, масштабы которого могут быть весьма значительны, являются сегрегации эндогенных водород-метановых газов, законсервированных в газовой-жидких включениях и окклюдированных в межзерновых пространствах и трещинах первичных магматических минералов (оливина, хромшпинелидов и др.); высвобождение газов и вовлечение их в сферу минералообразования в значительной мере стимулируется динамометаморфическими процессами.

Возможность кристаллизации самородных металлов в собственно магматическом процессе большинством исследователей связывается с действием мантийных трансмагматических флюидов. По представлениям Б.В. Олейникова, зарождение очагов толеит-базальтовой магмы и докамерная дифференциация расплава с обособлением металлической фазы от силикатного вещества проходили в мантийных восстановительных условиях благодаря привнесу большого количества интрателлурического водорода на глубинах, отвечающих давлениям 12–15 кбар и при температурах 1500–1600° С [180]. Раннемагматический генезис предполагается для включений самородного железа, тэнита, алюминия и кремния внутри кристаллов алмаза, оливина и муассанита из кимберлитов [106], аналогичное место в магматическом процессе отводится разнообразным самородным металлам, рассеянным в базитах трапповой формации [144, 143]. Выше было отмечено, что фактических данных, позволяющих с уверенностью оценить структурно-текстурные соотношения таких самородных металлов, как алюминий, кадмий, свинец и другие с основными породообразующими минерала-

Таблица 7. Самородные металлы и сопутствующие им минералы в магматических породах

Формация	Тип породы	Постмагматические изменения	Самородные металлы	Сопутствующие минералы
Альпийно-типа дунит-перидотитовая	Гарцбургиты, дуниты, перидотиты, верлиты, пироксениты, более поздние габброиды	Семейство ультрамафических формаций		
		Серпентинизация	Железо, никель, аварунит, вайраунит, медь, золото, медистое золото, серебро, хром, мышьяковистая медь, графит	Карбиды (когенит), окислы (магнетит), сульфиды и арсениды Fe и Ni, гидратированные алюмосиликаты (пирротин, брусит, хризотил, антигорит с примесями Si, B, F)
Дунит-пироксенитовая	Дуниты, пироксениты, оливиниты, габброиды	Оталкование, карбонатация, лиственитизация	Золото, медь, цинкистая медь, железо, кобальт, вайраунит	Карбид волфрама, окислы (хромит, магнетит, ильменит, рутил), сульфиды (пирит, пирротин, халькопирит), гидратированные алюмосиликаты (группа серпентина, тальк, фужсит, серицит)
		Родинитизация	Железо (камасит), тэнит, аварунит, медь, вайраунит, золото, медистое золото, серебро, кремний	Окислы (магнетит), сульфиды (сульфоарсениды Fe и Ni, аргентит, халькозин), силикаты (форстерит, диопсид, андрадит, хлорит)
		Оливинизация	Платиноиды, золото, медь, железо	Карбиды (когенит), окислы (титаномагнетит, ильменит), сульфиды, арсениды, антимониды, теллуриды Cu, Fe, Au, Ag, Hg и платиноидов
Кимберлитовая	Кимберлиты, их эруптивные брекчи, пикритовые порфириты	Серпентинизация	Железо, аварунит, медь, цинкистая медь, никель, алюминий, кремний, свинец, олово, цинк, графит, алмаз	Карбиды (муассанит, когенит) силикаты (оливин, серпентин)
Базальт-долеритовая трашповая	Долериты	Хлоритизация, эпидотизация	Железо, медь, алюминий, цинк, олово, сурьма и др.	Карбиды (когенит, муассанит), окислы (магнетит, шпиделит, окислы Al и Ti) Силикаты (оливин, анортит, серпентит, хлорит, эпидот)

Недифференцированная и контрастно-дифференцированная базальтовая	Базальтовые и андезитовые порфириты с липаритовыми и липарито-дацитовыми порфирами, миндалекаменные диабазы, стекловатые андезито-базальты (лавы, субвулканические тела, дайки, туфы, туффиты)	Зелено-сланцевые и пре-нит-пумпеллитовой фации	Железо, медь, цинкистая медь, золото, цинк, свинец, сурьма, олово, графит и др.	Карбиды (когенит), окислы (кварц, магнетит), сульфиды (халькопирит, халькозин, пирит и др.), карбонаты, силикаты (пренит, цеолиты, слюда, хлорит, полевые шпаты, эпидот и др.), вулканическое стекло
Семейство мафически-салических и салических формаций				
Гранитная нормального и базальтоидного рядов	Граниты, плагиограниты, гранодиориты, диориты, габбро (интрузивы и жильная фация)	Окварцевание, альбитизация, грейзенизация	Железо, золото, олово, свинец, медь, цинк, цинкистая медь, стистант и др., графит	Карбиды (муассанит) окислы (кварц, магнетит, иоцит, ильменит, ульвошинель, якобит), силикаты (полевые шпаты, пироксены, слюда, гранат, хризотил, лизардит, бертьерин), карбиды (муассанит)
Гранитная нормальная и повышенной щелочности	Рнолиты, шошониты (лавы)	Окварцевание	Золото, свинец, олово, цинк	Окислы (кварц), силикаты (хризотил, лизардит, гранат), вулканическое стекло
Семейство щелочных формаций				
Агпатовых нефелиновых сиенитов, лейцитофиров, щелочных сиенитов и др.	Нефелиновые сиениты, фолиты, щелочные трахиты	Цеолитизация	Купростибит, сурьмянистое серебро, дискразит, алларгентум, медь, свинец, цинк, графит	Окислы (валентный куприт), сульфиды (леллинит, халькопирит, аргентит, халькогаллит, офалерит и др.), силикаты (эгирин, уссингит, анальдим, содалит, натролит, полевые шпаты и др.).
Перидотит-пироксенитовая расщепленного типа		Семейство мафических формаций	Платиноиды, золото, медистое золото, серебро	Окислы (магнетит), сульфиды (пирротин, пентландит, халькопирит и др.), теллуриды, антимониды, висмутиды

ми базальтоидов, явно недостаточно. Самородное железо в сростаниях с когенимом и включениями троилита и самородной меди в дифференцированных габбро-долеритах севера Сибирской платформы по заключению ряда исследователей имеет позднемагматический или даже высокотемпературный метасоматический генезис [180]. К тому же в скоплениях феррита в базальтоидах неизвестны структуры распада высокотемпературных твердых растворов, сходных с видманштеттеновыми структурами метеоритов и являющихся типоморфными признаками металлов, кристаллизовавшихся из распада в высоковосстановительных условиях. Очевидно, вопрос о месте и порядке кристаллизации самородных металлов в общей последовательности выделения пороодообразующих минералов из базитового расплава остается открытым.

Самородные металлы, встречаясь в алюмосиликатных породах, содержащих железо, хром, медь и другие элементы в закисной или окисной форме (алюмосиликаты, окислы, сульфиды), являются относительно вмещающих их пород неравновесными образованиями, что особенно ярко видно на примере самородного алюминия. Показательно, что в породах, для которых отмечены находки самородных металлов, появляются "чуждые", иногда запрещенные минералы. В основных породах описано появление, с одной стороны, ультрабазитовой минеральной ассоциации с хромсодержащими силикатами и окислами, с другой – кварца, включенного в кристаллы граната: в кислых хорошо раскристаллизованных породах в сростках с металлами присутствуют марганец- и титансодержащие окислы и силикаты, часто стекла, содержащие марганец, титан и щелочи, в кислых лавах – минералы серпентиновой группы, находящиеся в сростаниях с кварцем и самородными металлами.

САМОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ

Самородные металлы в виде единичных находок отмечались в осадочных толщах различного состава, фациальной принадлежности и разного возраста. Они встречаются также в осадочных рудных месторождениях. Здесь кратко рассматриваются условия нахождения тех самородных металлов, для которых приводятся доказательства их постседиментационного происхождения. Находки кластогенных металлов, в частности самородного золота, устойчивого на всех стадиях седиментогенеза, не обсуждаются; так же как и присутствие (часто в промышленных скоплениях) самородных металлов в рыхлых отложениях (россыпях), корах выветривания и верхних частях дезинтегрированных и окисленных гидротермальных и магматогенных рудных месторождений.

Самородное золото с сопутствующими платиноидами (осмием и иридием) образует промышленные скопления в конгломератах, залегающих в бортовых частях протогеосинклинальных прогибов и грабен в архейском фундаменте. В крупнейшей группе месторождений Витватерсранд, в ЮАР, рудная минерализация тяготеет к цементу гравелитов, конгломератов и кварцитов; самородное золото ассоциирует с платиноидами, урановыми минералами (тухолитом и урановой смолкой), галенимом; отложение продуктивной ассоциации предшествует образованию пирита, содержание которого весьма изменчиво (0,5–50%). В цементе минерализован-

ных конгломератов обычно присутствуют новообразования серицита, карбонатов, хлоритоида, граната и корунда; циркон, хромит и ильменит образуют зерна округлой формы, считающиеся окатанными. В некоторых участках месторождения известен алмаз. Долгая дискуссия по поводу генезиса этих уникальных месторождений сводится к обсуждению двух наиболее обоснованных гипотез: предполагается, что золото и сопутствующие рудные минералы являются древними метаморфизованными россыпными образованиями, и, как альтернатива, выдвигаются представления об их гидротермальном происхождении.

В осадочных породах отмечены самородные медь, серебро, свинец, цинк и железо, большей частью известные в качестве редких минералогических находок, иногда они участвуют в составе руд небольших по масштабам месторождений. Самородная медь вместе с количественно резко уступающим ей серебром является наиболее распространенной; как второстепенные минеральные примеси эти минералы, обычно ассоциирующие с халькозином и другими медьсодержащими сульфидами, известны в песчано-глинистых толщах, конгломератах, сланцах. Находки самородной меди отмечались в Западном Приуралье среди пермских песчаников и конгломератов, в Средней Азии (Фергана), где самородная медь является цементом кварцевого песчаника, рассеченного трещинами с гипсом, за пределами СССР — на северо-западе Европы: в ПНР, Англии. Проявление меди описано в Бразилии (месторождения Коропоро и Кабриос) в меловых песчаниках вблизи сбросового нарушения; самородная медь встречена в виде зерен, пластин, дендритов и кристаллов; отмечены псевдоморфозы меди по арагониту [173, 213]. В проявлениях халькозиновой минерализации с самородной медью в кембрийских песчанико-сланцевых породах (штат Мичиган, США) минерализация контролируется трещинной тектоникой [213]; рудные минералы, кроме последних скоплений, присутствуют в крутых брекчиевых телах, в которых окварцованные обломки пород секутся слюдисто-хлоритовыми прожилками и цементируются углеродистым веществом, замещающим карбонат. Самородная медь иногда с внешними каймами самородного серебра тяготеет к участкам, обогащенным углеродистым веществом и хлоритом.

Самородные медь и серебро установлены в составе кварц-карбонатных конкреций с урановыми минералами, распространенных в пермских песчаниках севера Европы и Британских островов. Конкрекции размером 0,5—300 мм овальной неправильной или сфероидально-концентрической формы, имеют сложное внутреннее строение и состав. Кластогенные минералы, аналогичные по составу обломочному материалу вмещающих песчаников, цементируются кальциевым карбонатом и тонкодисперсной массой с коффеинитом, роскозитом, сульфоарсенидами никеля и углеродистым веществом. Самородная медь с мелкими включениями серебра, окаймленного альгодонитом, располагается в связующей массе часто в виде тонких прожилков колломорфного строения, секущих зерна сульфоарсенидов. Р. Гаррисоном предполагается постседиментационное формирование металлоносных конкреций в связи с просачиванием горячих растворов в пористой массе неполностью литифицированных осадков [242].

Самородная медь вместе с сопутствующим ей самородным серебром встречается также в битуминозных мергелистых сланцах. Пример подобной

минерализации – известное месторождение Мансфельд в ГДР, в котором оруденелый пласт битуминозных сланцев залегает среди пермских конгломератов, песчаников и глинистых сланцев. Основные рудные минералы – сульфиды меди (борнит, халькозин), сопровождаемые сфалеритом, галени- том, пиритом. Ценными компонентами являются серебро, ванадий, молиб- ден, рений, никель, платина, палладий, часть из которых присутствует в рас- сеянной самородной форме. Большинство геологов полагает, что орудене- ние развивается вследствие взаимодействия морской воды, содержащей металлы в растворенной форме с десульфирующими бактериями сапропе- левого ила на дне моря. Однако для Мансфельда, как и для других подоб- ных месторождений, характерно присутствие более поздних секущих бари- товых жил с арсенидами кобальта, контролируемых сбросовыми наруше- ниями. Формирование таких жил обычно связывают с процессами гидро- термальной регенерации.

Единичные находки самородных металлов в осадочных породах, обога- щенных углистым веществом и битумами, не являются редкостью. В силь- но битуминозных осадках и углях Хотцена (Чехословакия) П. Рамдор отмечает самородное железо [173]; самородный цинк известен в каменных углях Ангрена (Узбекистан) [116].

Своеобразные выделения самородного железа установлены в районах газонефтяных проявлений. Оно, в частности, описано И.А. Преображенским [169] в среднедевонских песчаниках Северного Тимана, в девонских квар- цевых конгломератах и нефтесодержащем песке в нефтеносном районе Ухты. Зерна самородного железа размером в десятые доли миллиметра имеют пластинчатую форму с изогнутыми ровными краями или встреча- ются в неправильных округлых зернах, иногда треугольного сечения. Са- мородное железо сростается с окислами титана (брукит?) и находится в ассоциации со своеобразными полыми округлыми зернами титаномагне- тита, в центральных полостях которого располагаются хорошо образо- ванные кристаллы брукита с включениями металлического железа. И.А. Преображенский приходит к выводу о постседиментационном обра- зовании самородного железа за счет восстановления титаномагнетита.

В нефтеносных областях установлена прямая связь находок самород- ного железа со степенью обогащенности пород восстановленными газами [117]. Тонкие металлические включения и округлые выделения самород- ного железа с пластинчатыми вростками когенита обнаружены в глинистом цементе и по трещинам в конгломерате Борисовской структуры в Суйфун- ской синклинальной зоне (южное Приморье). В железе установлены при- меси Mn (0,1%); Cr, V, Zn, Ni (0,01–0,02%), мало Si, Al, очень мало Co, Ti, Ca, Mg, следы Cu, Sr, Ba, Zr. Сводовая часть Борисовской структуры разбита большим количеством глубоко проникающих нарушений и тре- щин со слабой сульфидной минерализацией; трещиноватая зона конгло- мератов газоносная; в состав газов входят водород, предельные углево- дороды (метан и более тяжелые до пентана), азот и небольшие количества углекислого газа и кислорода.

С современной деятельностью метановых газов в собственно газовых месторождениях установлен самородный свинец, отлагающийся на метал- лических частях механизмов и приборов в месторождении газа Альтмарк и нижепермском Красном Лежне (ГДР). Газы характеризуются $N_2 - CH_4$

составом и высоким содержанием металлической ртути. Вместе с самородным свинцом отлагается самородная ртуть, амальгамы свинца $HgPb_2$ и (Hg, Pb) [173, 249]. Образование свинца и его амальгам связывается с шаштовыми водами щелочно-щелочноземельно-хлоридного типа, которые несут свинец в форме хлоркомплексов в газовой фазе.

Наиболее достоверные сведения об образовании самородных металлов в связи с современной вулканической деятельностью приведены Л.А. Агафоновой с соавторами [180], описавшими самородные железо, никель, медь и их природные твердые растворы в продуктах Большого трещинного толбачинского извержения. Металлы встречены в единичных мелких обособлениях внутри породообразующих силикатов консолидированных ранних эксплозивно-эффузивных стадий извержения, при этом самородная медь обнаружена также в составе продуктов газовых возгонов и в фумарольно-измененных породах.

Самородные металлы устанавливаются в осадочных породах в связи с современной деятельностью металлоносных рассолов; наиболее известные и хорошо изученные с минералогической точки зрения термальные источники расположены в западных штатах США и в СССР (Челекен, Курильские острова и др.). Для рудоносных хлоридно-натриевых гидротерм областей активного вулканизма характерна ассоциация золота и серебра с сульфидами мышьяка, сурьмы и ртути (антимонит, киноварь, реальгар, аурипигмент). Примером такой минерализации являются источники Стимбот, изученные Д.Е. Уайтом [263]. В районе разгрузки термальных вод трещинного типа андезитовые туфобрекчи и гранодиориты в верхней части разреза (до глубины 85 м) окварцованы и адуляризованы, ниже гидротермальные изменения заключаются в образованиях иллит-монтмориллонита и железистого хлорита, развивающихся путем замещения силикатов. Распространены многочисленные кварцевые и халцедоновые жилы и прожилки с вкрапленностью антимонита и киновари. Трещины в породах заполнены также илообразным силикагелем, частично раскристаллизованным до α -кристобалита. В затвердевших кремнистых илах содержится до 4% сурьмы, а также повышенные количества золота (около 10 г/т), серебра (400 г/т) и ртути (45 г/т). Предполагается, что образование таких своеобразных прожилков связано с переносом кремнистой массы в виде суспензии в период наибольшей активности источников. Температура различных термальных источников на выходе варьирует в пределах 43–96° С, pH рассолов составляет 6,1–8,7. По составу термальные воды хлоридно-натриевые с повышенными концентрациями (в 10⁻⁴%) бора 35–51, серы 1–7, SO₄²⁻ 90–150, сурьмы 0,0–0,5 и мышьяка 1,5–3. Самородный свинец осаждается из термальных рассолов Челекена хлоридно-натриево-кальциевого состава с растворенными углеводородами, водородом, азотом. На стенках обсадных труб скважин отлагается губчатый агрегат самородного свинца в форме скелетных кристаллов с включениями самородного серебра. Естественная разгрузка рассольных вод в русловом аллювии в пределах Челекенской купольной структуры приводит к образованию оксихлоридов свинца, меди, серебра (атакамит, параатакамит, лаврионит, болиет), тогда как искусственное смешивание металлоносных хлоридных рассолов с сероводородными водами является причиной осаждения сульфидов цинка, кадмия, железа, меди на дне и стенках технических чанов.

Л.М. Лебедев и другие [94] полагают, что различная форма осаждения металлов в разных средах связана с различной устойчивостью растворенных оксидоридных комплексов.

Самородные металлы обнаружены в последние годы среди рыхлых океанических осадков. Е.Ф. Шнюковым с соавторами описан самородок теллурического железа с включениями иоцита (1982). Л.Е. Штеренберг и Г.Л. Васильева [216] сообщили о находке металлических алюминия, золота, железа, олова, меди, цинкистой меди в виде пленок, тонких пластинок и мельчайших обломков угловатой формы среди частиц донных океанических осадков (материалы 9-го рейса нис "Дмитрий Менделеев", профиль атолл Уэйк – Гавайские о-ва – побережье Мексики). Металлы встречены в осадках разного типа, но с неперменной вулканотерригенной составляющей (красная глубоководная глина, металлоносные осадки, железо-марганцовые конкреции). Все находки относятся к участкам, тяготеющим к трансформному океаническому разлому Кларион. Условия образования металлических частичек на дне океана не вполне ясны; предполагается, что они попали в осадок механическим путем и являются продуктами подводного вулканизма и гидротермальной деятельности, проявившейся вблизи активных тектонических разломов рифтовых зон.

Во всех приведенных выше примерах нахождения самородных металлов в осадочных породах прослеживается одна общая особенность: самородные металлы являются постседиментационными образованиями, возникшими после полной или частичной литификации осадков разного типа. Восстановительная среда, необходимая для их образования, обеспечивается разными способами. Битуминосные и углистые породы – естественная восстановительная среда для осаждения самородных металлов, которые не образуют крупных скоплений, встречаясь спорадически вместе с гораздо более широко распространенным сульфидом. Предполагается, что в углистых породах, помимо осаждающего действия самого углистого вещества, определенное значение для образования самородных металлов имеет генерация углеводородов в процессе метаморфизма углей до антрацита [27].

В проницаемых осадочных породах газонефтяных областей локальные участки с повышенным восстановительным потенциалом могут быть связаны с поступлением в пластовые воды метана, его более тяжелых производных и непредельных углеводородов [170]. Присутствие углеводородов (CH_4 до 57 объемн. %, C_2H_4 1,1%, C_3H_8 0,1%, C_4H_{10} 0,04%, C_5H_{12} 0,01%) в термальных водах современных гидротерм Курильских островов объясняется природой термальных вод, являющихся производными метаморфизованных морских вод. Отмечено, что количество углеводородов в водах зависит от степени их дегазации; наибольшее количество метана и его производных установлено в наименее разбавленных инфильтрационными водами соленых щелочных термальных водах хлоридо-натриево-кальциевого-магниевого состава, а наименьшее – в кислых сульфатно-хлоридных и сульфатных водах [62].

Наиболее восстановительная обстановка создается, очевидно, в участках проникновения сухих газовых струй; в такой среде, как это следует из изложенного фактического материала, возможно осаждение: не только самородных металлов, но и их карбидов. Одной из наиболее интересных особенностей такого рода процессов является малая химическая активность вос-

становительных газов сухих или растворенных в пластовых водах относительно вмещающих их пород, остающихся практически не измененными. Н.Б. Вассоевич [27] полагал, что отсутствие взаимодействия углеводородных газов с боковыми породами — результат образования тончайших нефтяных пленок на стенках трещин и пор в осадочных толщах, где пористые нарушенные и раздробленные участки служат путями проникновения газов в более высокие горизонты. Металлы в той или иной форме переносятся газовым потоком и отлагаются в местах нарушения их равновесия с углеводородными газами.

Источник углеводородов — также вулканические эманации, вносящие вклад в общий баланс углеводородов в земной коре [123].

САМОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РУДАХ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

Золотая минерализация возникает в существенно различной геологической обстановке в рудных провинциях с различной геотектонической историей развития в разное время от докембрия до современной эпохи. Золоторудные месторождения, представленные рядом формаций и типов, разнообразны по составу руд, строению рудных залежей и условиям локализации. По многообразию геологических ситуаций золоторудные месторождения не имеют себе равных и, видимо, не случайно именно на примере золотых руд многими крупнейшими геологами решались проблемы рудоγένеза в целом. Огромный фактический материал, накопленный исследователями, поисковиками и разведчиками золоторудных месторождений, осмысливался с позиций металлогении золота (работы Ю.А. Билибина, В.И. Вернадского, А.П. Герасимова, В. Линдгрена, А.В. Королева, В.А. Обручева, С.С. Смирнова, В. Эммонса, Г. Шнейдерхена, Р. Бойля, С.Д. Шера, С.Т. Шаталова и других ученых), систематики и формационного анализа золотых руд (построения Н.И. Бородаевского, Г.П. Воляровича, Н.В. Петровской, И.С. Рожкова, Ю.Г. Шербакова, А.А. Сидорова, Д.А. Тимофеевского и других ученых), глобальных закономерностей размещения золотосносных областей (М.А. Фаворская, И.Н. Томсон, Е.А. Радкевич, С.Д. Шер), структур рудных полей и условий локализации рудных залежей (Н.И. Бородаевский, С.Д. Шер, П.С. Бернштейн, Ю.Г. Сафонов), минералогии золотых руд (Н.В. Петровская, М.С. Сахаров, Л.А. Николаева, Р.П. Бадалова, М.И. Новгородова и др.). Месторождения золота формировались в широком интервале глубин: от нескольких десятков до нескольких тысяч метров от палеоповерхности в момент рудоотложения. По представлениям Н.В. Петровской [153], месторождения, объединенные общностью условий образования на определенных глубинах, представляют собой крупные индивидуальные группы, объединенные составом, строением, характерными связями с магматизмом, пространственной обособленностью областей развития, т. е. отвечают понятию "рудная формация". Специфические особенности рудообразования определились тем, что по мере приближения к земной палеоповерхности увеличивалась открытость гидротермальной системы, снижалось общее давление; резкие перепады давления, характерные для зоны малых глубин, способствовали развитию взрывных явлений, дегазации растворов, быстрому их пересыщению (особенно кремнеземом),

полимеризации, возникновению коллоидных фаз. Вовлечение в сферу рудообразования вадозовых вод в большой мере определяло повышение окислительного потенциала среды. На относительно больших глубинах главенствовали условия медленно нарастающих и длительно существовавших напряжений, оруденение развивалось в термостатированной среде с относительно постоянным и высоким давлением. По глубинности образования месторождений Н.В. Петровской намечен следующий их формационный ряд: малоглубинные (до 1200–1500 м от палеоповерхности земли), среднеглубинные (1500–1200 м), относительно глубинные (свыше 3000 м). Формационный ряд месторождений достаточно дискретен; гибридные субформации золотых руд определяются пространственным совмещением золотой и иной рудной минерализации при условии их пространственной обособленности за пределами полей совмещения [152]. Золото является ценным попутным компонентом в рудах таких месторождений, как медноколчеданные, колчеданно-полиметаллические и собственно полиметаллические. Известно оно и в скарноворудных залежах, рудах сурьмы, висмута, олова и других металлов. Классификация золоторудных месторождений по фактору глубинности становления руд в известной мере наследует принципы систематики рудных месторождений, высказанные В. Линдгреном (без однозначного соответствия разных глубин существенно разным температурам рудообразования), В.А. Обручевым, М.А. Усовым и их последователями. Автор, присоединяясь к классификационным построениям Н.В. Петровской, использует их в дальнейшем при описании месторождений.

Помимо самородных золота, серебра, меди и их природных твердых растворов, в золоторудных месторождениях был хорошо известен целый ряд самородных металлов (Sb, Bi, Te, As, Sn и др.). М.Л. Мельцером и С.С. Константиновым [108] в малосульфидных (арсенопиритового типа) золото-кварцевых рудах одного из районов Сибири обнаружено самородное железо в виде зональных шариков с иоцит-магнетитовой оболочкой; шарики железа срastaются с кварцем, глинистым материалом, пиритом, арсенопиритом и галенитом. Б.А. Остащенко обнаружен фердисилицит $FeSi_2$ в кварцевых жилах полуострова Канин [147]. Ранее считали, что этот минерал, известный лишь в осадочных рыхлых и литифицированных отложениях, имеет космическое происхождение, тогда как оказалось, что в явно гидротермальных образованиях фердисилицит ассоциирует с такими минералами, как самородный свинец, апатит, циркон, пирит и антимонит. В малоглубинных рудах Северо-Востока СССР В.В. Крыловой обнаружены самородный свинец [85], олово, стистант, станнат меди и аурамальгама [86]. Н.А. Костырко и И.М. Романенко в близких по типу месторождениях описано самородное железо в ассоциации с когенитом, муассанитом, самородным цинком и железо-цинковым интерметаллидом, тесно связанные с водосодержащим битумом — керитом [81]. Известны также платиноиды. История открытий самородной платины с осмием и иридием в золото-кварцевых жилах подробно рассмотрена М.Н. Альбовым [3]; Н.К. Высоцкий [42] при классификации платиновых месторождений выделил особый ряд — кварцевые золотоносные жилы березовского типа и золотоносные колчеданные залежи, связанные с кислыми или среднего состава интрузивными породами. В месторождении Вотерберг в Южной

Африке П.В. Вагнером [25] описаны мелкие колломорфные выделения платины и палладия в сростаниях с гематитом, хромсодержащим хлоритом, каолинитом и пиролюзитом в мощной брекчиевидной кварц-халцедоновой жиле.

В золото-кварцевых жилах месторождений глубинных формаций известны графит и углеродистое вещество; битумы в незначительных количествах обнаруживаются постоянно.

Приведенные литературные сведения, как и имеющиеся материалы автора, позволяют ставить вопрос о широком распространении в гидротермальных рудах наряду с золотом, серебром и медью таких металлов, как Fe, (Cu, Zn), Pb, Zn, а также Al, Cr, Cd и др., присутствующих обычно в незначительном количестве (до 20–30 г/т) в ультрамелких скоплениях, редко достигающих 1 см в поперечнике. Для золоторудных месторождений разных формационных типов особенно четко проявлено общее единообразие серий устойчивых, всюду повторяющихся минеральных сообществ. Обычно фиксируются два–три комплекса одновременных минеральных ассоциаций, судя по текстурным взаимоотношениям и условиям локализации – продуктов разных стадий рудного процесса. Формирование каждого комплекса начиналось с отложения кварца (с примесями полевых шпатов, слюд, хлоритов, карбонатов), затем возникали одна–две ассоциации сульфидов с золотом. В заключительные стадии появлялись поздние ассоциации незолотоносных сульфидов, чаще – пирита, с карбонатами и кварцем. Смена стадий сопровождалась явлениями деформации, перекристаллизации и переотложения рудного вещества. Для объяснения условий образования самородных металлов, в том числе таких экзотических, как Al, Cr, Cd, неизвестных ранее в природе, необходимо прежде всего точно установить место и время их возникновения в рудном процессе в той последовательности формирования минеральных ассоциаций, которая представляется достаточно определенной и обусловленной общими закономерностями, управляющими протеканиями химических реакций в гидротермальных сульфидно-карбонатно-кремнеземных (с хлоридами щелочей) системах. Известным положением, проверенным на огромном фактическом материале, является признание того факта, что самородное золото в виде тонкодисперсной вкрапленности сосредоточено в сульфидах и сульфоарсенидах железа или халцедоновидном кварце ранних минеральных ассоциаций, тогда как более крупные выделения этого металла связаны с более поздними минеральными ассоциациями, богатыми сульфидами и сульфосолями свинца, меди, цинка, сурьмы, висмута, серебра и других металлов. Содержания сульфидов в рудах, отражающие степень концентрации сульфидной серы в минералообразующих растворах, изменчивы. По эмпирически установленным различиям величин сульфидно-кварцевого отношения выделены семейства золотых руд: убогосульфидное (сульфидов меньше 1%), малосульфидное (сульфидов 1–5%) и умеренносульфидное (более 15–20%) [153]. Прослеживается отчетливая тенденция к распространенности убогосульфидных руд в кварцево-жильных глубинных месторождениях не обнаруживающих явной связи с какими бы то ни было магматическими образованиями, а умеренносульфидных – в среднеглубинных рудах, распространенных в областях активного проявления магматизма. К малосульфидным, помимо известных в месторождениях малоглубинной формации,

следует отнести прожилково-вкрапленные, распространенные в зелено-каменно-измененных терригенных с примесью углистого вещества толщах. В отличие от малосульфидных месторождений формации малых глубин оруденение этого типа не сопровождается концентрацией кварца в протяженных кварцевых жилах и жильных зонах (окварцевание охватывает огромные массы пород). Не задаваясь целью детального рассмотрения формационных различий золоторудных месторождений, достаточно хорошо разобранных [176], остановимся на описании тех из них, в которых наряду с самородным золотом и серебром обнаружены сопутствующие им другие самородные металлы. Изложены также материалы наблюдений и исследований традиционных проявлений золотой минерализации с особым вниманием к тем деталям строения рудных агрегатов, которые не были ранее известны или должным образом освещены.

Месторождения формации малых глубин в подвижных областях и зонах активизации

Месторождения формации малых глубин распространены в протяженных подвижных поясах на окраинах платформ, особенно в областях развития наложенного субсеквентного вулканизма, или в областях послеплатформенной или эпигеосинклинальной активизации. Большинство малоглубинных месторождений сформировано в мезо-кайнозойское время. Устанавливаются тесные связи оруденения с проявлениями вулканической деятельности, руды размещаются в толщах вулканитов (туфах, лавах, эксплозивных брекчиях), жерлах и кальдерах вулканов, в вулcano-тектонических структурах, сопровождаемых трубками газовых взрывов [156].

В районах распространения малоглубинного золотого оруденения обычны проявления горячих минерализованных источников и углекислых суфляров [164]. Золото-кварцевые руды прожилкового и жильного типов сопровождаются широкими полями пропилитизированных пород, в околорудных ореолах – адуляризованными, окварцованными, серицитизированными, аргилитизированными метасоматитами с широким распространением гидрослюд, галлузита, диккита, накрита и смешанослойных слоистых силикатов [177]. В рудных районах Забайкалья в верхней части ореолов аргиллизации над рудными жилами расположены пологие зоны и грибообразные тела кремневидных полосчатых пород с крупными желваками минералов каолининовой группы и тонкозернистого пирита [157]. Эти данные свидетельствуют о высокой кислотности растворов ранних стадий рудообразования с флуктуациями, фиксируемыми по замещению минералов каолининовой группы адуляром, замещаемым, в свою очередь, кварцем; карбонат замещается кварцем с образованием грубо- и мелкопластинчатых агрегатов. Самородное золото, обычно низкопробное (проба 750–850 и ниже), наиболее тесно связано с тонкозернистыми халцедоновидными агрегатами кварца, менее постоянны связи золота с сульфидами Fe, Cu, Pb, Zn, Sb, тогда как вполне определены с сульфосолями Pb, Sb, Cu, Sn, с блеклыми рудами, часто сложного состава с существенной примесью Te и с теллуридами. Общее содержание сульфидов, сульфосолей, теллуридов составляет 1–5%. Характерна изменчивость текстур и структур золото-кварцевых агрегатов при широком распространении полосчатых, колломорфно-полос-

чатых, крустификационных текстур с признаками ритмической повторяемости зон разного строения, трещинами синерезиса и мелкими полостями отслаивания. Тонкие детали строения таких золотосодержащих агрегатов халцедоновидного кварца рассмотрены Н.В. Петровской [153].

Самородное золото скапливается вдоль тонких колломорфно-фестончатых зон халцедоновидного кварца, где часто срастается с гидрослюдистым и глинистым веществом, замещает тончайшие выделения пластинчатого кварца и образует характерные для малоглубинных руд овоидные сгустки вместе с сульфидами. Особенности расположения овоидов позволяют предполагать, что они возникли при диффузионном перераспределении рудного вещества в слоях еще не затвердевшего геля кремнезема [153]. Показательно, что в центральной части таких сгустков золото, заключенное внутри сульфидов, срастается с мельчайшими идиоморфными кристаллами кварца, что свидетельствует о далеко зашедшем процессе кристаллизации первоначально ультратонкозернистого вещества. Размер частиц самородного золота в сростках с халцедоновидным кварцем редко достигает десятков микрометров; обычно это несколько микрометров или доли микрометра. Такое тонкодисперсное золото, насыщающее кварц, придает последнему характерный коричневатый или желтоватый оттенок. Подобные образования в одном из месторождений Средней Азии были описаны А.М. Жирновым [67], квалифицировавшим тонкодисперсное золото как коллоидное и метаколлоидное. При изучении этих образований нами было показано, что они представляют собой тончайшие полиминеральные золото-карбонат-кремнеземные смеси [133].

Месторождение расположено в палеовулканической области, сложенной вулканогенными породами трахиандезит-дацитово-формации C_2-3 [1]. С субвулканическими телами и эруптивными брекчиями пространственно связаны пологие рудные залежи гидрослюдисто-кварцевого состава с невысоким (около 2%) содержанием сульфидов (галенит, сфалерит, халькопирит, тетраэдрит). Наряду с кварцем и гидрослюдами в составе рудных тел присутствуют карбонаты, примеси хлорита, адуляра и волластонита. По данным Г.С. и Е.З. Мещаниновых [110], тонкодисперсное золото составляет около 80% общего количества этого металла в рудах, причем большая его часть (свыше 60%) заключена в халцедоновидном кварце, а остальная рассеяна в карбонатах, слюдистых минералах и пирите. Более крупные выделения золота ассоциируют с галенитом, халькопиритом, тетраэдритом и сфалеритом и, как представляется, являются более поздними по отношению к тонкодисперсному золоту.

Золотоносный кварц распространен в наиболее богатых золотом участках рудных зон, где слагает основную массу кварцевых жил и прожилков. Сложен тонкозернистыми, часто полосчатыми и тонкофестончатыми, иногда мелкопластинчатыми агрегатами халцедоновидного кварца. Тонкие полоски кварца, обогащенного золотом, окрашены в желто-коричневый цвет разной интенсивности.

Исследования таких коричневых полосок показали, что агрегаты халцедоновидного кварца гетерогенны и представляют собой полиминеральную смесь с золотом, карбонатами (ряда анкерит-доломита и магнезита), гидрослюдами и гематитом, концентрирующимися в интерстициях зерен кварца. Электронномикроскопическими методами с применением микрофрак-

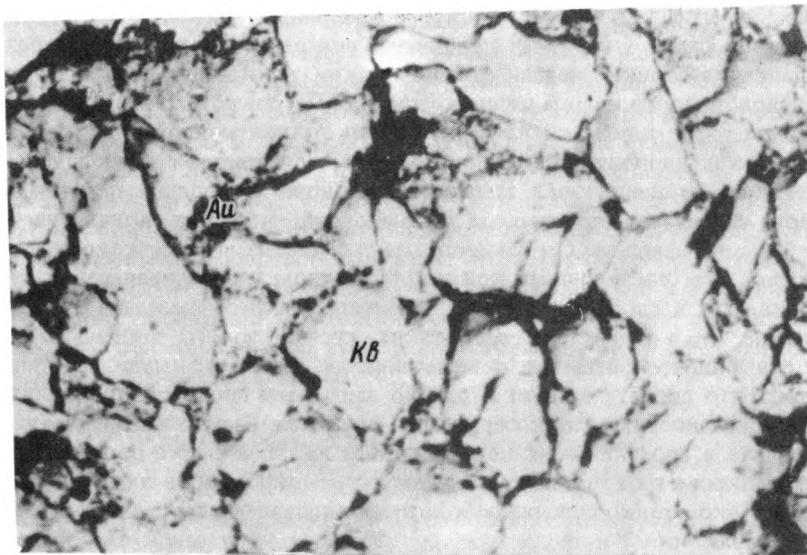


Рис. 9. Обломковидные зерна кварца, сцементированные самородным золотом. Электронномикроскопический снимок, угольно-желатиновая реплика, увел. 10000. Протравлено царской водкой

ционного анализа экстрагированных на реплики частиц установлено присутствие кристобалита (параметр псевдокубической ячейки $7,12 \text{ \AA}$). Последний, как следует из экспериментальных работ Б.М. Мицюка с соавторами [120], обычен в качестве метастабильной фазы, возникающей при раскристаллизации в гидротермальных условиях силикагеля до опала и далее до α -кварца. Самородное золото в таких полиминеральных смесях представлено частицами размером от долей до 10 мкм. Наиболее крупные из них, приуроченные к трещинам в агрегатах кварца, обнаруживают идиоморфные кристаллографические очертания. Агрегаты мельчайших зерен золота располагаются в межзерновом пространстве скоплений кварцевых зерен, причем отчетливо видны (рис. 9) угловатые, обломковидные формы последних. По всей видимости, даже в случае тесной пространственной связи золота и кварца эти минералы обнаруживают неравновесные соотношения с предшествующими отложению золота дроблением, коррозией, частичным растворением кварца. Ультрамикроскопические брекчи кварца не имеют своего макровыражения; коричневые полосы кварца со скоплениями тонкого золота кажутся однородными при оптических увеличениях до 300–500.

Для безрудных разновидностей кварца характерны ассоциации с крупнокристаллическим кальцитом, тогда как золотосодержащие — находятся в тонкой смеси с железо-магнезиальными карбонатами; кристобалит и гематит найдены также лишь в агрегатах золотоносного кварца. Для последнего характерна примесь Mn, присутствующего по данным электронно-парамагнитного резонанса в виде парамагнитного иона Mn^{2+} в карбонатной форме. Установлена положительная корреляционная зависимость степени золотоносности кварца от содержаний в нем примеси Mn, а также присутствия гид-

роксильных группировок в структуре кварца. Последние отчетливо фиксируются на инфракрасных спектрах поглощения в области длин волн $3570-3679^{-1}$, отвечающих валентным колебаниям ОН-групп [133]. Установленные различия в степени "гидроксильзации" продуктивных и незолотоносных генераций кварца прослежены на сериях образцов. Показано также, что для золотоносных агрегатов кварца характерной особенностью является неполное удаление молекулярной воды при их нагреве до температур, далеко превышающих температуры гомогенизации газожидких включений. Объяснение этому эффекту можно найти, если принять вероятность существования в структуре кварца ОН-группировок, тесно связанных с кремнекислородным тетраэдром. Разрушение подобных группировок $\equiv \text{Si}-\text{OH} \rightarrow \equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} = +\text{H}_2\text{O}$ приводит при нагреве к высвобождению молекулярной воды, концентрирующейся в мелких кавернах имитирующих жидкие включения маточных растворов.

В Кураминской зоне Средней Азии известно месторождение, руды которого характеризуются чрезвычайно сложным поликомпонентным составом, обилием сульфидов (до 30–40%) и рядом особенностей, позволивших предположить гибридный характер золотой минерализации. Обоснования для выделения минеральных ассоциаций, "чуждых" собственно малоглубинному оруденению, детально рассмотрены Н.В. Петровской в совместной работе с автором и Л.П. Носиком [160]. Золоторудная минерализация локализована среди андезитовых порфиритов и сосредоточена в пределах трубообразных тел валунчатых брекчий, распространенных вдоль зоны глубинных долгоживущих разломов. Предполагается (С.О. Волейшо, Ю.А. Аверин, П.Г. Голощук и др.), что это тела взрывных брекчий, завершающих триасовый андезитодацитовый вулканизм. Важно отметить, что газовые взрывы сопровождали также гидротермальную деятельность; А.Д. Генкин с соавторами характеризует валунчатые брекчии как когидротермальные, используя термин, предложенный Л.Бриннером [21, 47].

В участках рассматриваемых брекчий и вблизи них наиболее ярко проявлены аномальные особенности оруденения; именно здесь встречаются высокие концентрации сульфидов, в связи с чем тела брекчий приобретают характер своего рода "рудных труб".

Форма и строение жильных тел в контурах трубчатых рудных тел сложнее, чем за их пределами. Жилы чаще ветвятся и сменяются минерализованными зонами брекчирования пород. Типичные для большинства убогосульфидных месторождений полосчатые текстуры руд (в сочетании с массивными и такситовыми) наблюдаются во всех жильных зонах, но в пределах "труб" формы полос более изменчивые, часто фестончатые, а различия состава и строения слоев более контрастные. Наряду с тонкозернистыми (зерна $0,00 n-0,0 n$ мм) в них участвуют грубозернистые (3–8 мм) минеральные агрегаты, нехарактерные для формации убогосульфидных руд. В участках трубчатых тел в большей мере, чем в других месторождениях, развиты внутрирудные брекчии и полости интрудного выщелачивания. Наряду с минералами, в целом типоморфными для убогосульфидных руд, здесь появляются минералы висмута, олова, вольфрама, свойственные другим рудным формациям, а концентрации рудных минералов резко увеличиваются. В этих же участках наряду с самородным золотом присутствует самородный теллур. Наборы ассоциаций, типичных для рудной формации

”чистой линии”, пополняются за счет нетипичных минеральных сообществ, чуждых рудам данной формации. Необычные сочетания ассоциаций минералов проявляются локально не только в телах брекчий, но местами на флангах или глубоких горизонтах рудных полей. Первой и наиболее ранней из чуждых ассоциаций является халькопирит-пиритовая, представленная в кварцевых жилах и зонах брекчий угловатыми или округлыми обособлениями (размером 1–15 см в поперечнике) массивных тонко- и мелкозернистых пиритовых агрегатов с редкими выделениями в их интерстициях халькопирита и блеклой руды с небольшим количеством сфалерита. Минералы этой ассоциации нередко замещают валунчатые обломки андезитовых порфиринов, образуя скопления в их краевой части или гнезда в выщелоченных участках породы внутри обломков.

Зерна пирита (сотые и десятые доли миллиметра) изометричные, со следами зональности местами сильно раздроблены и их фрагменты напоминают ”рудную гальку”. Пирит содержит тонкодисперсное золото, относительно более крупные (первые микронны) частицы которого срastaются с такими же мелкими зернами халькопирита и блеклой руды, образуя микроассоциацию, типичную для раннего золота колчеданных руд [140]. Блеклая руда, обогащенная цинком и железом, не содержит примесей теллура, столь свойственных поздним генерациям этого минерала в рудах.

По отношению к продуктивным ассоциациям убогосульфидных руд тонкозернистые пиритовые и грубозернистые кварц-пиритовые агрегаты ведут себя как более ранние образования. Их скопления нередко имеют обломковидные формы, а слои тонкополосчатого халцедоновидного кварца с включениями рудных минералов окаймляют такие образования. К группе чуждых ассоциаций в соответствии с критериями, предложенными Н.В. Петровской [153, 158], должно быть отнесено сообщество галенита и сфалерита с примесями блеклых руд и халькопирита. Некоторая часть этих минералов входит в устойчивые минеральные ассоциации убогосульфидных руд ”чистой линии”, однако крупные их скопления необычны для таких руд и проявляют сходство с аналогичными образованиями в свинцово-цинковых месторождениях.

Сгущения вкрапленности галенита, сфалерита и минералов-спутников приурочены к участкам ”рудных труб”. Здесь сульфиды составляют до 20–30% жильного выполнения и цемента минерализованных брекчий. Примечательна их независимость от золотоносных сульфидно-кварцевых ассоциаций: корреляция между количествами галенита и сфалерита в рудах и золотоносностью последних отсутствует. Известны галенит-сфалеритовые жилы и прожилки, практически не золотоносные, тогда как в местах развития полосчатого кварца эти минералы встречаются совместно с золотом. От минералов полосчатых существенно кварцевых руд они отличаются крупными размерами зерен, даже тех, которые располагаются по границам отдельных слоев. Грубозернистые агрегаты галенита, сфалерита, блеклых руд (в разных количественных соотношениях) слагают многочисленные довольно крупные линзы (20–30 см по длине и 4–5 см по мощности). Встречены угловатые скопления халькопирита и галенита, окаймленные тонкополосчатым кварцем. Нередко отмечаются признаки деформации упомянутых сульфидов, агрегаты которых рассланцованы и частью рекристаллизованы. Примечательно, что сравнительно крупные кристаллы

сульфидов обычно появляются около деформированных сульфидных скоплений. Аналогичную позицию занимают зоны крупных кристаллов пирита, окружающие угловатые скопления пылевидного пирита, или следующие параллельно его послойным зонам в полосчатом кварце.

Наиболее поздней из чуждых минеральных ассоциаций является ассоциация (или группа ассоциаций) барита, кальцита и поздних генераций пирита, халькопирита, сфалерита, галенита. В отличие от других чуждых ассоциаций барит-кварцевая распространена в удалении от "рудных труб" на одном из флангов рудного поля, что может отражать элементы зональности "чуждой" минерализации в полях золото-кварцевого оруденения. В большинстве своем баритовые жилы и прожилки безрудны, но вблизи "рудных труб" обогащаются сульфидами. Отмечаются "двухкратные" жилы, сложенные по краям на 80% крупнозернистыми агрегатами галенита и сфалерита, а в центре — баритом и кальцитом.

Среди комплексов минеральных ассоциаций собственно золоторудного процесса, участвующих в сложении тонкозернистых полосчатых коллоидно-фестончатых агрегатов, цементирующих валунчатые обломки андезитов, и скопления грубозернистых сульфидов в участках рудных трубчатых тел или слагающих маломощные прожилки в участках жильных зон, а также межформационной пологопадающей зоне окварцевания выделяются золото-кварцевый с пиритом и золото-блеклорудно-теллуридный с халькопиритом, галенитом, сфалеритом. В составе и строении золотосодержащих агрегатов отчетливо заметны признаки вовлечения в процесс рудообразования существенного количества ранее образованного сульфидного материала.

Вовлечению вещества ранних сульфидных выделений в новый цикл рудообразования должно было способствовать его тонкое диспергирование. Наиболее интенсивным оно было на путях прорыва мощных газовых струй. Об этом говорит приуроченность тонкого кластического сульфидного материала к участкам развития брекчий взрыва. Тектонические движения вряд ли могли приводить к аналогичным результатам, хотя в отдельных зонах сульфидные агрегаты несомненно испытывали перетирание.

Представляется вероятным, что источниками рудной пыли наряду с местными продуктами дезинтеграции сульфидных агрегатов, служили скопления сульфидов Fe, Cu, Zn, залегавшие на глубоких горизонтах. Это предположение опирается на факты относительно частого расположения сульфидных руд ниже зоны золото-кварцевой малоуглубинной минерализации (рудные поля Западных Карпат в Румынии, некоторые восточные районы СССР и др.). Важно также то, что аномальное обогащение сульфидами наблюдается в тех металлоносных кварцевых жилах, которые приурочены к разломам глубокого заложения и длительной тектонической жизни, при которой наиболее возможны явления регенерации рудных образований.

Для рассматриваемых рудных образований устанавливаются признаки перемежаемости во времени групп "чуждых" и собственно золоторудных ассоциаций. Одни чуждые ассоциации (халькопирит-пиритовая, ранние сфалерит-галенитовая) возникали до продуктивных золото-кварцевых агрегатов, другие почти синхронно с ним (сфалерит-галенитовые с халькопиритом) и после них (карбонат-баритовые с поздними сульфидами). Присутствие в золотых рудах "чуждых" минеральных ассоциаций с отмечен-

ными признаками перемежаемости их во времени с типичными ассоциациями подтверждают ранее сформулированную Н.В. Петровской [158] идею о возможности сближенной во времени и локализованной в одном рудном поле деятельности гидротермальных процессов, связанных с разноглубинными областями генерации рудоносных растворов. При этом совмещенная с малоглубинным золото-кварцевым оруденением чуждая минерализация в рассмотренном случае близка поздним ассоциациям колчеданных или собственно полиметаллическим рудам, тогда как вещество ранних агрегатов колчеданных руд вовлекалось в минералообразование путем преобразования кластического материала, вынесенного с глубоких горизонтов газовыми потоками.

Самородное золото в составе гибридных золото-сульфидно-кварцевых агрегатов присутствует в пятнообразных скоплениях раннего тонкозернистого халцедоновидного кварца среди брекчий и в тонкополосчатых кварц-пиритовых прожилках, где ранний кварц концентрируется обычно по зальбандам. Высокопробное (проба 950–980) золото образует скопления ксеноморфных зерен овальных или вытянутых вдоль кварцевого агрегата. В послонных скоплениях золото, как правило, находится в сростках с блеклой рудой голдфилдитового ряда и теллуридами, среди которых отмечены сильванит, калаверит, костовит, алтаит, колорадоит и другие редкие минералы [73, 74, 138]. Наблюдались тонкие прожилки, под косым углом отходящие от послонных рудных скоплений, сложенные золотом в сростании с алтаитом, гесситом, пегцитом, включенными в галенит, сфалерит, халькопирит. Среди послонных рудных скоплений встречены радиальнолучистые выделения мусковита, в центральной части которых располагаются сростки золота с блеклой рудой. Проба золота из парагенезисов с сульфидами и теллуридами несколько ниже (850–960).

Самородное золото рассматриваемых гибридных руд резко отличается от золота месторождений малоглубинной формации чистой линии. Последнее, как известно, характеризуется низкой пробой и гетерогенностью своих выделений, с контрастно-зональным строением. Золото рассматриваемых руд высокопробное, обладает однородным внутренним строением без признаков зональности и обогащено примесями Cu, Fe, Zn ([9, 74] и материалы автора). Присутствие последних, в количестве около 1% в сумме (по данным В.А. Коваленкера и Р.П. Бадаловой, даже до 2–3%), по всей видимости, объясняет отмечаемые исследователями месторождений вариации в цвете золота различных, но одинаково высокопробных разновидностей и необычную для этого высокопластичного металла повышенную хрупкость его зерен. Как уже было показано ранее [10], резкое понижение пластичности самородного золота может быть вызвано легированием примесями, в частности Cu, Fe, Zn. Особо следует отметить присутствие в золоте примеси S в содержаниях (десятые доли процента), не коррелирующих с содержаниями примесных элементов и поэтому вряд ли обусловленных присутствием микровключений сульфидов в золоте. Отмеченные особенности самородного золота связаны со спецификой гибридного рудообразования с необычно высокими концентрациями серы в рудообразующих флюидах.

Аномальные особенности малоглубинного оруденения особенно отчетливо выступают на примере золото-серебряного месторождения в восточной части СССР. Месторождение расположено в наложенном прогибе, вы-

полненном меловыми континентальными осадочными и вулканогенными образованиями, которые залегают на фундаменте терригенных пород верхоянского комплекса. Оруденение локализовано в пределах вулканокупольной структуры на пересечении региональных разломов глубокого заложения среди терригенных и вулканогенных пород кислого состава с покровными, экструзивными и субвулканическими фациями, пепловыми витрокластическими туфами и игнимбритами. Известны пузырчатые лавы с обильным флюоритом в миндалинах. Меловой магматизм проявлен в форме даек, штоков, силлов фельзитов и невадитов; встречаются палеогеновые базальтоиды. В центральной части рудного поля на глубине > 1 км вскрыты верхнемеловые гранитоиды. В тесной ассоциации с оруденением (предшествуя ему) находятся эксплозивно-брекчиевые образования, образующие ветвящиеся дайки, линзовидные и трубообразные тела туффизитов и валунчатых брекчий. Исследователями отмечается взрывной характер трещинных структур рудного поля.

В линейно вытянутых жильных зонах выделяется ряд основных рудных тел с системой мелких прожилков и вкрапленной минерализацией. Рудные тела представляют собой минерализованные брекчии. Они отличаются повышенными концентрациями сульфидов, главным образом Pb и Zn, повышенной марганцовистостью, малыми содержаниями карбонатов, присутствием бериллиевых минералов. Среди минералов системы Au—Ag, по подсчетам геологов, преобладает самородное серебро (53% встречаемости), присутствуют электрум 27%, кюстелит 12, высокопробное золото 8%. Отношение Au/Ag в рудах в среднем 1 : 400. Рудные тела локализованы в дорудных метасоматитах гидрослюдисто-кварцевого, реже хлорит-серицитового состава, по периферии рудного поля распространены пропилизитизированные породы с эпидотом.

Выделяются четыре разностадийных комплекса минеральных ассоциаций:

1) кварц-сульфидный с крупнозернистыми агрегатами пирита, сфалерита, галенита, халькопирита, с примесями блеклой руды, люцонита и более редких сульфидов и сульфосолей, в том числе оловосодержащих (станнин, андорит, шапбахит, арамоит, канфильдит) и нерудных минералов — хлорита и флюорита;

2) кварц-адуляр-хлоритовый с самородным серебром, кюстелитом, электрумом и аргентитом, с примесями пираргирита, прустита, штернбергита, пилобазита;

3) кварц-родонитовый с родохрозитом, второстепенными минералами (сфалеритом, пиритом, галенитом, халькопиритом, адуляром, альбитом, кальцитом, хлоритом); в качестве примесных минералов присутствуют аргентит, кюстелит, электрум, самородное серебро, пираргирит и другие сульфосоли серебра, браунит, бустамит. В участках распространения минерального комплекса установлен высокотемпературный магнетит-аксинит-гельвин-гранатовый парагенезис;

4) поздний кварц-карбонатный, представленный прожилками гребенчатого кварца с аметистом и незначительным количеством аргентита, антимонита, пирит-кальцитовыми прожилками с галенитом и сфалеритом, тонкими прожилками и скоплениями гипогенных окислов марганца.

В зоне окисления, развитой по трещинам и разломам на глубину свыше

150 м, среди окислов и гидроокислов железа и марганца присутствуют пленочные, моховидные и пористые лепешковидные выделения самородного золота (пробы 372–522) и пластинчатые, проволоковидные и тонкие дендритовидные образования самородного серебра, считающиеся гипергенными.

Последовательность формирования разнотипных минеральных комплексов распознается по особенностям их пространственного распределения в пределах минерализованных брекчий. Наиболее ранние кварц-сульфидные ассоциации распространены не только в рудных телах, но и за пределами участков, особенно на флангах рудного поля, где кварц-галенит-сфалеритовые прожилки в фельзит-липаритовой толще и среди невадитов имеют много общего с оловянно-полиметаллической минерализацией. Черты сходства усматриваются как в минеральном составе жил, обогащенных галенитом, сфалеритом, пиритом, халькопиритом и оловосодержащими сульфосолями, так и в зернистой (иногда грубозернистой) структуре сульфидных агрегатов. Помимо кварца, как в тех, так и в других образованиях, присутствует хлорит, сопровождаемый турмалином. Зернистые агрегаты галенита и сфалерита локализованы в жилах небольшой и невыдержанной мощности, сопровождаемых обычно со стороны висячего бока мелкопрожилковой минерализацией. Жилы почти всегда разбиты системами тектонических разрывов, нередко смещены по ним. На рис. 10 отчетливо заметно пересечение одной из таких жил прожилком кварц-адуляр-хлоритового состава. Ранние кварц-сульфидные ассоциации нередко обнаруживаются в обломках иногда очень крупных (до 0,5 м в поперечнике) в брекчиях, где они наряду с обломками липаритов (или их "теньями" в виде скопленных хлорита) цементируются кварц-полевощпатовым и кварц-родонитовым материалом.

Кварц-адуляр-хлоритовые жилы распространены главным образом на верхних горизонтах месторождения; они характеризуются тонкополосчатым, в некоторых участках — типичным для малоглубинных руд фестончатым строением. В "ядрах" почковидных образований, как и в классических балеиских рудах, обнаруживаются ступчатые скопления тонкозернистых сульфидов, сульфосолей и низкопробного золота (кюстелита, электрума). В полостях отслаивания вдоль тонкой полосчатости прожилков либо в их неполностью заполненной центральной части встречаются мелкие кристаллы сульфидов вместе с дендритовидными сростками пластинки самородного серебра (см. рис. 10). В виде включений в серебре обнаружены тонкодисперсные скопления самородных меди и железа с примесями хрома и никеля [134]. Минералы кварц-адуляр-хлоритовой ассоциации образуют концентрически-полосчатые нарастания на обломках липаритов в зоне брекчий. С глубиной в составе такого цемента появляются розовые полоски, сложенные минералами кварц-родонитовой ассоциации. Удаётся наблюдать реликтовые кварц-адуляр-хлоритовые прожилки в обломках липаритов в брекчиях, не выходящие за пределы обломков, сцементированных полосчатым кварц-родонитовым материалом (рис. 11).

Для крупнозернистых агрегатов родонита характерным элементом их строения является наличие мелких пустот выщелачивания, заполненных кристаллами кварца (иногда аметиста), кальцита, аксинита, розеткими родохрита, войлокоподобным агрегатом тремолит-актинолита, эпи-

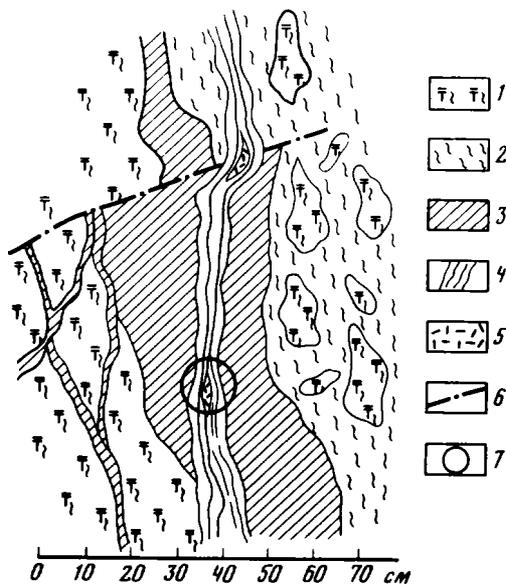


Рис. 10. Пересечение кварц-галенит-сфалеритовой жилы прожилком кварц-адуляр-хлоритового состава. Зарисовка потолка подземной горной выработки

1 – флюицидальные липариты, 2 – брекчия фельзитов в кварц-хлорит-серпичитовом цементе, 3 – жилы и прожилки массивных крупнозернистых сульфидов Pb и Zn, 4 – кварц-адуляр-хлоритовая жила полосчатого строения, 5 – пустоты с кристаллами горного хрусталя, сфалерита, галенита и самородного серебра, 6 – тектоническое нарушение, 7 – место отбора образцов самородного серебра в виде пластинчатых дендритов

дота и мелкими кристаллами сфалерита и галенита. В подобных пустотах присутствует зеленоватый флюорит и гельвин обычно в ассоциации с магнетитом, аксинитом и гранатом спессартин-андрадитового ряда. Последняя ассоциация развивается также среди кварц-полевошпат-родонитового вещества в виде пятен, скоплений или в составе прожилков крупнокристаллического кварца (см. рис. 11).

Самородное серебро и сопутствующие ему аргентит и сульфосоли серебра концентрируются в прерывистых маломощных скоплениях вдоль полосчатости кварц-родонит-родохрозитовых агрегатов в виде пятен в зонах, обогащенных сульфидами, на контактах между участками, обогащенными кварцем, родонитом, родохрозитом. В одной из выработок средних горизонтов месторождения в полосчатой кварц-родонитовой жиле, ближе к ее всяческому боку, наблюдалась система субпараллельных прожилков с крупнозернистым сфалеритом и тонкозернистыми сульфидами и сульфосолями серебра вместе с самородным серебром и кюстелитом. На затухании прожилков по их простирацию внутри кварц-родонитовой жилы прослеживалось продольное тектоническое нарушение с зеркалами скольжения.

В пустотах маломощных прожилков гребенчатого кварца, секущих кварц-адуляр-хлоритовые и кварц-родонитовые образования, вместе с кристаллами сульфидов встречаются проволоковидные выделения само-

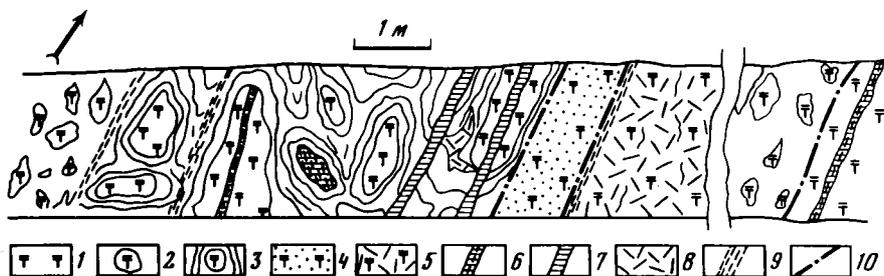


Рис. 11. Пространственные соотношения минеральных агрегатов кварц-адуляр-хлоритовой, кварц-родонитовой, кварц-гранатовой и окисно-марганцевой минерализации. Зарисовка стенки штрека

1 — липариты, 2 — брекчия липаритов в кварц-полевошпатовом цементе, 3 — брекчия липаритов в коккардовом кварц-родонитовом цементе, 4 — измененные липариты с сульфидной вкрапленностью, 5 — измененные липариты с штокверком маломощных прожилков, сложенных окислами марганца, 6 — прожилки и скопления кварц-адуляр-хлоритового состава, 7 — прожилки крупнокристаллического кварца с гранатом, 8 — гнезда с гранатом, 9 — тектонические нарушения с окислами марганца, 10 — сколовые трещины с зеркалами скольжения

родного серебра. В таких же пустотах часты скопления сажисто-черных окислов марганца, не обнаруживающих видимой связи с линейными зонами окисления. Окислы марганца содержат повышенные количества серебра, обусловленные присутствием собственных серебро-марганцевых окислов, подобных описанным В.В. Крыловой (1982 г.) для ряда других месторождений того же региона. В некоторых участках в липаритах отмечается густой штокверк маломощных прожилков, обогащенных указанными минералами, контролируемый крутыми тектоническими нарушениями (см. рис. 11). В одном из таких штокверковых участков во вкрапленности в липаритах были обнаружены самородные серебро, медь и цинкистая медь (природная латунь) в мелких зернах (0,1–0,2 мм), окруженных каймой окислов марганца.

Таким образом, самородное серебро с сопутствующими ему кюстелитом, электрумом, медью, цинкистой медью, включениями самородного железа с примесью хрома и никеля в ассоциации с сульфидами и сульфосолями Ag, Cu, Zn, Pb, Sb, Bi встречается в составе практически всех разновозрастных минеральных комплексов. Это обстоятельство приводило исследователей месторождения к самым различным заключениям относительно времени выделения самородного серебра в рудном процессе; выделяли несколько генераций этого минерала (Ю.С. Берман, Т.В. Посухова и др.) либо все самородное серебро относили к гипергенному (И.С. Раевская, А.И. Калинин). Наши наблюдения, как это было показано ранее [134], позволили заключить, что ассоциации с самородным серебром и другими самородными металлами были образованы в поздние стадии процессов минералообразования, вероятнее всего, до отложения гипогенной окисно-марганцевой минерализации. Постоянно ассоциирующиеся с самородным серебром поздние генерации пирита, халькопирита, галенита, блеклой руды, отличающиеся повышенными содержаниями примесей серебра в их составе, нередко образуют тесные, типа субграфических, закономерные сростки с

выделениями серебра. Эта ассоциация распространена среди кварц-адуляр-хлоритовых и кварц-родонитовых образований, реже среди грубозернистых кварц-сульфидных агрегатов. Указанные минералы определяют узкую парагенетическую ассоциацию самородного серебра. Судя по характеру взаимоотношений его с сопутствующими аргентитом и сульфосолями серебра, последние относятся к несколько более поздним образованиям. Особенно отчетливо признаки коррозии и замещения самородного серебра его сернистыми соединениями проявляются в сростках с аргентитом. Реликты самородного серебра среди аргентита отмечены в подавляющем большинстве изученных образцов. В редких случаях наблюдались обратные соотношения. Тесные связи между самородным серебром, аргентитом и серебросодержащими сульфосолями носят, таким образом, донорно-акцепторный характер, и, по терминологии Н.В. Петровской [155], вторая рассматриваемая минеральная ассоциация самородного серебра может быть отнесена к типу ортогенетической – разновидности узких минеральных сообществ неравновесных друг с другом компонентов.

Позднее время формирования серебросодержащих ассоциаций подчеркивается также фактом сохранности в относимых к ним минеральных агрегатах тонкозернистых структур и свойственных выделениям самородного серебра тонкой зональности и реликтов метакolloидного строения. Отсутствие признаков перекристаллизации в продуктивных минеральных агрегатах кажется необъяснимым, если принять точку зрения об образовании самородного серебра с сопутствующими ему минералами на ранних стадиях рудного процесса. Мощное контактовое воздействие со стороны залегающего на глубине гранитного интрузива вызвало появление в рудах высокотемпературных ассоциаций с гранатом, гельвином, магнетитом и другими минералами явно наложенных с предшествующим выщелачиванием на ранее сформированный кварц-родонитовый цемент минерализованных брекчий. Сульфиды и тем более самородные металлы не могли остаться неизменными в участках теплового прогрева флюидами, несущими минерализацию, неравновесную с ранее отложенной. Признаки перекристаллизации и, возможно, неоднократного переотложения устанавливаются для кварца и сульфидов Pb, Zn, Cu, Fe, которые являются основными компонентами ранней кварц-сульфидной ассоциации, однако продуктивные ассоциации тонкозернистых поздних сульфидов, сульфосолей и самородных металлов сохраняют структуры, исключаящие какие-либо термические или динамические воздействия. По всей видимости, серебряная минерализация этого типа представляет собой результат совместной деятельности разнотипных и, видимо, разноглубинных источников оруденения. Вопрос требует углубленной разработки, выходящей за рамки настоящего исследования; следует отметить, что вероятность сближенных во времени проявлений олово-полиметаллической, полиметаллической и золото-серебряной минерализации показана В.И. Найбородиным для ряда месторождений Охотско-Чукотского пояса, приуроченных, как и рассмотренные месторождения, к вулканоплутоническим комплексам. Справедливо возражение В.Л. Русинова против выдвигаемой А.А. Сидоровым и В.И. Гончаровым концепции о существовании "аномальных" вулканогенных месторождений с прогрессирующими гидротермальными системами. Появление высокотемпературных ассоциаций в поздние стадии процесса

логичнее объяснить явлениями реювинации в связи с воздействием гранитоидных интрузий.

Для наших целей важно подчеркнуть, что в рудах гибридного типа самородные металлы системы Au—Ag, локализованы в зонах эксплозивных брекчий с признаками неоднократного дробления, диспергирования и брекчирования рудных агрегатов, связанных не только с тектоническими воздействиями, но и с локальными газовыми взрывами.

Месторождения формации средних глубин в складчатых областях

Месторождения формации средних глубин типичны для складчатых эвгеосинклинальных областей и зон мезо-кайнозойской магматической активизации как эпигеосинклинальных, так и платформенных [198].

Наиболее типичными и хорошо изученными являются месторождения, локализованные в золотоносных поясах Урала в зоне глубинных разломов Восточно-Уральского поднятия.

По последним данным Н.И. Бородаевского, Г.М. Левитана, Н.Е. Ершовой (1979 г.) и других исследователей, золотое оруденение тяготеет к гранитоидам раннеорогенной адамеллит-плагιοгранитной формации, сформированной на границах тектоно-магматических зон с базальтоидным и гранитоидным профилем магматизма. В рудных полях широко распространены контрастные серии даек умеренно кислого состава, комагматичные адамеллит-плагιοгранитным массивам, и лампрофиров, являющихся продуктами взаимодействия глубинной базальтоидной магмы с гранитоидной. С ними пространственно и генетически связаны золото-кварцевые жильные тела. Основная часть жильных тел локализована в дайках (лестничные жилы) и структурах дайкового пояса. Рассматриваемые месторождения имеют сложный минеральный состав. Руды формировались в две стадии: в первую развивалась кварц-турмалин-шеелитовая ассоциация с небольшим количеством касситерита; во вторую — продуктивную стадию — последовательно отлагались минералы ассоциаций кварц-пиритовой, тетраэдрит-галенит-айкинитовой с самородным золотом и более поздней кальцитовой с пиритом. В первичных рудах верхних горизонтов, по-видимому, были развиты минералы Cr и V, поскольку в зоне окисления широко распространены вульфенит, крокоит, волконскоит, ванадинит. В других близких по типу рудах выделяются ранние кварц-турмалиновые и кварц-полевошпатовые с шеелитом ассоциации, сменяющиеся во времени ассоциациями кварца, пирита, арсенопирита с золотом и более поздними халькопирит-сфалерит-пирротиновой с блеклой рудой, золото-тетрадимитовой с галенитом, буланжеритом, бурнонитом, висмутином, кварц-карбонат-галенитовой с сульфосолями серебра и киноварью. Минерализация тяготеет к дайкам "табашек" — существенно биотитовых пород, рассматриваемых как метаморфизованные лампрофиры Пластовского гранодиоритового массива. А.А. Черемисин обратил внимание на незначительное по масштабам переотложение золота в связи с контактовым воздействием поздних гранитов.

Подробнее остановимся на условиях локализации самородных металлов (золота, меди, цинка, свинца, алюминия, железа, хрома и др.), обнаружен-

ных в рудном поле, долгое время считавшемся аналогом типичных для Урала золоторудных месторождений формации средних глубин.

Горнорудный район расположен в зоне выклинивания Полтаво-Брединского син-клинория, разделяющего два крупных поднятия: Восточно-Уральский и Тобольский антиклинории [150]. Геологическое строение района определяется наличием двух структурных этажей: нижнего (PR) гнейсо-гранитного и верхнего, характеризующегося полным циклом геосинклинального развития и подразделенного на три структурных яруса: первый ($O_{1-2}-D_2$), включающий ордовик-силурийские терригенные толщи и силур-девонские контрастные серии базальтовых вулканитов; второй ($D_2qv-C_1v_1$) с тefро-турбидитной базальт-андезит-дацит-липаритовой толщей вулканогенно-осадочных пород и третий (C_1V_3-n) с карбонатно-терригенными толщами (песчаники, известняки, углистые сланцы). Магматизм имел направленный характер: от массовых излияний базальтоидов к локальному проявлению кислого вулканизма и широкому развитию плутонических комплексов. В позднегеосинклинальную стадию развития региона одновременно с накоплением продуктов тefро-турбидитной дифференцированной базальтоидной формации сформировались субвулканические тела и интрузивные гранодиоритовые массивы, датруемые абсолютным возрастом 333–434 и 277–317 млн. лет. В период инверсии и орогенный этап одновременно с накоплением осадков прибрежной молассоидной карбонат-терригенной формации началось формирование гранитных интрузий, завершающихся трещинными интрузиями и дайками микроклиновых гранитов (абсолютный возраст 215–280 млн. лет). Схема геологического строения района приведена на рис. 12 (см. вкл.).

Одним из наиболее спорных и вместе с тем практически важных моментов является вопрос о природе, геологоструктурной позиции и возрасте своеобразных пород умеренно кислого и кислого состава распространенных на территории района. Наиболее крупными их представителями являются сближенные тела, выделенные ранее [24] как шток сиенитов, слепое интрузивное тело диоритов, вскрытое подземными горными выработками, и дайкообразные тела в участках золотой минерализации в вулканогенно-осадочной толще (тыкашинская свита) и гранодиоритах. По материалам Е.И.Якобса (1978 г.), эти породы объединяются в субформацию малых тел и даек диоритового и гранодиоритового составов (C_1t-v_1), завершающую формирование гранитоидов тоналит-гранодиоритовой формации. Материалы наших исследований 1977–1980 гг. приводят к выводу о метасоматической природе этих тел.

В сложной истории метаморфизма и гидротермально-метасоматических изменений, охвативших разнообразные осадочные, вулканогенно-осадочные, вулканогенные и магматические комплексы горнорудного района, гидротермально-метасоматические преобразования, непосредственно предшествующие золотому оруденению, занимают особое место. Выделение этих изменений в особый тип, помимо того немаловажного обстоятельства, что их развитие является индикатором возможного золотого оруденения, оправдано спецификой их минерального состава, закономерными вариациями устойчивых сочетаний минералов в парагенезисах, возникающих при преобразовании исходных пород, наличием четко выраженных элементов зональности в распределении фациальных разновидностей метасоматитов.

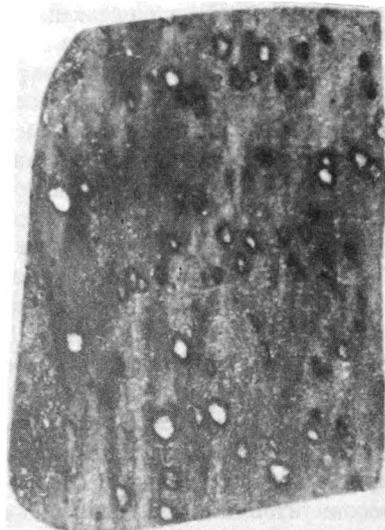
Гидротермально-метасоматические изменения предрудного этапа накладываются на пропилитизированные и зеленокаменно-измененные породы вулканогенно-осадочной и осадочной толщ. В связи с пропилитами (типоморфными минералами которых являются железистый эпидот и хлорит) находятся известные в районе медноколчеданные проявления контрастной серии вулканитов. Типоморфные минералы фации зеленых сланцев — хлорит и серицит, сопровождаемые убогой вкрапленностью пирита. Тот факт, что в пределах рудных зон предрудные изменения пород в виде порфиробластических новообразований кварца, альбита, калиевого полевого шпата, карбоната, мусковита и других минералов накладываются на лепидогранобластовую кварц-альбит-серицит-хлоритовую основную массу зеленых сланцев говорит о том, что предрудные изменения происходили после главного этапа рассланцевания вмещающих пород периода завершения геосинклинального цикла развития региона.

Карбонатизация, альбитизация и окварцевание пород — наиболее обычные. В породах песчано-сланцевой толщи, метаморфизованных в зеленосланцевой фации, карбонат типа анкерита появляется вблизи крутопадающих тектонических нарушений в виде неправильных пятен, скоплений, мелких линз, иногда прожилково-струйчатой "сыпи" ромбических порфиробласт. Карбонат в виде одиночных или сросшихся в агрегат ромбоэдрических зерен развивается в вулканогенно-осадочных породах, в которых его пятнообразные скопления нередко оторочены каймой темноцветных минералов (биотита, эпидота и хлорита) с вкрапленностью магнетита, рутила, лейкоксена, сульфидов. В одном из таких овоидов был обнаружен титаномагнетит в сростании с апатитом и карбонатом. Зональные полиминеральные овоиды характерны для так называемых крапчатых метасоматитов внешних зон метасоматических колонок (рис. 13). В промежуточных зонах в составе таких овоидов появляются кварц, альбит, редко калиевый полевой шпат.

Метасоматиты центральных частей колонок характеризуются массивным сложением, для некоторых разностей отмечена зернистая структура. При значительном (свыше 30%) содержании темноцветных минералов породы приобретают гнейсовидный облик. Стержневые части центральных зон метасоматитов, их "ядра" резко выделяются благодаря незначительному количеству темноцветных минералов в составе слагающих их пород; по составу они близки альбититам. Среди этих лейкократовых разностей метасоматитов распространены грубозернистые (обычно обогащенные карбонатом) и реже мелкозернистые аплитовидные породы.

По данным минералогического анализа проб и протоколов штучков альбититоподобных метасоматитов золоторудных участков в вулканогенно-осадочных породах одними из типоморфных минералов минерализованных зон являются хромшпинелиды, кристаллы которых характеризуются четко зональным строением с темным ядром и более светлой внешней частью. По химическому составу ядро относится к магнизальному алюмохромиту, а внешняя часть — к железистому феррихромиту. В некоторых зернах наблюдается тройная зональность от алюмохромита в ядре к феррихромиту в промежуточной зоне и хром-магнетиту или магнетиту во внешней зоне. По контакту ядра и внешней зоны кристаллов располагаются пластинчатые выделения магнетита. Краевая часть зерен, представленная фер-

Рис. 13. Крапчатые метасоматиты (по туфогенным породам D_{2-3}) с зональными кварц-карбонат-полевошпатовыми овоидами в хлорит-биотитовой оторочке. Полиров. штуф, уменьш. 2. (Южный Урал)



рихромитом, отличается необычно высокими содержаниями MnO (до 7%) и Zn (до 1%); по данным локального лазерного спектрального анализа присутствуют примеси Ti (до 0,5%), Nb , V (до 0,3%). Никель в составе хромшпинелидов отсутствует, тогда как кобальт содержится в количестве до 0,2%.

В ассоциации с хромшпинелидами, кроме титановых окислов (титанистый магнетит, ильменит, рутил, лейкоксен, очень редко титаномгнетит), находится апатит, присутствующий в количестве 1–2% в составе метасоматитов в виде короткопризматических кристаллов с хорошо развитыми кристаллическими головками, оканчивающимися базисной гранью (0001). Одной из особенностей этого апатита является зональное его строение с четко ограниченной полупрозрачной внутренней зоной (ядром) буровато-красного цвета, окаймленной бесцветной прозрачной внешней частью. По данным анализов основное отличие состава ядра кристаллов от его внешней зоны заключается в повышенном содержании Fe , S , Si и редких земель (Ce , La).

В центральной части тел метасоматитов концентрируется основное количество кварц-полевошпатовых, кварц-карбонатных, кварц-карбонат-полевошпатовых прожилков с пиритом; вкрапленность пирита обычна и для основной массы осветленных метасоматитов. Этот пирит среди всех прочих генераций отличается сравнительно крупными размерами зерен (1–2 мм до 1–2 см), их идиоморфизмом и кубическим (нередко искаженным) габитусом кристаллов. Бросается в глаза резкое увеличение крупности кристаллов пирита в прожилках, несообразное с мощностью последних. Искаженные формы кристаллов пирита, судя по замерам углов между гранями, являются полными псевдоморфозами по карбонату. Иногда удается заметить ранние стадии замещения карбоната пиритом по трещинам спайности. Для пирита этой ранней генерации характерны трещины отдельности, закономерная ориентировка которых по направлениям ромбоэдра, по-видимому, унаследована при замещении карбоната пиритом, а октаэдрическая или кубическая сетка трещин, возможно, свидетельствует о замещении титанистого магнетита или хромшпинелидов. Встречены брусковидные и игольчатые псевдоморфозы пирита по ильмениту и рутилу. По данным локального лазерного спектрального анализа пирит содержит повышенные количества примесей Ti (свыше 1%), реже Cr (до 0,1%), которые могут быть унаследованы при замещении им окислов Fe , Ti , Cr . В трещинах унаследованной кубической или октаэдрической отдельности такого пирита часто располагается самородное золото.

Жильный кварц, содержащий вкрапленность кубического пирита, а по трещинам и сколам вместе со светлыми слюдами, карбонатом, апатитом, титановыми окислами — самородные металлы, характеризуется высокой степенью деформированности с широким развитием рекристаллизованных и перекристаллизованных разностей в участках наложения продуктивных ассоциаций. В раннем кварце индикаторное значение имеют структуры типа деформации и их систем, а также трещин скальвания. В газовой-жидких включениях преобладающее соотношение газ : жидкость составляет > 1 с высоким содержанием CO_2 в газовой фазе и присутствием в последней CH_4 и H_2 . Жидкая фаза имеет существенно хлоридно-щелочной состав [29]. Для золотоносного кварца типоморфными являются примеси Mn, Cu, Ti, Ni, Cr, Fe, As, Sb, Na, K, TR, содержание которых в два-три раза выше, чем в безрудном кварце. Для наиболее богатых участков рудных тел устанавливается положительная корреляция Au с редкими землями (La, Ce, Nd, Sm), Sc, As, Sb, Na с тенденцией к увеличению их содержаний с глубиной. Максимумы в содержаниях отмеченных примесей в кварце приходится на участки субщелочных кварц-карбонат-полевошпатовых метасоматитов с повышенными количествами кварцевых прожилков. Методами электронной микроскопии в сочетании с электронно-зондовым анализом (на приставке "Kevex-Ray") установлены собственные минералы TR (фосфаты и карбонаты Ce и Nd с подчиненными содержаниями La), концентрирующиеся в составе твердых фаз газовой-жидких включений золотоносного кварца.

Разнообразные минералы из группы самородных металлов, их природных твердых растворов и интерметаллидов образованы в следующую стадию становления метасоматитов — их мусковитизацией, сопряженной с новой волной окварцевания и карбонатизации. В зонах нарушения и вблизи них в верхних частях рудных зон измененные в фации зеленых сланцев породы песчано-сланцевой толщи освещаются вследствие интенсивной мусковитизации, что приводит к образованию так называемых рудных сланцев. Мелко- и крупночешуйчатые скопления мусковита сопровождаются кварцем, хлоритом, углистым веществом, турмалином, рутилом. В серицитовых сланцах присутствует скаполит, крупные призматические кристаллы которого располагаются вкрест слоистости, пересекая полосы кварца и серицита. Наибольшей золотоносностью, по данным многих исследователей месторождения, отличаются осветленные рудные сланцы с повышенными количествами мусковита и турмалина в участках их тонкопрожилкового окварцевания. Существенно мусковитовые сланцы переслаиваются с углеродистыми сланцами, в которых содержание свободного углерода составляет от 2–3 до 10%.

Углеродистые сланцы сложены тонкочешуйчатыми мусковитом и минералами серпентиновой группы, в числе которых наряду с серпентином, хризотилом присутствует лизардит (данные аналитической электронной микроскопии, электронографии и рентгеноструктурного анализа). Углеродистое вещество, тонко диспергированное в слоистых силикатах, представлено полностью неупорядоченной формой углерода, которая не улавливается рентгеноструктурным и электроно-графическим анализом. В качестве второстепенных примесей следует отметить турмалин, скаполит, дистен, рутил, кварц, альбит, т.е. набор минералов, в полной мере отвечаю-

щих минеральному составу серицитовых сланцев. Редкие частицы графита, диагностированные в суспензионных препаратах электронно-микроскопическими методами, обычно находятся в сростаниях с самородными железом (α -Fe), свинцом, медью и цинкистой медью.

Судя по имеющимся материалам, углеродистые сланцы являются фациальной разновидностью серицитовых сланцев. Примечательно незакономерное их появление в стратифицированных отложениях. Еще работами А.П. Ларченко (1940 г.) было показано, что черные сланцы в районе месторождения представляют собой совокупность тонких прослоев и линз. Такого рода "прослой" черных сланцев, помимо песчано-сланцевой толщи нижнего карбона, отмечались Е.И. Якобсом в верхах вулканогенно-осадочной толщи верхнедевонского возраста (тыкашинская свита). Последнее трактовалось как явление, связанное с перемещением осадочных пачек в тектонических блоках-пластинах. Для Г.М. Левитана с соавторами (1979 г.) это, в частности, послужило основанием для отнесения нижней пачки песчано-сланцевой толщи к тыкашинской свите, что в свою очередь привело к заключению о бесперспективности нижнекаменноугольных отложений для локализации золотого оруденения. Тонкие линзы углеродисто-лизардито-слюдистых сланцев окаймляют тела кварц-карбонат-полевошпатовых метасоматитов, соседствуют с телами рассмотренных выше хромшпинелидсодержащих обломочных пород и располагаются на контакте мелких тел серпентинитов в зоне Восточно-Аниховских разломов. Вместе с мусковитом углеродистое вещество проникает по трещинам в жильный кварц; в таких участках оно обычно сопровождается самородным золотом, цинкистой медью, цинком и другими металлами.

Необычный минеральный состав углеродистых сланцев, содержащих минералы серпентиновой группы, незакономерное появление их в разрезе осадочных и в верхах вулканогенно-осадочных толщ, изменчивость мощности их тонких линз и сопряженность их развития с породами, обогащенными мусковитом, заставляют предполагать своеобразный тип гидротермальнометасоматических изменений пород — их углеродизации, сопряженной с мусковитизацией и серпентинизацией, наложенными на предварительно фельдшпатизированные и карбонатизированные породы.

Постоянными спутниками самородных металлов (золота, меди, цинкистой меди, цинка, железа, свинца, стистаита и др.) являются светлые слюды (мусковит), разнообразные по морфологии выделений: от тонкочешуйчатых в серицитовых и углистых сланцах до крупночешуйчатых на контактах золотоносных кварцевых прожилков и внутри жильного кварца на сколах кварцевых агрегатов. Внешне светлые слюды золоторудных участков похожи на крупночешуйчатые выделения мусковита в гранитах и пегматитах позднепалеозойского возраста. Они отличаются обогащением Na_2O (до 2,34%), отсутствием F, крайне незначительными количествами редких щелочей (Li, Rb, Cs), малой железистостью. Среди слюд, связанных с рудным процессом, по содержанию Na_2O , структурным характеристикам (электронограммы от косых текстур и ИК-спектры) выделяется ряд от мусковитов с примесью парагонитовой компоненты в твердом растворе до двухфазных смесей мусковита и парагонита — продуктов распада их твердых растворов. Предел растворимости парагонита в мусковите соответствует величине содержания Na_2O в светлой слюде, равной 2%

Таблица 8

Метасоматиты и минеральные ассоциации рудных зон Кумакского рудного поля

Этап	Стадия	Исходная порода	Тип метасоматитов
Дорудный		Вулканогенно-осадочные основного и среднего состава	Зеленые сланцы
Рудный	Фельдшпатизации и карбонатизации	Зеленые сланцы	Кварц-карбонат-полевошпатовый
	Мусковитизации и углеродизации	Карбонатизированные зеленые сланцы Кварц-альбит-карбонатные	Углеродистый Турмалин-хлорит-мусковитовый
	Эпидотизации и биотитизации	Кварц-альбит-карбонатные, турмалин-хлорит-мусковитовые, черные сланцы	Эпидот-биотитовый
	Хлоритизации и серицитизации	Эпидот-биотитовые, кварц-карбонат-полевошпатовые	Карбонат-серицит-хлоритовый
Постерудный	Цеолитизации		

(или 30% парагонита в мусковите). По данным ИК-спектроскопии высокотемпературные мусковиты гранитов и пегматитов отличаются упорядоченностью тетраэдрического слоя по Si и Al, а низкотемпературные мусковиты с парагонитовой компонентой — статистическим распределением Si и Al в тетраэдрах, что объясняется различной кинетикой кристаллизации светлых слюд двух выделенных групп. Увеличение содержания парагонитовой компоненты в мусковите приводит к характеристическому расщеплению полосы поглощения в области $740-760 \text{ см}^{-1}$. Натрийсодержащие мусковиты

Ассоциация нерудных минералов	Реакция замещения	Ассоциация рудных минералов
Кварц-альбит-эпидот-хлоритовая	$Pl \rightarrow Эн, Эн \rightarrow Хл, Акт \rightarrow Хл, Pl \rightarrow Алб$	Сфалерит-халькопирит-пиритовая, халькопирит-пиритовая (колчеданная формация) Кварц-пиритовая
Кварц-альбит-серицит-хлоритовая	$Алб \rightarrow Сер$	Кварц-пиритовая
Кварц-альбитовая, кварц-калишпат-альбитовая	$Кв \rightarrow Хл, Сер \rightarrow Алб, Кв \rightarrow Кпш, Кв \rightarrow Алб, Кпш \rightarrow Алб$	Апатит-титаномагнетит-хромшпинелидная
Рибекит-альбитовая	$Алб \rightarrow Карб, Карб \rightarrow Кпш$	
Кварц-карбонат-альбитовая	То же	
Калишпат-карбонатная	„	
Углерод-серпентин-мусковитовая	$Карб \rightarrow Срп, Сер \rightarrow Мск, Алб \rightarrow Мск$	Апатит-магнетит-ильменитовая со скаполитом
Кварц-мусковитовая	$Кв \rightarrow Мск$	Кварц-пиритовая с пирротином
Кварц-турмалин-мусковитовая	$Карб \rightarrow Мск, Карб \rightarrow Хл$	Самородных металлов
Кварц-альбит-мусковитовая	$Мск \rightarrow Хл, Угл. вещ. \rightarrow Карб$	(Au, Ag, Fe, Cr, Zn, Cu, Al и др.)
Кварц-карбонат-хлорит-мусковитовая	$Карб \rightarrow Угл. вещ.$	и интерметаллидов (Cu, Zn, SnSb, FeCr, AuBi ₂ и др.)
Эпидот-биотитовая	$Карб \rightarrow Эн, Би \rightarrow Хл, Алб \rightarrow Эн, Би \rightarrow Мск$	Магнетит-пирротин-пиритовая
Эпидот-рибекит-биотитовая	$Карб \rightarrow Риб, Мск \rightarrow Би$	
Гранат-эпидот-биотитовая	То же	
Сфен-эпидот-биотитовая	„	
Гранат-эпидот-биотит-хлоритовая	$Эн \rightarrow Хл, Би \rightarrow Хл, Риб \rightarrow Хл, Мск \rightarrow Хл$	Халькозин-борнит-халькопиритовая
Биотит-эпидот-хлорит-карбонатная, гранат-магнетит-хлоритовая, кварц-карбонат-хлорит-серицитовая	То же	Тетрадимит-галенитовая
Кварц-карбонат-флюоритовая		Карбонат-марказитовая с флюоритом
Кварц-карбонат-цеолитовая		

относятся к политипной модификации $2M_1$, что отличает их от обычных мусковитов других золоторудных месторождений, нередко характеризующихся политипным разнообразием.

С более поздними процессами хлоритизации, биотитизации, эпидотизации связана сульфидная минерализация рудного поля.

Обобщение фактического материала позволило систематизировать различные типы метасоматически-измененных пород в их возрастной последовательности (табл. 8). Мусковитизация накладывается на существен-

но альбитовые метасоматиты в участках постальбитового катаклаза. Последние в виде крутопадающих тектонических нарушений и зон дробления могут располагаться как в центральных и внешних зонах колонок метасоматической зональности (участки в вулканогенно-осадочных породах), так и вне их в верхах рудных зон (участки в песчано-сланцевой толще). При отсутствии видимой связи с альбититоподобными породами принадлежность слюдястых пород к мусковитовым метасоматитам определяется по типоморфному для них натрийсодержащему мусковиту. От березитов, типичных для околорудных ореолов месторождений среднелюбинной формации, мусковитовые метасоматиты отличаются распространением в их составе турмалина, отсутствием обязательного для березитов пирита и нередко крупночешуйчатым грейзеноподобным обликом скоплений светлой слюды. В тектонически нарушенных участках располагаются соседствующие с мусковитовыми метасоматитами углеродисто-лизардитово-слюдястые метасоматиты, являющиеся, возможно, их фациальной разновидностью, развивающейся по исходным осадочным породам с примесью карбонатного материала в отличие от мусковитовых метасоматитов, замещающих породы с примесью глинистого материала. Эти типы метасоматитов являются индикаторами золотого оруденения. Хлорит-эпидот-биотит-карбонатные метасоматиты в своем распространении тесно связаны с фельдшпатизированными и гнейсовидными кварц-карбонат-полевошпатовыми метасоматитами центральной зоны метасоматической колонки рудных участков. В пределах развития этих пород устанавливается относительно повышенное количество сульфидов меди и свинца.

Возраст метасоматитов определен К-Аг методом (по биотиту и мусковиту). Для сравнения определен абсолютный возраст тех же минералов из позднепалеозойских гранитов рудного поля. Определения абсолютного возраста (табл. 9) подтверждают одновременность образования мусковитизированных и биотитизированных пород. Вместе с тем устанавливается близкое временное соответствие процессов метасоматоза рудных зон и процессов гранитоидного магматизма позднепалеозойского возраста. Возраст становления метасоматитов — пермо-триасовый, т.е. время позднего или посторогенного периода развития региона.

Определяющим является щелочной характер начальных стадий гидротермально-метасоматической деятельности. Трудно судить об относительных масштабах перераспределения и привноса кремнезема, поскольку кварц является устойчивым компонентом минеральных парагенезисов рудных метасоматитов. Процесс, видимо, следует характеризовать как кремнещелочной метасоматоз. Метасоматиты центральной колонки существенно альбитового состава; находки в них рибекита позволяют сблизить эти породы со среднетемпературными альбититами, известными в ряде районов страны. Однако прямой аналогии, по-видимому, не существует. От описанных в литературе среднетемпературных альбититов рассматриваемые метасоматиты отличаются устойчивостью карбоната в их составе. Кварц-карбонат-альбитовая ассоциация альбититов сходна с устойчивыми ассоциациями минералов эйситов, однако отсутствие столь характерного для последних покраснения пород в связи с повсеместным распространением тонкораспыленного гематита не позволяет и в данном случае провести полную аналогию.

Таблица 9

Результаты определения абсолютного возраста

Минерал	K ₂ O, %	Радиоге- нный Ar	$\frac{^{40}\text{Ar}}{^{40}\text{Ar}} \text{ рад}$ $\frac{^{40}\text{Ar}}{^{40}\text{Ar}} \text{ общ}$	Возраст, млн. лет
Мусковит из турмалин-мусковитовых скоплений в контакте золото-кварцевой жилы и углеродистого сланца	6,64 ± 0,06	122 ± 2	70,89	248 ± 8
Биотит из скоплений в контакте золото-кварцевой жилы и гнейсовидных метасоматитов	7,02 ± 0,06	118 ± 2	69,82	228 ± 8
Мусковит из пегматитовой дайки	8,78 ± 0,07	160 ± 2,5	75,86	245 ± 8
Биотит из кварц-полевошпатовой жилы Котансинского гранитного массива	7,86 ± 0,07	144 ± 2,5	80,83	247 ± 8

Примечание. Определения возраста проведены в лаборатории изотопной геохронологии ИГЕМ АН СССР. Содержания радиогенного протона измерены методом изотопного разбавления с применением в качестве эталона ³⁸Ar, калия – методом плазменной спектрофотометрии. Расчет возраста основан на единичных константах, рекомендованных Международной подкомиссией по геохронологии (1976 г.).

Основная роль в размещении метасоматитов и золотого оруденения принадлежит крутопадающим разрывным нарушениям субмеридионального простирания, входящим в систему глубинных разломов регионального распространения. Дайкообразная и удлинненно-линзовидная форма тел метасоматитов центральных зон колонок метасоматической зональности также убеждают в тектонической природе каналов проникновения инфильтрационных растворов, ответственных за их образование. По этому признаку они могут быть отнесены к группе формаций полевошпатовых метасоматитов зон региональных разломов. Важным представляется сопряженность во времени процессов кремнещелочного метасоматоза осадочных и вулканогенно-осадочных толщ и внедрение по тектоническим разломам в прибортовых частях грабена пегматоидных даек двуслюдяных гранитов. Процессы кремнещелочного метасоматоза могут быть рассмотрены в рамках существующих представлений о метасоматической гранитизации. В таком случае ранняя щелочная стадия процесса обязана деятельности глубинных флюидов, обогащенных H₂O, CO₂ и щелочами. К стадии кислотного выщелачивания относятся процессы окварцевания и формирования кварцевых прожилков, а также более поздние мусковитизация, серпентинизация и углеродизация (последние развиваются в верхних частях рудных зон). Поздняя щелочная стадия связана с формированием сульфидных парагенезисов.

Рудная минерализация сопряжена в своем образовании со становлением метасоматитов. Имеющиеся материалы наблюдений и детальных минералогических исследований позволили выделить следующие разновременные минеральные комплексы.

I комплекс апатит-титаномагнетит-хромшпинелидных ассоциаций включает апатит-альбит-хромшпинелидную и апатит-карбонат-титаномагнетито-

вую ассоциации. Эти наиболее ранние минеральные ассоциации сопряжены со стадией становления альбититоподобных пород (ранняя щелочная стадия). По данным минералогического картирования зоны распространения минералов, типоморфных для этих ассоциаций (титаномагнетит, хромшпинелиды), тяготеют к центральным частям колонок метасоматитов. Результаты проведенного корреляционного анализа минералогического состава протолочек минерализованных пород позволяют утверждать, что на подавляющем большинстве золоторудных участков существует устойчивая корреляционная связь Cr и Ti. Вместе с тем, как показывают наблюдения, хромшпинелиды и титаномагнетит, встречаясь в одних и тех же рудоносных зонах, не образуют сростков друг с другом. Не известны в рудах промежуточные по составу Fe-Ti-Cr-окислы. Сопутствующими минералами, помимо постоянно присутствующего апатита, являются альбит и ранние карбонаты. По намечающейся тенденции к увеличению количества титановых окислов в существенно карбонатных разностях кварц-карбонат-полевошпатовых метасоматитов ранний анкерит близок по времени образования к титаномагнетиту. Известны находки титаномагнетита с характерными для этого минерала структурами распада с выделением ильменита и магнетита в крапчатых метасоматитах, где титаномагнетит сростается с апатитом и гранатом. Необычно возникновение этих сугубо магматических минералов в процессе гидротермально-метасоматического преобразования пород. Вряд ли правомерно считать, что титаномагнетит, как и хромшпинелиды, является реликтовым минералом, оставшимся после полной переработки (альбитизации и карбонатизации) первичных осадочных, туфогенных и магматических пород (последние среди вулканогенно-осадочных толщ представлены лавами андезито-дацитов и липаритов). По составу и зональному строению хромшпинелиды сланцевой полосы и других участков резко отличаются от высокохромистых малоглиноземистых хромитов, распространенных в серпентинитовом массиве рудного поля.

II комплекс ранних магнетит-пирротин-пиритовых ассоциаций включает апатит-магнетит-ильменитовую и кварц-пиритовую ассоциации, возникающие в процессе мусковитизации. Широко распространенная в метасоматитах и кварц-карбонат-полевошпатовых жилах апатит-магнетит-ильменитовая с пирротином ассоциация скорее всего является результатом гипогенного преобразования ранних окислов железа, титана, хрома. Переменные количества (иногда очень высокие) примесей Ti и Cr в магнетите, наличие каймы хромистого магнетита вокруг хромшпинелидов, скопления магнетита с ильменитом в совместных сростках, иногда с грубыми структурами закономерно ориентированных пластинчатых выделений, подтверждают унаследованный характер этой ассоциации минералов.

Распространение кварц-пиритовой ассоциации с крупнокристаллическим пиритом маркирует центральные зоны метасоматитов. Гигантокристаллы раннего пирита концентрируются в кварцевых прожилках лестничного типа и в кварц-карбонат-полевошпатовых породах. Пирит повсеместно обнаруживает признаки спайности по ромбоздру, вероятнее всего, унаследованной при замещении им раннего карбоната. Количество раннего пирита заметно убывает к флангам рудных зон и по их восстанию в верхней толще песчано-сланцевых отложений. В последних количественно преобладает пирротин (ранней гексагональной модификации) нередко в ассо-

циации с магнетитом. Это отражает фаціальную изменчивость рассматриваемой ассоциации.

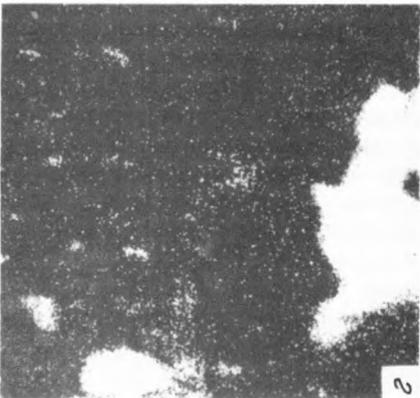
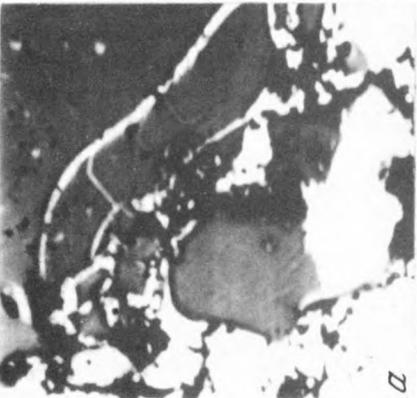
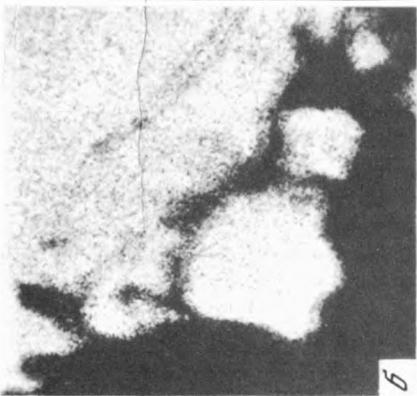
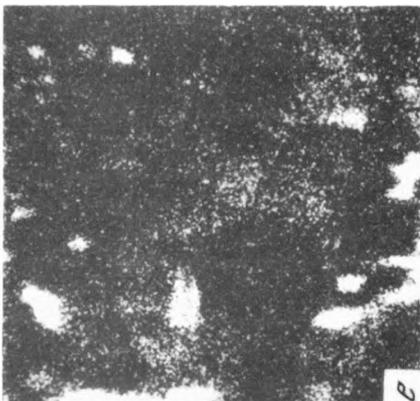
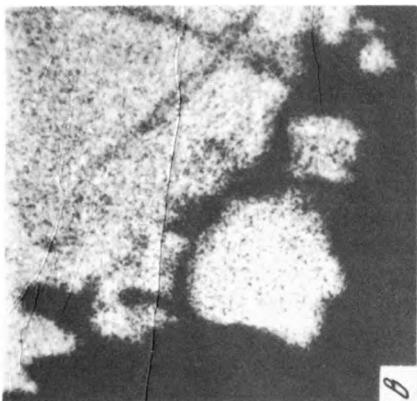
III комплекс ассоциаций самородных металлов определяет промышленную ценность руд. По частоте нахождения друг с другом самородные металлы разбиваются на две группы: в одной присутствует самородное золото, сопровождаемое Cu, Zn, Fe, Cr, в другой — самородное серебро, сопровождаемое Pb, Sn, Al, стистаитом, купростибитом. Это деление, основанное на частоте сонахождения самородных металлов, не может считаться следствием одновременности образования указанных ассоциаций. По всей видимости, оно отобразит их фаціальную изменчивость. По минералогическим данным самородное золото с малыми содержаниями серебра (проба 950–990) в сростках и с включениями самородных меди, цинкистой меди, цинка и металлов системы Fe–Cr–Si распространено в кварцевых жилах и прожилково-вкрапленных рудах среди мусковитизированных, серпентинизированных и углеродизированных пород песчано-сланцевой полосы, тогда как золото с относительно повышенными количествами Ag (проба 830–900), но с теми же примесями Fe, Cu, Zn, Cr и др. тяготеет к рудам в метасоматитах вулканогенно-осадочной толщи, где особенно часты находки самородных Ag, Pb, Sn, стистаита, купростибита и Al.

Среди самородных металлов рассматриваемой ассоциации наиболее распространено самородное золото, отличающееся, несмотря на высокую пробу, присутствием примеси Ag в собственной минеральной форме — мельчайших кубических включений самородного серебра. Как будет детально показано в последующих разделах, и другие самородные металлы почти всегда встречаются в совместных сростках, размеры которых варьируют от долей миллиметра до 1,5–2 см. Даже в наиболее крупных из таких полиметаллических сростков отдельные индивиды того или иного металла необычайно малы по размерам (несколько десятков микрометров). Сравнительно крупные (0,2–0,5 мм) частицы самородных металлов редки, они свойственны, помимо золота, самородной меди и цинкистой меди; найдено всего одно пластинчатое зерно самородного Al размером по длинной оси 1 мм. Скопления самородных металлов приурочены к трещинам в жильном кварце и к новообразованиям карбонатов, слюд, апатита и альбита в измененных вмещающих породах.

Металлоносные трещины распределены в теле кварцевой жилы незакономерно, создавая местами типичные структуры "разбитой тарелки", свойственные разрывным трещинам.

На глубоких горизонтах рудных зон, подсеченных скважинами, самородные Pb, Ag, Sn, Cr, Fe в тесном сростании друг с другом обнаружены в краевой части зонального апатита, раздробленного и сцементированного металлами (рис. 14). Купростибит, стистаит и самородный свинец окаймляют крупные порфиробласты раннего анкерита (рис. 15) в фельдшпатизированных и карбонатизированных туфогенных породах, встречаются во включениях альбита.

Самородное золото и металлы системы Fe–Cr–Si, помимо сростаний с кварцем обнаруживаются на поверхностях спайности натрийсодержащего мусковита (рис. 16). Цинкистая медь вместе с самородным золотом располагается по сколам жильного кварца в прожилках, секущих углисто-слюдястые сланцы.



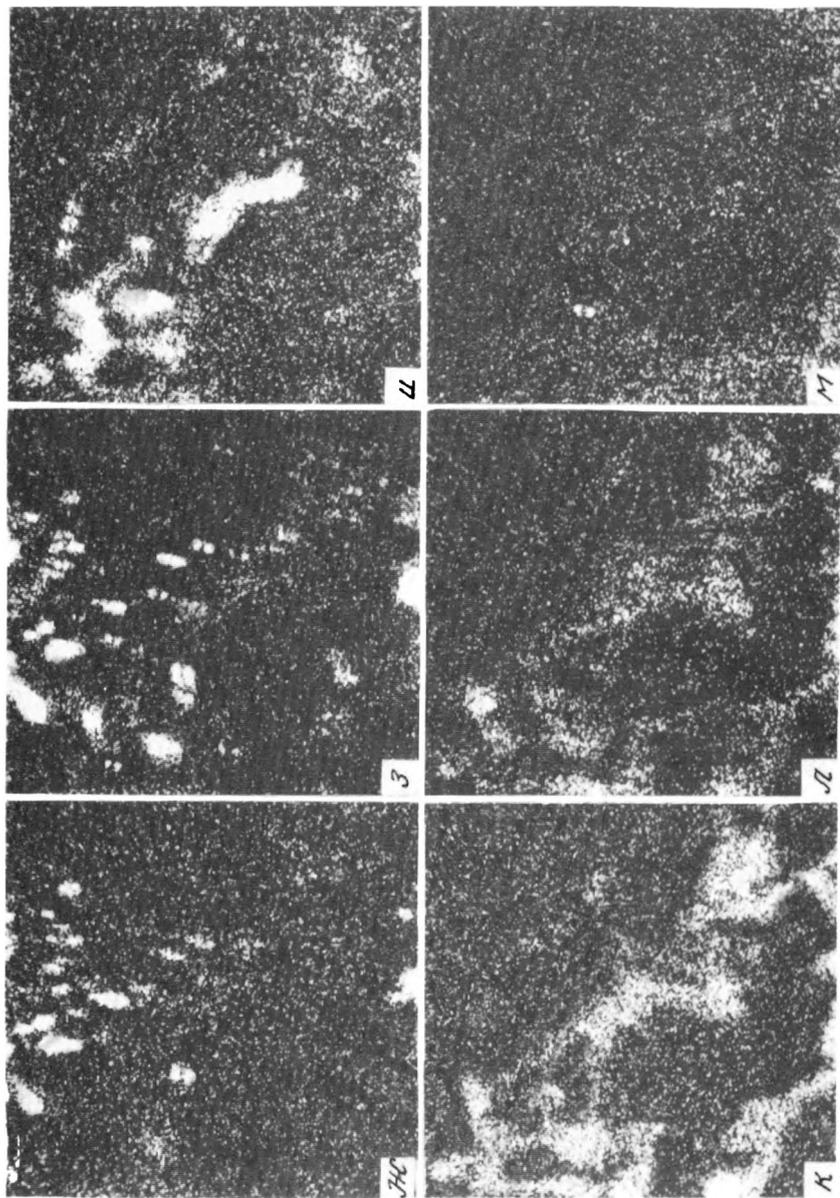
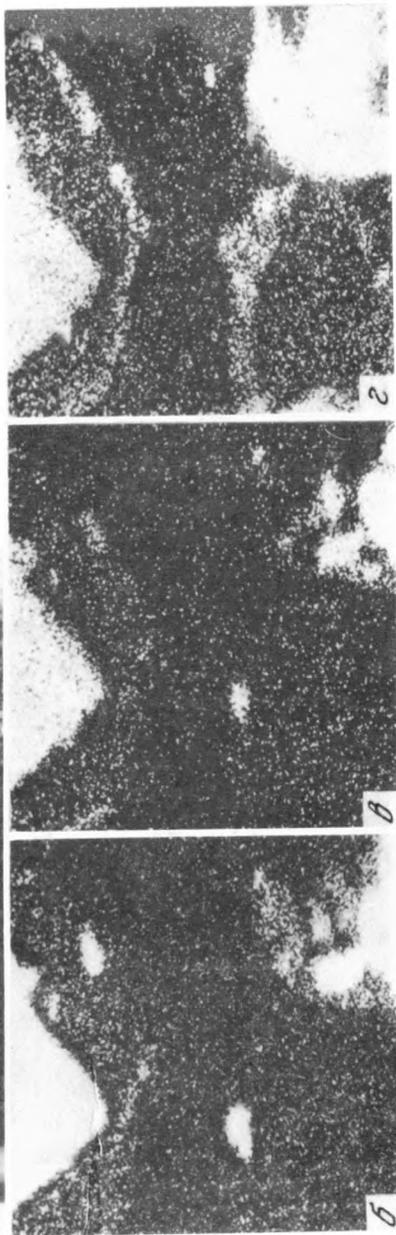
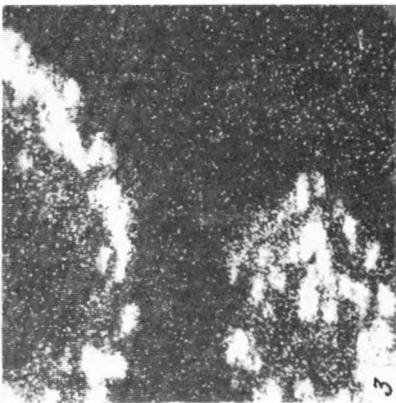
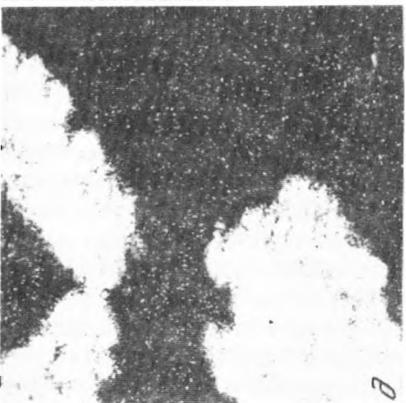
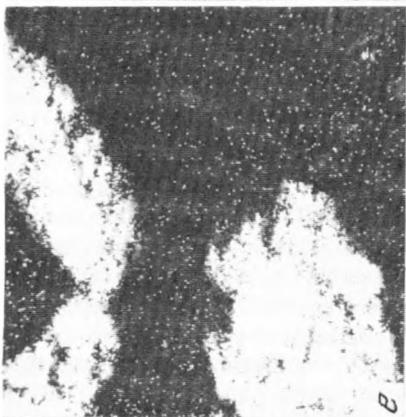
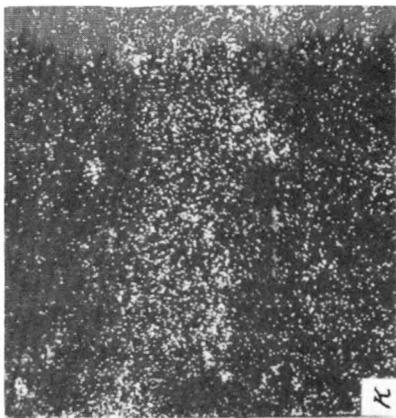
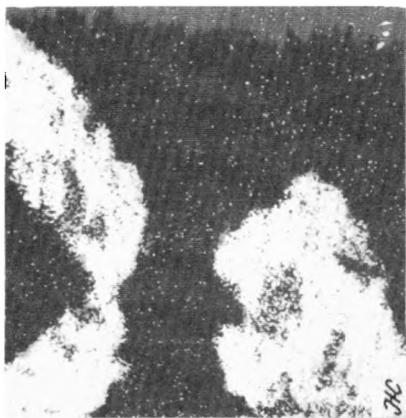


Рис. 14. Самородные металлы (Pb, Sn, Sr) в трещинах дробления апатита, срощенного с кварцем и мусковитом; во включениях апатита присутствует ильменит. Снято в поглощенных электронах (а) и характеристическом рентгеновском излучении Ca (б), P (в), Si (г), Al (д), K (е), Fe (ж), Ti (з), Sr (и), Pb (к), Sn(л), S(м). Размер кадра 150x150 мкм. Южный Урал

Рис. 15. Самородные металлы (медь, свинец, мышьяковистый стистаит с примесью Рb, оловянно-свинцовый купростибит) в сростани с анкеритом. Снято в отраженном свете (а), полир. шлиф, увел. 950 и в характеристическом рентгеновском излучении Ca (б), Mg (в), Fe (г), Sn (д), Sb (е), Рb (ж), Cu (з), As (и), S (к), размер кадра 300х300 мкм. Южный Урал





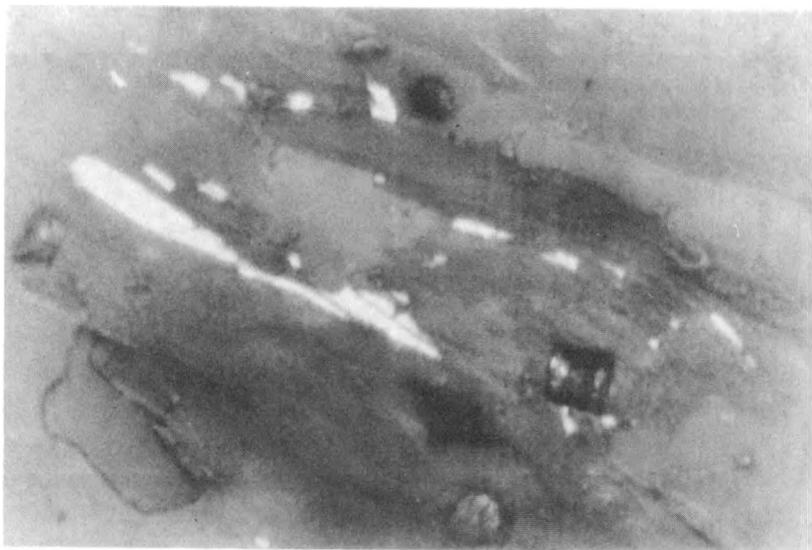


Рис. 16. Самородное золото по трещинам спайности мусковита. Полир. шлиф, увел.330. Южный Урал

Все эти данные, не оставляющие сомнений в природном происхождении самородных металлов даже таких, как самородный алюминий, позволяют довольно точно установить время и место их образования в рассмотренном рудном процессе. Формирование их относится к периоду завершения стадии кислотного выщелачивания после становления кварц-карбонат-полевошпатовых метасоматитов, формирования кварцевых жил и после процессов мусковитизации, лизардитизации и углеродизации пород. Видимые скопления самородных металлов (за исключением золота) находятся на участках рудных зон, лишенных сульфидной вкрапленности.

VI комплекс минеральных ассоциаций сульфидов меди и свинца включает позднюю магнетит-пирротин-пиритовую, золото-титаногематитовую, золото-халькозин-борнит-халькопиритовую и золото-тетрадимит-галенитовую ассоциации. Этот минеральный комплекс является более поздним, чем все рассмотренные выше ассоциации. Его образование сопряжено с процессами биотитизации, эпидотизации и хлоритизации кварц-карбонат-полевошпатовых метасоматитов. По времени образования минералы, входящие в поздний минеральный комплекс, близки друг другу и зачастую встречаются в совместных сростках. Возрастные различия с признаками замещения и образования одних минералов за счет других усматриваются в сериях минералов одинакового элементного состава. Характерно образование тонкой смеси магнетита и моноклиального пирротина по раннему гексагональному пирротину, и далее замещение моноклинного пирротина поздним пластинчатым пирритом. Названные минералы железа характеризуются устойчивым сонахождением, однако не могут считаться строго парагенетической ассоциацией; по терминологии Н.В. Петровской [155], их следует отнести к сообществу ортогенетических ассоциаций. К такой

же ортогенетической ассоциации относится халькозин-борнит-халькопиритовая со сфалеритом, сопровождающая ранний магнетит и, возможно, являющаяся результатом замещения самородной меди и ее цинкистой разновидности (реликты их были обнаружены в магнетите). Реакции замещения $\text{Cu}_2\text{S} \rightarrow \text{Cu}_5\text{FeS}_4 \rightarrow \text{CuFeS}_2$, как и в случае железосодержащих минералов, свидетельствуют о возрастании сернистости соединений и явлениях сульфуризации [265]. Вместе с минералами рассматриваемых ассоциаций и в непосредственных сростках с ними присутствует самородное золото. Последнее в тонких трещинках и цементе микробрекчий вместе с галенитом, реже борнитом, халькопиритом, пирротином тяготеет к раннему крупнокристаллическому пириту, псевдоморфно развивающемуся по анкериту. Одним из характерных спутников золота в рудных зонах среди вулканогенно-осадочных пород является титаногематит, содержащий свыше 10% Ti в своем составе (данные локального лазерного спектрального анализа) и представленный тонкими закономерными сростками ильменита и гематита. Этот минерал, очевидно, продолжает серию преобразованных минералов, возникших за счет первичного титаномагнетита (титаномагнетит \rightarrow магнетит и ильменит \rightarrow титаногематит) в процессе его гипогенного окисления. В ассоциации с галенитом золото нередко сопровождается тетрадимитом, образование которого может явиться результатом сульфуризации мальдонита, распространенного в сростках с золотом в бессульфидных участках минерализованных зон в песчано-сланцевой полосе. Проведенные детальные исследования особенностей внутренней структуры самородного золота показали, что относительно низкопробное золото из сульфидных парагенезисов близко высокопробному золоту из участков, лишенных сульфидной вкрапленности. Как в том, так и другом случае примесь серебра сконцентрирована в собственной минеральной форме, золото обладает пластинчатым строением с характерными треугольными аксессуориями роста, помимо серебра установлены примеси Cu, Fe, Zn, Ti, Cr. Преобразования золота в сульфидных парагенезисах заключаются в возникновении в ряде случаев особой его разновидности, так называемого ржавого золота с тусклой буроватой поверхностью, внутри которого находятся реликты пластинчатого золота. Кроме морфологии, ржавое золото мало отличается от обычного пластинчатого; проба, набор и содержание малых примесей идентичны таковым в пластинчатом золоте. Исключение составляет примесь S, повышенные содержания которой (0,72%) установлены в ржавом золоте. Не исключено, что изменения цвета золота и его морфологии связаны с локальными окислением и сульфуризацией примесей, характеризующихся большим сродством к сере и кислороду, чем золото. Приведенные данные позволяют думать, что преобразование золота в рассматриваемом случае происходило без существенного его переотложения, и золото в сульфидных парагенезисах является "остаточным", сохранившимся в силу его особой устойчивости к окислению как продукт более ранних процессов минералообразования. Заканчивая рассмотрение условий нахождения самородных металлов в рудах месторождения, подчеркнем, что приведенные выше материалы указывают на принадлежность месторождения к новому, неизвестному на Урале ранее генетическому типу, связанному с позднеорогенной активизацией стабилизированных к концу палеозоя блоков Уральской эвгеосинклинали. Активизация магматической и гидротермальной деятельности

обусловлена, видимо, потоками глубинных флюидов, вызвавшими формирование как пегматоидных даек, так и кварц-карбонат-полевошпатовых метасоматитов, предшествующих оруденению. Примечательным является известная независимость сопряженных во времени и пространстве собственно пегматоидного процесса, завершающего гранитообразование, и кремнещелочно-карбонатного метасоматоза, предшествующего оруденению. Эта независимость может быть объяснена действием глубинных трансмагматических флюидов, вероятность существования которых впервые показана Д.С. Коржинским.

Месторождения средних и больших глубин в миогеосинклинальных областях

Золоторудные месторождения, расположенные в миогеосинклинальных областях в пределах протяженных складчатых сооружений, нередко отчетливо тяготеют к районам развития гранитоидного магматизма. Они контролируются долгоживущими глубинными разломами, к которым в некоторых районах приурочены крупные батолитовые тела гранитов. Миогеосинклинальные области могут рассматриваться как территории развития оруденения, связанного с гранитным магматизмом анатектического палингеного происхождения. По всей видимости, эти связи не столь жесткие, как это, отмечено, например, для ряда редкометальных месторождений, сформированных в процессе деятельности постмагматических флюидов, генерированных кислыми магматическим расплавом. Рассмотрим некоторые общие особенности золотого оруденения и условия нахождения самородных металлов (помимо золота обнаружены самородные Al, Fe, Cr, Zn, Cu, цинкистая медь) в одном из месторождений Средней Азии, локализованном в зеленосланцевой триггенной толще.

В большинстве миогеосинклинальных областей поля золотого оруденения удалены от гранитных батолитов на десятки километров; по-видимому, значительная часть золоторудных месторождений миогеосинклинальных областей приурочена к надынтрузивным структурным системам [164]. Наличие скрытых на глубине интрузивов в этих случаях подтверждается геофизическими данными и развитием экзоконтактовых роговиков. В миогеосинклинальных областях золотое оруденение нередко тяготеет к границам пород низких ступеней метаморфизма. Отмечается его приуроченность к пачкам пород так называемой черносланцевой формации.

По особенностям минералогии месторождения, расположенные в областях миогеосинклинального типа развития, во многих регионах весьма однообразны. Развита малосульфидная существенно кварцевая минерализация, характеризующаяся одним и тем же набором минеральных ассоциаций и однотипной последовательностью их формирования во времени. Наиболее ранние грубозернистые агрегаты кварца, сопровождающиеся малыми количествами слюд, хлорита, альбита, турмалина, слагают главную массу жил и прожилков, сформированных в первую стадию рудного процесса. Позднее в эту же стадию были отложены пирит и арсенопирит ранних генераций, местами — пирротин в переменных количествах. Затем после длительного перерыва, в течение которого агрегаты раннего кварца были в большой мере деформированы и частью перекристаллизованы [151], развивалась

главная продуктивная стадия рудного процесса. В этот период возникали устойчивые ассоциации галенита, сфалерита, халькопирита с поздними генерациями пирита и пирротина. Их нередко сопровождали висмутин, блеклые руды, джемсонит и другие сульфосоли. В некоторых месторождениях в составе поздних ассоциаций встречены самородные серебро и сурьма. Интересны находки в рудах минералов никеля — виоларита, брейтгауптита. Заключительные стадии рудообразования проявлялись в формировании мелких прожилков тонкозернистого или гребенчатого кварца, карбонатов, пирита, марказита, в отдельных районах — антимонита.

Накопление золота происходило в основном в два периода: в конце первой стадии при сокристаллизации пирита и арсенипирита с тонкодисперсным золотом и в продуктивную стадию, когда возникали довольно крупные (до самородков) выделения самородного золота, сопровождающие минералы поздних сульфидных стадий. Предполагается, что при этом происходило частичное переотложение золота ранней генерации.

Эта последовательность рудообразования с удивительным постоянством проявлена в золоторудных провинциях многоэпиклиналиного типа развития [98, 151]. Особо отметим для месторождений Сибири, повышенную частоту встречаемости в ранних агрегатах кварца ильменита, рутила, а во вмещающих сланцах — титанистого вещества (лейкоксона), так же как и графита, локализованного в кварцевых жилах, секущих углистые сланцы. Специфическим признаком золотоносных кварцевых жил месторождений Ленской области является присутствие апатита; исследователи месторождений отмечают прямые корреляционные связи содержания золота с количествами этого минерала в жилах [97].

Примечательно, что на составе поздних золотоносных минеральных ассоциаций не сказывается влияние характера исходных рудовмещающих пород или близость к эндоконтактам крупных интрузивов. Нередко поздняя золото-галенит-сфалерит-халькопиритовая ассоциация распространена на сотни километров, проявляясь в жилах деформированного трещиноватого кварца, залегающих как в филлитах вдали от гранитоидных массивов, так и в эндоконтактных зонах таких массивов среди кристаллических сланцев. Замечено, что линзы и прожилки пегматитов, генетически связанные с гранитоидными интрузиями и не распространяющиеся за пределы их эндоконтактных ореолов, также пересекаются прожилками поздних сульфидов с золотом. Вместе с тем агрегаты раннего золотоносного кварца пересекаются жилками пегматита.

Кроме самородного золота, целый ряд металлов был обнаружен автором в одном из месторождений Средней Азии, типичном для рассматриваемой группы [44]. На площади месторождения распространены метаморфогенные осадочные и вулканогенные породы палеозоя, среди которых рудовмещающими являются орто- и парасланцы с прослоями кварцитов разской свиты (O_3rs), по литологическому составу и метаморфизму в мусковит-хлоритовой субфации зеленых сланцев близких подстилающей толще барзангинской свиты $O_{2-3}br$ (ягнобские сланцы).

Минерализация тяготеет к антиклинальной структуре, вытянутой в субширотном направлении. В северном ее крыше проходит Графитовый разлом, состоящий из серии сближенных тектонических разрывов, зон смятия, миллонитизации и дробления. Графитовому разлому отводится роль

рудоконтролирующего; золоторудная минерализация располагается в блоках гидротермально-измененных пород, зажатых между разрывными тектоническими нарушениями, заполненными углистым веществом. В районе месторождения известны три магматических комплекса: среднекаменноугольных кварцевых диоритов-гранодиоритов, верхнекаменноугольных гранитов-адамеллитов, ниже-среднетриасовых субщелочных габброидов и базальтоидов. Непосредственно в рудных зонах месторождения прослеживаются лишь дайки комптонитов позднего комплекса малых субщелочных интрузий. Зоны прожилково-вкрапленной минерализации распространены в участках метасоматически-измененных сланцев, альбитизированных, карбонатизированных, серицитизированных и окварцеванных. Среди метасоматитов выделяются две группы пород: 1) альбитизированные и карбонатизированные разности с главными минералами — кварцем, альбитом, анкеритом, магнезиальным сидеритом и второстепенными — апатитом, гематитом, лейкоксеном, сульфидами; 2) серицитизированные (безитоподобные) породы с главными минералами — серицитом, кварцем, пиритом и второстепенными — альбитом, анкеритом, пистомезитом, лейкоксеном. Образование метасоматитов завершилось формированием прожилков альбитового, анкеритового, кварц-альбитового, сидеритового, гематитового и кварцевого составов с вкрапленностью сульфидов и золота. Морфология тел минерализованных метасоматитов определяется приуроченностью их к разрывным нарушениям, входящим в систему Графитового разлома. Линзовидные или вытянутые вдоль крупных трещин или плоскостей сланцеватости тела минерализованных метасоматитов невыдержаны по падению и простиранию, быстро выклиниваются или смещаются по плоскостям многочисленных разрывных нарушений, подновленных в пострудное время. Среднее содержание сульфидов составляет около 1%. Отношение Au/Ag варьирует от 0,1 до 10. Минеральный состав рудных тел несложен и определяется сочетанием пирита, арсенопирита, гематита, к которым в наиболее богатых участках рудных тел присоединяются халькопирит, сфалерит, галенит, блеклая руда.

Текстурно-структурные соотношения минеральных агрегатов, устойчивость пространственного сонахождения определенных минеральных групп, выявленная методом минералогического картирования, некоторые особенности типоморфизма минералов различных генераций позволили выделить несколько разновременных минеральных ассоциаций.

К наиболее ранней из них относится ассоциация окислов Fe и Ti, сопровождаемая апатитом и связанная в своем образовании со становлением кварц-альбит-карбонатных метасоматитов. Эта минеральная ассоциация по данным минералогического картирования занимает наибольшую площадь в контуре месторождения; в своем распространении она контролируется субширотными нарушениями зоны Графитового разлома. В состав ее входят апатит, обычно в сростании с карбонатами, ильменит, титаномагнетит, рутил и лейкоксен. Последний наиболее обычен в участках совмещения рассматриваемой ассоциации с более поздними минеральными парагенезисами и представляет собой продукт изменения собственно Fe-Ti-окислов. "Облачные взвеси" лейкоксена, как и лейкоксенизированные обломки карбонатизированных сланцев, обычны среди существенно кварцевых, кварц-альбитовых и кварц-альбит-серицитовых метасоматитов.

Кварц-пирит-арсенопиритовая ассоциация с переменными количествами сульфидов является наиболее ранней среди сульфидных ассоциаций. Карбонатизированные и альбитизированные сланцы вблизи крутопадающих нарушений окварцовываются, становятся плотными, местами теряют сланцеватость. Окварцевание захватывает основную массу породы; образуются также короткие прожилки и линзы массивного белого кварца, с которыми связаны крупнозернистые агрегаты или рассеянная вкрапленность кристаллов пирита кубического габитуса или арсенопирита призматического облика. Эта ассоциация непродуктивна, сульфиды отличаются чрезвычайно низкими содержаниями примесей Co, Ni, As, Au, Ag (10^{-4} — $10^{-5}\%$). Предвестником начала формирования продуктивных ассоциаций является карбонат-пирит-арсенопиритовая ассоциация, в состав которой входят сульфиды второй генерации. Формированию этой ассоциации предшествует дробление окварцованных метасоматитов и развитие в них тонкой сети маломощных прожилков, в которых главным образом и сосредотачиваются пирит II и арсенопирит II. Характерной особенностью этих прожилков является тонкокластическое их строение; мелкие угловатые обломки ранних пирита и арсенопирита вместе с кластогенной пылью содержат вкрапленность, гнезда, цепочечные скопления пирита в мелких тонкоzonальных кристаллах пентагондодекаэдрического, кубооктаэдрического, искаженного октаэдрического габитусов, часто сдвойникованных и срощившихся с арсенопиритом. Сростки и скопления их заполняют трещины в крупных кристаллах ранних сульфидов, нередко обрастают их и крустифицируют обломки в микробрекчиях. Вторые генерации сульфидов, судя по приведенным соотношениям, являются результатом переотложения ранее отложенного рудного вещества. В тех случаях, когда вместе с карбонатом появляется белая слюда (мусковит) и лейкоксен, можно заметить мелкие ксеноморфные зерна ярко-желтого высокопробного золота, обычно сростающегося со слюдой.

Рассматриваемая ассоциация в виде прожилково-струйчатой сыпи тонкозернистых сульфидов вместе с углистым веществом распространена в зонах секущих крутопадающих разломов. Здесь, как и в минерализованных метасоматитах, распространены тонкие кластические прожилки, насыщенные магнетитом, раздробленным рудным веществом и рудной "пылью" в отдельных участках — зернами пирита и иголочками арсенопирита. Углистое вещество находится в тонком сростании с тонкочешуйчатым мусковитом и рядом самородных металлов, среди которых, кроме самородного золота, присутствуют самородное железо в кайме иоцита (вюстита), цинкистая медь (природная α -латунь), самородные алюминий, медь и цинк. Так же как и самородное золото, указанные минералы встречаются в мельчайших (порядка сотен микрометров) выделениях.

Относительно крупные выделения самородного золота участвуют в парагенезисах с титанистым гематитом, блеклой рудой, галенитом, сфалеритом, джемсонитом, хилькипиритом, пирротином и поздними генерациями пирита и арсенопирита. Наиболее часты сростания самородного золота с блеклой рудой, по составу отнесенной к цинковистому тетраэдриту. Особенностью блеклой руды является присутствие в ней примеси золота (1,5%) изоморфно замещающей медь в структуре тетраэдрита. Поздние генерации пирита и арсенопирита, являющиеся результатом полной пере-

кристаллизации тонкокластического рудного материала предшествующей ассоциации, отличаются обилием включений, среди которых обычны игольчатые титанистые минералы (рутил, ильменит) и сростки пирротина, халькопирита, галенита, блеклой руды и самородного золота.

Наиболее поздней минеральной ассоциацией является кварц-карбонат-антимонит-киноварная. Пространственно она совпадает с зонами развития поздней продуктивной ассоциации в центральной части рудного поля, отмечена на флангах месторождения, где тяготеет к прослоям кварцитов во вмещающей вулканогенно-осадочной толще.

На примере рассмотренного месторождения еще раз можно видеть, что самородные металлы в ассоциации с углеродистым веществом локализуются в тектонически нарушенных участках среди окварцованных метасоматитов, иногда непосредственно в зонах разломов. Примечательно, что в тех же участках располагается раздробленное и тонкодиспергированное сульфидное вещество, явно перемещенное от места первоначального дробления ранних сульфидов. Широкое участие в минералообразовании подобного рода тонкокластического материала отмечалось выше для малоглубинных руд гибридного типа. Отметим, что минералообразующие флюиды, явившиеся переносчиками такой тонкой взвеси мельчайших твердых частиц сульфидов, явились средой кристаллизации самородных металлов, в том числе такого металла, как самородный алюминий, устойчивого лишь в сильно восстановительной среде, практически лишенной воды. Существование слабо измененной сульфидной "пыли" с восстановленными формами металлов означает слабую агрессивность восстановительных флюидов по отношению к сульфидному веществу и инертное поведение серы в процессе. Изменения обломков сульфидов выражаются в замещении их магнетитом в тех участках, где наиболее часты находки самородных металлов.

Золотосодержащие месторождения скарнового, колчеданного и полиметаллического типов

Золото-скарновые месторождения известны в Канаде (Каун-Норанда, Флин-Флон), в США (Оурей, Филипсбург, Кайбл и др.), в Бразилии, Мексике, Корее (Холь-Гол), в Японии и др. В Советском Союзе золотоскарные скарны описаны в рудных полях Сибири, Кавказа, Востока СССР, Средней Азии; они характерны для Алтае-Саянской складчатой области и для рудных провинций Тянь-Шаня, в месторождениях которых автором и Н.А. Блохиной были обнаружены, кроме известных ранее самородных золота, висмута и сурьмы, также самородные хромистое железо, цинкистая медь, медь, алюминий [132].

Золотосодержащие скарны обычно локализуются в складчатых областях, в районах интенсивного развития гипабиссальных интрузивных тел различного возраста, на участках формирования их куполов, апофиз и даек диорит-лампрофирового ряда. Многие месторождения Тянь-Шаня располагаются в эпимиегосинклинальных областях, будучи связаны с монзонитоидными гранодиоритовыми массивами гипабиссального типа позднеорогенной стадии герцинской складчатости. Размещение массивов контролируется протяженными региональными разломами глубинного заложения.

Местоположение золотоносных скарнов определяется нахождением их в пределах контактовой зоны гранитоидных интрузивов с вмещающими карбонатными или терригенными толщами. Формы рудных залежей на одном из изученных месторождений Средней Азии определяются избирательным дроблением благоприятного горизонта и межформационным дроблением в толще карбонатно-терригенных пород (пластовые тела), участками приоткрывания искривленных трещин в зонах разломов (линзовидные тела), дроблением в приконтактных частях известняков и гранодиоритов (пластообразные, седловидные, чашеобразные тела). Золоторудная минерализация, наложенная на скарновые парагенезисы, развивается в зонах штокверков кварцевых прожилков, главным образом среди окварцованных гранодиоритов в участках их дробления вдоль разломов. Явная подчиненность формы рудных тел элементам трещинной тектоники приводит к выводу о преобладающем инфильтрационном типе скарновых залежей.

Магнезиальные и апомагнезиальные скарны этих месторождений в стадию кислотного выщелачивания были превращены в амфиболовые, антитигритовые, амезит-талк-антитигритовые, талк-доломитовые, кварц-доломитовые и кварцевые с хлоритом и серицитом породы. Два последних типа метасоматитов, развивающиеся по скарнам и гранодиоритам, являются рудовмещающими. Золото-сульфидные руды имеют сложный полиминеральный состав. Выделяется несколько последовательно образованных минеральных ассоциаций: ранняя сульфидная (леллингит, арсенопирит, пирит, золото тонкодисперсное, иногда шеелит, касситерит), поздняя сульфидная (халькопирит, пирротин, кубанит, борнит), золото-висмут-теллуридная (самородное золото и висмут, висмутин, тетрамит), серебро-сурьма-сульфосольная (самородные электрум и сурьма, галенит, блеклая руда, свинцово-сурьмяные сульфосоли, пираргирит, полибазит).

Самородные алюминий, хромистое железо, цинкистая медь и медь встречены в протолочках проб существенно кварцевых метасоматитов, обогащенных самородными висмутом и золотом. Самородные алюминий, хромистое железо и медь обнаружены непосредственно в штучных образцах во включениях в виде тонких пластинок среди линзовидного скопления тонкочешуйчатых серицита и хлорита. Кварц в этих участках раздроблен и обнаруживает признаки коррозии со стороны слюдистого материала. В хромистом железе найдены включения самородного висмута в сростаниях с мелким кристаллом кварца. Как и в собственно золоторудных месторождениях, ассоциация самородных металлов предшествует периоду формирования поздних сульфидов и сульфосолей Zn, Cu, Pb, Bi, Sb в сростаниях с которыми оказываются устойчивыми лишь самородные золото, висмут и сурьма. Золото в рассмотренных месторождениях представлено относительно низкопробной разновидностью, содержащей примесь Ag в количестве 15–35%. Следует отметить также, что повышено золотоносными являются тонкие кластические прожилки сульфидов, сульфоарсенидов и арсенидов железа, явно более поздние, чем аналогичные сульфиды ранней пирит-леллингит-арсенопиритовой ассоциации. В золото-скарновых рудах, как и в собственно золотых месторождениях, период формирования ассоциаций самородных металлов и золотосодержащих сульфидных парагенезисов отделен от стадии окварцевания и формирования ранней сульфидной ассо-

циации периодом интенсивного тектонического дробления с последующим перемещением тонкокластического сульфидного материала.

В колчеданных и полиметаллических месторождениях колчеданного типа распространены самородные золото и серебро, реже встречаются самородные медь, мышьяк, висмут, сурьма и некоторые их интерметаллические соединения.

Условия локализации в колчеданных рудах самородных золота и серебра были исследованы автором на примере ряда месторождений одной из рудоносных зон Южного Урала, металлогения которой и геология рудных полей в ее пределах детально изучены [17, 18, 219]. Колчеданные руды уральского типа, как и все руды колчеданного семейства, принадлежат к продуктам раннегеосинклинальной металлогении при тесных пространственных связях с вулканогенными составляющими инициального магматизма. Уральские месторождения, формирующиеся в островодужных геоструктурах, заложенных на океанической коре, ассоциируют с вулканогенными производными натриевого базальтоидного магматизма; продуктивными оказываются вулканы дифференцированных серий с заметной ролью пород кислого состава.

Изученные месторождения располагаются в геоструктурной зоне, сходной по характеру длительного полиформационного развития с внутренними частями среднепалеозойских островных дуг; она насыщена рудными телами с максимальными из известных в медноколчеданных месторождениях среднезвешенными содержаниями золота и серебра [84]. Распространенные в ее пределах месторождения несколько различаются по геологоструктурной позиции, количественным соотношениям: минеральных комплексов и золотосности. К первому типу отнесено месторождение, серноколчеданное и медноколчеданное руды которого связаны с контрастной формацией вулканогенных пород; по своему строению участок месторождения близок к сооружениям типа шлаковых конусов. Ко второму — ряд месторождений, связанных с непрерывной базальт-андезит-дацит-липаритовой формацией; руды локализованы в сводовых частях синвулканических поднятий, в жерловых и кальдерных зонах палеовулканов, строение которых усложнено значительными блоковыми перемещениями.

К третьему типу принадлежит группа месторождений, также связанных с непрерывной формацией вулкаников, но отличающихся обилием кислых субвулканических тел и наличием на небольшой глубине массивов плагиогранитов.

Медноколчеданные руды рассматриваемых месторождений, образованные в связи с дифференцированной натриевой серией базальтоидного вулканизма, пережили длительную и сложную историю становления и многократного преобразования в ходе деятельности многостадийного гидротермально-метасоматического процесса и последующего метаморфизма и регенерации руд. В связи с этим руды характеризуются сложными текстурно-структурными соотношениями слагающих их минеральных агрегатов, многочисленными минеральными ассоциациями и генерациями главных рудообразующих минералов, в том числе и золота. Установлена следующая последовательность формирования минеральных ассоциаций [140].

1. Комплекс ассоциаций реликтовых минералов в рудах, представленный серицит-кварцевой и карбонат-кварцевой ассоциациями с незначитель-

ными количествами пирита. Возникновение их связывается с ранними стадиями кислотного выщелачивания, наложенными на ранее метаморфизованные породы.

2. Комплекс ранних пиритовых ассоциаций, в котором, кроме пирита, присутствуют в незначительных и изменчивых количествах халькопирит, сфалерит, блеклая руда и примесь золота.

3. Комплекс продуктивных халькопирит-сфалеритовых ассоциаций, с которыми связаны концентрации меди и цинка. Вместе с примесями галенита и блеклой руды в составе этих ассоциаций участвуют теллуриды золота, серебра и свинца; в самородной форме золото встречается редко.

4. Комплекс поздних барит-галенит-сфалеритовых ассоциаций, характеризующихся повышенными сереброносностью и золотоносностью. Относительно крупные выделения самородного золота и серебра ассоциируют с минералами указанного комплекса.

5. Завершающая пирит-халькопирит-кварцевая ассоциация, представленная прожилковыми образованиями кварца и карбонатов с примесями барита, клейофана, халькопирита и блеклой руды.

В наиболее раннем комплексе существенно пиритовых ассоциаций (серноколчеданные руды) присутствует тонкодисперсное золото обычно высокой пробы. Мельчайшие частицы самородного золота располагаются вдоль слоев метаколлоидных агрегатов сульфидов, по зонам роста их индивидов или в рядах глобулитовых агрегатов тонкозернистого пирита. В колчеданных рудах Южного Урала золото в виде скоплений ультрамелких частиц (1 мкм и менее) образует тесные сростки с халькопиритом, теннантитом, реже сфалеритом и галенитом; форма полиминеральных сростков округлая, часть почти сферическая, их размеры 5–10 мкм. С помощью прицельных реплик с поверхности полированного шлифа в них обнаружены тончайшие субграфические структуры, по-видимому, образовавшиеся при одновременном росте зерен в минеральной смеси. Метаколлоидное сложение агрегатов золотоносного пирита свидетельствует о гелевой природе исходного вещества.

Комплекс ранних существенно пиритовых ассоциаций с тонкодисперсным золотом играет существенную роль в рудах всех месторождений, но масштаб его развития различен. В месторождениях первого типа он резко преобладает, составляя около 60% объема рудных залежей, во второй группе месторождений минералы рассматриваемого комплекса развиты по всему объему залежей, но доля их в 2–3 раза меньше, чем в первых, в третьей — ранние пиритовые ассоциации присутствуют в незначительном количестве лишь в зонах прожилково-вкрапленных руд.

Более поздний комплекс продуктивных халькопирит-сфалеритовых ассоциаций, содержащий незначительное количество золота, крайне неравномерно распределенного, накладывается на ранее образованные серноколчеданные руды после периода межэтапного дробления, расланцевания и метаморфизма руд. Золотосодержащие агрегаты сульфидов, сопровождаемые повышенными количествами кварца, встречены в участках брекчирования серноколчеданных руд на средних и нижних горизонтах рудных тел. В этих участках обломковидные скопления раннего тонкозернистого пирита содержат многочисленные пустотки и трещины интрарудного выщелачивания, залеченные кристаллами пирита, халькопирита и сфалерита. Са-

самородное золото обнаруживается в виде мельчайших включений в халькопирите и кубических кристаллах перекристаллизованных разностей пирита. Характерны его сростки с алтаитом и креннеритом, включенные в халькопирит и кварц. Размер выделений золота не превышает 10–15 мкм. Формы их неправильные, но в одном случае наблюдались кристаллографические очертания, позволяющие предположить кубооктаэдрическую форму индивидов.

Участки распространения минералов халькопирит-сфалеритовых ассоциаций занимают секущее положение по отношению к полям развития ранних пиритовых ассоциаций; они фиксируют наиболее ослабленные зоны, следуя вдоль контактов кислых субвулканических даек, или используют легкопроницаемые участки в зонах расслаивания и дробления. Во многих месторождениях контуры развития этого комплекса по существу определяют границы рудных зон.

По известным представлениям Е.К. Лазаренко, Т.Н. Шадлун, Н.В. Петровской и других исследователей, этот минеральный комплекс образовался во второй рудный этап. Уместно предположить [136], что гипогенное перетложение золота явилось ведущим процессом, обусловившим золотоносность медноколчеданных руд; источником золота, вероятно, послужили ранее образованные и впоследствии раздробленные и перекристаллизованные серноколчеданные руды. Следует отметить, что агентами гипогенного выщелачивания были поздние металлоносные растворы, содержащие наряду с Cu, Zn, As, Sb и другими рудообразующими элементами теллур, так как для золота из этой ассоциации характерна связь с теллуридами — алтаитом и креннеритом. По данным рентгеноспектральных анализов проба золота составляет 700 ± 50 единиц.

В комплексе барит-галенит-сфалеритовых ассоциаций присутствуют наиболее крупные из видимых выделений самородного золота, частота встречаемости которых значительно выше, чем в более ранних минеральных агрегатах. В составе этого комплекса преобладают барит и кварц, содержащие вкрапленность галенита, блеклой руды, сфалерита, пирита, борнита и ряда других минералов. Сульфиды составляют не более 30–40% минеральных обособлений. По признаку постоянства сонахождения выделяются три минеральные ассоциации: борнит-галенит-блеклорудная, пирит-халькопирит-борнитовая и халькозин-сфалеритовая, характеризующиеся близостью минерального состава и отличающиеся лишь количественными соотношениями главных минералов. Эти ассоциации являются фаціальными разновидностями, образованными в позднюю стадию рудоотложения. Вместе с тем характер золотоносности их существенно различен.

С борнит-галенит-блеклорудной ассоциацией связана наибольшая часть видимых выделений золота в колчеданных рудах. Они всюду находятся в тесных сростаниях с галенитом, блеклой рудой, борнитом, халькопиритом, баритом, сфалеритом, пиритом и кварцем. Частота сростаний золота с разными минералами примерно соответствует приведенному ряду. Около 90% всех золотинок связано с сульфидами и всего лишь 10% — с кварцем и баритом. Обычны прожилковидные скопления этих минералов. Золото нередко обнаруживается в виде включений и вростков по трещинам в сульфидах, кварце и барите. Для золотосодержащих парагенезисов характерно присутствие таких мало распространенных в колчеданных рудах минера-

лов, как энэргит, люционит, станнин, колусит и его германиевая разновидность. Г.Н. Пшеничным в одном из месторождений отмечены моусонит и станноидит, спутником золота является теллурид серебра — гессит.

Видимые выделения золота мелкие, размеры их варьируют в довольно широких пределах (от 1 мкм до 0,2 мм). Средний и преобладающий размер золотинок составляет 50—100 мкм. Формы их разнообразны: угловатые, изометричные, пластинчатые, палочкообразные, неправильные, округлые, причудливо изогнутые. Резко выражен ксеноморфизм золота. Проба низкая и составляет 590—685 единиц.

В одном из месторождений второго типа в верхних частях рудных залежей гнезда с крупным видимым золотом встречены в составе пирит-халькопирит-борнитовой ассоциации. Размер золотинок составляет 0,7—3 мм в поперечнике, отвечая мелким самородкам. Форма — изометричная или неправильная "комочковая". Золотины сростаются с борнитом. В отличие от предыдущей ассоциации парагенезис золота исчерпывается борнитом, халькопиритом и пиритом. Золото отличается высокой пробой (910—940). Примечательным фактом является практически полное отсутствие самородного золота в составе халькозин-сфалеритовой минеральной ассоциации, распространенной в верхних частях рудных тел других месторождений второго типа. Для этой ассоциации характерно присутствие самородного серебра, аргентита и штромейерита. Зерна указанных минералов характеризуются относительно крупными размерами (0,3—0,7 мм) в отличие от чрезвычайно мелкозернистых их выделений, описанных для других колчеданных месторождений. В отдельных случаях аргентит образует пластинчатые сростки с галенитом. Самородное серебро иногда образует оторочки на зернах штромейерита.

Минералогические наблюдения позволяют с определенностью установить признаки наложения всех ассоциаций барит-галенит-сфалеритового минерального комплекса на ранее сформированные медноколчеданные руды. К таким признакам относятся особенности локализации минералов данного комплекса в виде гнезд, неправильных скоплений и четких прожилков, секущих более ранние минеральные агрегаты. Они сосредоточены преимущественно в верхних частях рудных тел, хотя в пределах рудных залежей удается проследить обогащенные ими узкие крутопадающие зоны, совпадающие с длительно живущими зонами разломов.

Количество минералов рассматриваемого комплекса в рудах месторождения первого типа намного меньше, чем в месторождениях второй группы. Наиболее распространены минералы этого комплекса в месторождениях третьей группы, где некоторые рудные тела составлены исключительно их агрегатами.

Высокая степень золото- и сереброносности позднего барит-галенит-сфалеритового комплекса, его минеральный состав и условия локализации в рудных телах сближают его с проявлениями золотоносной полиметаллической минерализации, известной в ряде колчеданосных районов Урала. Впервые А.Д. Ракчевым в 1956 г., позднее А.И. Шмидтом и другими исследователями был показан эпигенетический характер минерализации этого типа по отношению к колчеданным залежам и установлен значительный перерыв во времени их отложениях, фиксированный внедрением гранитоидов раннегерцинского возраста.

В большинстве рудных тел контуры распространения позднего минерального комплекса не выходят за пределы развития серно- и медноколчеданных руд. Самостоятельное развитие этот комплекс получил лишь в некоторых рудных телах месторождений третьей группы, для которых, как указывалось выше, характерно обилие кислых субвулканических тел и плагιοгранитных массивов. Геохимическая специфика поздней минерализации, несущей повышенные концентрации не только Pb, Pb и Zn, но и Au, Ag, Te, Sn, Ge и других элементов, типична для корового сиалического металлогенического профиля. Сочетание его с ведущими мантийными базальтоидными элементами, характерное для колчеданных руд, объясняется активным взаимодействием базальтовых расплавов с коровым материалом [84].

Рассмотренные золото- и серебросодержащие минеральные ассоциации колчеданных руд представляют собой пример существенно сульфидных парагенезисов самородных металлов. Подавляющая часть золота в рудах характеризуется низкой пробой; золото высокой пробы установлено лишь в одной из поздних ассоциаций. В поздние стадии процесса в связи с процессами гипогенного перетолжения фиксируется пространственное разделение высокопробного золота и самородного серебра вместе с его сернистыми соединениями. Как было показано ранее [140], такое разделение в большой мере обязано процессам гипогенного преобразования низкопробного золота с перегруппировкой серебра в пределах золотин, выносом их в краевые зоны частиц с последующим окислением и переводом в сернистые соединения. Диффузионная перегруппировка примеси серебра в самородном золоте с более поздними процессами сульфуризации его в большей мере вызвана пластической деформацией золотых частиц и происходит в условиях окислительной щелочной среды. Гипогенное окисление и сульфуризация низкопробного золота в крайне редких случаях приводит к образованию не только серебряных, но и золото-серебряных сульфидов. В колчеданно-полиметаллических рудах Змеиногородского месторождения на Алтае в музейных образцах М. Бартоном с соавторами [221] открыт новый минерал состава Ag_3AuS_2 — ютенбогардит, располагающийся в краевой зоне низкопробного золота в контакте с акантитом.

Самородное серебро в рассмотренных колчеданных месторождениях присутствует в незначительном количестве и, судя по локализации его выделений в краевых частях зерен серебросодержащих сульфидов, является одним из наиболее поздних минералов, образованным, возможно, при разложении сульфидов. Значительно чаще самородное серебро встречается в колчеданно-полиметаллических месторождениях Рудного и Горного Алтая. И.В. Покровской [167] показано, что обогащенные самородными серебром и висмутом минеральные ассоциации образуются в наиболее поздний третий этап оруденения, связанный с верхнедевонскими интрузиями липаритовых порфиров. Самородный висмут, присутствующий в ассоциации с сульфидами и сульфосолями Bi, Pb, Cu, является результатом разложения сульфосолей сложного состава: козалита, распадающегося с выделением висмута и галенита, рецбанита, переходящего в смесь висмута, халькопирита, галенита и др. Самородное серебро участвует в составе ассоциаций мышьяковых и сурьмяных сульфосолей и сульфидов. Показано, что последовательность образования минералов отвечает ряду: относительно ранние сульфосоли — сульфиды — относительно поздние самородные металлы. По-

следние отличаются высокой химической чистотой. Однако указанная последовательность не универсальна. В колчедано-полиметаллических рудах признаки временных соотношений между металлической и сульфидной формами элементов не всегда однозначны и скорее всего могут трактоваться как результат донорно-акцепторных связей. Наряду с каймами самородного серебра на серебросодержащих сернистых соединениях описаны реликты самородного серебра среди аргентита. Указывается также присутствие гипогенной самородной меди в реликтах среди халькозина [167].

В колчеданно-полиметаллических месторождениях самородным металлам сопутствуют кварц, карбонаты, барит.

Стратиформные полиметаллические месторождения, содержащие большие запасы свинцовых и цинковых руд, как и месторождения колчеданного ряда, являются примером оруденения с высокой концентрацией сульфидов. Галенит-сфалеритовые месторождения обычно локализованы в карбонатных породах (долина бассейна р. Миссисипи в США, Южная Якутия, Казахстан и другие районы). Стратиформные месторождения являются амагματοгенными и локализуются на площадях развития осадочных формаций вне видимой связи с магматическими породами. Генезис их спорен; рассматриваются возможности как первично-осадочного отложения сульфидов с последующими преобразованиями в условиях катагенеза и метаморфизма, так и эпигенетического гидротермального генезиса в связи с постмагматической деятельностью залегающих на глубине скрытых массивов изверженных горных пород. Развивается гипотеза о полигенном и полихронном происхождении стратиформного оруденения, ранние стадии формирования которого сингенетичны и синхронны с осадконакоплением, а поздние стадии связаны с деятельностью горячих минерализованных вод, производящих перекристаллизацию и переотложение минерального вещества в секущих трещинах.

Самородные металлы (железо, медь, кадмий), сопровождаемые муассанитом, обнаружены в районе развития прожилково-вкрапленной медно-свинцово-цинковой минерализации в терригенно-карбонатной толще на севере Хабаровского края. Район расположен в зоне сочленения крупных структурно-тектонических областей. Важнейшими из них являются область развития отложений палеозойского Верхоянского геосинклинального комплекса и Верхне-Майское поднятие кристаллического фундамента Сибирской платформы, к которым с востока примыкают вулканогенные и вулканогенно-осадочные образования Ульинского наложенного прогиба (одной из областей тектоно-магматической активизации Охотско-Чукотского пояса) [196]. В зоне сочленения этих областей породы прорваны многочисленными массивами ранне-позднемеловых гранитоидов, а также дайками и силлами диабазов и габбро-диабазов позднерифейского, среднепалеозойского и мезо-кайнозойского возраста. В этой же зоне проходит Билякчанский региональный разлом, относимый рядом исследователей к типу глубинных разломов [82, 192, 191, 208]. Длительная сложная история становления рассматриваемой пограничной зоны подчеркивается также тем, что в ее пределах установлены краевые чешуйчато-надвиговые структуры [192]; они фиксируются на мелкокомасштабных космических снимках в виде дуговой тектонической зоны протяженностью 450 км. Предполагается, что Билякчанская зона трансирует одну из фронтальных линий крупных

чешуй, возникших при горизонтальных перемещениях Алдано-Станового блока литосферной плиты в западном направлении вдоль Монголо-Охотского разлома [77]. Распространение в пределах горстообразного поднятия этого района медьсодержащих молассоидных пород нижнего протерозоя, по мнению В.С. Когена с соавторами [76], является свидетельством существования на периферии Алданского щита древнего трогового прогиба. Расколы фундамента платформенных отложений по геофизическим данным предполагаются в центральной и южной частях Билякчанской зоны. Резко выраженные геофизические аномалии (материалы В.Б. Агентова, Ю.Е. Преображенского, Б.С. Неволлина, 1980 г.) фиксируются между точками 2–3 (рис. 17), где соответствуют основному тектоническому шву Билякчанского разлома, отделяющему отложения геосинклинальной области от кристаллических пород фундамента, и вблизи точек 5–7 (см. рис. 17), где установлена более широкая тектоническая зона субмеридионального простираения.

Самородный кадмий и другие самородные металлы установлены в протоlochках более десяти проб минерализованных пород в алевролитах и кварцевых песчаниках усть-кирбинской свиты верхнего рифея, доломитах юдомской свиты вендского комплекса, в алевролитах дыбинской свиты нижней верхней перми, отобранных на семи участках прожилково-вкрапленной сульфидной минерализации. В этих же пробах встречены самородные железо, медь и единичные зерна золота.

Участки находок самородных металлов тяготеют к разломам с хорошо проявленной глубинной составляющей (см. рис. 17). Песчаники и доломиты, вмещающие прожилково-вкрапленную медно-свинцово-цинковую минерализацию, как правило, расланцованы вдоль секущих крутопадающих кварцевых нарушений, окварцованы и разбиты системой маломощных кварцевых прожилков. Наблюдается слабая амфиболизация, хлоритизация и пиритизация пород. Следует отметить постоянно встречающиеся в протоlochках минерализованных пород хромшпинелиды, окислы Fe и Cr (магнетит, ильменит, сфен, рутил, лейкоксен, измененный титаномагнетит), эпидот, апатит, реже гранат, циркон и муассанит. Часть указанных минералов кластогенного происхождения, другие образовались в процессе гидротермально-метасоматической переработки пород. Рудные минералы представлены халькопиритом, борнитом, халькозином, пиритом в участках медной минерализации и галенитом, пиритом, сфалеритом, реже висмутином и сульфотеллуридами висмута, шеелитом – в участках свинцово-цинковой минерализации. Общей особенностью всех разновидностей пород, содержащих самородный кадмий, является невысокая степень их минерализованности; содержания основных рудных элементов (Cu, Zn) в них редко достигают величины 0,1–0,3%. В этих породах по данным геохимического опробования устанавливаются также повышенные относительно фоновых содержания Ag. В связи с этим уместно вспомнить утверждение В.В. Иванова [71] о тесной связи Cd и Ag во всех типах гидротермальных месторождений. В полиметаллических и медных прожилково-вкрапленных рудах самородный кадмий не зафиксирован, несмотря на значительные локальные концентрации Cu (4–8%), Pb (1,5–6%), Zn (1–2%) и Cd (0,01–0,2%). В сульфидных парагенезисах кадмий концентрируется в сфалерите в виде примеси в содержаниях, превышающих 1%.

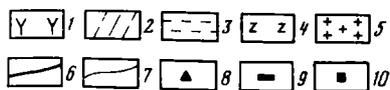
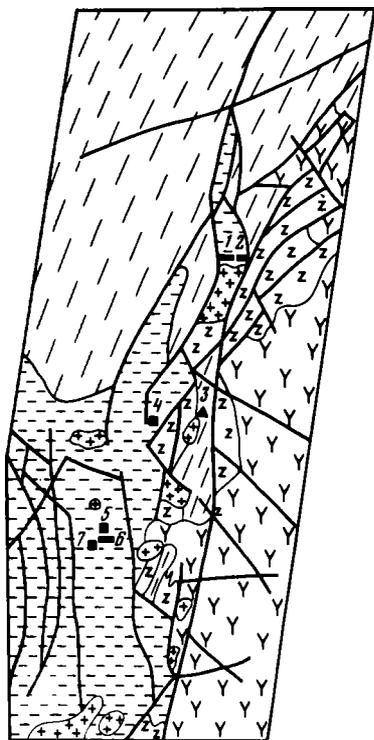


Рис. 17. Структурно-формационная карта южной части Южного Верхоянья (составлена Д.А. Живцовым на основе тектонической карты Сибирской платформы масштаба 1:1500000, 1977)

1 — мезозойские вулканогенно-осадочные образования Ульинского прогиба; 2, 3 — Аллах-Юнский синклиниорий и Юдомо-Майская зона переходной складчатости Южно-Верхоянской складчатой системы: 2 — верхнепалеозойские и верхнерифейские—палеозойские терригенные отложения; 3 — верхнерифейские—нижнепалеозойские терригенно-карбонатные отложения; 4 — сложностроенные архейско-протерозойские кристаллические сланцы и гнейсы, прорванные архейскими и протерозойскими гранитоидами и протерозойские метаморфогенно-осадочные образования (Верхне-Майское поднятие); 5 — ранне-позднемерловы гранитоиды; 6 — тектонические нарушения и разломы; 7 — границы структурно-формационных областей; 8, 10 — участки находок самородного кадмия: 8 — в алевролитах дыбинской свиты $P_{1-2} db$ (т. 3), 9 — в доломитах юдомской свиты Vjd (т. 1, 2, 6), 10 — в алевролитах и песчаниках устькирбинской свиты $R_3 UK$ (т. 4, 5, 7)



Непосредственно предшествующими отложению самородного кадмия и других металлов являются окислы Fe и Ti, хромшпинелиды необычного состава (с высокими концентрациями Ni, Mn, Zn, Si и резко зональным строением), апатит, повышенные концентрации которых устанавливаются в районах окварцевания доломитов в непосредственной близости от зоны Билякчанского разлома или в тектонических клиньях пород, зажатых между нарушениями. Наибольшее количество хромшпинелидов установлено в доломитах юдомской свиты вендского комплекса — мощной осадочной формации, развитой на юго-востоке Сибирской платформы. К этим отложениям севернее описываемого района приурочено стратиформное полиметаллическое месторождение Сардана в Южной Якутии [194]. Хромшпинелиды сопровождаются хромсодержащим мусковитом (фукситом), облекающим его зерна или заполняющим трещины в них. Необходимо отметить своеобразную морфологию зерен минералов ранней минеральной ассоциации. Это округлые, эллипсоидальные или идеально круглые выделения, не отсортированные по размеру; в породе рядом с относительно крупными (2–3 мм в поперечнике) зёрнами располагаются мельчайшие шарики хромшпинелидов, ильменита, апатита и кварца. Вмещающие доломиты, характеризующиеся крупнозернистой структурой, в участках наложения рассматриваемой ассоциации перекристаллизованы и превращены в мелкозернистый гетерогранобластовый агрегат таким образом, что соз-

дается впечатление прожилковидных скоплений хромшинелидов, ильменита, магнетита, кварца (рис. 18,а). В таких прожилках прослеживаются тонкие секущие трещины, заполненные тонкокластическим карбонатом, аморфным углеродистым веществом и редкими чешуйками графита в сростании с кальцийсодержащим органическим веществом типа оксалата кальция (рис. 18,б, 19).

Примечательно, что в составе самородных металлов, образующихся вслед за окислами Fe, Cr, Ti, присутствуют примеси Cr (в самородном кадмии), Mn и Ti (в самородном железе), а среди микровключений в металлах диагностирован муассанит. Сильвин и галит – постоянные спутники самородных металлов, в протолочках встречены также в виде мелких кубических кристаллов.

Самородный кадмий, как и другие самородные металлы, располагается в участках рудных тел, лишенных сульфидной минерализации или на их флангах. Ввиду большого сродства большинства металлов, в том числе и кадмия, к сере это обстоятельство вполне объяснимо, однако требует условия либо одновременного образования самородных металлов и их сульфидных соединений, либо существенных различий в составе минералообразующей среды в центральной части рудных тел и на их флангах. Для рассматриваемых рудопроявлений мы не располагаем достаточным количеством фактического материала, чтобы в какой-то мере решить этот вопрос. Можно лишь предположить по аналогии с ранее встреченными ассоциациями самородных металлов, что кадмий – один из ранних минералов прожилково-вкрапленных руд, впоследствии подвергшийся гипогенному окислению и перетолжению в сульфидной форме в виде примеси в сфалерите и других сульфидах. Дополнительным аргументом в пользу такого предположения является присутствие мелких выделений халькопирита среди хлорита, проникающего по трещинам в самородный кадмий.

Месторождения цветных и редких металлов, в группу которых входят месторождения нескольких формационных типов, не относящихся к колчеданным, нередко несут повышенные концентрации самородных серебра, меди, ртути, сурьмы, мышьяка и их интерметаллических соединений. Примером серебро-полиметаллических месторождений жильного типа с крупными локальными скоплениями самородного серебра служит месторождение Фрейберг в ГДР. Руды месторождения отличаются сложным минеральным составом и длительной многостадийной историей формирования. Самородное серебро характерно для наиболее раннего комплекса минеральных ассоциаций, минералы которых локализованы в ранних кварцевых жилах, секущих граниты, или располагаются в осадочных породах в непосредственной близости от них. По Г. Шнейдерхёну [213], в раннюю минеральную ассоциацию входят арсенопирит, касситерит, пирит, железистый сфалерит и небольшое количество халькопирита и сфалерита. Следующая по времени минеральная ассоциация содержит блеклую руду, пираргирит, миаргирит, стефанит, полибазит с сопутствующими карбонатами, а наиболее поздняя – аргентит и самородное серебро. Упоминается также присутствие самородных сурьмы, мышьяка и ртути. В. Линдгрэн подчеркивает как характерную особенность минералогии месторождений значительные количества цеолитов, в изобилии встречающихся в богатых серебром рудах.

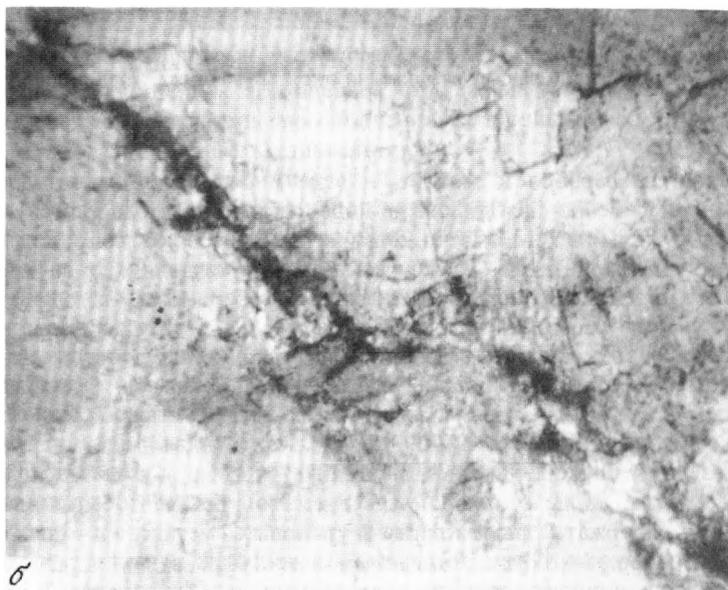
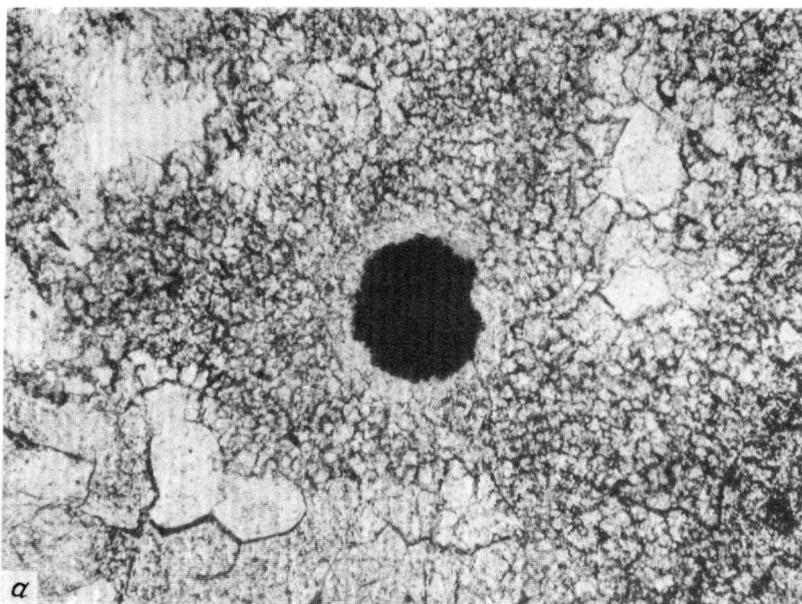


Рис. 18. Прожилковидные участки перекристаллизации доломита
a – с округлыми зернами хромшпинелидов в оторочке хромсодержащего мусковита, *б* – с тонкими трещинами, заполненными углеродистым веществом, графитом и оксалатом кальция. Прозр. шл., без анализатора, увел. 90. Южное Верхоянье

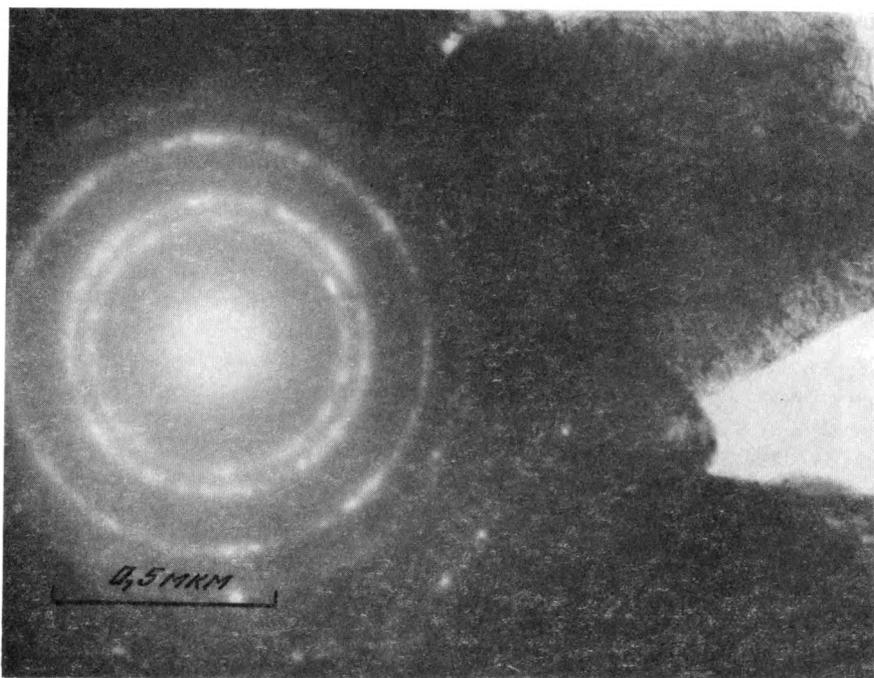


Рис. 19. Электронно-микроскопическое изображение и картина микродифракции извести (CaO), образованной за счет разложения оксалата кальция. Увел. 500000. Южное Верхоянье

Самородные серебро и висмут, иногда в очень крупных скоплениях (самородное серебро находилось в виде гигантских самородков) характерны для жильных кобальт-никелевых руд, нередко сопровождаемых урановой минерализацией. Классические месторождения этого типа располагаются в западной части Рудных гор (Шнееберг, Яхимов и др.). Жильные штокверки располагаются преимущественно в сланцах надынтризивного ореола, перекрывающих гранитные массивы. Жилы состоят из груболистоватого барита с вкрапленными кобальт-никелевыми арсенидами, самородным серебром, аргентитом и сложными сульфосолями серебра. Г. Шнейдерхен указывает на то, что существует два ряда минеральных парагенезисов, один из которых группируется вокруг висмута, другой — вокруг серебра. Жилы с самородным висмутом богаче кобальтовыми минералами и содержат больше кварца и урановых смолков, а в жилах с самородным серебром — богаче никелем, и в жильном выполнении содержат больше барита, сопровождаемого второстепенными флюоритом и карбонатами. В результате более поздних минералогических исследований в месторождениях Рудных гор выявлены две минеральные ассоциации с самородным серебром: 1) самородные серебро и висмут с арсенидами и сульфоарсенидами кобальта и никеля, сопровождаемые настураном, 2) последующая ассоциация самородного серебра с блеклыми рудами, аргентитом, пруститом и самородным мышьяком [187].

Серебро-кобальтовые месторождения, ярким примером которых является месторождение Кобальт (Канада), по минеральному типу руд близки месторождениям Рудных Гор. Жилы и прожилки кобальт-никелевых арсенидов с самородным серебром, сопровождаемые кальциево-магниевыми карбонатами, выполняют трещины растяжения, секущие конгломераты и песчаники с внедрившейся в них согласной залежью диабаз. Наибольшее количество рудных жил концентрируется в пределах диабазов. Осадочные породы вблизи жильных зон слабо доломитизированы. В ассоциацию с самородным серебром, кроме арсенидов никеля и кобальта, входят значительные количества дискразита.

Самородное серебро является единственно важным промышленным минералом серебряных месторождений руд Консберг в Норвегии. Рудный район сложен толщей гнейсов с пластовыми жилами диабазов, превращенных в амфиболиты. В секущих кальцитовых прожилках самородное серебро присутствует в виде проволочек, моховидных выделений, пластинок, дендритов, а в местах пересечения жил — в виде больших глыб. Единственным сопутствующим минералом, встречающимся очень редко, является аргентит. В серебре содержатся значительные количества примеси ртути. Серебро-кальцитовая ассоциация является наиболее поздней. Ей предшествует ассоциация кобальт-никелевых сульфидов и арсенидов с флюоритом и наиболее ранняя ассоциация пирита и сфалерита с полевыми шпатами, эпидотом, хлоритом, кварцем, флюоритом и аксинитом. Все минералы, предшествующие отложению самородного серебра, встречаются в ничтожных количествах.

Упомянутые выше месторождения с самородным серебром характеризуются пространственной ассоциацией с кислыми или основными интрузивными телами. Значительные скопления самородного серебра известны также в оловянно-полиметаллических рудах (по В.И. Смирнову [187], касситерит-вольфрамит-висмутин-аргентитовой формации), относимых к классу малоглубинных или вулканогенных гидротермальных руд. Представители таких месторождений известны в Боливии (Потоси, Оруро, Лалагуа и др.) и обнаружены в восточной части СССР. В рудных районах Боливии минерализация приурочена к вулканическим штокам кислых пород третичного возраста. Сложный минеральный состав руд определяется присутствием турмалина, пирита, пирротина, марказита, халькопирита, сфалерита, галенита, станнина, пираргирита, прустита и ряда других минералов. Самородное серебро в составе поздней минеральной ассоциации сопровождается разнообразными сульфосолями серебра, из которых наиболее часто встречаются сульфоантимониды и сульфоарсениды серебра, меди, а также сульфостаннаты.

Общие закономерности локализации самородных металлов в гидротермальных рудах

Условия локализации самородных металлов в гидротермальных рудах разных типов, рассмотренные выше на примере отдельных месторождений, в общем виде можно сформулировать следующим образом.

1. Распространенность таких самородных металлов, как железо, медь, цинк, хром, алюминий и другие, сопоставима с распространенностью само-

Таблица 10

Условия локализации самородных металлов в гидротермальных месторождениях

Группы месторождений и их формации	Геотектоническая позиция месторождений	Интрузивные породы	Вмещающие породы	Изменения вмещающих пород
1	2	3	4	5
Золоторудные и золото-серебряные малых глубин	Орогенные вулканогенные пояса в подвижных областях на окраинах платформ, наложенные вулканогенные структуры, зоны активизации	Андезит-дацит-гранодиоритовая формация поздних этапов тектономагматического развития областей (позднегеосинклинальная)	Субвулканические интрузивы в вулканических постройках центрального типа, континентальные вулканиты в бортовых частях прогибов	Пропилитизация, адуляризация, аргиллизация
Золоторудные средних глубин	Складчатые области	Малые интрузии и дайки пестрого состава, гранодиориты базальтоидных линий дифференциации (позднегеосинклинальные)	Гранодиориты, малые интрузии и дайки среднего и основного состава и вмещающие их вулканогенно-осадочные породы	Березитизация, альбитизация, окварцевание, карбонатизация, лиственизация
	Зоны позднеорогенной или посторогенной активизации консолидированных геосинклинальных или платформенных областей	Основные породы повышенной щелочности, палингенные граниты и пегматоидные дайки, протрузии ультрабазитов	Терригенные и вулканогенно-осадочные толщи, реже позднегеосинклинальные гранодиоритовые массивы	Фельдшпатизация, карбонатизация, окварцевание, биотитизация, углеродизация, мусковитизация
Золоторудные больших и средних глубин	Миогеосинклинальные области	Предполагаются скрытые массивы гранитоидов на глубине	Терригенные толщи с прослоями углеродистых пород	Окварцевание, серицитизация, альбитизация, углеродизация

Самородные металлы и карбиды	Минеральные ассоциации		
	Стадии процесса		
	ранние	средние	поздние
6	7	8	9
Au, Ag, (Ag, Sb), (Ag, Au), Cu, Fe, Zn (Cu, Zn), Te (в гибридных рудах), SnSb, Fe ₃ C, битумы	Золото-карбонатно-кремнеземные	Золото-халькопирит-блеклорудные с пиритом и халькопиритом	Безрудные кварц-карбонатные
	Золото-кварцевые с пиритом	Золото-теллуридные с блеклой рудой, халькопиритом, галенитом, сфалеритом и др., самородным Te	Кварц-карбонатные с антимонитом, галенитом, сфалеритом
(Au, Ag), Te, Bi, Sb, Au ₂ Sb, амальгамы золота и серебра	Кварц-сульфидные, кварц-адуляр-хлоритовые, кварц-родонитовые	Серебро-аргентит-сульфосольные с самородными Cu, SnSb; Pb, Fe, Zn	Оксидов марганца и серебра с самородными Ag, Cu, (Cu, Zn), Fe, Fe ₃ C
	Кварц-турмалиновые, кварц-полевошпатовые с шеелитом, кварц-пирит-арсенопиритовые	Золото-халькопиритовые с пирротинном и сфалеритом, золото-тетрадимитовые с висмутином, сложными сульфосолями и самородным Bi. Золото-антимонитовые с Au, Sb и самородной Sb.	Кварц-карбонат-галенитовые с сульфосолями серебра, киноварью, антимонитом
Au, Ag, Fe, Cr, (Fe, Cr, Si), (Fe, Mn), Cu, Zn, (Cu, Zn), Bi, SnSb, Pb, Al, Cu ₂ Sb, Fe ₃ C, SiC.	Апатит-титаномангнетит-хромшпинелидные, пирит (арсенопирит) - пирротиновые с халькопиритом	Золото, а также Cu, Zn, CuZn, Fe, Cr, Pb, Al и др. кварцевые с мусковитом, золото-магнетит-гематитовые	Золото-халькопирит-галенитовые с тетрадимитом, пиритом
Au, Ag, Fe, Cr, (Fe, Cr, Si), Cu, Zn, (Cu, Zn), Fe ₃ C, графит антраксолит, углеродистое вещество	Оксидов Fe и Ti с апатитом, кварц-пирит-арсенопиритовые	Золото-карбонат-кварцевые с мусковитом, альбитом, углеродистым веществом, самородными Fe, Al, Cu, Zn, (Cu, Zn), золото-карбонат-сульфидные с пиритом, арсенопиритовые с халькопиритом, блеклой рудой	Кварц-карбонатные с пиритом, антимонитом

Таблица 10 (окончание)

1	2	3	4	5
Золотосодержащие скарновые	Складчатые об-ласти	Гипабиссальные гранодиориты часто повышенной основности (монзониты) позднеорогенные	Терригенно-карбонатные толщи и гранодиориты, окварцованные апомагнезиаль-ные скарны	Скарнирование, окварцевание, серпентинизация
Золотосодержащие колчеданные и колчеданно-полиметаллические	Эвгеосинклинали	Базальтоидный вулканизм раннегеосинклинальных стадий развития регионов, кислые субвулканические тела	Туфы, туфогенно-осадочные и пирокластические породы, лавы	Зеленосланцевые изменения
Стратиформные полиметаллические	Платформы	Магматизм не проявлен	Терригенно-карбонатные толщи	Окварцевание, амфиболитизация, пиритизация
Серебряные жильного типа висмут-кобальт-никелевые	Складчатые об-ласти	Гранитоиды, габбро-диабазы, амфиболиты, гнейсы	Гранитоиды, диабазы	Карбонатизация, баритизация, цеолитизация
Олово-полиметаллические	Вулканогенные пояса	Липариты, риолиты, липаритовые порфиры	Штоки кислых вулканитов	Турмалинизация, окварцевание

родного золота. Крупные скопления свойственны лишь самородному серебру и крайне редко, самородным сурьме и висмуту.

2. Самородные металлы, их природные твердые растворы и интерметаллические соединения Au, Ag, (Au, Ag), (Ag, Sb), Cu, (Cu, Zn), (Cu, Zn, Sn, Pb), SnSb (Pb), Cu₂Sb, Fe, Cr, (Fe, Cr, Si), Pb, Zn, Bi, Co, Cd, Al и другие вместе с графитом и углеродистым веществом и карбидами металлов образуют в рудах устойчивые минеральные ассоциации. В зависимости от формационной принадлежности месторождений, их геотектонической позиции и тех или иных связей с магматизмом различаются наборы металлов в этих ассоциациях и место их в возрастной последовательности минеральных ассоциаций, формирующих руды (табл. 10).

В малоглубинных золото-серебряных месторождениях вулканогенных поясов, пространственно и генетически связанных с субвулканическими андезит-дацит-гранодиоритовыми интрузивами, ассоциация самородных

6	7	8	9
(Fe, Cr, Si), Al, Cu, (Cu, As), Au, Ag, Bi, Sb	Леллингит-арсенопиритовые с шеелитом, молибденитом, касситеритом; халькопирит-пирротиновая с кубанитом, борнитом	Золото-висмутовые с теллуридами Bi и самородными Fe, Al, Cu, (Cu, As), (Cu, Zn), серебро-сурьмяные с сульфосолями Ag, Sb	Кварц-карбонатные с пиритом
Au, Ag, Cu, реже Bi	Существенно пиритовые, халькопирит-пиритовые, сфалерит-пиритовые	Халькопирит-сфалерит-блеклорудные с самородным Au, борнит-галенит-халькозиновые с самородным Ag, сульфидов и сульфосолей Bi, Pb, Cu с самородным Bi	Кварц-баритовые, кварц-карбонатные с пиритом, халькопиритом
Fe, Cu, Au, Cd, SiC, Fe ₂ C	Простых и сложных окислов Fe, Ti, Cr с кварцем, апатитом и др.; самородных металлов с углеродистым веществом	Сфалерит-галенитовые, халькопирит-сфалерит-галенитовые	
Ag, (Ag, As), As, Sb, (Ag, Sb), Bi	Кварц-барит-арсенидные с пирротином, халькопиритом и другими сульфидами	Сульфосолей Ag, Bi, Sb, Pb сложного состава с самородными Ag, Bi, (Ag, Sb)	Серебро-кальцитовые с самородными As и (Ag, As)
Ag	Пирит-пирротиновые с халькопиритом, сфалеритом и другими сульфидами	Серебро-сульфосольные (пираргирит, прустит и др.)	Безрудные карбонатные

металлов является одной из последних. Ей предшествуют различные сообщества кварца, полевых шпатов, слоистых силикатов и сульфидов Fe, Cu, Zn, Pb. Аналогичную позицию занимают существенно серебряные минеральные ассоциации в жильных кобальт-никелевых и оловянно-полиметаллических месторождениях, где концентрациям серебра с сопутствующими мышьяком, висмутом, мышьяково-серебряными и сурьмяно-серебряными интерметаллическими соединениями предшествуют кобальт-никелевые арсениды и сульфиды Fe, Cu, Zn, Pb.

Количественно преобладающий минерал этой ассоциации – самородное серебро – встречается вместе с сернистыми соединениями – аргентитом и различными сульфосолями и связано с ними донорно-акцепторными связями. В малоглубинных месторождениях гибридных субформаций самородная медь, хромистое железо, свинец, стистаит, кюстелит встречаются во включениях самородного серебра или среди кварц-силикатных агрегатов,

лишенных сульфидной вкрапленности. Наиболее поздние минеральные ассоциации окислов марганца и серебра содержат самородные металлы в качестве реликтов.

Среднеглубинные золоторудные месторождения складчатых областей, пространственно и генетически связанные с позднегеосинклинальными гранитоидами базальтоидных линий развития, в составе ассоциации самородных металлов насчитывают небольшое количество минеральных видов. Это главным образом самородное золото, сопровождаемое Te, Bi, Sb, реже золото-серебряные амальгамы, распространенные в сростаниях с сульфидами, теллуридами, сульфосолями Fe, Pb, Cu, Zn, Bi, Sb продуктивных ассоциаций. В формационном ряду золоторудных месторождений рассматриваемые руды наиболее обогащены сульфидами (умеренно сульфидный тип руд, по классификации Н.В. Петровской [154]). В золотосодержащих колчеданных и колчеданно-полиметаллических месторождениях с существенно сульфидным типом оруденения ассоциации самородных металлов также небогатых по набору минеральных видов занимают аналогичное место в ряду временной последовательности формирования различных парагенезисов.

Ярко проявленные ассоциации самых разнообразных самородных металлов Al, Fe, Cr, Zn и др., свойственны месторождению, образованному в период позднеорогенной активизации стабилизированной эвгеосинклинали, прожилково-вкрапленные руды которого связаны не столько с теми или иными магматическими комплексами, сколько с кварц-карбонат-полевошпатовыми метасоматитами инфильтрационного типа. Ассоциации самородных металлов предшествуют сообщества кварца, полевых шпатов, окислов Fe, Ti, Cr, апатита, карбонатов, а более поздними являются парагенезисы сульфидов и сульфотеллуридов тех металлов, которые ранее были отложены в самородной форме.

В глубинных месторождениях миогеосинклинальных областей и стратиформных полиметаллических проявлениях платформ ассоциация самородных металлов является одной из ранних; появление ее в рудах фиксирует начало продуктивного этапа.

Выявляется, таким образом, общая закономерность: ассоциации самородных металлов возникают после отложения минеральных сообществ кварца, карбонатов, полевых шпатов и ранних сульфидов, сульфоарсенидов, арсенидов Fe, реже Cu, Ni, Co и до отложения (или вместе с отложением) основной массы сульфидов, теллуридов, сульфосолей Pb, Zn, Bi, Sb, Fe и других соединений, при этом в рудах существенно и умеренно сульфидных типов количество разных минеральных видов и разновидностей в группе самородных металлов ограничено известными ранее Au, Ag, Bi, Te, Sb и др., тогда как в убого- и малосульфидных рудах список их существенно расширен за счет появления самородных Al, Fe, Cr, Cd и других экзотических металлов. В последнем случае самородные металлы, как правило, распространены в участках, практически лишенных сульфидной минерализации (обычно на флангах рудных полей), а в первом — непосредственно сростаются с сульфидами.

3. В рудах гидротермального генезиса самородные металлы участвуют в составе минеральных ассоциаций двух различных типов. Первый из них, включающий самородное золото, медь, цинк, алюминий, железо, хром, кад-

мий и другие металлы, распространен в убого- и малосульфидных золото-кварцевых рудах больших и средних глубин в миогеосинклинальных областях развития терригенных толщ часто с прослоями углеродистых пород, а также в проявлениях золотой минерализации в зонах пост- или позднеорогенной активизации стабилизированных геосинклиналей. Аналогичная ассоциация установлена в минерализованных карбонатных породах, вмещающих стратиформное полиметаллическое оруденение, и в золото-скарновых рудах. Общим для всех указанных типов месторождений является то, что ассоциация самородных металлов возникает в рудном процессе в конце стадии кислотного выщелачивания с предшествующим отложением не только ранних сульфидов, но и простых и сложных окислов Fe, Ti и Cr, нередко сопровождаемых апатитом. Самородные металлы рассматриваемой ассоциации образуются на ранних стадиях процесса и преобразуются на поздних стадиях в связи с явлениями сульфуризации, гипогенного окисления или переотложения в той или иной форме.

Среди самородных металлов рассматриваемой ассоциации присутствуют металлы (например, Al) со столь высоким сродством к кислороду и склонностью к гидролизу, что кристаллизация их из водно-солевых растворов представляется маловероятной; было предположено, что средой их образования являются сухие восстановительные газы [130, 131]. В таком случае можно констатировать, что в ходе развития рудного процесса происходит смена водно-солевых гидротермальных растворов, ответственных за предрудные изменения вмещающих пород и образование ранних сульфидных и окисных парагенезисов восстановительными флюидами, сменяющимися новой волной водно-солевых растворов. Эта ситуация во многом сходна с условиями образования самородных металлов в постмагматических процессах изменения изверженных пород.

Ассоциации самородных металлов второго типа, содержащие самородные Ag, Au, Sb, Bi и другие металлы, относительно устойчивые к окислителям и способные к кристаллизации в водных растворах, включают сопутствующие металлам сульфиды, сульфосоли, теллуриды — сообщества минералов, ортогенетически связанных друг с другом. Для кристаллизации металлов этих ассоциаций не требуется столь высокий восстановительный потенциал как в первом случае. Самородные металлы возникают вследствие разложения сернистых соединений, реакционных явлений на контактах зерен различных минералов, окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водно-солевых растворах, контактирующих с поверхностью ранне отложенных минералов.

Ассоциации самородных металлов второго типа распространены практически во всех золоторудных месторождениях, будучи особенно характерными для существенно сульфидных колчеданных и колчеданно-полиметаллических руд эвгеосинклинальных зон.

**МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ САМОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ,
ИХ ПРИРОДНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
И ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

СИСТЕМА Au—Ag—Cu

В рассматриваемой тройной системе известны самородные золото, серебро, медь, природные твердые растворы на основе указанных металлов и ряд интерметаллидов, достоверно установленных лишь для бинарных золото-медных соединений.

Самородное золото

Самородное золото во всех своих природных парагенезисах содержит то или иное количество примеси Ag, являясь представителем золото-серебряных твердых растворов, характеризующихся в отличие от аналогичных искусственных сплавов неоднородностью состава и строения. Чистое золото, с содержаниями Au приближающимися к 100%, очень редко. Оно встречается в зоне окисления рудных месторождений и в некоторых особых типах гипогенных руд. Различные содержания примеси Ag в самородном золоте, определяющие вариации его пробы, являются, как известно, характерным типоморфным признаком, позволяющим распознать формационную природу золотосодержащих руд.

Условия нахождения и парагенезисы. Самородное золото не установлено в метеоритах и лунных породах. Оно обнаружено в земных магматических породах основного и кислого состава, широко известно в гидротермальных рудах, колчеданных месторождениях и скарновых залежах. Единичные находки относятся к отложениям современных термальных вод и рыхлым океаническим осадкам с железо-марганцовыми конкрециями.

Самородное золото в породах базит-ультрабазитового состава участвует в ассоциациях минералов, возникающих в процессах низко- и высокотемпературных постмагматических преобразований пород. В джозефините, как и в серпентинитах, самородное золото ассоциирует с самородными металлами, твердыми растворами и интерметаллическими соединениями железа и никеля, выделяясь позднее последних вместе с самородными медью и серебром. Чрезвычайно характерна дифференцированная кристаллизация близких по своим свойствам металлов, каждого в собственной минеральной форме.

В гранитоидах обнаруживается самородное золото с разным содержанием серебра. На примере магматических комплексов Кураминских гор Тянь-Шаня выявляется закономерное понижение пробы золота от относительно глубинных и мезоабиссальных (проба 850–950) к субвулканическим породам (проба золота 700–850), а в породах одной фации глубинности — по мере повышения кислотности пород [180]. Самородное золото встречается в виде мельчайших пленочных включений в кварце, полевых шпатах и слюдах — основных порообразующих минералах гранитоидов, однако вопрос о его магматической или постмагматической природе остается открытым. В ассоциации с самородным золотом присутствуют само-

родные металлы Fe, Cu, Pb, Zn, Sn, Bi и др., в числе которых в мезоабиссальных гранитоидах обнаружены сростки самородного золота с пластинками α -железа [217]. Таким образом, можно утверждать, что в гранитоидных породах различного типа самородное золото входит в состав ассоциации самородных металлов.

Минеральные ассоциации самородного золота в гидротермальных рудах сводятся к следующим основным типам.

1. Золото-кварцевый ранних стадий рудообразования, характерный как для малоглубинных, так и для глубинных формаций золотых руд. В некоторых типах месторождений в составе этих ассоциаций присутствуют другие самородные металлы, из них наиболее тесной связью с золотом характеризуются Fe с примесями Cr и Si в твердом растворе, Cu (Cu, Zn), Zn – в позднеорогенных золоторудных месторождениях складчатых областей; Fe с примесями Cr, Si, Mn в твердом растворе, Bi, Al, Cu, (Cu, As) – в золото-скарновых месторождениях.

2. Золото-пирит-арсенопиритовый с тонкодисперсным золотом, свойственный ранним стадиям рудного процесса, протекающим на средних и больших глубинах; особенно большим распространением эти минеральные ассоциации пользуются в месторождениях прожилково-вкрапленного типа многоэпигенных областей.

3. Золото-теллуридно-сульфидный и золото-сульфосольно-сульфидный – основные продуктивные ассоциации золотых руд, участки распространения которых проявлены в зонах богатого промышленного оруденения и нередко совпадают с рудными столбами. В отличие от ранних ассоциаций распространены сернистые, сурьмянистые, мышьяковистые и прочие соединения цветных металлов. Н.В. Петровской высказано предположение о существенном значении перегруппировки и переотложения рудного вещества для концентрации золота в продуктивный период [154].

4. Золото-карбонатный, имеющий ограниченное распространение в особых типах стратиформных месторождений, на территории СССР не проявлены.

Состав и фазовая неоднородность самородного золота. Самородное золото всегда содержит примеси других элементов, среди которых распространены серебро, в меньшей мере медь, железо, платиноиды, висмут, сурьма, ртуть, обычные содержания которых составляют доли весовых процентов.

Самородное золото по аналогии с искусственными сплавами долгое время рассматривалось как природный твердый золото-серебряный раствор. Линия солидуса на диаграммах плавкости двухкомпонентной системы Au–Ag по данным многочисленных экспериментальных работ обычно рассматривалась как свидетельство полной смесимости золота и серебра в твердых фазах, кристаллизующихся из расплава. Некоторые исследователи обращали внимание на то, что в области, богатой Ag, с трудом удается получить однородные сплавы. Большинство физических констант золото-серебряных сплавов (удельная теплоемкость, электросопротивление и др.) аддитивно изменяется с изменением соотношений Au и Ag в сплавах; лишь работами Н.В. Грум-Гржимайло при изучении кривых зависимости эффекта Холла от состава сплавов золота с серебром выявлен неаддитивный характер изменения электрических свойств, что позволило предположить существование соединений Au_3Ag , Au_2Ag , $AuAg_3$ [55, 54, 56]. Подобного

рода соединения могут возникать в результате твердофазных превращений. Наличие ближнего порядка в золото-серебряных сплавах предполагалось А. Гинье [48], обнаружившим диффузионный пик на дифрактограмме поликристаллического твердого раствора Au–Ag в экваториальной области концентраций, затем Н. Норманом и Б. Уорреном [253], количественно оценившими степень ближнего порядка в монокристаллах, отвечающих составу AuAg и AuAg₃. Более поздние дифрактометрические исследования П.П. Сафронова подтвердили существование в структуре золото-серебряных сплавов ближнего порядка, степень которого, наибольшая в экваториальной области, определяется концентрационной зависимостью [181]. Рассчитана энергия упорядочения, величины которой для сплава с максимальным ближним порядком соответствуют температуре перехода "порядок-беспорядок", равной –100°С; при таких низких температурах диффузионные процессы в сплавах Au–Ag настолько замедлены, что образование сверхструктур представляется малореальным [121].

М.С. Сахаровой с соавторами [182] в результате серии экспериментальных работ по электрохимическому соосаждению золота и серебра из растворов их солей на поверхности кристаллов пирита и галенита показано, что кривая зависимости состава осадков от отношения Au : Ag в растворе имеет сложную форму. Она указывает на наличие области разрыва смесимости золота и серебра (при 250°С), существование твердых растворов на основе золота с широкой растворимостью в нем серебра и твердых растворов на основе серебра с ограниченной растворимостью золота. Более поздними опытами, проведенными при температурах 100–200°С [212], подтверждено наличие на кривой соосаждения двух ветвей, разделяемых при низких температурах (до 100°С) отчетливой областью разрыва, сменяющейся при 200°С перегибом [183].

Анализ частот встречаемости самородного золота различной пробы приводил исследователей к неоднозначным выводам: от признания полной смесимости в природном ряду твердых растворов Au–Ag [15] до гипотезы о существовании многочисленных постоянных по составу (стехиометрических) соединений золота с серебром. Последняя, впервые высказанная Ж. Бусенго в 1927 г. [153], в последние годы поддержана Ю.А. Волковым и И.Х. Хамрабаевым, предложившими обобщенную эмпирическую формулу устойчивых стехиометрических соединений золота и серебра в виде Ag_nAu_{2n+2} [37].

Впервые В.И. Вернадским в 1904 г. было обращено внимание на то, что разновидности самородного золота, содержащие 1–20% Au в природе почти не встречаются и после самородного серебра с малой примесью золота (до 1%) распространен только кюстелит, содержащий около 20% Au. Обобщение результатов анализов самородного золота, проведенное в последние годы новейшими точными методами, подтвердило чрезвычайно редко встречающиеся разновидности золота с составом, укладывающимся в интервал содержаний 1–20% Au [162].

В начале 70-х г. Н.В. Петровской [153] было высказано заключение, согласно которому рассматриваемые твердые растворы первоначально гомогенные за геологическое время претерпевали упорядочение и могли распадаться, образуя смеси интерметаллических соединений золота и серебра, ряд которых представлялся дискретным. Удалось обнаружить от-

четливо проявленные структуры распада и определить состав отдельных фаз [161].

Были изучены образцы низкопробного (проба 500–600) золота из месторождений востока СССР и высокопробного (проба 800–850) золота из месторождений Сибири. Фазовая неоднородность выявлялась глубоким селективным травлением полированных шлифов и поверхности золотин на сколах золото-кварцевых агрегатов при использовании методов электронной микроскопии. Состав фаз был определен рентгеноспектральным анализом на электронном зонде MS-46 фирмы "Самеса" (количественный анализ), а также на сканирующем электронном микроскопе NHS-2 фирмы "Hitachi" (полуколичественный анализ) и просвечивающем электронном микроскопе HU-12, снабженных рентгеноспектральной приставкой "Kevex-Ray". Микродифракционные исследования были выполнены на электронном микроскопе JEM-6а.

Полученные результаты показали, что степень неоднородности выделений самородного золота резко возрастает с понижением его пробы, а для одних и тех же золотин — от их центральных частей к периферии. Обнаружены и описаны различные типы структур полифазных выделений низкопробного золота [162]. В соответствии с известными положениями теории кристаллизации и эпикристаллизационных явлений такие структуры рассматривались как следствие диффузионного перераспределения компонентов твердого раствора и его распада. Примеси серебра обогащали прожилковидные межблоковые обособления с четкими фазовыми границами (рис. 20), а иногда, как показано на примере уральского золота, удалялись из таких обособлений, становившихся при этом более высокопробными.

Наряду с "прожилками" встречались изолированные субиндивиды и их группы, причем они считались "останцами" первичных блоков мозаики в массе разросшихся межблоковых обособлений. Новые данные вносят коррективы в эти представления.

Судя по электронно-микроскопическим снимкам, изолированные включения расположены не в межблоковом веществе, обычно неоднородном, а в пределах блоков, монокристалльный характер которых подтверждается наличием однообразно ориентированной сетки плоскостей скольжения по (111). Лишь местами эти плоскости слегка искривлены: к таким местам приурочены группы включений. Частью они расположены по зонам роста кристаллов золота и вблизи их границ. Отмеченные особенности свидетельствуют об эпигенетичности рассматриваемых включений по отношению к основным индивидам минерала.

Примечательны различия форм новообразований: около 40–60% общего их количества представлено четко ограненными кубами, примерно 20% — октаэдрами (рис. 21); очертания остальных частиц менее четкие. Размеры включений 1,5–2 мкм.

Наблюдается тенденция к однообразному расположению одноименных кристаллографических осей кубов и октаэдров в пределах одного индивида-хозяина, однако по отношению к плоскостям (111) последнего грани октаэдра повернуты на углы от 1–2 до 10–30°. Такие же углы характеризуют взаимную разориентировку кристаллов-включений, значительно большую, чем у блоков мозаики. Очевидно, что включения не являются "останцами" блоковой структуры индивидов золота, а представляют собой ново-

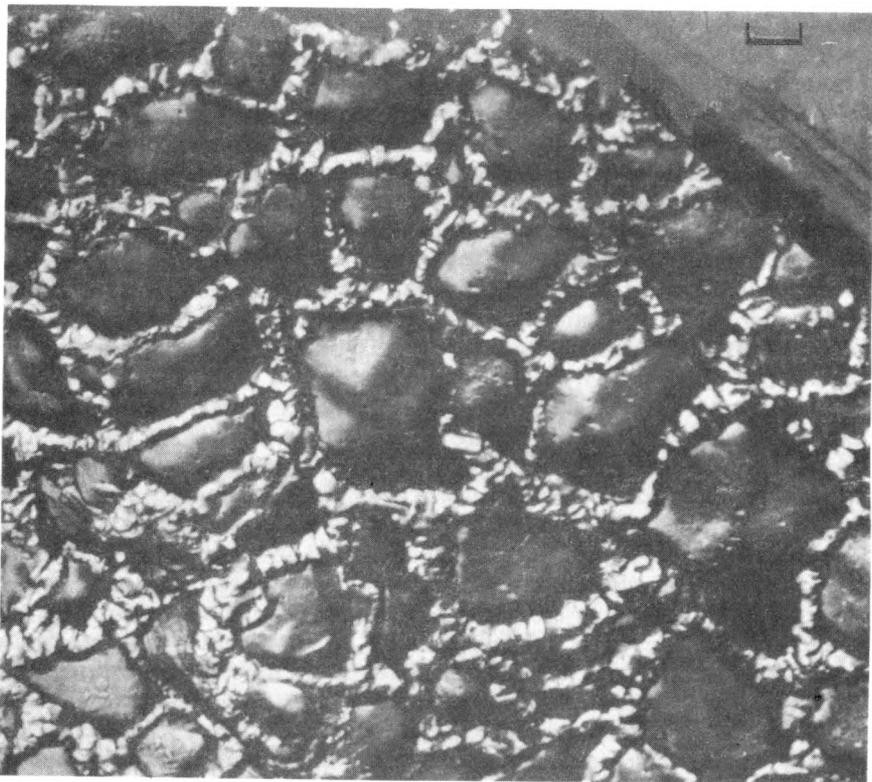


Рис. 20. Мозаично-блоковое строение низкопробного золота с сегрегацией фаз, обогащенных серебром в межблоковом пространстве. Угольно-целлюлозная реплика, увел. 6000. Забайкалье

образования, ориентировка которых лишь в какой-то мере подчинена первичной структуре матриц.

Удалось точно диагностировать вещество включений, частицы которых были экстрагированы на угольно-желатиновую пленку. Формы извлеченных на реплику частиц обычно соответствовали кубической или октаэдрической форме новообразованных фаз. При помощи метода микродифракции установлено, что они относятся к веществу с гранецентрированной структурой с параметром ячейки $4,05 \text{ \AA}$ свойственным золоту или серебру. Включения нередко обладают мозаично-блоковым строением с сильной разориентировкой блоков; их микродифрактограммы в этих случаях имеют кольцевой характер.

Рентгеноспектральный анализ, проведенный отдельно для новообразований отмеченных выше фаз, показал различия их состава. Кубические включения оказались состоящими из серебра, почти без примеси золота, в составе октаэдрических частиц участвуют как серебро, так и золото.

Содержание золота в веществе матрицы заметно выше, чем в ограниченных обособлениях. По данным точечного рентгеноспектрального анализа (определения Т.И. Лосевой) в этом веществе содержится 65% Au и 35% Ag,

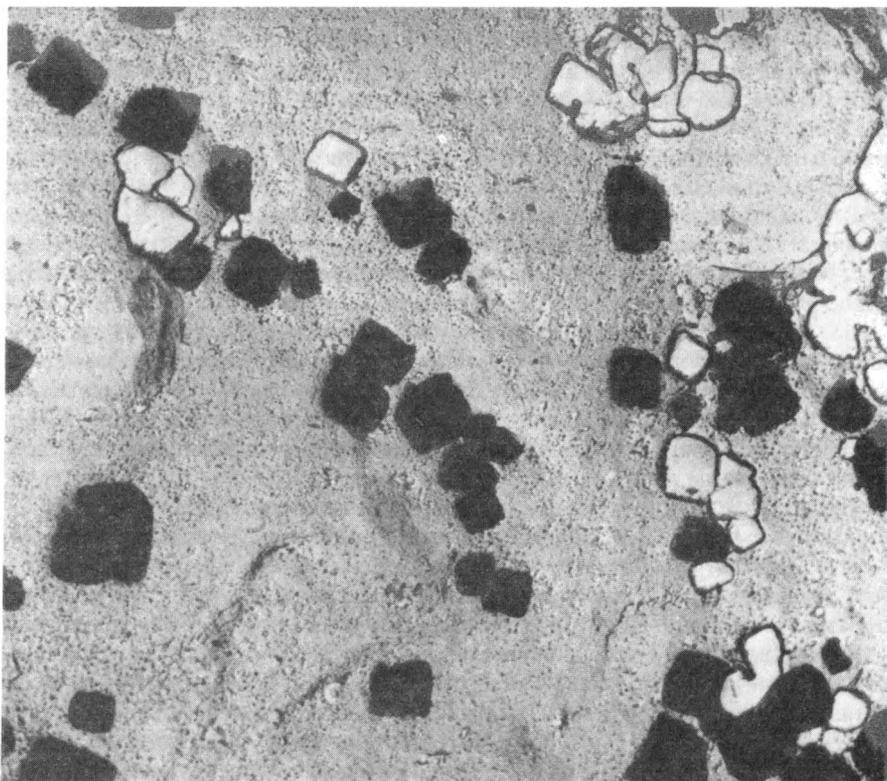


Рис. 21. Включения серебра кубической формы в самородном золоте. Угольно-целлюлозная реплика с экстракцией, увел. 6000. Восточная часть СССР

в отдельных участках золотин — до 24,8% Ag, тогда как в микровключениях — 35% Au и 65% Ag.

В изученных индивидах высокопробного золота (образцы из района Енисейского кряжа) элементы неоднородности состава не обнаружены. После селективного травления на поверхности золотин наблюдались содержащие серебро округлые частички, которые, по данным микродифракции, представляют хлористое серебро (продукт травления). Возможно, что высокопробному золоту свойственны более тонкие субструктуры, не выявляемые при помощи использованных нами методов. Можно полагать, что характер исследованных включений в самородном золоте согласуется с представлением о них как о продуктах распада золото-серебряных твердых растворов (четкость фазовых границ, содержание во включениях компонентов минерала-хозяина, ориентировка, подчиненная кристаллографическим направлениям вмещающих индивидов самородного золота, (111) и (100)). Применение методов электронного зонда и микродифракции позволило точно диагностировать и охарактеризовать состав новообразований в самородном золоте. При этом установлено сосуществование в пределах одного первичного индивида низкопробного золота нескольких (не менее двух) фаз, отличающихся от золота "матрицы" более высоким содержанием серебра.

В исследованных образцах новообразования имели состав $AuAg_3$ (65% Ag) или представляли почти чистое серебро, тогда как состав "матрицы" отвечал формуле $AuAg$ (35% Ag); ее отдельные участки обеднены серебром. Среднее содержание Ag в образцах, по данным химического анализа, около 45%. Таким образом, однозначно подтверждается положение о гетерогенности низкопробного золота; его пробность должна рассматриваться как показатель лишь среднего состава.

В соответствии с ранее изложенными представлениями [161] возникновение обособленных фаз в самородном золоте может быть объяснено явлениями диффузионной перегруппировки серебра. Простые расчеты (сопоставление составов и объемов матрицы и включений) показывают, что в перегруппировку вовлекалось от четверти до половины серебра, входившего в состав самородного золота: эти величины больше, чем предполагавшиеся нами ранее (до 25%). Остальное серебро было, по-видимому, более тесно связано с золотом "матрицы" приближенного состава $AuAg$. Очевидно что матрица в целом обеднена серебром по сравнению с исходным самородным золотом.

Нахождение в контурах одного индивида самородного золота включений с разным содержанием Ag (до почти чистого серебра) наводит на мысль о "ступенчатом" развитии процессов распада. Консервация продуктов ранних ступеней наряду с возникновением более поздних приводила к разнообразным сочетаниям фаз, количество которых должно было лимитироваться степенью их устойчивости. Состав "матрицы" мог являться результатом не конечной, а промежуточной стадии распада. В пользу этого говорит установленная нами ранее изменчивость пробы различных, в том числе пространственно сближенных, частиц низкопробного золота в одних и тех же рудах. Не исключено существование ультратонкой неоднородности состава матрицы.

Расположение включений в самородном золоте проявляет отчетливую зависимость от первичного строения его индивидов (зональности мозаичности) и характера их деформаций. Кроме ранее описанных авторами межблоковых прожилковидных обособлений, устанавливаются изометричные ограненные частицы высокосеребряных фаз как приуроченные к границам блоков мозаики во вмещающих индивидах, так и находящиеся на некоторых расстояниях от подобных границ. Можно предполагать, что сегрегация серебра происходила в местах первичных неоднородностей индивидов самородного золота, обусловленных наличием дислокаций и примесных центров.

Неполное совпадение кристаллографических ориентировок вещества "матрицы" и кристаллов новообразований в ней, так же как и признаки полигонизации микрорисаллов, могут рассматриваться как результат влияния микрополей напряжений, возникавших в локальных участках первичных кристаллов в процессе их роста или при следующих деформациях.

Рассмотренные выше элементы фазовой неоднородности характеризуют твердые растворы серебра в золоте. Проведено также исследование состава и структуры природных выделений высокосеребристой части $Au-Ag$ системы [162]. Объектами служили систематические серии образцов, собранные на месторождении в северо-восточной части СССР. В задачу исследований входило уточнение понятия, вкладываемого в кюстелит-низко-

пробную разновидность самородного золота. Достоверные сведения о минерале, называемом кюстелитом, немногочисленны. П. Рамдор [173] отмечает редкость использования этого названия в литературе. В отдельных статьях встречаются упоминания о редких находках кюстелита в малоглубинных золоторудных месторождениях [80]. Обычно кюстелит находится в ассоциации с самородным серебром, аргентитом и разнообразными сульфосолями серебра, среди которых наиболее распространены пираргирит, миаргирит, полибазит, диафорит, овихит, пиростильпнит, штрмейерит, фробергит; есть указания на сонахождение кюстелита с аурустибитом [80].

Выделения кюстелита очень мелкие (сотые, реже десятые доли миллиметра), комковатые, неправильной или округлой формы, включены в самородное серебро. Распределены они неравномерно, скапливаясь в одних зернах серебра и отсутствуя в других. Приведенные данные свидетельствуют о возникновении кюстелита преимущественно в малоглубинных условиях при активной деятельности высокосеребристых растворов. Генезис его в медно-никелевых рудах связан с металлоносными растворами поздних стадий.

Во всех случаях кюстелит составляет ничтожно малую часть общего количества минералов серебра и золота в рудах.

Самородное серебро не всегда содержит примеси золота в количествах, доступных для определения химическими анализами. В образцах, в которых эти примеси выявлены, они редко превышают 1%.

Название "кюстелит" относится к золотистому серебру, однако различными исследователями указываются не одинаковые пределы содержаний в нем золота, начиная от 10 [212] до 28 [30] и 35% [121].

Выполненные химические и рентгеноспектральные анализы характеризуемых минералов показывают, что содержания в них золота варьируют от сотых долей процента до 35–36% (табл. 11). Содержание Sb увеличивается с содержанием Ag, Вi такой зависимости не проявляет. В литературе приводятся сведения о примеси сурьмы в минерале состава 62,4% Ag и 34,58% Au [122].

Применение высокоразрешающих методов электронной микроскопии в сочетании с микродифракцией и узлолокальной рентгеноспектральной приставкой типа "Кevex-Ray" позволило установить, что исследуемые минералы обладают резко выраженной неоднородностью, степень которой возрастает по мере повышения содержаний в них золота. С помощью реплик с протравленных поверхностей полированных срезов обособлений кюстелита, находящихся внутри выделений самородного серебра, установлено двухфазное строение ряда таких обособлений (рис. 22). Первая фаза представляет собой матрицу серебра без заметной примеси золота; в ней располагаются включения второй фазы, размером 1–1,5 мкм. Некоторые из них были извлечены на реплику и их удалось детально исследовать. С помощью микродифракции уверенно установлена их принадлежность к минералам ряда золото–серебро. Количественный анализ их состава был возможным лишь в участках скопления частиц второй фазы. Здесь при использовании электронного микрозонда было установлено 35–36% Au и 64–65% Ag. Судя по этим данным, кюстелит, если так именовать обособленные включения золото–серебряной фазы, содержит больше золота, чем считалось ранее. Сравнительно низкие содержания (16–23%) Au в исследованных нами ми-

Таблица 11

Химический состав самородного серебра и кюстелита по данным рентгеноспектрального анализа (в вес.%)

Номер п.п.	Анализируемый материал	Au	Ag	Sb	Bi	Hg	Сумма	Литературный источник
1.	Крупные (1 см) пластинки самородного серебра в сростании с галенитом	—	98,90	—	—	—	98,90	Данные автора
		—	98,21	—	—	—	98,21	
2.	Мелкие (0,1 мм) выделения самородного серебра с включениями кюстелита в ассоциации с пиритом и халькопиритом	2,25	96,72	1,35	0,33	—	100,65	''
		1,76	98,15	0,57	0,15	—	100,63	''
		16,69	80,39	0,13	0,09	—	97,20	''
		23,03	76,41	0,09	0,20	—	99,73	''
		0,33	98,79	0,37	0,23	—	99,72	''
0,16	99,12	0,32	0,18	—	99,78	''		
3.	Мелкие (0,1 мм) выделения самородного серебра в аргентите	0,04	99,93	0,04	0,18	—	100,19	''
4.	Дендритоид самородного серебра в родохрозите	0,11	99,69	0,24	0,26	—	100,30	''
5.	Скопления кубооктаэдров кюстелита в самородном серебре	34,68	65,11	—	—	—	99,78	''
		35,60	64,40	—	—	—	100,00	''
6.	Низкопробное золото	34,58	62,40	1,25	—	—	98,23	[122]
7.	Самородное серебро и кюстелит	—	100,0	—	—	—	100,0	Материалы М.С. Сахаровой и И.А. Брызгалова
		10,2	87,3	—	—	—	97,5	
		18,2	82,1	—	—	—	100,3	
		30,6	63,0	—	—	—	93,6	
		33,2	62,3	—	—	—	95,5	
36,3	61,8	—	—	—	98,1			
8.	Кюстелит	9,58	90,12	—	—	0,48	100,12	[126]
		32,28	65,59	—	—	2,73	100,59	[126]
9.	Кюстелит в ассоциации с электрумом, пираргитом и аурустибитом	18,9	75,9	4,9	—	—	99,7	[80]
		18,3	74,7	6,8	—	—	99,8	[80]
		21,8	75,3	3,1	—	—	100,2	''
		22,2	63,6	12,6	—	—	98,4	''
		22,0	57,6	14,1	—	—	93,7	''
		20,2	61,6	15,4	—	—	97,2	''
		22,2	63,9	13,9	—	—	100,0	''
31,5	61,9	6,5	—	—	99,9	''		

неральных выделениях могут быть объяснены вовлечением в анализируемые объемы вещества серебряной матрицы, находящегося между частицами золото-серебряной фазы и около их агрегатов. Подобное объяснение, вероятно, применимо и к вариациям состава кюстелита, определяемым при анализе его суммарных мономинеральных проб (18,3–31,5% Au) [80].

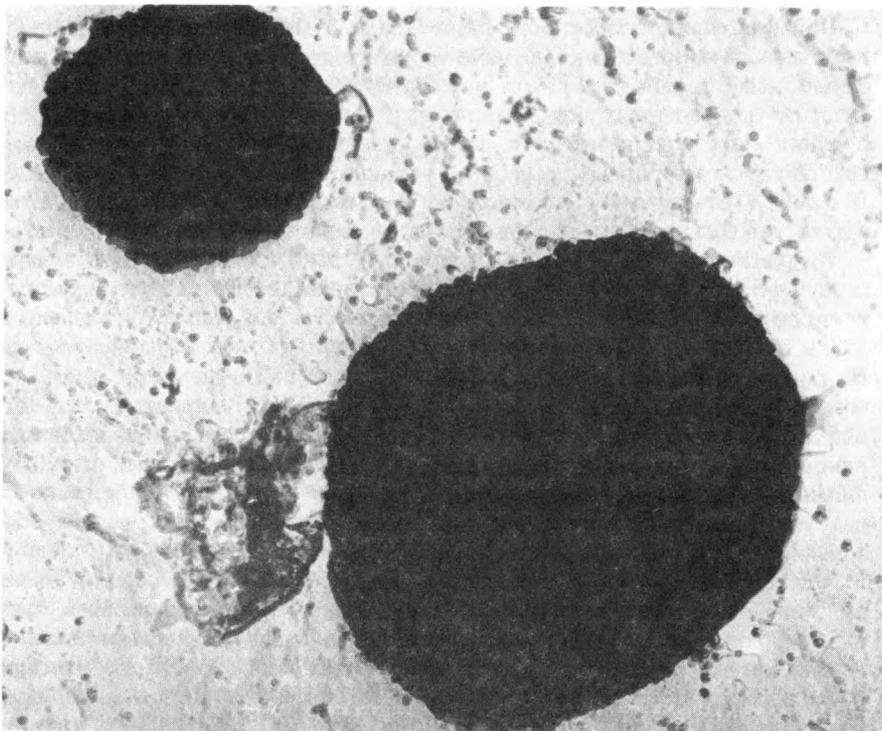


Рис. 22. Кюстелит в форме кубооктаэдрических кристаллов во включениях в самородном серебре. Угольно-желатиновая реплика с экстракцией, увел. 60000. Восточная часть СССР

Характерные формы включений кюстелита — четко огранные одиночные или "двойные" (вероятно, сросшиеся в двойниковом положении) октаэдры и кубооктаэдры изометричного габитуса. Углы их слегка сглажены, возможно, вследствие травления, применявшегося для усиления рельефности электронно-микроскопических препаратов. В большинстве случаев они кучно сгруппированы. Их размеры постепенно меняются от одного края скопления к другому. В отдельных группах индивиды расположены грубопараллельно одноименными гранями, хотя углы разориентировки по визуальной оценке достигают $10-20^\circ$. Это наводит на мысль о принадлежности описанных образований к продуктам распада твердого раствора.

О возрастных соотношениях упомянутых включений в матрице можно судить по следующим фактам. Линии скольжения в индивидах самородного серебра матрицы пересекаются границами включений и в телах последних не прослеживаются. Около включений они нередко становятся прерывистыми, а форма их осложняется появлением извилин типа "заливов". Очевидно, что включения могут рассматриваться как новообразования, возникшие позднее деформации вещества матрицы. Кубические кристаллы самородного серебра, лишенные признаков деформации, вероятно, возникали как следствие явлений фазовых сегрегаций детально изученных в деформированных сплавах многих металлов.

Примечательны особенности распределения малых примесей в самородном серебре и кюстелите. Сурьма концентрируется в матрице, обогащая существенно серебряную часть двухфазных выделений. Возможно, что в участках повышенных содержаний она связана с серебром, образуя соединения типа алларгентума или дискразита. О находке алларгентума в сростании с самородным серебром уже сообщалось в литературе [127]. В отличие от сурьмы распределение висмута более равномерное, отмечается повышение его содержаний в участках, обогащенных золотом.

Результаты проведенных исследований дают основания для вывода о двух формах нахождения золота в самородном серебре. Твердый раствор, по-видимому, образуют лишь малые количества Au, редко превышающие 1%; в этих случаях в серебре не выявляются локальные обособления золота, хотя его содержания в отдельных участках различаются на порядок и более. Повышенные содержания золота (более 10%) характеризуют гетерогенные участки, в которых оно входит в состав включений золото-серебряной фазы среди самородного серебра. Наличие фазовых границ включений при резком отличии их состава от состава "матрицы" является наиболее убедительным доказательством неприменимости к природным образованиям представлений о непрерывном ряде растворов золота в серебре.

Оценивая величину рассматриваемого перерыва, нельзя не принимать во внимание неравномерность распределения золотосодержащей фазы в серебряной матрице и неизбежное усреднение результатов анализов гетерогенных выделений. Следствием является занижение исследуемой величины. Так, построенная, по нашим и литературным данным, гистограмма имеет перерыв на интервале 2,25–16,69% Au [162]; в этот интервал попадают составы еще двух анализированных образцов с 9,58 и 10,2% Au (табл. 12).

К решению задачи нас приближают результаты анализов относительно чистой серебряной матрицы, содержащей, как указано выше, не более 1–2% Au, и частиц золото-серебряной фазы с 35–36% Au, в скоплениях которых содержится 20–35% Au. Поскольку образования промежуточного состава достоверно неизвестны, можно с большой долей уверенности полагать, что указанными величинами определяется перерыв ряда минералов Au–Ag; он оказывается более широким, чем это представлялось ранее.

Требуется обсуждения вопрос о причинах, определивших обособленность золото-серебряной фазы в серебре. Экспериментальные работы на него ответа еще не дали; влиянием различных факторов, включая состав растворов и их кислотно-щелочные свойства, могут быть объяснены вариации лишь общего состава золото-серебряных выделений. Их локальная фазовая неоднородность, как показано выше, наиболее удовлетворительно интерпретируется как следствие распада исходного твердого раствора Au–Ag.

Роль стимуляторов диффузионной перегруппировки металлов, приводящей к их локальной сегрегации, могли играть деформации рудного вещества; их следы в серебряной матрице гетерофазных выделений достаточно отчетливы. Серебро, как количественно преобладающий и более подвижный компонент растворов (экспериментально установленный коэффициент его самодиффузии в 2,4 раза больше, чем у золота), образовывало

Таблица 12

Химический состав многофазного самородного золота (Восточный Узбекистан) по данным рентгеноспектрального анализа

Элементы	Матрица						Включения
	1		2		3		
	вес.%	ат.%	вес.%	ат.%	вес.%	ат.%	
Au	30,12 ± 0,19	43,63	34,61 ± 0,17	49,60	44,27 ± 0,16	59,73	—
Ag	70,88 ± 0,36	56,30	64,20 ± 0,22	50,39	54,49 ± 0,26	40,26	~100,00
Сумма	101,00	—	98,92	—	98,76	—	
Атомные соотношения Au и Ag	3 : 4		1 : 1		3 : 2		

обособленные скопления. Однако трудно представить, что подобные явления могли привести к полной дифференциации чистого самородного серебра и серебра с кучно группирующимися включениями кюстелита. Более вероятным кажется предположение об исходных различиях минеральных выделений как следствии ограниченной растворимости золота в серебре: последовательно отлагались стабильные твердые растворы серебра с примесью золота порядка 1–2% и метастабильные, распадавшиеся затем на серебряную и золото-серебряную фазы. Повышенная частота встречаемости серебра, содержащего 20% Au, и близкие к этой величине расчетные данные, полученные при оценке объемных соотношений серебряной матрицы и золото-серебряных включений (около 3 : 2 до 1 : 1) позволяют предполагать, что метастабильные твердые растворы содержали около 20% Au.

Что касается включений кюстелита в самородном серебре, то состав его оказался весьма близким к составу предполагаемого интерметаллического соединения Ag_3Au , к которому отнесены обособления одной из фаз в гетерогенных выделениях низкопробного золота [162]. Сходны также формы сравниваемых выделений и особенности их группировки. Если допустить, что кюстелит представляет собой стабильное соединение указанного стехиометрического состава, то следует признать, что связи золота и серебра в нем более тесные, чем в обычном твердом растворе металлов. Этим могут быть объяснены относительное постоянство состава кюстелита, его распространенность, наличие фазовых границ его включений в серебре. Не исключено, что небольшие количества серебра, "избыточные" в составе кюстелита, образуют в нем твердый раствор, подобно тому, как это имеет место в медистом золоте [137].

Представлению о распаде твердого раствора золота в серебре, казалось бы, противоречат признаки эпигенетичности новообразований кюстелита по отношению к серебряной матрице; это противоречие снимается, если учесть развитие явлений рекристаллизации деформированного вещества. Эти явления должны были наиболее активно сказываться на структуре неоднородных сростаний самородного серебра и кюстелита, вызывая ре-

кристаллизацию первого и преобразования форм включений второго. Возможно, с этим связано и нарушение закономерной ориентировки включений.

Анализ результатов проведенных исследований и литературных данных подтверждают предположение В.И. Вернадского и его последователей о прерывности ряда твердых растворов золота и серебра и их ограниченной смесимости в "низкопробной" части этого ряда.

Проведенные исследования показали, что примеси золота, присутствующие в самородном серебре в количестве до 1% и от 10 до 36%, имеют разную форму нахождения: первые в виде ограниченных твердых растворов, вторые в составе самостоятельной золото-серебряной фазы, образующей микровключения в серебре. Предполагается, что эта фаза является продуктом распада первоначально гомогенного метастабильного твердого раствора серебра, содержащего 20% Au; ее состав постоянен и отвечает составу стехиометрического соединения $AuAg_3$, для которого целесообразно сохранить условное наименование кюстелит.

Исследования состава низкопробного золота с более высокими содержаниями Ag, чем в кюстелите, приводят к выводу о многофазном его строении. Состав фаз, определяемый электронно-зондовым анализом, не всегда отвечает стехиометрическому с рациональными для гранцентрированной кубической структуры соотношениями атомов (3 : 1 или 1 : 1). Примером может служить образец самородного золота из месторождения в Средней Азии, представленный срастаниями фаз с высокими содержаниями серебра (55–71%), с относительно равномерным его распределением в пределах фаз и резко варьирующим – в межфазовом пространстве. Фаза эквИАтомного состава ($AuAg$, см. табл. 12) занимает основную центральную часть золотин, тогда как фазы, характеризующиеся высокими содержаниями золота или серебра, концентрируются на периферии золотин, образуя элементы тонкой зональности, или в промежутках между фазами электрума, где нередко наблюдаются структуры типа микробрекчий. Эти соотношения указывают на первичную синростовую неоднородность выделений золота, первые зарождения которого обладали стехиометрическим составом, близким к эквИАтомному, а более поздние слагали тонкие зоны с изменчивыми концентрациями Au и Ag. Структура таких многофазных золотин, распространенных в месторождениях Средней Азии и Востока СССР, свидетельствует о неравновесности ранних и более поздних выделений золота; последние нередко корродируют, замещают и цементируют реликтовые скопления раннего золота (рис. 23). В нескольких образцах из коллекций Р.П. Бадаловой из упомянутых месторождений для раннего низкопробного золота обнаружены признаки распада в виде закономерно ориентированных по кристаллографическим направлениям выделений чистого серебра. Пластинчатые скопления серебра в матрице, существенно обогащенной золотом (судя по результатам травления) ориентированы по [100] и почти перпендикулярном к нему направлении. Электронно-микроскопические исследования показали, что такие пластинчатые выделения состоят из параллельно сросшихся кубических выделений размером в десятые и сотые доли микрона, резко отличных от вещества матрицы (рис. 24). Линейные скопления включений, образующие почти прямой (85°) угол друг к другу, сопровождаются свое-

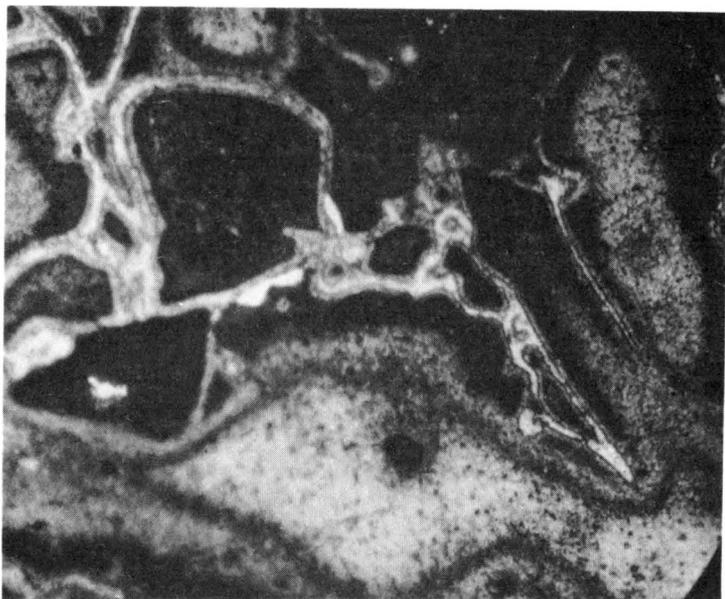


Рис. 23. Микробрекчиевое строение гетерогенного выделения самородного золота. Полир. шл., протравлено, увел. 450. Восточная часть СССР

го рода "подрешеткой", повернутой на $40-45^\circ$ по отношению к основной: по-видимому, продукты распада располагаются по трем направлениям в плоскости куба.

Наблюдаются сочетания структур распада, относящихся к разным уровням неоднородности. Наиболее грубая неоднородность создается закономерным чередованием в пределах одного и того же зерна золота линейных зон, содержащих продукты распада, и участков, почти лишенных включений. Второй уровень неоднородности образован линейными скоплениями продуктов распада, ширина полос которых достигает $5-10$ мкм. В ячейках между полосами включений можно заметить еще более тонкую решетчатую структуру, где скопления включений по своей ширине не превышают десятых долей микрометров.

Анализ изложенных данных приводит к выводу, что возникновение фазовой неоднородности в самородном золоте является сложным процессом, включающим как синростовое изменение соотношений Au и Ag в твердых продуктах природных химических реакций с признаками несмеси-мости их, так и эпикристаллизационные твердофазные превращения, обусловленные диффузионным перемещением примеси Ag, сегрегирующуюся в собственную минеральную форму.

Кристаллохимические особенности. Самородное золото характеризуется гранецентрированной кубической структурой с параметром элементарной ячейки $a_0 = 4,07 \text{ \AA}$ ($4,0724 \text{ \AA}$ при 20°C для чистого металла). Рентгеновская плотность $19,299 \text{ г/см}^3$. Структурный тип золота сохраняется в его твердых растворах с серебром, при этом параметр элементарной ячейки неаддитивно меняется по мере повышения содержания примеси серебра.

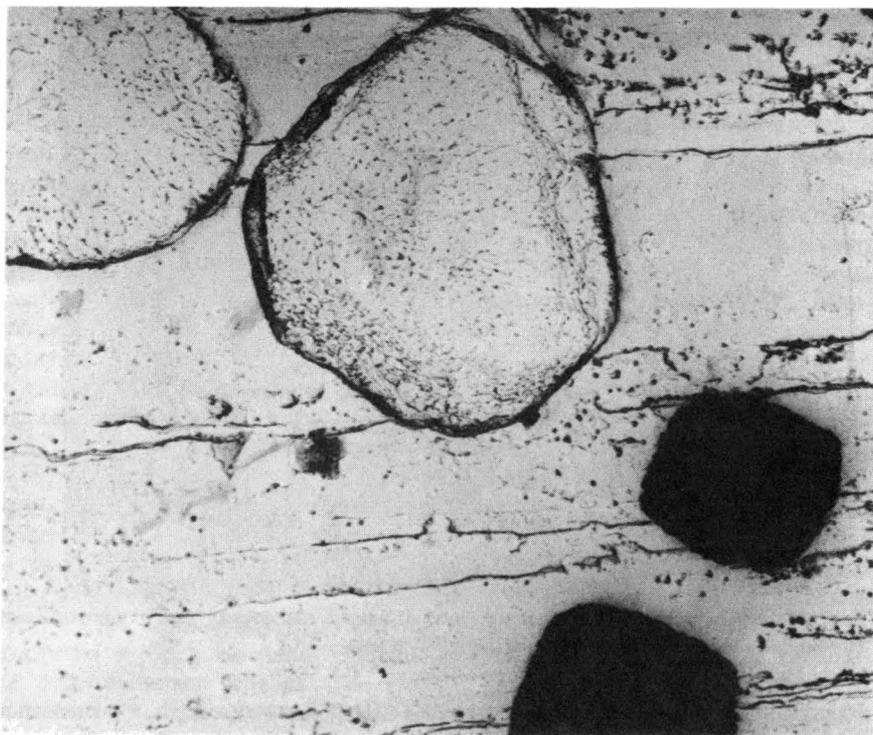


Рис. 24. Скопление кубических кристаллов серебра и кубооктаэдрических кристаллов кюстелита в самородном золоте. Угольно-целлюлозная реплика с экстракцией, увел. 30000. Восточная часть СССР

Минимум величины a_0 ($4,06 \text{ \AA}$) приходится на твердый раствор, содержащий около 35 вес.% (или 50 ат.%) Ag. Сжатие ячейки, возможно, обусловлено явлениями ближнего упорядочения, наиболее вероятных в концентрационной области эквиатомного состава [181].

Морфология и размеры выделений. Самородное золото, являющееся господствующей формой нахождения Au в природе, представлено разнообразными по форме и размерам выделениями. По размерам частицы золота в гидротермальных рудах варьируют от тонкодисперсного ($< 0,1-10 \text{ мкм}$) до весьма крупного ($> 4 \text{ мм}$); известные самородки золота размером несколько сантиметров достигают веса в несколько килограммов. Золото, обнаруживаемое в составе аксессуарных минералов магматических пород, представлено тонкодисперсными и пылевидными частицами, размер которых не превышает сотых долей миллиметра.

Можно утверждать, что главная масса золота в земной коре относится к категории тонкодисперсного. Последнее преобладает в ряде рудных месторождений. Первая сводка по гранулометрическому составу золота, составленная в 1937 г. М. Хейкоком [243] на примере некоторых руд Канады, заставила обратить внимание на широкое распространение тонкодисперсного золота (до 85% золотинок имели размеры $< 10 \text{ мкм}$,

из них больше половины 1–5 мкм). Кривая распределения золота по крупности, составленная И.Н. Плаксиным [166] по обобщающим результатам обработки существенно сульфидных золотых руд, оказалась близкой кривой М. Хейкока. Минералогические данные свидетельствуют о том, что в подавляющем большинстве месторождений тонкодисперсное золото присутствует совместно с пылевидными, мелкими, а иногда и крупными выделениями. Количественные соотношения частиц разной величины варьируют в широких пределах в зависимости от формационной принадлежности месторождений, а в месторождениях каждой формации — от количества минералов ранних продуктивных ассоциаций, которые обычно содержат тонкодисперсное золото. Могут быть выделены [137] три группы глубинных месторождений, различающихся по содержанию тонкодисперсного золота: 1) с господствующим тонкодисперсным золотом (отдельные рудные поля Западного Узбекистана, Алтай, Сибири); 2) содержащие в сопоставимых количествах тонкодисперсное и более крупное золото (многие месторождения Забайкалья, Казахстана и др.); 3) с изменчивыми соотношениями золота разных гранулометрических классов при преобладании мелких, средних и крупных (до самородков) выделений (районы Южного и Среднего Урала, Востока СССР и др.). В малоглубинных месторождениях количества тонкодисперсного золота непостоянны, тогда как в месторождениях колчеданной, колчеданно-полиметаллической, скарновой и других формаций, в которых золото является попутным компонентом, его выделения представлены большей частью тонкодисперсными, пылевидными и мелкими частицами.

Рассмотрим имеющиеся конкретные данные по гранулометрическому составу золота из руд месторождения золото-кварцевого типа глубинной формации. Преобладающий размер золотин в пробах, характеризующих поверхностную часть месторождения, составляет 0,10–0,25 мм. Частота встречаемости более мелких зерен (0,1 мм) в среднем около 20%, однако в бедных золотом пробах (2–10 знаков) нередко все частицы золота относятся к типу пылевидных. Следует иметь в виду также, что в процессе дробления, промывки и разделения проб наибольшие потери золота происходят за счет его пылевидных частиц. Не исключено, что истинная кривая распределения золота по его крупности несколько сдвинута в сторону более мелких частиц. Гистограмма распределения золота по крупности его зерен, составленная для глубоких горизонтов месторождения, сопоставима с аналогичной гистограммой для поверхностной части рудного поля. С глубиной в рудных участках среди вулканогенно-осадочных пород заметного изменения крупности зерен не происходит. Так, золото, отобранное с глубины более 500 м, характеризуется размерами зерен 0,1 мм (в основном 0,1 × 0,2, реже 0,15–0,30 мм). Вместе с тем присутствие пылевидного золота размером 0,01 мм и менее устанавливается при изучении руд под микроскопом. Усредненные величины частот встречаемости такого золота, выведенные путем количественных подсчетов числа золотин на площади аншлифов, составляют около 20%.

Контрастнее размер золотин, отобранных в рудных участках среди песчано-сланцевых пород с прослоями углистых сланцев. По архивным данным периода отработки месторождения известно, что на верхних горизонтах горных выработок, так же как в канавах и шурфах на поверхности,

встречались мелкие самородки размером 2–6 см (наибольший зарегистрированный вес 72,3 г). С глубиной увеличивалось количество мелкого золота. Технологическими исследованиями установлено, что в класс 150 меш (размер зерен 0,01 мм) на верхних горизонтах входило 10,3% золотин их общего количества, а на горизонтах, расположенных на 150 м глубже — уже 44,6%.

Нет существенной разницы в размерах золотин из ранних ассоциаций, представленных здесь разнообразными самородными металлами, и из поздних минеральных ассоциаций золота с сульфидами цветных металлов. Однако на большинстве золоторудных месторождений сульфидно-кварцевого типа относительно крупные частицы золота распространены в составе поздних ассоциаций, тогда как тонкодисперсная вкрапленность этого металла характерна для ранних сульфидов (глубинные и среднеглубинные месторождения). В малоглубинных рудах частицы золота, по размерам близкие коллоидным, характерны как для ранних, так и из поздних ассоциаций, однако среди последних, как отмечалось Н.В. Петровской [153], они часто сопровождаются более крупными выделениями золота, что служит показателями наличия рудных столбов. Отмечается тенденция увеличения крупности частиц золота от нижних к верхним горизонтам месторождений. В зонах окисления сульфидных руд укрупнение частиц служит показателем гипергенной перегруппировки золота, однако этот процесс по своим масштабам незначителен. Известна дискуссия по поводу возможности формирования самородков золота за счет его преобразования в зоне гипергенеза; сторонники такой возможности (М.Н. Альбов, Н.В. Нестеров и др.) приходят к выводу о том, что самородки золота, обнаруживаемые обычно в россыпях на незначительном удалении от коренных месторождений, имеют гипергенную природу. Однако детальные минералогические исследования Н.В. Петровской [153], показавшие наличие в самородках включений лишь эндогенных минералов, ставят под сомнение ведущую роль гипергенных процессов при образовании самородков. Большая часть из них, по-видимому, сформирована в эндогенных условиях в верхних частях рудных столбов в процессе неоднократного эндогенного переотложения золота.

Укрупнение размеров частиц золота в некоторых случаях может служить одним из признаков метаморфизма золотосодержащих руд, как это впервые было показано В.М. Крейтером [83].

Преобладающая форма частиц самородного золота — ксеноморфная, наследующая очертания полостей вмещающих их трещин. Детальная характеристика неправильных выделений самородного золота приведена Н.В. Петровской [153], установившей морфологические разновидности следующих типов: трещинных прожилковых, к которым отнесены различающиеся по толщине пленки ($< 0,1$ мм), чешуйки (0,1–0,2 мм) и плоские пластинчатые формы ($> 0,2$ мм); цементационные выделения в брекчиях и на пересечениях трещин с комковидной, ячеистой и петельчатой формами; интерстициальные частицы и выполнение друзовых полостей; комковидные и чешуйчатые формы. На поверхности отпрепарированных золотин нередко сохраняются отпечатки (слепки) контактирующих с золотом сколов и граней кристаллов других минералов (кварца, карбонатов, сульфидов).

Морфлогия ксеноморфных частиц золота в рудах даже одного и того же месторождения чрезвычайно разнообразна. На примере золото-кварцевых месторождений Урала, по нашим наблюдениям, устанавливается, что наряду с преобладающей пластинчатой формой золотин встречаются неправильные агрегаты типа комковидных, крючковатых и проволоковидных образований. Некоторые пластинчатые выделения характеризуются утолщениями в центральной части. Нередки сочетания неправильных округлых и комковидных форм, при этом отчетливо различается "комковидная сердцевина" с отходящими от нее в одну или обе стороны пластинчатыми ответвлениями. Иногда в центре уплощенных выделений золота наблюдаются гребневидные "стержни", состоящие из цепочки плохо оформленных октаэдров, сросшихся вершинами. В очертаниях зерен, слагающих неправильные комковидные агрегаты, угадываются формы кристаллических многогранников октаэдрического габитуса. Октаэдры срastaются общими вершинами или ребрами. Обнаружены гантельные сростки октаэдров, объединенных плохо кристаллизованным вытянутым "мостиком".

Среди уплощенных частиц золота встречены дендритовидные лапчатые образования с ответвлениями треугольных или шестиугольных очертаний. Уплотнение следует плоскости октаэдра. На некоторых уплощенных частицах наблюдаются признаки расщепленного роста: бахромчатый край таких золотин оказывается оформленным мелкими октаэдрическими головками.

Указанные особенности морфологии золотин позволяют отнести их к трещинным или интерстициальным формам, сочетающимся с формами, характерными для кристаллизации в свободных полостях. Последние наиболее вероятны в участках пересечения разнонаправленных трещин, где создаются условия для роста зерен с сочетанием комковидных и пластинчатых форм, тогда как зерна в виде сростков кристаллических многогранников типичны для условий роста в мелких пустотах.

Типичные интерстициальные формы — крючковатые; коэффициент удлинения таких золотин 5—7; они уплощены, изогнуты и имеют небольшие боковые ответвления. В процессе роста крючковатые золотины были ограничены тонкими неправильными трещинками. Проволоки золота, встреченные почти во всех типах уральских месторождений, при длине 0,2—0,3 мм характеризуются толщиной 0,05—0,06 мм (коэффициент удлинения около 5). В сечении они округлые или эллипсоидальные, поверхность проволоки — тусклая, без признаков кристаллической огранки; торцы — тупые с ярко-желтой блестящей поверхностью. При травлении торцов вытянутых золотин обнаруживаются выходы двойниковых швов, присутствие которых подтверждает заключение Н.Г. Чувикиной (1977 г.) о двойниковом строении таких образований, возникающих в условиях стесненного роста. В кумакских рудах проволоки золота располагаются по спайности натрийсодержащего мусковита; аналогичные формы получаются при замещении (или совместном росте) золотом игольчатых кристаллов сульфоселей.

Мелкие кристаллические многогранники золота (от долей до нескольких микрометров) свойственны тонкодисперсному золоту, вкрапленному в сульфиды и карбонаты. Относительно крупные кристаллы золота

являются большой редкостью. Их гониометрические характеристики в большинстве своем приводятся в классических работах прошлого и начала нынешнего века. Кристаллы золота относятся к кубической сингонии, гексоктаэдрическому классу $m\bar{3}m$. Распространены изометричные кристаллы с полногранным развитием простых форм, характерные двойниковые сростки, дендриты и дендритовидные образования, обычны также удлинённые или уплощенные формы. Удлинение следует тройной или четверной оси симметрии. Вытянутые формы обычно представлены ромбододекаэдром или кубом с гранями тетрагексаэдра на концах. Реже наблюдаются вытянутые по L_3 тетрагексаэдры или тетрагонтриоктаэдры. Тенденция уплощения для кристаллов золота не менее характерна. В большинстве случаев это связано с двойникованием по $\{111\}$. Сдвойникованные кристаллы укорочены в направлении, перпендикулярном к двойниковой плоскости, а грани октаэдра приобретают наибольшую площадь. В отдельных случаях наблюдаются уплощенные кубических кристаллов по $\{100\}$. Сильно уплощенные по $\{100\}$ или $\{111\}$ пластинчатые кристаллы обнаружены в осадках золотоносных хлоридных растворов [153].

Подавляющее большинство плоских кристаллов золота имеет формы шестигранных пластинок. Шестиугольные формы граней $\{111\}$ характерны для комбинаций октаэдра с кубом. Правильные шестиугольники образуют сечения ромбододекаэдра и его гранных разновидностей, перпендикулярных L_3 $[211]$. Подобными кристаллографическими формами обладают удлинённые скелетные кристаллы, имеющие грани в виде "гексагональных призм", входящих в состав ромбододекаэдра и параллельных оси L_3 . Имитация гексагональной симметрии настолько полная, что вводила некоторых исследователей в заблуждение относительно сингонии золота [89].

Примером псевдогексагональности золота могут служить кристаллы из россыпей Сибири [135]. В этом районе известны золоторудные месторождения и рудопроявления малосульфидного типа формации средних глубин. Коренными источниками золота в россыпях, вероятно, служили золотоносные кварцевые жилы с небольшим количеством сульфидов (пирита, арсенопирита, галенита и др.). Золото в россыпях в большинстве своем представлено окатанными и полуокатанными зёрнами комковидно-угловатой формы, иногда в сростках с кварцем. Неокатанные зёрна золота с кристаллографическими формами встречаются крайне редко.

Среди огранённых частиц наблюдаются уплощенные шестигранные пластинки с террасовидной скульптурой поверхности, удлинённые столбчатого облика индивиды с шестиугольным сечением головки и сростки кристаллов уплощенных и вытянутых форм, имеющие вид "гвоздиков" или "грибов". Размеры их составляют 0,1–0,5 мм. В кристаллах золота типа "гвоздиков" химическим анализом из навески 100 мг (аналитик В.Т. Добрая) определено Au (89,07%) и Ag (8,27%). Кристаллы слабо окатаны, в некоторых из них грани просматриваются отчетливо и пригодны для гониометрических измерений.

Установлено, что как уплощение, так и удлинение кристаллов золота следует четверной оси симметрии; лишь в одном случае уплощение подчинялось L_3 .

При сопоставлении форм изученных нами на гониометре Гольдшмидта

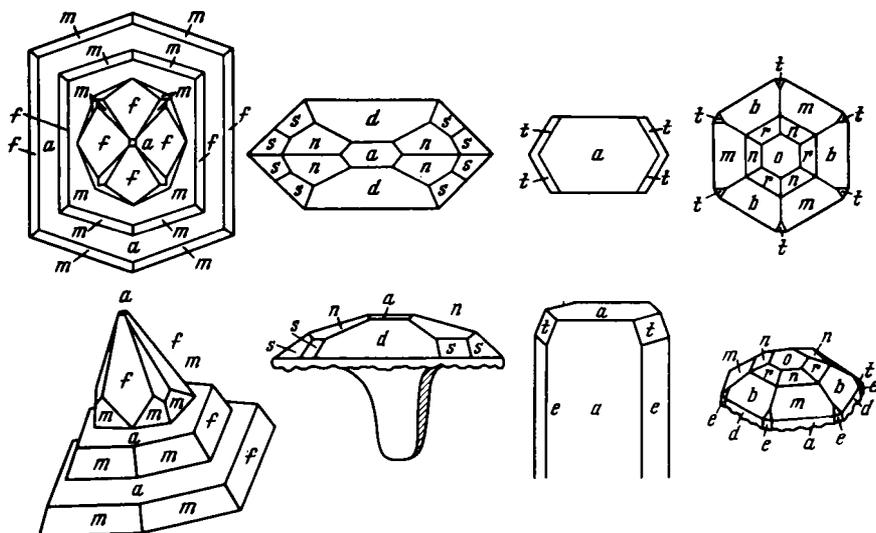


Рис. 25. Искривленные кристаллы самородного золота из россыпей. Стереографические проекции. Сибирь

уплощенных кристаллов удается наметить их морфологические разновидности (рис. 25).

Одна разновидность представлена параллельными сростками. пластинок, уменьшающихся по площади от основания к верхней части, где сросток оканчивается индивидом, вытянутым в направлении L_4 . Пластины образованы комбинацией форм куба $a\{100\}$, тетрагексаэдра $f\{310\}$ и тетрагонтриоктаэдра $m\{311\}$. Количество этих граней по сравнению с полнограным вариантом уменьшено втрое. Отросток — "ножка" — представлен комбинацией тех же форм, развитых в половинном числе. Толщина пластинок в одних сростках достигает 0,1 мм, в других составляет 0,01—0,03 мм и меньше. Символы торцовых граней установлены лишь для наиболее "толстых" пластинок. Пластины сростаются параллельными плоскостями (001), но могут быть повернуты на этой плоскости друг относительно друга на разные углы.

Другой тип кристаллов уплощенных форм, имеющих в ортогональной проекции шестиугольное сечение, образован гранями куба $a\{100\}$ и ромбододекаэдра $d\{110\}$ в комбинации с тетрагонтриоктаэдром $\{211\}$ и гексоктаэдром $s\{23\}$. Кристалл, так же как и в первом случае, уплощен в направлении $L_4 \perp (001)$ и имеет пониженную до ромбической ($L_2 2P$) внешнюю симметрию. Грани развиты не полностью: вместо 12 граней $\{110\}$ присутствует лишь 8, составленное гранями вертикального пояса и половинным числом косых граней. Втрое сокращено число граней $\{211\}$ и $\{321\}$. Неравномерно развиты грани куба — незначительно развиты (001), (100) и $(\bar{1}00)$, отсутствуют $(0\bar{1}0)$ и $(01\bar{0})$, а грань (001) имеет наибольшую площадь и служит основанием уплощенного кристалла. У одного кристалла грань (001) была представлена вогнутым участком, ограниченным шестиугольной рамкой (реберным псевдогексагоном), со ступенчатым углуб-

лением в центральной части; для других характерно наличие вытянутого отростка ("ножки"), прикрепленного к центру плоской нижней грани. Гониометрические измерения таких кристаллов провести не удалось из-за плохой сохранности их граней.

Неполное развитие граней характерно также для вытянутых по L_4 столбчатых кристаллов золота, псевдогексагональные призмы которых представлены вытянутыми гранями куба $a\{100\}$ и тетрагексаэдра $e\{120\}$. В огранении головки участвуют грани гексоктаэдра $t\{241\}$. Такого рода столбчатые кристаллы образуют дендритовидный сросток, в котором боковые "отростки" отходят от ствольного кристалла под углами 90° и 45° .

Шестигранные формы уплощенных граней куба, как и шестигранные сечения столбчатых кристаллов золота, обусловлены неполным развитием комбинирующихся с ним граней, которые, следовательно, должны быть отнесены к ложным простым формам. Резко пониженная внешняя симметрия кристаллов в случае уплощения их по $L_4 \perp (001)$ наиболее просто объясняется расположением их в процессе роста на стенке полости, в которой осуществлялась кристаллизация золота. С позиции искажающего полногранность влияния среды понятны такие особенности кристаллов, как ступенчатые углубления грани, прикрепленной к твердому основанию. С этой точки зрения, наличие отростка "ножки" у плоского кристалла может быть объяснено изменением динамики минералообразующего раствора с переходом его из статичного в подвижное состояние с нисходящими или восходящими питающими потоками. Нельзя отрицать и другую возможность образования комбинирующихся уплощенных и вытянутых форм, заключающаяся в том, что эти формы наследовали рельеф и особенности постороннего минерала-субстрата в процессе их одновременного роста. Такое предположение кажется наиболее вероятным для объяснения морфологии одного из кристаллов золота, изображенного на рис. 25. К сожалению, малые размеры кристаллов и плохая сохранность граней не позволяют однозначно интерпретировать наблюдаемые комбинации.

Особый случай представляет кристалл, уплощенный по $L_3 (111)$. При измерениях этого кристалла на гониометре грань октаэдра была помещена в центр проекции. При такой ориентировке комбинирующиеся с октаэдром грани тетрагонтриоктаэдров $n\{211\}$ и $m\{311\}$, тригонтриоктаэдров $r\{122\}$ и $b\{133\}$, куба $a\{100\}$, ромбододекаэдра $d\{110\}$ и тетрагексаэдра $e\{210\}$ вместе с гексоктаэдром $t\{124\}$ расположились по закону малых кругов с одинаковым полярным расстоянием от направления $[111]$. Конусовидное расположение граней по complicationному закону, закругленность их и шероховатая поверхность являются признаками, позволяющими предполагать участие растворения в образовании такого рода кристаллов $[211]$.

В ортогональной проекции кристалл, уплощенный по $L_3 \perp (111)$, имеет форму правильного гексагона в отличие от кристаллов, уплощенных по (001) , в которых углы между сторонами шестиугольника отклоняются от 120° .

Уплощенные кристаллы в форме правильного гексагона морфологически идентичны искусственным буторкам химического травления $[197]$,

Рис. 26. Бугорок травления гексагональной формы на травленной поверхности самородного золота. Полир. шл., травл. HNO_3 (1:1), 3 суток, увел. 500

которые удалось получить на поверхности самородного золота близкого состава (рис. 26). Природное травление и растворение самородного золота не исключены как в эндогенных условиях, так и в россыпях [154]. Таким образом, уплощенные кристаллы золота могут возникать не только при росте, но и в отдельных случаях при растворении, возможном в эпикристаллизационное время.

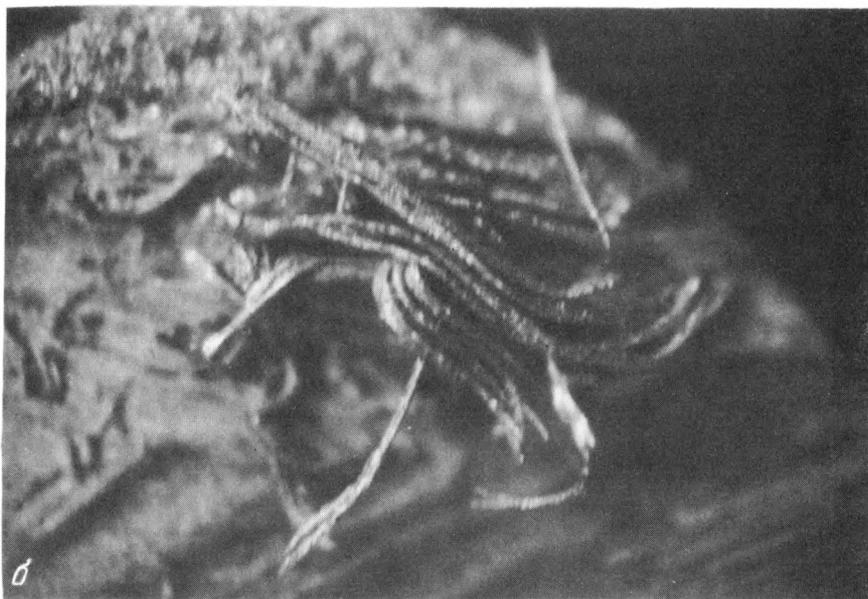
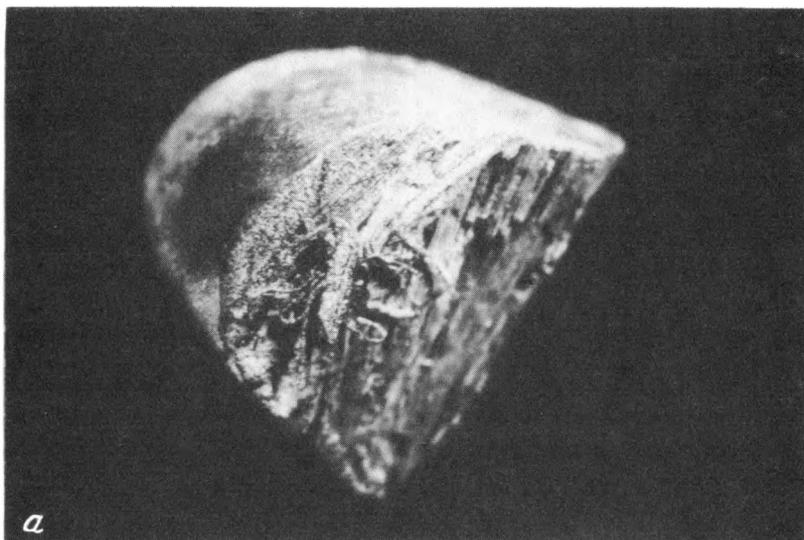
Большинство кристаллов золота, по заключению Н.В. Петровской [154], относится к гемиидиоморфным индивидам, вероятно, росшим в неоднородной среде или в полостях интрарудного выщелачивания. Для самородного золота одной из характерных кристаллических форм являются дендриты и дендритоиды, детальное описание которых приведено рядом исследователей. Увеличение роли дендритов, как и усложнение гранных форм кристаллов золота с увеличением частоты нахождения их искаженных форм, фиксируется по мере перехода от глубинных к малоглубинным месторождениям, что стоит в прямой связи с увеличением содержания примеси Ag в составе золота и спецификой малоглубинного минералообразования [153]. Н.З. Евзиковой и Р.П. Бадаловой (1980 г.) сделан вывод о кристалломорфологическом различии золота Западного и Восточного Узбекистана. Западноузбекистанское золото характеризуется преимущественным развитием кристаллов октаэдрического габитуса, а восточноузбекистанское — кубического. Отмечена тенденция к более позднему развитию граней {100}.

Следует остановиться еще на одной морфологической разновидности выделений самородного золота — их округлых формах. Последние отмечались для тонкодисперсной вкрапленности этого минерала в сульфидных рудах, однако в связи с трудностями кристалломорфологического изучения мелких и ультрамелких кристаллов было не вполне ясно, относятся ли наблюдаемые формы к собственно округлым частицам или к кристаллическим многогранникам, богатым гранными формами. Округлые, почти сферической формы, выделения золота в сростании с сульфидными Cu и Pb присутствуют в ядрах глобулитов пирита из колчеданных руд, где их образование связано с раскристаллизацией первично гелевого вещества. Шаровидные и овальные формы тонкодисперсного золота установлены во включениях в метакolloидном кварце малоглубинных месторождений Забайкалья [153] и Средней Азии [136]. Сферические частицы золота



размером менее 1 мкм обладают неровным рельефом поверхности (данные электронной микроскопии), что, возможно, отражает их внутреннее тонкозернистое строение. Видимо, сферическая форма золотин — одно из следствий сегрегации коллоидных частиц золота в кремнеземных гелях; сохранение сферической формы может быть следствием быстрой раскristаллизации таких гелей. Ультрамелкие сферические и полигональные вкрапления золота расположены в интерстициях тонкозернистых агрегатов кварца, реже образуют включения в его индивидах. Вместе с тем следует отметить, что если образование сферических частиц золота в халцедоновидном кварце можно объяснить механизмом раскristаллизации высоковязкого вещества, то образование аналогичных округлых ультрамелких вкраплений золота в крупнозернистом жильном кварце, обнаруженных в уральских среднеглубинных месторождениях, требует особого объяснения. Сферические выделения золота размером от 1–2 до 25 мкм одиночные или сросшиеся в неправильный агрегат образуют кольцеобразные скопления в кварце [137]. Скопления такого тонкодисперсного золота наблюдаются рядом с относительно крупными выделениями этого минерала, в данном конкретном случае — рядом с пластинчатым золотом, локализованным в трещине жильного кварца. Ультрамелкие округлые выделения золота располагаются как по границам зерен кварца, так и внутри его зерен, что может быть связано с эпигенетическими изменениями кварца, подверженного локальному растворению в период, предшествующий отложению золота. Если это так, то в отдельных случаях округлая форма золотин может быть унаследована при замещении им округлых пустот выщелачивания в кварце.

Относительно крупные округлые выделения самородного золота обнаружены в минерализованных зонах верхних горизонтов одного из месторождений Малого Кавказа. Образец, любезно переданный в наше распоряжение Н.И. Магакьян, представлен овальным обломком сложного сферолита размером 5–6 мм по длинной и 4–5 мм — по короткой оси. Поверхность сферолита тусклая шероховатая, на сколе заметно волокнистое радиально-лучистое внутреннее строение (рис. 27). Удлиненные кристаллиты золота представлены волокнами длиной 1–1,5 мм при толщине 0,05 мм, собранными в пучки, расположенными поперек длинной оси овального выделения. Заметно, что рост кристаллитов начинается с периферии овального стяжения; радиально-лучистые сростки их расходятся узким пучком от места зарождения с угловым расстоянием 20° . Радиальные агрегаты, выросшие из разных точек зарождения, соприкасаются друг с другом под углами 40–50°. Радиально-лучистые пучки неоднородны по составу и строению. Лауэграммы, снятые с отдельного волокна золота для определения кристаллографического направления его ориентировки, показали его поликристаллическое строение. Электронно-микроскопическое изучение поверхности изолированного волокна привело к выводу о существенной неоднородности его состава и строения. Каждое волокно толщиной 0,5 мкм сложено вытянутыми в одном направлении волокнами толщиной около 10 мкм, нередко дезинтегрированными и соединенными короткими поперечными "перемычками". При травлении на поверхности таких образований заметны треугольные бугорки травления, свойственные самородному золоту. Тонкие волокна



*Рис. 27. Сферолит самородного золота радиально-лучистого строения
а – увел. 5, б – увел. 50. Закавказье*

золота погружены в массу того же состава с неровным чрезвычайно тонким мелкочамчатым рельефом. При увеличениях порядка 800–1000 заметно, что тонкие волокна обладают неровными извилистыми контурами и тонким округлым окончанием (рис. 28). В промежутках между относительно крупными, радиально расходящимися, волокнами, заключены минеральные примеси, представленные карбонатами. Проба золота состав-

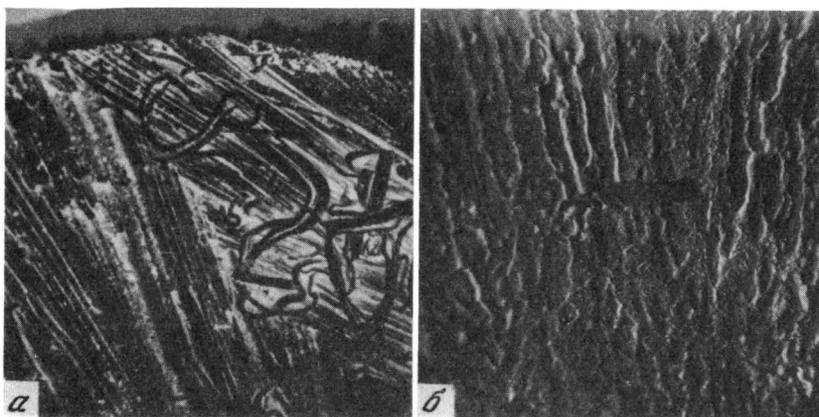


Рис. 28. Пучки волокон золота сферолитового строения: увел. 45 (а) и 1800 (б). Снято на стереоскане Н.Г. Чувикиной

ляет 830–840. Морфология описанного сложного сферолита золота чрезвычайно напоминает морфологию известных радиально-лучистых сростков ряда минералов (марказита, гетита и др.). В рассматриваемом случае трудно судить о механизме возникновения сферолитов золота, поскольку не вполне ясны условия их нахождения; образец золота обнаружен в протолочке пробы измененных минерализованных пород, где не сохранились сростки сферолита с вмещающими минералами. Заключенные внутри сферолита минеральные примеси в виде карбоната (ряда доломит–анкерит) позволяют думать, что золото относится к распространенной на месторождении золото-сульфидно-карбонатной ассоциации. Отметим, что карбонаты в составе этой ассоциации нередко представлены округлыми почти сферическими выделениями нередко полыми внутри, распространенными наряду с обычными зернистыми выделениями. Карбонатные шарики включены в кварц-слюдистый агрегат с примесью графита; среди этой тонкозернистой минеральной массы были обнаружены также мельчайшие частички цинкистой меди (природной латуни) [139].

Своеобразные округлые выделения золота шаровидные, эллипсоидные и сплюснутые чешуйчатые с округлыми отверстиями внутри описаны С.В. Яблоковой [218] в аллювиальных отложениях Якутии; возникновение таких выделений золота, названных тороидальными, объяснялось псевдоморфозами золота по древним органическим остаткам пород докембрия.

Предметом детальных минералогических исследований послужили скульптуры поверхности кристаллов золота и его ксеноморфных выделений. Основным элементом рельефа служат треугольные аксессуарии роста, характеризующие грани $\{111\}$, и ступенчатость, наиболее ранние описания и зарисовки которых принадлежат известным кристаллографам начала века (О. Мюгге, П.В. Еремееву, В. Гольдшмидту и др.). В последние годы подобные исследования проведены на новом уровне с применением методов электронной микроскопии (работы Н.В. Петровской, К.Е. Фроловой и автора). Рельеф поверхности золотин, меняющийся от грубого,

заметного невооруженным глазом, до ультратонкого, устанавливаемого на электронно-микроскопическом уровне, отражает динамику послойного роста кристаллических индивидов, зависимость от степени пересыщения растворов. Н.В. Петровской [153], детально рассмотревшей особенности строения поверхностей золотин, особое внимание обращается на признаки синминерализационных напряжений в виде выходов плоскостей скольжения по $\{111\}$, часто фиксируемые впадинами между ступенями роста. Обнаружены мельчайшие автоэпитаксиальные наросты позднего золота на поверхности деформированных золотин в виде закономерно ориентированных плоских дендритов и пленок, а в исключительных случаях — мельчайших кристаллов [153]. Треугольные акцессории роста и ступенчатость характерны для октаэдрических граней кристаллов и плоскостей уплотнения ксеноморфных частиц золота. В соответствии с законом Бравэ о зависимости габитуса кристаллов от ретикулярной плотности его граней октаэдрическая форма кристаллов золота является равновесной формой, а плоскости октаэдра $\{111\}$ — наиболее часто встречающиеся плоскости уплотнения широко распространенных пластинчатых, чешуйчатых, пленочных выделений золота. Методами электронной микроскопии установлено строение торцевых частей октаэдрических плоскостей. Относительно грубый (на электронно-микроскопическом уровне) ступенчатый микрорельеф таких сколов свидетельствует о том, что плоскости, косые относительно $\{111\}$, обладают большими скоростями роста и относятся к типу неустойчивых, исчезающих по мере приближения габитуса кристалла к равновесному.

Внутреннее строение выделений золота. Представления о структурах и субструктурах самородного золота обобщены в работе Н.В. Петровской и других [154, 157] и дополнены более поздними исследованиями Л.А. Николаевой, Р.П. Бадаловой и других исследователей. Структуры агрегатов эндогенного золота гетерогенны, поскольку в большей части элементы первичного строения изменены в процессе эпикристаллизационных преобразований. Детальное описание типов первичных и преобразованных структур приведено в ряде публикаций, например [161]. Не останавливаясь на подробном рассмотрении каждого из выделенных типов, отметим, что первичные зернистые структуры выделений с признаками ортотропизма в ориентировке зерен сохраняются чрезвычайно редко, тогда как широко распространены структуры полигонизации и укрупнения индивидов, нередко полиэдрическизернистые с двойниками прорастания, деформационные структуры с линиями скольжения и развальцевания первичных блоков мозаики. Отмечены типоморфные особенности зернистых структур; в малоглубинных месторождениях они чаще мелкозернистые с реликтами дендритных форм в центральных частях зерен, в глубинных — грубозернистые со следами деформации и многократной перекристаллизации.

Субструктуры самородного золота — слоистые и мозаичные, отчетливо выявляются после травления выделений золота. Среди слоистых субструктур известны следующие разновидности: ромбовидно-чешуйчатая, черепитчатая, листоватая, полосчатая, отражающие детали ультратонкого слоистого строения. Слоистость обычно параллельна одной из плоскостей $\{111\}$; границы слоев следуют направлениям $[110]$. Так называемая черепитча-

тая субструктура с прямоугольными зубчатыми выступами слоев свойственна сечениям, близким к плоскостям (100), ромбовидная — (110). В разрезах, близких к (111), наблюдаются тригональные выступы слоев, ограничения которых параллельны ребрам октаэдра, иногда выявляется черепитчатая субструктура с шестиугольными контурами выступов слоев по направлениям ребер кубооктаэдра. Бугорки травления имеют аналогичную кристаллографическую огранку, их тройные оси симметрии почти нормальны к поверхности. Толщина слоев роста, как и размеры ямок и бугорков травления, неодинаковы в самородном золоте из различных месторождений. В золоте из месторождений больших глубин при травлении выявляются наиболее четкие рисунки субструктуры с относительно крупными (10 мкм) бугорками травления и толщиной пачек-слоев порядка 1 мкм. Менее четкий рисунок субструктуры, а также плохо ограненные, часто округлые или неправильной формы бугорки травления обнаруживаются в золоте из колчеданных руд.

Малоглубинному золоту свойственны пластинчатые и ромбовидно-чешуйчатые субструктуры, среди которых выделены две новые [10]. Одна из них отличается группировкой тригональных элементов субструктуры в пределах узких (5–10 мкм) зон. Возможно, они явились следствием расщепленного роста кристаллов. Вторая характеризуется чередованием слоев, на поверхности которых отчетливо заметны пирамиды нарастания тончайших слоев с относительно гладким микрорельефом поверхности. Чередование таких слоев, по-видимому, вызвано ритмичностью изменения скорости роста граней индивида золота.

Мозаичные субструктуры, свойственные самородному золоту из месторождений всех формационных типов, детально исследованы Н.В. Петровской [153]. По крупности блоков мозаики выделяются грубые (размер блоков 0,1 мм и более), тонкие и ультратонкие (1 мкм и менее) мозаичные субструктуры. Большинство мелких и ультрамелких блоков огранены и имеют октаэдрическую форму. Разориентировка блоков достигает нескольких минут. Вдоль границ блоков мозаики под действием реагентов возникают ограненные октаэдрической формы ямки травления, фиксирующие, видимо, выходы дислокаций или места групп дислокаций, расположенных вдоль [110]. Судя по форме ямок, проявились как винтовые (ямки с остроугольным дном), так и краевые дислокации (ямки с плоским дном). Рельеф некоторых поверхностей напоминает рисунок дислокационных призматических петель, установленных в утоненных препаратах закаленного сплава золота с малыми количествами серебра.

При рассмотрении особенностей внутреннего строения выделений золота необходимо остановиться на краткой характеристике посторонних включений: газовых, газожидких и минеральных.

Наличие газов, выделявшихся при нагревании самородного золота, впервые отметил С.Ф. Жемчужный [66], считавший, что газообразные продукты возникали вследствие диссоциации карбонатных частиц, включенных в золото, однако непосредственно не наблюдаемых. Первые достоверные сведения о газовых включениях в золоте были получены Л.А. Николаевой [128], позднее Н.В. Петровской было показано, что их наличие является общей особенностью эндогенных выделений золота [153]. Установлено, что вакуоли в золоте распределены резко неравномерно, а величина их

варьирует в широких пределах (от нескольких микрометров до 1–1,5 мм). Формы полостей – правильные сферические, полиэдрические (типа отрицательных кристаллов) угловатые или со сложноразветвленными очертаниями при неровной, часто тонкоступенчатой скульптуре стенок. Давление газов в газовых включениях золотин из россыпей Ленского района, по оценке П.В. Бабкина и А.П. Куклина, близко 530–850 атм [8]. Анализы газовой составляющей (как суммарные газовые вытяжки из большого количества золотин при нагревании их до 1000–1100°, так и содержимого отдельных крупных полостей, вскрытых в вакууме) показали, что в газовой фазе резко преобладает CO₂, есть CH₄, H₂, N₂. В.Г. Моисеенко [122], используя способ термических вытяжек, подтвердил присутствие CO₂, CH₄ и N₂, кроме того, были обнаружены Mg, K, HCO₃⁻, HSiO₃⁺, Cl⁻, а в одной пробе – 0,012% воды. Жидкая фаза отмечалась ранее при вскрытии небольшой части включений; бесцветная, прозрачная, она быстро улетучивалась, оставляя белый налет, состав которого остался неизвестен. Твердые фазы были замечены П.В. Бабкиным и Н.В. Куклиным [8] лишь в одной из ста вскрытых ими полостей газовых включений в золотинах из ленских россыпей. На стенках этой полости наблюдались скопления (0,3 мм) мельчайших белых игольчатых кристалликов, содержащих по данным спектрального анализа фосфор.

В последние годы вблизи газовых включений в золоте выявлена концентрация примесей главным образом литофильных Si, Al, Ca, Mg, Fe, Ti, Na, K, сопровождающихся Cl, S, иногда P [164]. Судя по картинам электронно-зондового сканирования в характеристическом рентгеновском излучении, примеси присутствуют в виде хлоридов щелочей, кальция, железа, возможно, в смеси с сернистыми соединениями тех же элементов. Не вполне ясна форма нахождения примесей Si, Al, сопровождающихся в некоторых локальных участках Fe, Ti, Mg, и в меньшей мере – Ca. Возможно, указанные элементы присутствуют в форме алюмосиликатов или окислов сложного состава. Установлены также повышенные (относительно заключенных в золоте) концентрации примеси Ag. Не исключено, что хлориды и сернистые соединения металлов представляют собой осадки, сконденсированные из содержимого вакуолей, выброшенного при их вскрытии [163]. Однако не вполне понятно, как могли сохраниться на поверхности золотин налеты легко растворимых в воде соединений в процессе приготовления полированных препаратов, используемых для электронно-зондовых исследований. Вряд ли можно предположить также возможность мгновенной кристаллизации при комнатной температуре и нормальном давлении алюмосиликатов. Если высказанные сомнения справедливы, то возможно предположение о первично гипогенном осаждении на кристаллизующейся поверхности золотин тонкодисперсных фаз алюмосиликатов, хлоридов металлов, возможно, сложных окислов одновременно с консервацией газовых включений. Примечательны обнаруженные в центральных частях дендритоидов золота из месторождений Востока СССР полосовидные скопления сернистых соединений Ca и Mg [163].

Наряду с газовыми и в меньшей мере газовой-жидкими включениями в самородном золоте обнаруживаются включения посторонних минеральных примесей. Состав минералов, включенных в золото, как правило, соответствует составу минеральных ассоциаций руд. По убывающей рас-

пространности минералы включений в золоте могут быть расположены в следующий ряд (в % общего числа золотин с включениями): кварц (65), пирит и арсенопирит (48), каолинит, гидрослюда, серицит, хлорит (21), халькопирит (18), блеклые руды (12, 5), теллуриды (8), сфалерит и галенит (5,5), сульфосоли Ag, Bi, Sb и другие минералы (2,5) [153]. По заключению Н.В. Петровской, минеральные включения встречаются в относительно крупных золотилах и в самородках, большая часть из них относится к протогенетическим, а некоторые зерна сульфидов, находящиеся на границе золота и кварца, могут быть отнесены к эпигенетическим включениям.

Новые данные о составе включенных в золоте минеральных примесей получены нами в совместной работе с Н.В. Трубкиным при использовании методов аналитической электронной микроскопии.

Проведенные исследования привели к выводу о повсеместной распространенности заключенных в золоте хлоридов металлов, силикатов, окислов, некоторых самородных металлов и в гораздо меньшей степени сульфидов, обычно устанавливаемых на микроуровне исследований. Набор минеральных включений оказался типоморфным для минеральных ассоциаций, формирующихся в процессе золотого оруденения.

В золоте из малосульфидного золото-кварцевого типа, локализованного в кварц-карбонат-полевошпатовых метасоматитах с наложенной мусковитизацией, углеродизацией и более поздней биотитизацией обнаружены следующие включения.

1. Минералы, типоморфные для альбит-карбонатных пород ранней стадии становления метасоматитов — альбит, апатит, окислы титана.

2. Минералы, типоморфные для стадии мусковитизации и углеродизации метасоматитов — железистый натрийсодержащий мусковит, политипной модификации 2 M_1 , лизардит, самородные железо, медь, хром, цинк и графит.

3. Минералы, типоморфные для стадии биотитизации и хлоритизации метасоматитов — обогащенный Mn гематит, в сростках с гетитом (возможно, является псевдоморфозой по α -Fe), пирит.

Диагностика минеральных включений в золоте позволила объяснить появление в анализах образцов самородного золота примесных элементов Zn, Fe, Ti, Cr, устанавливаемых по данным рентгеноспектральных зондовых и локальных лазерных определений обычно в количестве десятых долей процента. Для золота из рассматриваемого месторождения особенно характерной оказалась примесь Fe, содержание которой в некоторых образцах составило 1,20–1,41%. Наиболее крупные железосодержащие включения представлены магнетитом, тогда как большинство мелких микронных размеров принадлежит самородному железу, диагностированному в одном из образцов при помощи электронного микроронда; самородное железо с примесью Ti представлено игольчатыми выделениями (рис. 29). В золоте из тальк-карбонатных пород установлены включения кубических микрокристалликов кобальтистого железа. Следует отметить, что комплекс микровключений в золоте обычно сохраняется при переходе его из коренного источника в россыпь, что дает дополнительный критерий для установления коренных источников россыпного золота. Так, в золоте из коры выветривания и мелких россыпей, помимо включений

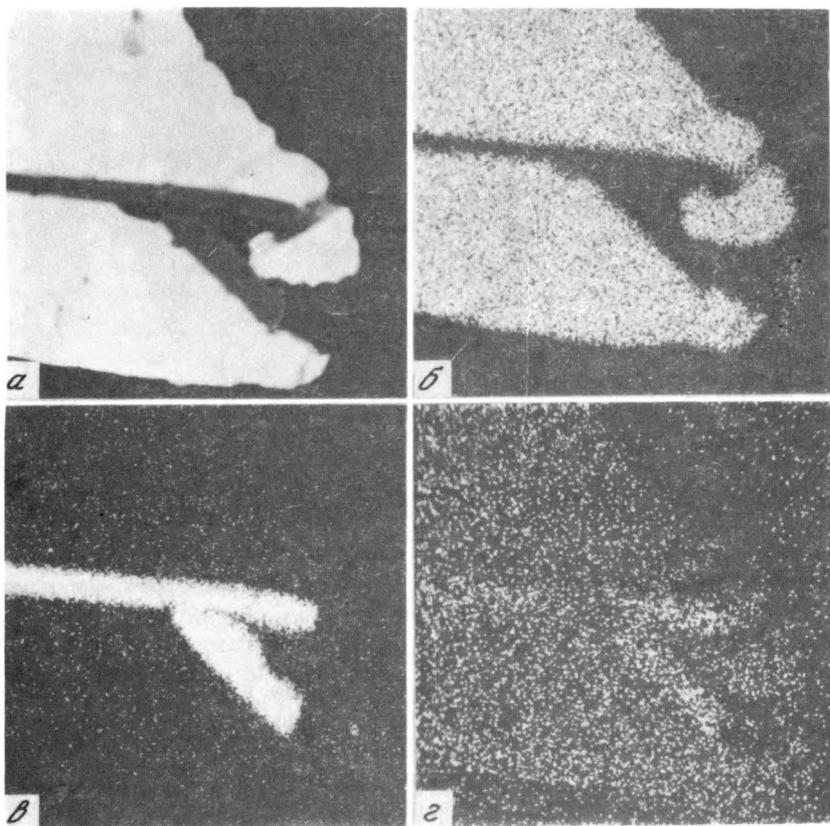


Рис. 29. Игольчатые включения самородного железа в золоте. Снято в поглощенных электронах (а) и рентгеновском излучении Au (б), Fe (в), Ti (z). Размер кадра 100x100 мкм

марганцевых и железистых окислов (криptomелана, тодорокита, гетита, являющихся новообразованиями зоны окисления), диагностированы альбит, мусковит 2 M_1 , магнетит, цинк самородный, лизардит, бертьерин, содержащий в своем составе кроме Fe, небольшие количества Cr. Присутствие включений позволяет предполагать определенный генетический тип коренных руд для изученного россыпного золота.

Особого внимания заслуживают обнаруженные в эндогенном золоте включения сильвина и галита в виде сростков кубических микрокристаллов. Эти минералы служат указанием на высокие концентрации хлоридов щелочей в составе рудообразующих флюидов. Интересной особенностью золота является наличие включений в них титаномагнетита и хромшпинелидов. Характер срастаний указывает на протогенетическую природу таких включений, что согласуется с отнесением распространенных в рудах сложных окислов Fe, Ti и Cr к наиболее ранним минеральным ассоциациям. В некоторых пластинчатых выделениях золота обнаружены идеально круглые дырки — следы выпавших минеральных включений (рис. 30);

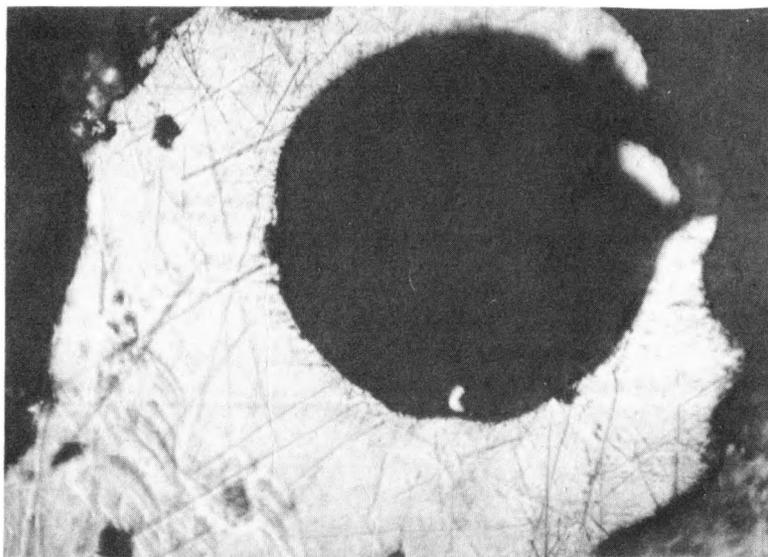


Рис. 30. Округлая дырка в самородном золоте – след от выпавшего минерального включения. Полир. шл., увел. 630. Южный Урал

округлые выделения ("шары"), присутствующие в магнитных фракциях тех же протолок, принадлежат магнетиту с закономерно ориентированными пластинками ильменита, являющимися, возможно, продуктами распада и последующего преобразования титаномагнетита. Одно из таких круглых ильменит-магнетитовых выделений содержало включение самородного железа. Не исключено, что описываемые округлые выделения заполняли круглые пустоты в золоте. Морфология пластинчатого золота с круглыми отверстиями внутри близка морфологии тороидального золота из россыпей, где оно представлено окатанными развальцованными частичками. Находки подобного неокатанного золота позволяют ставить вопрос об эндогенной природе тороидальной морфологической разновидности золота, образованного путем обрастания своеобразных шаровидных выделений эндогенных минералов.

Следует остановиться на включениях в золоте минеральных примесей, содержащих в своем составе Si и Al. Совместно эти два элемента присутствуют в виде глинистых минералов каолинита, диккита или накрита, известных в качестве включений в малоглубинном золоте. Диагностика мельчайших частиц, состав которых характеризуется присутствием одного Si, привела к выводу, что в глубинных месторождениях, кроме кварца, во включениях самородного золота находится муассанит.

Включения в золоте, в составе которых установлен один лишь алюминий, до конца не расшифрованы. Среди них предполагается присутствие корунда и гидроокислов алюминия типа бемита.

Физические свойства самородного золота. В отличие от золото-серебряных сплавов, для которых измерены многие физические константы (теплоемкость, электросопротивление, упругость, пластичность, магнитная

восприимчивость и др.), для самородного золота исследовались главным образом микротвердость и оптические свойства.

Чистое золото характеризуется микротвердостью 45–90, серебро — 45–60 кгс/мм², максимальные значения твердости (80–120) свойственны сплавам с равными соотношениями атомных количеств Au и Ag, что соответствует 35,41% Ag или пробе золота 650. Аддитивный характер приращения величин микротвердости с изменением содержаний Ag в Au-Ag сплавах, как и результаты более поздних, чем работы Н.В. Грум-Гржимайло, исследований других физических свойств, убедили большинство исследователей в верности предположения о существовании непрерывного ряда твердых растворов без упорядочения их структуры. Характеристики состава самородного золота, приводимые в различных курсах и справочниках по минералогии, базируются на представлениях о полной смесимости Ag и Au. Кривая зависимости микротвердости самородного золота от содержания в нем серебра, построенная С.И. Лебедевой, полностью повторяла кривую Н.С. Курнакова, характеризующую Au-Ag сплавы. Специальные исследования микротвердости самородного золота различной пробы проведены автором; методика измерения и способы оценки толщины наполированного слоя рассмотрены ранее [159]. Обсуждались также факторы, осложняющие зависимость микротвердости от состава самородного золота, деформации золотин, размеров его зерен и их кристаллографической ориентировки, степени перекристаллизации и особенности внутренней структуры.

Вывод о зависимости прочностных свойств самородного золота от степени его деформации был впервые высказан С.Ф. Жемчужным [66], установившим, что отличия твердости самородков от твердости сплавов того же состава исчезали после непродолжительного отжига при температуре красного каления и вновь возникали при механических воздействиях на золото. Исследование Au-Ag сплавов показало, что роль деформаций может быть эквивалентной влиянию примесей серебра или даже превышать его. Так, твердость сплава, содержащего 25% Ag, после обжата образцов возрастала от 32 до 93 кгс/мм², т.е. почти в три раза. Однако в природных образованиях эта зависимость несколько затухает вследствие склонности золота к рекристаллизации, установленной при изучении его сплавов и подтвержденной при исследовании золотин, деформированных в россыпях.

Величины микротвердости деформированного и перекристаллизованного золота широко варьируют даже в пределах одного зерна; участки деформаций нередко сохраняются в краевых частях зерен, где и отмечается повышение твердости минерала. Остаточные упругие напряжения в кристаллической решетке самородного золота фиксируются достаточно отчетливо. Исследования с помощью микролауэграмм [154] показали, что величины остаточных напряжений варьируют от ничтожно малых до 8 кг/мм². Так, у тонких прожилковидных выделений золота из месторождений Советского и Мурунтау они равны 1, 5, 6 и 8 кг/мм², а у крупных кристаллических зерен (судя по ряду признаков, возникших при перекристаллизации золота) приближаются к нулю. Значительные напряжения (до 10 кг/мм² и выше) отмечены у отдельных зерен низкопробного золота.

Остаточные упругие напряжения являются следствием либо деформи-

рованности золота, либо неравномерного распределения (локальной сегрегации) примеси Ag. За счет деформированности следует отнести упругие высокопробного золота в некоторых образцах из месторождений формации больших глубин, из россыпей и колчеданных залежей. Травлением в них удастся обнаружить линии скольжения, часто плавно изогнутые, располагающиеся в краевых частях зерен. В этих участках золото обладает повышенной твердостью. Например, деформированные участки золотин из колчеданного месторождения характеризуются микротвердостью 76–82 кг/мм², а недеформированные 55–70 кг/мм².

Отмечается зависимость микротвердости самородного золота от размеров его зерен: более мелкие обладают несколько повышенной твердостью [159]. Указанный эффект не обнаруживается в зернах, размеры которых превышают 100 мк; в последних отмечаются более широкие, чем в мелкозернистых выделениях, интервалы изменчивости величин микротвердости.

При сравнении микротвердости разных зерен золота следует учитывать возможное влияние анизотропии этого свойства. По данным Б. Янга и А. Миллмана [264], наибольшей твердостью характеризуются поверхности, параллельные грани (111) (66–81 кг/мм²), а наименьшей (44–53 кг/мм²) – параллельные грани (110); для грани (001) характерны промежуточные значения твердости (60–83 кг/мм²).

Заметное влияние на величину микротвердости оказывает блоковая (мозаичная) субструктура выделений: чем меньше размеры блоков мозаики, тем выше твердость золотин. В участках последних, где травлением выявлено грубомозаичное строение блоков размерами 10–15 мкм, микротвердость увеличивается примерно на 10–15%. Золотины тонкомозаичного строения, в которых по данным электронной микроскопии размеры блоков составляют 1–5 мкм, упрочняются на 20–30%. Как известно, увеличение микротвердости в этих случаях обусловлено упрочняющим действием поверхностей раздела блоков, связанным с неизбежным изменением направлений скольжения; сказывается также эффект закрепления примесями дислокаций по границам блоков.

Неодинаковая микротвердость самородного золота в разных участках зерен и зернистых агрегатов, лишенных признаков деформации и перекристаллизации, может рассматриваться как показатель неравномерного распределения серебра в минерале.

Особенности распределения серебра и его локальные сегрегации выявлялись путем сравнения величины и формы отпечатков индентора в разных частях выделений золота в тех случаях, когда отсутствовали следы деформации минерала. Результаты измерений показывают, что периферические части ограненных индивидов и неправильных выделений золота в подавляющем большинстве случаев (70–80% числа исследованных образцов) отличаются по твердости от центральных частей. Эти различия сказываются и при однотипности структуры и субструктуры сравниваемых участков золотин. Определение состава минерала в таких участках, выполненное при помощи локального лазерного анализа и электронного микрозонда, неизбежно обнаруживало неодинаковые содержания в них серебра.

Изменчивость микротвердости возрастает с общим увеличением количества серебра и с усилением степени неоднородности его распределе-

ния в золоте. Примерами весьма контрастной неоднородности состава, выявленной измерениями микротвердости и подтвержденной другими методами, служат золотины из малоглубинных руд.

В пределах дендритов и кристаллов золота более твердыми нередко оказываются верхушечные зоны роста, что указывает на повышение содержания серебра в последние стадии кристаллизации золота. Эта особенность не является универсальной: в ряде случаев концевые части веточек дендритов золота были относительно чистыми и соответственно более мягкими. Как и локальный спектральный анализ, измерения микротвердости выявляют в пределах золотин изолированные пятнообразные участки сегрегации примесей серебра.

Как показывают приведенные данные, измерения микротвердости являются простым и достаточно надежным путем исследований неоднородного распределения серебра в микроучастках золотин.

О характере упругих деформаций самородного золота свидетельствуют своеобразные искажения формы отпечатков индентора. Такие формы установлены в 40% полученных нами отпечатков; из них 20% обладали выпуклыми сторонами, 14% — вогнутыми, в 6% золотин одни стороны отпечатка выпуклы или вогнуты, другие — прямые, что, очевидно, отражает анизотропию упругих свойств золота: константы упругости $G_{(111)} : G_{(100)} = 1 : 2,2$ [124].

В местах предполагаемых сегрегаций примеси Ag отпечатки отличаются специфической формой: сильная вогнутость сторон придает им крестообразный вид; вблизи нередко заметны точечные следы снятых напряжений. Повышенная упругость сочетается в них с наиболее низкой (из измеренной) микротвердостью (21,7–31,5 кг/мм²), близкой к микротвердости чистого серебра (26 кг/мм²).

В образцах самородного золота из месторождений Средней Азии зафиксированы признаки необычных для этого пластичного минерала хрупких деформаций в виде угловато-извилистых трещин, заполненных легко травящейся фазой, обогащенной серебром [10]. Высокопластичные вещества, как известно, способны хрупко разрушаться либо при легировании примесями, либо при высокой скорости деформации в условиях повышенных температур. Пластичность сплавов золота резко снижают даже небольшие количества примесей Pb, Bi, Fe, Cu, Zn, Sb и других металлов. Повышенная хрупкость объясняется сегрегацией примесей в межзерновых и межблоковых пространствах, где они сосредоточиваются с образованием пленочных выделений интерметаллических соединений с золотом [22, 23]. Высоких скоростей деформации с локальным разогревом в точке приложения силы можно добиться путем удара или взрыва; преодоление внутреннего сопротивления пластической деформации металлов, в частности меди, требует в таком случае приложения всего 1/3 силы, затраченной для деформации при нормальных условиях [124].

Оптические свойства золота (его цвет, величина отражения и дисперсия этой величины), заметно меняются в зависимости от состава и концентрации примесей, структуры выделений и степени деформации золотин. Кривые дисперсии отражения самородного золота, как это впервые было показано И.А. Островским, могут быть использованы для определения его пробы [39, 140]. Как было показано позднее Х. Элисом [234], наибо-

лее сильная дисперсия характерна для чистого золота, с уменьшением содержания Au дисперсия уменьшается.

Электрические свойства золота изучены с большой степенью детальности для искусственных золото-серебряных сплавов [54, 189], но в силу методических трудностей работы с мелкими золотинами неоднородного состава и строения не исследованы для самородного золота. Сделана попытка определения величин термо-э.д.с. самородного золота; установлено, что они изменяются от 0,0 до 84 мВ, что соответствует колебаниям пробности от максимальных значений до 200 [41]. Однако эти данные не могут считаться точными, так как методика измерения термо-э.д.с. у металлов чрезвычайно сложна и требует прецизионных установок.

Золото относится к диамагнитным веществам. Магнитность его частиц, отмеченная В.А. Обручевым для золота одного из месторождений Якутии, обусловлена включениями магнитных железосодержащих минералов (самородного железа и магнетита). В одном случае нами обнаружено включение сильно магнитного вайраута (CoFe).

Медистое золото

В природных условиях медистое золото встречается крайне редко. Обычные для самородного золота содержания примесей меди составляют сотые и тысячные доли процента; на один—два порядка они повышаются в золоте, ассоциирующем с медьсодержащими сульфидами, и, возможно, обусловлены включениями последних.

Концентрации медистого золота связаны с основными и ультраосновными породами. По заключению П. Рамдора [173], медистое золото состава Cu_3Au обычно среди продуктов серпентинизации ультраосновных пород. Небольшие по масштабам месторождения и россыпи медистого золота с содержанием меди до 20–30% известны во многих золотоносных и платиновых районах мира. На территории Советского Союза медистое золото было встречено в коренном залегании в хлограпитах на Южном Урале, описанных в главе II.

Медистое золото обнаружено среди рудных минералов гортонолит-дунитовых пегматитов известного платинового проявления Моихук (Трансвааль), расположенного на периферии Бушвельдского ультраосновного массива. Повышенные содержания меди указываются для золота, ассоциирующего с платиновыми минералами в рудах норильских месторождений. Л.В. Разиным с соавторами [171] описаны ранее неизвестные палладиевые купроауриды с формулой $(CuPd)_3Au_2$, палладисто-родистые аргентокупроауриды и минералы, относящиеся к типу твердых растворов золота и палладия в меди с общей формулой $Cu_{1,5}Au_1Pd_{0,2}$ (среди последних по данным рентгеноспектрального анализа выделены четыре—пять разновидностей, отличающихся по содержаниям меди, золота, серебра и платиновых металлов).

Есть указания на присутствие медистого золота в скарновом месторождении Чорух-Дайрон (Средняя Азия).

Объектами исследований автора послужили образцы медистого золота из хлограпитов Южного Урала.

Морфлогия и внутреннее строение выделений медистого золота. Размеры

зерен медистого золота составляют от долей миллиметра до 0,5 мм в диаметре; они округлые, неправильные, чаще пластинчатые; М.П. Ложечкин отмечает присутствие мелких самородков [99]. Внутреннее строение зерен неоднородное, характеризуется четкой зональностью, включениями силикатов (диопсида и граната) и многофазностью, обусловленной срастанием фаз медистого и серебристого золота различного состава. Среди последних по формам выделений различаются типы кайм, неправильных пятен, пластинчатых индивидов и их сростков, по-видимому, двойниковых.

При травлении зерен медистого золота хромовым ангидритом в уксусной кислоте — реактивом, обычно употребляемым для электролитического утонения сплавов на основе меди, по периферии зерен выявляется прерывистая зональная кайма, причем внешняя зона протравлена сильнее, чем внутренняя. Ширина каймы изменчива и составляет 10–100 мкм, очертания ее извилистые, неправильные. После травления концентрированной азотной кислотой отчетливо различается тончайшее пластинчатое строение внешней каймы зерен: чередуются непротравившиеся пластинки толщиной 1–2 мкм с затравленными, несколько более широкими (5–6 мкм). Направление вытянутости пластин одинаковое по всей кайме, так что в одних сечениях пластинки располагаются нормально, а в других — параллельно границам зерен. Пластинчатое строение местами сменяется грубомозаичным с тончайшими непротравившимися фазами по границам блоков; размеры последних 2–5 мкм. В отдельных участках внешней каймы обнаруживаются интенсивно протравившиеся участки, имеющие вид включений правильной, иногда шестиугольной форм. Размеры таких включений составляют 5–8 мкм.

Примечательно, что мелкие (20–30 мкм) включения пироксенов и гранатов располагаются в зернах медистого золота исключительно в пределах их периферических кайм; в некоторых каймах включения силикатов концентрируются в линейных зонах, пересекающихся под углом 60° и, возможно, отвечающих плоскостям октаэдра $\{111\}$ зерен медистого золота (рис. 31).

Центральная часть зерен медистого золота оказывается стойкой по отношению к указанным травителям; ее пластинчатое строение выявляется при травлении парами царской водки. В центральной части золотин часто наблюдаются линейные и решетчатые структуры, описанные М.П. Ложечкиным, А.П. Переляевым и Т.Н. Шадлун как структуры распада твердых растворов. В качестве продуктов выделения выступают легко травящиеся фазы; их линейные скопления тяготеют к краевой части зональных зерен медистого золота (рис. 32). Обнаружено также дендритовидное выделение легко травящейся фазы с признаками частичного растворения среди окружающего вещества центрального ядра.

Состав и кристаллохимические особенности медистого золота. Химические анализы отдельных золотин, выполненные в разные годы различными исследователями, показали вариации содержаний Cu 10,7–70,6, Au 27,8–79,7 и Ag 1,0–18,9%. Приведенные цифры характеризуют валовый состав многофазных выделений медистого золота. Слитки золота, полученные после технологических испытаний в золотосплавочной лаборатории, по данным М.П. Ложечкина, содержали больше золота, меньше меди и серебра (Au 76,7–93,4, Cu 1,3–22,4, Ag 0,8–5,1%), что является косвенным

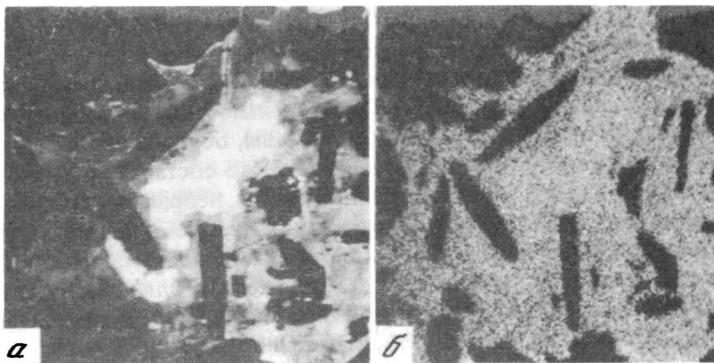


Рис. 31. Ориентированные включения пироксенов во внешней части зерна медистого золота. Снято в поглощенных электронах e^- (а) и рентгеновском излучении Au (б). Размер кадра 300х300 мкм. Южный Урал

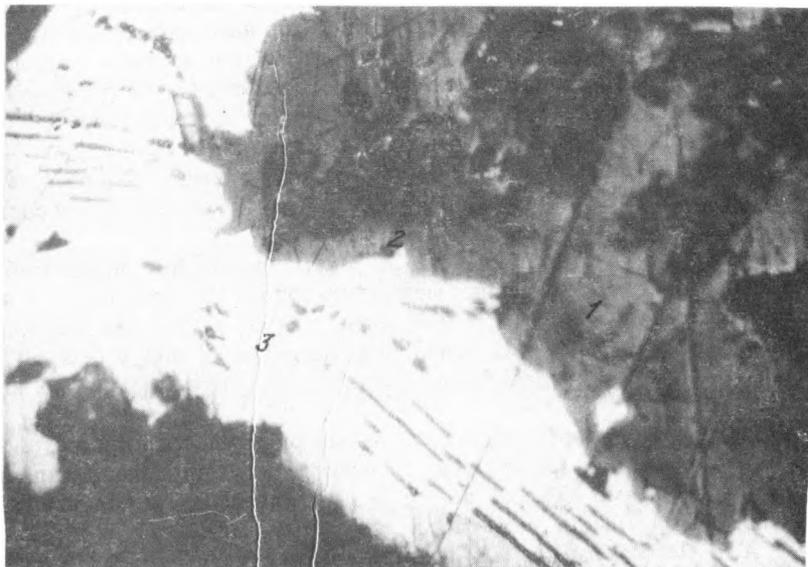


Рис. 32. Сросток аурикуприда (1) с гранатами (2) и тетрааурикупридом (3); в последнем линейные продукты распада в форме аурикуприда. Полир. шл., протравлено, увел. 250. Южный Урал

указанием на присутствие в руде, кроме медистого, заметного количества высокопробных разновидностей самородного золота.

По данным микросондовых рентгеноспектральных исследований в зернах медистого золота содержание Au составляет 39,62–92,34, Ag от 0,00–49,27 и Cu 0,47–45,96% (табл. 13). Отмечена четкая обратная зависимость между содержаниями Ag и Cu. В минеральных фазах, характеризующихся повышенными содержаниями серебра, обнаружена необычно высокая концентрация ртути (9,23%).

Внешняя кайма зерен медистого золота, выявленная структурным трав-

Таблица 13

Состав медистого золота по данным рентгено-спектрального анализа

Элементы	Фаза 1		Фаза 2		Фаза 3	Фаза 4
Au	53,11	55,95	71,61	69,81	92,34	39,62
Ag	—	—	0,55	0,51	0,18	49,27
Cu	45,96	43,12	27,33	28,07	7,48	0,47
Hg	—	—	—	—	—	9,23
Сумма	99,07	99,07	99,49	98,39	99,90	98,59
				Вес. %		
Au	27,16	29,51	45,51	44,25	79,14	28,37
Ag	—	—	0,63	0,58	0,28	64,43
Cu	72,84	70,49	53,84	55,15	19,97	1,07
Hg	—	—	—	—	—	6,48
				Ат. %		
				Атомные соотношения		
	Cu, Au + 2,7 ат.% Au		CuAu + 7,5 ат.% Cu		CuAu ₃ + Au	Au ₂ Ag ₁₀ Hg
	Cu ₃ Au + 6,2 ат.% Au		CuAu + 6 ат.% Cu			
			CuAu + 12 ат.% Cu			
			CuAu + 9 ат.% Cu			
H, кгс/мм ²	41-63		117-180		170	18-19

лением, сложена фазой с большим количеством Cu (43,12–45,96 вес.% или 70,49–72,84 ат.%). Соответствующие расчеты показывают, что это фаза состава Cu_3Au содержит избыток Au (2–6 ат.%). В токе поглощенных электронов отчетливо заметно ее неоднородное строение, подтверждаемое характером концентрационных кривых (см. рис. 41). Последние показывают резкое пилообразное изменение концентраций Cu и Au, что позволяет предполагать значительные вариации состава фазы Cu_3Au , связанные, по-видимому, с избытком Au.

Рентгеноспектральные исследования подтверждают пластинчатое сложение основной массы выделений фазы Cu_3Au . По всей кайме пластинки вытянуты в одном направлении; контуры их нечеткие, размытые, заметно мозаично-блоковое строение каждого пластинчатого индивида. По их границам, а также внутри них, пересекая их границы, расположены включения, содержащие медь в количестве, значительно превышающем установленные для фазы Cu_3Au . Подобного рода включения демонстрируются на фотографиях, полученных в токе отраженных электронов с положительной модуляцией (рис. 33), и представлены, вероятно, самородной медью. Заметно, что некоторые из подобных включений вытянуты в направлении примерно под $\angle 85^\circ$ к границам пластин. Установлено, что они соответствуют обнаруженным при структурном травлении и описанным выше наиболее интенсивно травящимся выделениям.

Центральные части зерен медистого золота, остающиеся без изменений при травлении хромовым ангидридом в уксусной кислоте, сложены фазой CuAu (содержания меди составляют 26,09–28,07 вес.% или 52,31–55,15 ат.%), содержащей избыток Cu (6–9 ат.%) (см. табл. 13). Ширина этой части зерен составляет 15–60 мкм. Выделение экваторного состава поллизернистые; в пределах каждого зерна наблюдается очень тонкая решетчатая структура. В отличие от высокомедистой внешней каймы центральная часть зерен характеризуется довольно равномерным распределением Cu и Au.

На границах фаз Cu_3Au и CuAu , в межзерновых пространствах фазы CuAu и в виде включений внутри последней обнаружена еще одна фаза, содержащая (в вес.%) Au 92,34, Cu 7,48 и Ag 0,18, что соответствует составу CuAu_4 . Характерно ее распределение внутри зерен экваторного состава. Включения фазы CuAu_4 образуют скопления, косые относительно двух направлений решетчатой субструктуры матричного зерна. Типично пластинчатое сложение этой фазы, выявляемое структурным травлением.

Содержания Ag в медистых фазах чрезвычайно низкие (от 0 до 0,55 вес.%). Однако в пределах центральной части зерен (состава CuAu) обнаруживаются неправильные выделения с повышенными содержаниями Ag 45,47 и Hg 9,23 вес.%, отвечающие составу $\text{Au}_5\text{Ag}_{10}\text{Hg}$. Они отличаются от включающей их розовой матрицы по зеленовато-желтому цвету в отраженном свете под микроскопом и положительной реакцией на травление в концентрированной азотной кислоте. На изображениях, полученных в токе рентгеновских лучей, заметно, что контуры наиболее крупных обособлений этой фазы окаймляются мельчайшими точечными включениями высокомедистой (Cu_3Au) фазы (см. рис. 33).

П.В. Покровским были описаны зональные выделения самородного золота изменчивого состава; проба золота варьирует от 970 до почти чисто-

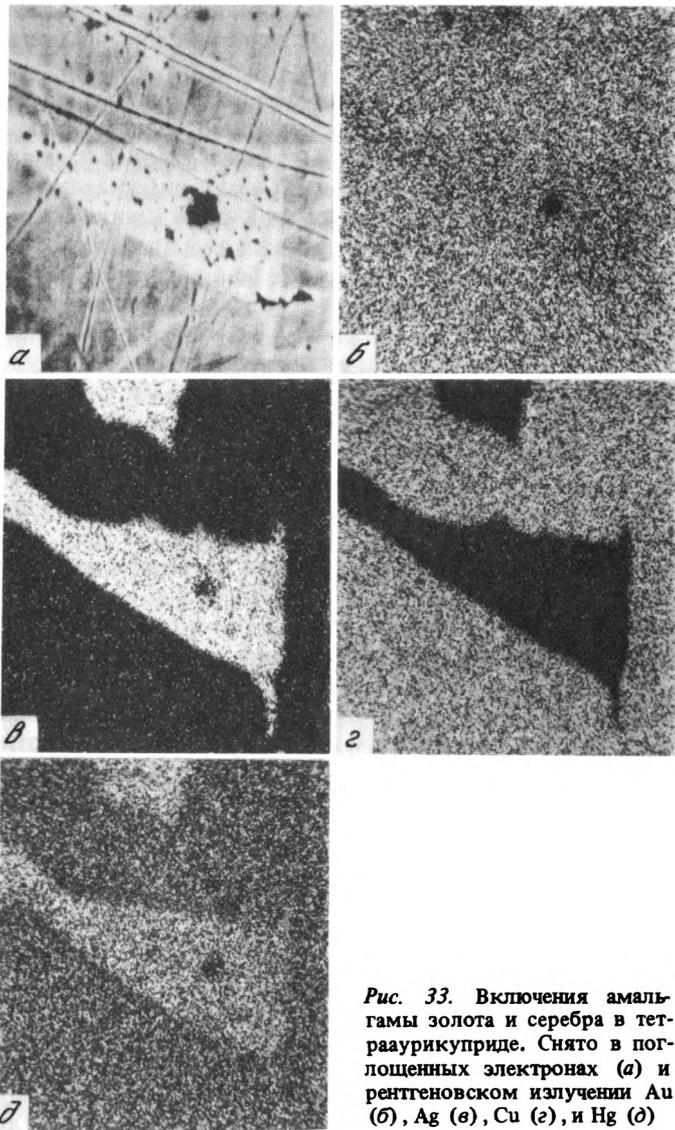


Рис. 33. Включения амальгамы золота и серебра в тетрааурикуприде. Снято в поглощенных электронах (*а*) и рентгеновском излучении Au (*б*), Ag (*в*), Cu (*г*), и Hg (*д*)

го серебра. Отмечено присутствие $AuAg_2$, $AuAg_3$, $AuAg$, Au_5Ag , Au_3Ag_2 и $AuAg_4$, отвечающих наиболее часто встречающимся соотношениям золота и серебра в ряду их твердых растворов. Самородное золото почти всегда окружено каймой медистого золота, в несколько раз превышающей по мощности центральные ядра, лишенные примеси Cu. В самородном золоте в том или ином количестве присутствует примесь Hg, максимальные содержания которой составляют 12,5% [138].

Таким образом, медистое золото представляет собой сращения количественно преобладающих фаз Cu_3Au и $CuAu$. Первая из них содержит

включения существенно медного состава (предположительно самородной меди), вторая — фазы состава CuAu_4 и золото-серебряной амальгамы с приближенной формулой $\text{Au}_5\text{Ag}_{10}\text{Hg}$.

Неоднородность состава и строения медистого золота, по-видимому, обусловлена как особенностями кристаллизации минерала, так и последующими его преобразованиями в эпикристаллизационное время. Преимущественная концентрация высокомедистой фазы во внешней кайме зерен и особенно тесные взаимосрастания этой фазы с включениями силикатов, отсутствующими в центре зерен, являются признаками первичной неоднородности, обусловленной несколько более поздним образованием высокомедистой фазы; в более раннее время кристаллизовались зерна медистого золота эквиатомного состава либо самородное золото, лишенное примеси Cu. Не исключено реакционное происхождение высокомедистой каймы.

Наблюдаемые соотношения фаз, сложные структуры их срастаний и неоднородное внутреннее строение их выделений свидетельствуют о том, что эпикристаллизационные преобразования медистого золота включали как процессы упорядочения структуры вещества, так и распад метастабильных твердых растворов.

Система Cu—Au — одна из наиболее полно изученных экспериментальных систем (рис. 34, см. вкл.), фазовые соотношения в которой являются классическим примером твердофазных превращений. В субсолидусной области системы Cu—Au наряду с твердыми растворами, устойчивыми в области высоких температур ($> 410^\circ\text{C}$) и метастабильными при более низких температурах, существуют три соединения простого стехиометрического состава с соотношением атомов 1 : 1 и 3 : 1. Последние относятся к типу упорядоченных твердых растворов (соединения Курнакова или дальтониды) и характеризуются новой по сравнению с разупорядоченными твердыми растворами решеткой — сверхструктурой. Твердые растворы золота и меди в области составов, близких к Cu_3Au и CuAu в закаленных сплавах, отожженных при температуре 380° и выше, обладают гранецентрированной кубической ячейкой: для сплава состава CuAu $a_0 = 3,88 \text{ \AA}$, а для Cu_3Au $a_0 = 3,77\text{--}3,79 \text{ \AA}$.

Упорядоченные сплавы составов Cu_3Au и CuAu стабильны в узком температурном интервале ($380\text{--}410^\circ$). Известно, что упорядоченная фаза CuAu имеет две модификации: тетрагональную CuAu I и орторомбическую CuAu II. В тетрагональной фазе CuAu I плоскости (002) заполнены либо атомами Cu, либо Au, что приводит к возникновению двух групп антифазных доменов [255]. По границам антифазных доменов обнаружены периодические дефекты, которые трактуются как упорядоченные двойники [241]. Орторомбическая фаза CuAu II характеризуется чередованием через каждые 20 \AA антифазных слоев со структурой CuAu I. Упорядоченные сплавы состава Cu_3Au аналогичны по структуре сплавам CuAu . В сплаве Cu_3Au при упорядочении путем образования стабильных зародышей и их росте в антифазные домены возникает фаза Cu_3Au I. Из этой упорядоченной фазы внедрением антифазных доменов со смещением на правильных интервалах вдоль оси a_1 образуется структура Cu_3Au II. При содержании Au 31,6 ат.% период составляет $18 a_0$. Установлено, что сплавы, богатые Cu, обладают склонностью к образованию дальнего порядка [254].

Позднейшие исследования показали, что состав и структура описанного С. Иохансеном и Д. Линде [244] искусственного соединения Cu_3Au_2 с орторомбической решеткой оказались идентичными упорядоченному сплаву CuAu [205].

Предполагается, что упорядоченные фазы рассматриваемой системы устойчивы вплоть до комнатных температур. Для фаз Cu_3Au и CuAu Н.С. Курнаковым и другими [90] показано существование твердых растворов с избытком одного из компонентов (для составов с содержанием Au, 19–32 и 43–66 ат.%). В области составов 0–22,5 и 80–100 ат.% Au в сплавах существует непрерывный твердый раствор золота и меди.

Природное медистое золото по своему составу отвечает тройной системе $\text{Cu}-\text{Au}-\text{Ag}$. В бинарной $\text{Ag}-\text{Cu}$ части этой системы отсутствуют твердые растворы и промежуточные фазы (см. рис. 34). Эвтектическая точка отвечает 28,1% Cu и температуре 748°C. Экспериментально определены низкие величины растворимости Cu в Ag и Ag в Cu в твердом состоянии, заметно уменьшающиеся с понижением температуры. При температуре 500°C в меди растворяется около 1,3% Ag, при 400°C – 0,6% Ag, при 300°C – 0,25% Ag; в серебре при температуре 500°C растворяется 1,7% Cu, при 450°C – 1,3% Cu, при 300°C – 0,6%, при 200°C – 0,4% Cu [205]; по другим данным эти величины еще меньше (при 200°C в серебре растворяется < 0,06% Cu) [79]. В пересыщенных твердых растворах избыток серебра в виде самостоятельной фазы сегрегируется по границам $\text{Cu}-\text{Au}$ соединений [79].

Природные интерметаллические соединения системы $\text{Cu}-\text{Au}$ описывали под общим названием "медистое золото", начиная с первых находок минералов этой группы в середине прошлого столетия и до самого последнего времени [115].

В 1939 г. М.Н. Ложечкиным был выделен самостоятельный минеральный вид – купроаурид Cu_3Au_2 с кубической решеткой и параметром $a_0 = 3,82 \text{ \AA}$. Однако его выделение вызвало сомнения, так как химическому и рентгеновскому исследованию подвергался неоднородный материал.

В 1950 г. П. Рамдором [257] описан новый минерал аурикуприд, формула которого Cu_3Au была установлена лишь по аналогии с искусственными соединениями; указывалось, что в природном аурикуприде содержание Au не превышает 40%, что значительно ниже теоретического (50,8%). Минерал кубической сингонии с гранецентрированной решеткой и параметром $a = 3,75 \text{ \AA}$.

В отечественных справочниках [115] купроаурид и аурикуприд трактуется как представители природных твердых растворов Au и Cu, по составу близкие к Cu_3Au .

Как показали проведенные автором исследования, в природных условиях в системе $\text{Cu}-\text{Au}$ существуют соединения, близкие по составу к искусственным. Изучение медистого золота месторождения Золотая Гора (Южный Урал), как было показано выше, привело к выводу, что оно представлено тонкой смесью минеральных фаз, среди которых по данным рентгеноспектрального анализа присутствуют соединения Cu_3Au , CuAu , CuAu_4 и $\text{Au}_5\text{Ag}_{10}\text{Hg}$.

Дальнейшие исследования автора, включающие комплекс рентгеноструктурных работ, позволили детально охарактеризовать первые две

Таблица 14

Результаты расчета дебаеграмм аурикуприда и соединения CuAu

Аурикуприд Cu_3Au							
Обр. 12			Обр. 25			Расчетные $Pm\bar{3}m$	
I	d/n	hkl	I	d/n	hkl	d/n	hkl
2	3,792	100	—	—	—	3,75	100
2	2,665	110	—	—	—	2,659	110
3	2,397	(111)	7	2,385	(111)	—	—
10	2,170	111	10	2,158	111	—	—
1	2,072	(200)	1	2,071	(200)	—	—
8	1,877	200	8	1,873	200	1,875	200
1	1,676	210	—	—	—	1,667	210
1	1,528	211	—	—	—	1,531	211
1	1,462	(220)	1	1,463	(200)	—	—
8	1,329	220	5ш	1,325	220	1,326	220
2	1,247	300	1	1,248	300	1,250	300
8	1,126	311	5ш	1,130	311	1,130	311
1	1,080	222	4ш	1,081	222	1,083	222

$$a_0 = 3,753 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

Примечание. Условия съемки: обр. 12 — камера РКУ ($2R = 114,6$ мм), диаметр резинового шарика 0,3 мм; обр. 25 — камера ВРС ($2R = 143$ мм), диаметр резинового шарика 0,5 мм; обр. 25* — электрограмма получена на приборе JEM-6A; обр.

количественно преобладающие фазы состава Cu_3Au и CuAu . Первая из них отвечает аурикуприду, по П. Рамдору, для второй (соединение CuAu) предложено название тетрааурикуприд (материалы Международной КНМ, 1982 г.).

Рентгенограммы аурикуприда и тетрааурикуприда (табл. 14) получены с мельчайших (0,01 мм) зерен, закатанных в резиновый шарик.

Микродифракционные исследования были выполнены на электронном микроскопе JEM-6A. Для эталонирования микродифракционных картин на суспензионные препараты в вакууме наносилась пленка алюминия толщиной 100 Å.

На электронных снимках аурикуприд и соединение CuAu были представлены пластинчатыми частицами, на которых видны многочисленные изгибные контуры экстинкции. Рефлексы дифракционных картин, полученные от таких частиц, имели вид дискретных колец, тогда как электрограммы от малых участков частиц ($< 0,1$ мкм) были точечными.

Плоскостная ориентация пластинок — (111), (110) и (001), направление вытянутости — [110].

Аурикуприд Cu_3Au . Все рефлексы на рентгенограмме аурикуприда (см. табл. 14) надежно проиндексированы в кубической ячейке, исходя из значения $a_0 = 3,75$ Å, полученного для искусственного соединения аналогичного состава. Отсутствие в системе рефлексов аурикуприда каких-либо закономерных погасаний указывает на примитивный характер эле-

ных и сверхструктурных линий на дебаграмме в случае полного порядка близки к полученным из экспериментальных данных. Расчеты велись по известной формуле $J_{hkl} = c \cdot A \cdot z \cdot HE^2$, где c — постоянный множитель, A — фактор поглощения, z — фактор поляризации, H — фактор повторяемости, E — структурный фактор. Соотношение интенсивностей отражений 210 и 200 в полностью упорядоченном Cu_3Au равно 0,1549, экспериментально наблюдаемое соотношение интенсивностей тех же рефлексов составляет 0,125. Если принять степень порядка в полностью упорядоченном Cu_3Au за единицу, то степень порядка в аурикуприде можно оценить величиной 0,8, лишь незначительно отличающейся от значений, характеризующих упорядоченные сплавы CuAu [137].

Среди частиц найдены также закономерные сростки пластинок аурикуприда с самородным золотом. Электронограммы таких сростков содержат две системы рефлексов, каждая из которых характеризует гранецентрированную кубическую ячейку с параметрами соответственно 3,75 и 4,06 Å. Базисной плоскостью пластинок и их параллельных сростков является (111). На рентгенограммах и в суспензионных препаратах обнаружены также изолированные частицы, отнесенные к самородному золоту. Его линии на рентгенограмме: 2,355 (111), 2,039 (200), 1,442 (220), 1,23 (311). В электронно-микроскопических препаратах самородное золото представлено отдельными пластинками (гранецентрированная кубическая ячейка с $a_0 = 4,06$ Å) и их сростками с аурикупридом.

Тетрааурикуприд CuAu . Рентгенометрически был изучен оригинальный материал М.П. Ложечкина, который, как оказалось по данным автора [137], имеет состав CuAu . Дебаграмма этого минерала индицируется в гранецентрированной кубической ячейке, $a_0 = 3,88 \pm 0,01$ Å (см. табл. 14). Рентгеновская плотность 11,21 г/см³.

При электронно-микроскопическом и микродифракционном изучении суспензионных препаратов ряда других образцов и того же месторождения зафиксированы пластинчатые частицы, характеризующиеся гранецентрированной кубической ячейкой с $a_0 = 3,88 \pm 0,01$ Å, что полностью согласуется с рентгеновскими данными. Полученный результат указывает на неупорядоченное (статистическое) распределение атомов Cu и Au по вершинам и центрам граней этой кубической ячейки.

Вместе с тем в пластинчатых частицах этого минерала обнаружены участки (< 1 мкм) с частично упорядоченной структурой. Получена точечная электронограмма одного из них, отображающая плотность (001) обратной решетки (рис. 35). На дифракционной картине наблюдаются два типа рефлексов, различающихся по интенсивности. Более сильные из них образуют в совокупности квадратную сетку, и могут быть проиндицированы в базоцентрированной тетрагональной ячейке с $a_0 = 3,98$ Å. Однако присутствие слабых отражений, расположенных в центрах этой квадратной сетки, показывает, что в действительности элементарная ячейка является примитивной и истинный ее параметр $a_0 = 2,82$ Å. В соответствии с моделью структуры CuAu в тетрагональной базицентрированной ячейке, в которой атомы Au находятся в вершинах и центрах базисных граней прямоугольного параллелепипеда, а атомы Cu — в центрах его боковых граней, были вычислены значения интенсивностей рефлексов, характеризующих плоскость (001) его решетки. Расчеты показали, что

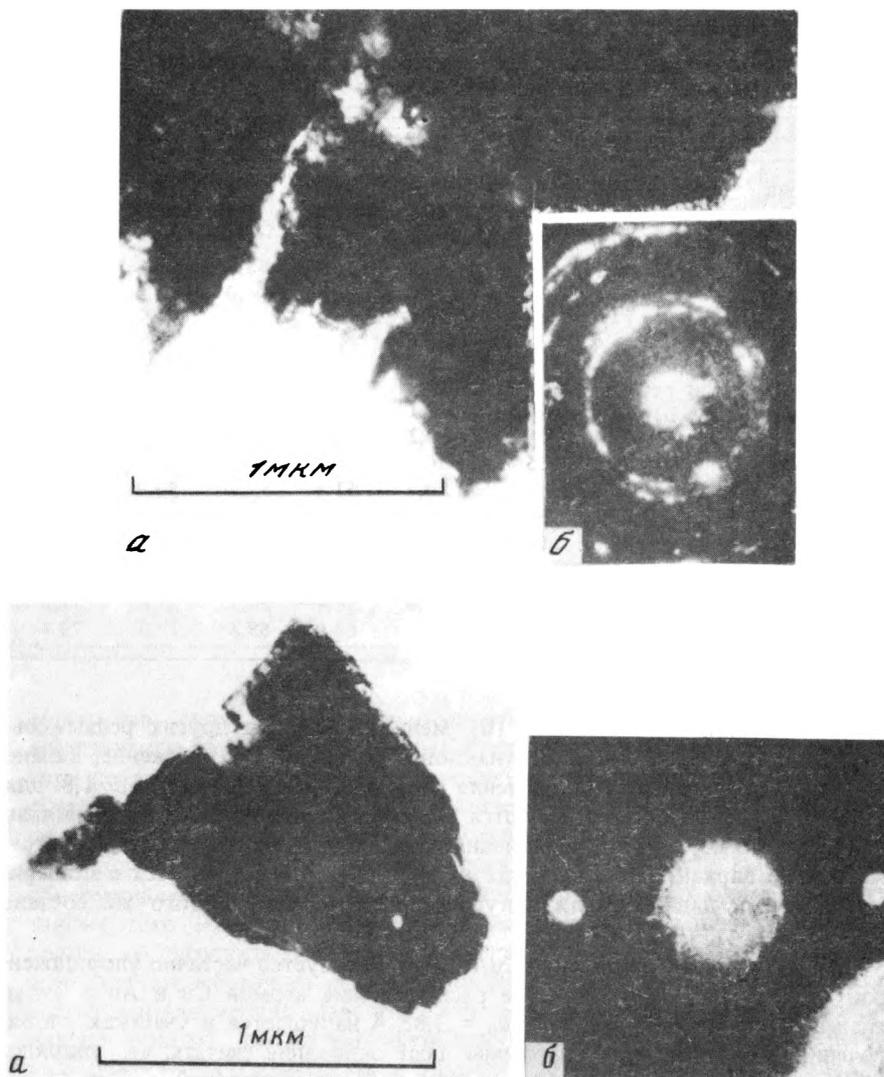


Рис. 35. Электронно-микроскопическое изображение (а) и картины микродифракции (б) аурикуприда упорядоченной структуры ($Pm\bar{3}m$)

отношение интенсивностей рефлексов (110) и (200) (индексы даны в базицентрированном варианте) составляет 0,18. Сравнение рефлексов (110) и (200) проводится по следующим причинам. Электронограмма (см. рис. 35) не совсем точно отвечает плоскости (001) решетки соединения $CuAu$. Она получена от пластинки, имеющей по отношению к электронному лучу наклон в несколько градусов вокруг оси a . Рефлекс (200) лежит на оси наклона, поэтому на дифракционной картине проявлено истинное значение его интенсивности. Интенсивность (110) несколько занижена из-за наклона пластинки исследуемого минерала. Однако это

11. Зак.-297

Таблица 15

Отражение самородных металлов, их природных твердых растворов и интерметаллидов (в %) для различных λ (в нм)

Минералы	440	460	480	500	520	540	560
Аурикуприд	44,0	44,8	46,0	47,8	50,0	53,5	59,0
Тетрааурикуприд	54,3	55,1	56,0	57,4	59,2	63,0	69,0
Серебро	67,0	69,4	71,5	73,6	75,0	76,5	77,8
Медь	51,0	54,9	55,7	56,7	58,3	60,2	67,4
Цинкистая медь	25,6	26,5	31,0	38,4	44,0	52,5	58,9
Цинк	84,3	85,5	81,0	81,9	84,1	84,9	84,9
Сурьма	71,5	71,3	71,0	70,7	70,5	70,1	69,0
	75,0	74,5	74,2	73,9	73,5	73,4	73,5
Стистаит	74,0	76,5	78,1	80,7	81,5	81,7	81,9
Железо	61,4	60,2	59,2	58,7	59,0	59,1	59,2
Ферхромид	55,2	55,4	56,2	56,9	58,0	58,8	59,5
Кремнистое железо	46,6	48,8	50,7	51,4	52,5	53,8	54,2
Алюминий	87,2	87,3	87,4	87,5	87,6	87,8	87,9
Купростибит	57,0	55,2	52,0	49,1	45,2	41,0	42,2
	59,1	57,2	56,6	53,1	49,8	47,5	46,9
Висмут	54,0	54,5	55,0	55,4	56,1	57,9	59,7
	64,2	64,3	65,9	67,0	68,3	70,3	72,3

уменьшение для рефлексов (110) меньше, чем для других рефлексов, так как он лежит ближе к оси наклона. Учитывая это занижение, можно считать, что вычисленные значения интенсивностей рефлексов 1,8 для (110) и 10 для (200) согласуются с экспериментальными их значениями.

Рассмотрение ячейки соединения CuAu в базицентрированном тетрагональном варианте дает значение $a_0 = 3,98 \text{ \AA}$, что согласуется с экспериментальными данными для искусственных соединений того же состава ($a_0 = 3,98 \text{ \AA}$, $c_0 = 3,72 \text{ \AA}$) [189].

Таким образом, соединение CuAu характеризуется частично упорядоченной структурой. Статистическое распределение атомов Cu и Au в узлах гранецентрированной ячейки с $a_0 = 3,88 \text{ \AA}$ нарушается в участках упорядочения; точечные электрограммы дают основание считать, что упорядочение приводит к симметрии примитивной тетрагональной ячейки с пространственной группой $P4/mmm$; истинное значение параметра $a_0 = 2,82 \text{ \AA}$ (в базицентрированном варианте – $3,98$).

Уплотнение большинства пластинчатых частиц соединения CuAu по (111) и (001) не позволило получить экспериментальное значение параметра c_0 . Однако по аналогии с искусственными соединениями того же состава и структуры с большой долей вероятности можно полагать, что $c_0 = 3,72 \text{ \AA}$.

При изучении суспензионных препаратов соединения CuAu зафиксированы (как и для аурикуприда) закономерные сростки этого минерала с самородным золотом: плоскость срастания (111).

Природные аурикуприд и тетрааурикуприд отличаются от искусственных степенью упорядочения. Области упорядочения в структуре этих

580	600	620	640	660	680	700	720	740
66,6	72,8	77,7	81,0	83,5	85,6	87,2	88,7	90,0
76,8	83,0	87,7	90,6	93,0	94,8	96,0	97,1	98,2
78,8	79,6	80,2	80,9	81,5	82,0	82,5	83,0	83,5
81,5	90,4	93,9	95,7	96,9	97,7	98,3	98,8	99,0
63,8	68,2	71,0	73,6	75,6	77,6	79,1	80,4	82,5
84,7	83,9	83,3	83,4	84,0	84,1	84,8	84,3	84,1
69,2	69,0	67,5	67,9	66,5	66,0	65,0	64,0	63,5
73,3	73,1	72,5	72,0	71,5	71,0	70,5	69,5	69,0
82,2	82,6	82,5	82,5	82,5	82,4	82,3	82,1	82,0
59	58,2	58	58,6	59,0	59,2	59,5	59,9	60,0
60,4	61,0	61,0	61,8	62,4	62,9	63,8	63,8	63,8
54,3	54,3	54,2	54,7	54,7	55,3	55,1	55,0	54,9
87,9	87,8	87,8	87,6	87,6	87,1	86,8	86,5	86,4
44,2	47,1	51,2	54,4	57,0	57,5	59,1	60,0	62,0
46,1	48,5	50,1	52,5	54,1	56,1	58,0	80,0	62,2
61,1	61,1	61,9	63,0	64,4	65,0	65,8	66,0	65,8
73,6	73,6	74,3	75,3	76,3	77,3	77,9	78,0	78,0

минералов, судя по электронно-микроскопическим данным, имеют незначительные размеры ($< 0,1$ мкм) и пластинчатую форму. Реальная структура представлена, по-видимому, чередующимися тончайшими пластинками с частично упорядоченным и статистическим (неупорядоченным) распределением атомов. В отличие от аурикуприда природное соединение CuAu упорядочено в незначительной степени. Сверхструктурные отражения обнаруживаются лишь на единичных электронограммах с отдельных пластинок этого минерала. Рентгенограмма соединения CuAu соответствует полностью разупорядоченному распределению в нем атомов. Не исключено, что это обстоятельство обусловлено крайне малыми размерами областей упорядочения; известно, что если размеры центров упорядочения порядка 10^{-6} см, то интерференционные максимумы на рентгенограммах получаются размытыми и применение рентгеновских методов для определения степени порядка в таких случаях затруднено.

Повышенная частота встречаемости неупорядоченных пластинок аурикуприда и соединений CuAu в закономерных сростках с самородным золотом может явиться следствием ориентирующего влияния гранецентрированного кубического мотива распределения атомов золота в самородном золоте при эпитаксиальном росте двух фаз, возможном, вероятнее всего, при распаде твердых растворов. Вариации в составе фаз медистого золота, отмеченные П.В. Покровским и Р.О. Берзоном (1975 г.), обусловлены наличием такого рода тончайших сростков.

Как и в случае искусственных сплавов, области упорядочения в аурикуприде и соединении CuAu когерентно связаны с неупорядоченной матрицей общим направлением $[110]$ и плоскостью (111) . Зарождение упорядо-

ченных прослоек в сплавах происходит в центрах с высокой плотностью дислокации ($2 \cdot 10^{10} \text{ см}^2$) [255]. В дальнейшем домены растут, и появляются сначала небольшие, а затем крупные двойниковые пластины. У двойниковых границ порядок нарушается, но внутри пластин сохраняется. Таким образом, в сплавах двойникование всегда является функцией упорядочения.

В природных золото-медных соединениях пластинчатое двойникование связано, вероятно, как с процессами упорядочения, так и с распадом твердых растворов. Основываясь на данных Н.С. Курнакова с соавторами [90], предполагавшего возможность существования твердых растворов соединений стехиометрического состава с избыточным количеством одного из компонентов, можно полагать, что закономерные сростания аурикуприда и соединения CuAu с пластинками самородного золота обязаны распаду такого рода растворов. Неполное упорядочение аурикуприда и соединения CuAu обусловлено условиями их кристаллизации из водных растворов. Отжиг, необходимый для образования полностью упорядоченных фаз, вряд ли мог иметь место, поскольку в природных условиях трудно ожидать возникновения режима термостатирования в узком ($380\text{--}410^\circ \text{C}$) температурном интервале. Минералогические данные свидетельствуют о том, что формирование парагенезисов с медистым золотом происходило на фоне постепенно снижающихся температур.

Физические свойства. Твердость аурикуприда в тетрааурикуприде (соединения CuAu) измерена на микротвердомере ПМТ-3), тарированном по NaCl . По 15–20 замерам (нагрузка 20 г) твердость аурикуприда $54 \pm 10 \text{ кгс/мм}^2$, соединения CuAu $178 \pm 2 \text{ кгс/мм}^2$. Близкие значения твердости медленно охлажденных сплавов того же состава получены Н.С. Курнаковым с соавторами [90]; сплавы, содержащие 54–58 вес. % Au , характеризовались твердостью 60–80 кгс/мм^2 , а сплавы, содержащие 71–74 вес. % Au – твердость 189–172 кгс/мм^2 .

В отраженном свете аурикуприд и соединение CuAu красновато-розовые, почти не отличимые друг от друга. Аурикуприд характеризуется пониженным, по сравнению с соединениями CuAu , отражением (табл. 15). Изотропные; двуотражение и анизотропия соединения в воздухе не наблюдаются. Значения коэффициентов отражения получены на установке "ПИОР" (объектив 3В фирмы Лейтц с эффективной апертурой 0,1; направление колебаний поляризаторов перпендикулярно плоскости падения). Эталоны – кремний и пирит. Относительная погрешность измерений +2%.

Самородное серебро

Самородное серебро распространено в рудах месторождений разных генетических типов, наибольшую промышленную ценность среди которых представляют следующие: 1) группа малоглубинных Ag и Au-Ag месторождений, характеризующаяся тесной связью с продуктами молодой вулканической деятельности (восточная часть СССР, Карпато-Балканский регион, западная часть Американских Кордильер, Мексика, Чили и др.); 2) группа медноколчеданных и полиметаллических месторождений разнообразных формационных типов (Урал, Алтай, Казахстан, Якутия, Болгария и др.). Повышенная серебрность руд обусловлена присутствием

наряду с самородным серебром значительных количеств разнообразных соединений Ag (сульфосолей, теллуридов, сульфидов) и примесей Ag в рудообразующих сульфидах. В качестве главного минерала, определяющего запасы Ag в рудах, самородное серебро известно лишь в серебро-редкометалльных месторождениях жильного типа (Кобальт в Онтарио, Шнееберг и Аннаберг в Саксонии, Яхимов в Чехословакии). Крупные локальные скопления самородного серебра были найдены в серебро-полиметаллических рудах жильного типа месторождений Конгсберг (Норвегия), Фрейберг (ГДР), Андреасберг (ФРГ), Аркверос и Родатио (Чили), Пачука, Эль Оро, Вета Мадре (Мексика).

Спорадически, иногда в значительном количестве, самородное серебро устанавливается в эндогенных рудах Sn, Sb, As, W, Mo и других металлов, в железорудных скарнах, хромитовых рудах, медно-никелевых месторождениях норильского типа, медистых песчаниках и горючих сланцах. Оно обнаружено в составе аксессуарных минералов гранитоидов и щелочных пород.

Самородное серебро распространено в зоне окисления сульфидных месторождений, но, как правило, неустойчиво в россыпях и корках выветривания.

В отличие от золота, самородное серебро изучено недостаточно. Упоминания о присутствии самородного серебра в рудах можно найти во многих опубликованных работах, но лишь в некоторых из них приводятся детальные характеристики состава и свойств этого минерала. Многие из известных разновидностей самородного серебра — золотистое серебро и кюстелит, медистое серебро, конгсбергит (до 5% Hg), аркверит (до 13% Hg), бордозит (до 31% Hg), амальгамы серебра (до 45% Hg), анимикит (до 11% Sb), алларгентум (8–15% Sb), чиленит (до 5% Bi), мышьяковистое серебро были открыты в XIX в. и слабо (либо совсем) не изучены современными методами исследования.

Минеральные ассоциации самородного серебра. Одним из наиболее надежных признаков, позволяющим отличать самородное серебро из месторождений различных генетических типов, является набор его минералов-спутников, с которыми самородное серебро находится в сростках. Минеральные ассоциации самородного серебра в месторождениях многих формаций различаются в зависимости от того или иного минерального типа месторождений. Если выбрать критерием формационных различий месторождений серебряных: руд глубинность, а минералогическим признаком их распознавания — степень сульфидности руд, то все месторождения серебра разобьются на две крупные группы. К первой из них — формации малых глубин — следует отнести золото-серебряные и серебряные месторождения, как правило, убого или малосульфидные. Самородное серебро сопровождается разнообразными серебросодержащими сульфидами (аргентит, ялпаит, маккинстриит, ютенбогардит, штроейерит, штернбергит, аргентопирит), сульфоантимонидами и сульфоарсенидами Ag и Cu (биллингслеит, пирсеит, полибазит, стефанит, прустит, пираргирит, миаргирит, фрейбергит), сульфоантимонидами Ag и Pb (андорит, физелиит, диафорит, фрейслебенит), сульфовисмутитами (арамайонит, матильдит), сульфостаннатами (канфильдит), теллуридами (гессит, петуит), селенидами (агвилларит, науманнит, фишессерит, круксит, эвкайрит)

и самородными металлами и интерметаллидами (кюстелит, электрум, алларгентум, дискразит, амальгамы серебра). Серебросодержащие сульфиды, сульфосоли, теллуриды и селениды серебра вместе с самородным серебром и сопутствующими самородными металлами участвуют в составе поздних минеральных ассоциаций, распространенных в жилах кварцевого, кварц-гидрослюдистого, кварц-адуляр-хлоритового, кварц-родонит-родохрозитового состава [134]. Для ряда месторождений повышенная марганцевистость руд служит поисковым признаком на серебряное оруденение.

К существенно сульфидным относятся месторождения колчеданного типа (медноколчеданные и колчеданно-полиметаллические залежи) и полиметаллические месторождения жильного типа, разнообразные по минеральному составу руд. Среди последних выделяются фациальные разновидности — серебро-полиметаллические, $Ag - Co - Ni - Bi - U$ "пяти-элементная благородная формация" или серебро-редкометалльная), оловянно-полиметаллические. Самородное серебро участвует в составе двух поздних минеральных ассоциаций: халькозин-борнитовой, в которой сопровождается электрумом, аргентитом, штрмейеритом, ялпаитом, штернбергитом, маккинстриитом — минералами из группы так называемых серебряных колчеданов, и сфалерит-галенитовой, где наиболее часты в сростании с самородным серебром сульфоантимониды серебра и свинца (андорит, рамдорит, физелиит, броньярдит, диафорит, фрейеслебенит, овихит), сульфовисмутиды (арамайонит, матильдит, павонит, бенжаминит, густавит), разнообразные сульфоантимониды и сульфоарсениды серебра и меди. В отличие от малоглубинных золото-серебряных месторождений здесь главным жильным минералом выступает барит.

Таким образом, в отличие от золота самородное серебро в гидротермальных рудах входит в состав поздних минеральных ассоциаций, где сопутствующими минералами являются сульфиды, разнообразные сульфосоли и теллуриды. Для серебра несвойственны тесные связи с кварцем; концентрации этого металла связаны с карбонатами, баритом, цеолитами.

Парагенезисы самородного серебра в магматических породах основного и кислого состава те же, что и для самородных золота и меди. С самородной медью серебро ассоциирует в участках минерализации осадочных толщ.

Состав самородного серебра. В большинстве эндогенных месторождений самородное серебро характеризуется высокой степенью чистоты: известная способность серебра образовывать ограниченные твердые растворы с Au, Cu, Hg, Bi, Sb, As реализуется лишь в некоторых типах месторождений.

Примесь Au типоморфна для самородного серебра из золото-серебряных малоглубинных месторождений, а также месторождений, в рудах которых серебро входит в состав золотосодержащих парагенезисов (медно-никелевые месторождения норильского типа и медно-молибденовые месторождения меднопорфировой формации). По данным [162], Au находится в серебре в двух формах: полная смесимость достигается при содержаниях Au около 1%; в этих случаях в серебре не выявляются локальные обособления золота, хотя его содержания в отдельных участках различаются на порядок и более. Повышенные содержания золота (> 10%) характеризуют гетерогенные участки, в которых Au входит в состав вклю-

чений золото-серебряной фазы среди самородного серебра. Состав золото-серебряной фазы, за которой предложено сохранить название "кюстелит" [162], близок стехиометрическому Ag_3Au (35–36% Au). Природные кюстелиты характеризуются избытком Ag против указанной формулы, являясь двухфазными смесями серебра и собственно кюстелита. Гетерогенность золотистого серебра ("кюстелита") сохраняется во всем весьма незначительном (до 500–600 м) диапазоне вертикальной протяженности малоглубинного золото-серебрянного оруденения.

Примесь Cu с содержаниями до 1–2% отмечается для самородного серебра из некоторых колчеданно-полиметаллических месторождений Алтая, Узбекистана, реже – золото-серебряных малоглубинных месторождений Востока СССР. По экспериментальным данным растворимость Cu в Ag достигает всего 0,06% (для 200° C), незначительно увеличиваясь с повышением температуры. Есть основания полагать, что при содержаниях $> 0,1\%$ Cu присутствует в серебре в виде собственной фазы – самородной меди [115].

Примесь Hg характерна для самородного серебра из серебро-полиметаллических месторождений жильного типа. Амальгамы серебра и ртутистые его разновидности были открыты в знаменитых месторождениях этой группы (Конгсберг в Норвегии, Аркверс в Чили); единственное соединение Hg и Ag – мошелландсбергит Hg_3Ag_2 – известно в месторождениях того же типа (Мошелландсберг в ФРГ, Сала, Шаланш во Франции). Ртутистые разновидности самородного серебра представляют собой твердые растворы с сохранением гранцентрированной кубической ячейки, свойственной серебру.

Для полиметаллических месторождений Болгарии установлена повышенная частота встречаемости ртутистых разновидностей серебра на глубоких горизонтах месторождения [220]. Помимо серебро-полиметаллических месторождений, ртутистое серебро, как ртутьсодержащий кюстелит, известно в месторождениях пятиэлементной формации (Кобальт в Онтарио), ряде золото-серебрянных месторождений формации малых глубин, проявлениях медистого золота контактово-метасоматического типа, где эти минералы распространены в незначительном количестве.

Примесь Sb в самородном серебре и присутствие анимикита (сурьмянистого серебра кубической сингонии), алларгентума (сурьмянистого серебра гексагональной сингонии), дискразита (соединения Ag_3Sb) характерны для серебро-полиметаллических месторождений и отмечаются в малоглубинных золото-серебрянных месторождениях.

Примесь Bi (около 1%), наряду с Hg и Sb типична для самородного серебра из серебро-полиметаллических и золото-серебряных месторождений. Висмутистое серебро с высокими содержаниями Bi (до 5%) было открыто в середине XIX в. в серебро-полиметаллических месторождениях Чили, получило собственное название чиленит и с тех пор не изучалось.

Примесь As постоянно отмечалась в самородном серебре, ассоциирующем с дискразитом; указывалось природное соединение арсенаргентит Ag_3As , изоструктурное с дискразитом [173], однако существование как этого соединения, так и мышьяковистого серебра, не доказанное прецизионными методами исследования, подвергалось сомнению. П. Рамдор полагал, что мышьяк присутствует в собственной минеральной форме,

поскольку им были найдены достаточно крупные выделения самородного мышьяка в каймах вокруг дискразита. Однако сообщается о присутствии в серебро-полиметаллических рудах месторождения Алакран (Чили) мышьяковистого серебра (до 3% As) в мелких скоплениях и в прожилках, секущих выделения самородного мышьяка и арсеноламприта. По данным [173], As входит в серебро в виде твердого раствора с сохранением гранцентрированной кубической ячейки, с незначительным увеличением параметра $a_0 = 4,09 \text{ \AA}$.

Кристаллохимические особенности самородного серебра. Самородные серебро, золото и медь всегда были эталоном гранцентрированной кубической структуры минералов. В последнее время в малоглубинном золото-серебряном месторождении Востока СССР обнаружено гексагональное серебро, представленное двумя политипными модификациями $\text{Ag}-2H$ и $\text{Ag}-2H$ [134].

Самородное серебро, послужившее объектом исследований, содержит незначительное количество примесей. Мелкие неправильной формы выделения, ассоциирующие с сульфидами Cu, Fe, Pb и серебросодержащими сульфосолями, характеризуются присутствием (сотые и десятые доли процента) примесей Sb и Bi, реже Cu и Fe, тогда как крупные дендриты этого минерала содержат примеси Cu, Fe, Cr, Ni. Определения состава примесей с помощью спектрометра энергетической дисперсии показали, что нет существенной разницы между их количеством в участках монокристалльного и тонкодисперсного поликристаллического строения выделений самородного серебра. Изученные образцы самородного серебра содержат небольшое количество примеси Au (см. табл. 11).

Микродифракционные картины, полученные с утоненных пластинчатых кристаллов серебра, для большей части последних отображают их структурную неоднородность. Четко различаются кольцевые рефлексы от участков поликристаллического строения (по расчетам они отвечают гранцентрированной ячейке с параметром $a_0 = 4,08 \text{ \AA}$, свойственным серебру) и точечные рефлексы от монокристалльных участков (рис. 36). Характер точечных рефлексов позволяет думать, что монокристалльные участки имеют двухфазное строение. Помимо интенсивных рефлексов, отвечающих гранцентрированной кубической ячейке с параметром $a = 4,08 \text{ \AA}$, присутствуют отражения, противоречащие ей. Известно, что эффекты, связанные с бомбардировкой кристалла пучком электронов высоких энергий, весьма незначительны и не могут привести к смещению атомов из их равновесного положения: они приводят лишь к перераспределению точечных дефектов [201]. В таком случае наблюдаемая на дифрактограммах гексагональная сетка более слабых отражений той же дифракционной картины может быть отнесена к базальной плоскости гексагональной фазы с параметрами $a_0 = b_0 = 2,9 \text{ \AA}$. Доказательства того, что указанные рефлексы принадлежат самостоятельной фазе, а не определяются известными для гранцентрированной кубической решетки тетраэдрическими дефектами упаковки в плоскости (111), основаны на анализе погасаний и интенсивностей отражений. Появление дополнительных рефлексов на дифрактограммах в данном случае не может быть объяснено дефектами упаковки, так как при этом изменению подвергались бы лишь рефлексы с $(h + k + l) = 3N + 1$, где N — целое число, тогда как отражения типа (111),

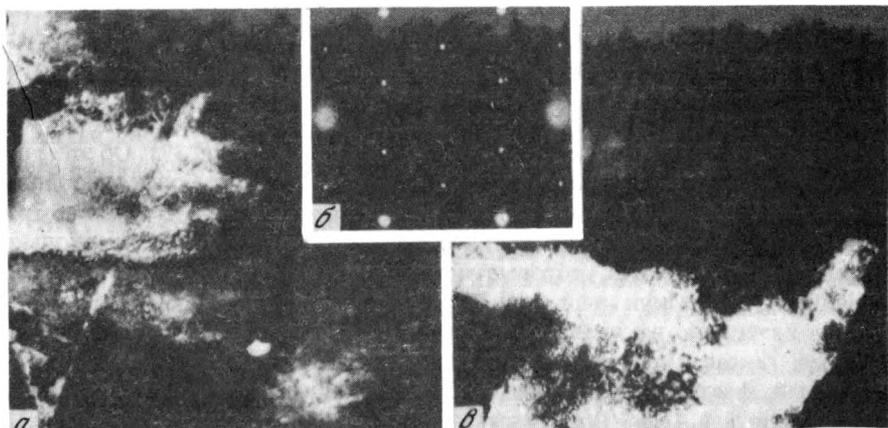


Рис. 36. Дифракционная картина сростков двух политипных модификаций самородного серебра (б) и электронно-микроскопическое темнопольное изображение Ag-3С (а) и Ag-4Н (в)

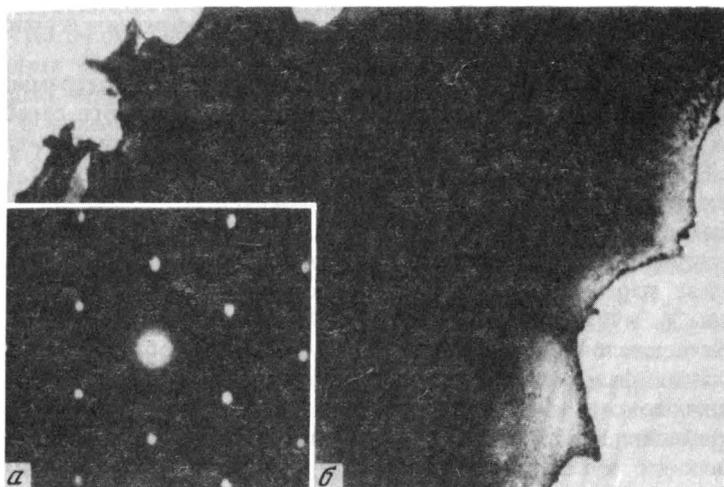


Рис. 37. Картина микродифракции гексагонального серебра 2Н

расширением которых можно было бы объяснить, например, появление ближней к центру шестерки дополнительных рефлексов, не изменяются. На большинстве снимков четкой индивидуализации кубической и гексагональной фазы самородного серебра не было получено, что, по-видимому, объясняется их переслаиванием параллельно исследуемой плоскости (111). Соотношение интенсивностей рефлексов двух фаз указывает на значительное преобладание кубической модификации.

Попытки отдельной визуализации двух структур разновидностей серебра были сделаны путем получения их изображений в свете отражений, свойственных каждой из фаз. На рис. 36 представлены темнопольные изображения одного и того же участка, полученные соответственно в свете

интенсивного рефлекса (220) $\bar{1}0\bar{1}0$ гранецентрированной кубической решетки и более слабого отражения (10 $\bar{1}0$) гексагональной решетки. На снимках четко различаются области, относящиеся к различным структурным модификациям серебра.

В утоненном препарате обнаружено несколько фрагментов, представляющих собой в основном гексагональную фазу серебра (рис. 37). Об этом говорит тот факт, что рефлексы на дифракционных картинах более однородны по интенсивности по сравнению с двухфазными участками, причем отражения ближней к центру шестерки рефлексов на рис. 36 даже несколько интенсивнее рефлексов, которые могли бы характеризовать гранецентрированную кубическую решетку. Расчет дифракционных картин, полученных от пластинок, наклоненных по отношению к пучку электронов, позволил для гексагонального серебра установить параметр $c_0 = 10 \text{ \AA}$. Гексагональная фаза серебра, таким образом, описывается четырехслойной структурой типа *ABAC* (4H) с параметрами $a_0 = b_0 = 2,9 \text{ \AA}$, $c_0 = 10 \text{ \AA}$.

Наряду с четырехслойной гексагональной модификацией самородного серебра, преобладающей среди гексагональных фаз, встречены редкие монокристалльные участки с гексагональной фазой, характеризующейся теми же значениями $a_0 = b_0 = 2,9 \text{ \AA}$ и меньшими по величине в два раза параметром $c_0 = 4,8 \text{ \AA}$, что не противоречит предположению о присутствии также двухслойной модификации типа *ABAB* (2H).

Присутствие гексагональных фаз подтверждается дебаеграммами, полученными как для пластинчатых кристаллов самородного серебра, изученного микродифракционным методом, так и для массивных его выделений. Образцы различаются по набору малых примесей Cu, Fe, Cr, Ni в пластинчатых выделениях, Sb, Bi, Au — в массивных.

Дебаеграммы самородного серебра сопоставлены с межплоскостными расстояниями, рассчитанными для идеальной гексагональной плотнейшей упаковки; параметры этой идеальной структуры вычислены, исходя из величины a_0 кубического серебра $4,08 \text{ \AA}$, и составляют $a_0 2,88 \text{ \AA}$, $c_0 9,62$ (для четырехслойной упаковки типа *ABAC*). В образце, наличие гексагональных фаз в котором достоверно установлено микродифракционным анализом, в кубической сингонии не могут быть проиндексированы отражения 1,917; 1,634; 1,008; еще большее число отражений, не свойственных кубическому серебру, присутствует на дебаеграмме второго образца. Указанные отражения индексируются в гексагональной сингонии; измеренные межплоскостные расстояния близки рассчитанным. Линии на дебаеграммах, принадлежащие гексагональной фазе, обладают слабой интенсивностью, что согласуется с данными микродифракции о безусловном преобладании кубической модификации в образцах.

По измеренным межплоскостным расстояниям уточнены параметры элементарной ячейки кубической и гексагональной модификации (табл. 16). Серебро с примесью Cu, Fe, Cr, Ni характеризуется несколько увеличенным параметром кубической ячейки ($a_0 = 4,084 \text{ \AA}$) по сравнению с серебром, содержащем примеси Sb и Bi ($a_0 = 4,077 \text{ \AA}$); несколько различаются также и параметры гексагональной ячейки (см. табл. 16). Последние заметно больше, чем теоретически рассчитанные для идеальной гексагональной плотнейшей упаковки. Объем элементарной кубической ячейки составляет $67\text{--}68 \text{ \AA}^3$, гексагональной — $75,1 \text{ \AA}^3$, рентгеновская плотность

соответственно 10,5 и 9,5. Удельный вес, измеренный для пластинчатых кристаллов самородного серебра $10,35 \text{ г/см}^3$ отвечает смеси двух модификаций.

Пространственная группа $P6_3mmc$ устанавливается по законам погасаний, кратным двум, для плоскостей типа $(000l)$ и $(h\bar{h}2\bar{h}l)$; кратным двум и трем — для плоскостей типа $(h\bar{h}0l)$ и $(h0\bar{h}l)$.

В табл. 16 дебаграммы исследуемого самородного серебра приведены в сравнении с гексагональной σ -фазой системы Ag-Sb — искусственным аналогом алларгентума. Серебро, содержащее меньше 8–10% Sb , сохраняет кубическую структуру, размеры элементарной ячейки которой увеличены по сравнению с чистым кубическим серебром. Размеры гексагональной элементарной ячейки σ -фазы соответствуют модели двуслойной упаковки $2H$ с параметрами $a_0 = 2,92 \text{ \AA}$, $c_0 = 4,774$, $c/a = 1,632$. Межплоскостные расстояния структуры σ -фазы, которая может быть названа также гексагональным сурьмянистым серебром в двуслойной упаковке, близки рассчитанным для чистого гексагонального серебра в четырехслойной упаковке; индексы последнего отличаются удвоенной величиной (см. табл. 16). Характерные для двуслойной упаковки отражения — 2,38 (0002), совпадающее по величине d/n с отражением (111) кубического серебра, и 1,20 (0004). Последнее присутствует на дебаграмме зернистых выделений самородного серебра, что позволяет предположить наличие в этом образце, помимо четырехслойной гексагональной модификации, также и двуслойной с параметрами $a_0 = 2,93 \text{ \AA}$, $c_0 = 4,79 \text{ \AA}$, $c/a = 1,63$. Присутствие поли типа $2H$ в пластинках серебра установлено микродифракцией.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить новые для самородного серебра гексагональные модификации. Поскольку эти структурные модификации отличаются различной последовательностью слоев в плотнейших упаковках, их следует отнести к политипам самородного серебра. Предлагается обозначать эти структурные модификации как $\text{Ag-}2H$ (двуслойная гексагональная упаковка) и $\text{Ag-}4H$ (четырёхслойная гексагональная упаковка) в отличие от кубического серебра с гранцентрированной ячейкой ($\text{Ag-}3C$). Закономерные сростки различных поли типов в одних и тех же кристаллах серебра образованы по закону параллельности плоскостей (111) кубической модификации и базальных плоскостей гексагональных модификаций. Очевидно, что формирование различных поли типных модификаций происходило в одинаковых физико-химических условиях минералообразования; их возникновение, вероятно всего, связано с ростовыми явлениями. Политипы самородного серебра способствовала его медленная кристаллизация из первичного вязкого вещества; не исключено, что гексагональные модификации являются метастабильными формами ранних стадий роста. Об этом, в частности, может свидетельствовать резко уменьшающаяся частота встречаемости поли типов серебра в ряду $3C-4H-2H$. Ошибки в последовательности наложения слоев, возникающие при росте $\text{Ag-}4H$ ($ABAC$) и $2H$ ($ABAB$), стабилизировались, вероятно, примесями, главным образом Sb , Bi , Cu , Fe . В то же время нельзя считать примеси главным фактором возникновения некубических поли типов серебра; известны его разновидности, содержащие те же примеси в гораздо больших количествах и сохраняющие вместе с тем кубическую структуру [115].

Таблица 16

Межплоскостные расстояния самородного серебра

Пластинчатое серебро		Массивное серебро		Ag = 3C	Ag = 4H	
<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>hkl</i>	<i>hkil</i>	<i>d/n</i>
—	—	5	2,721	—	—	—
4	2,602	6	2,588	111	1101	—
—	—	1	2,443	—	1010	2,50
10	2,360	10	2,349	111	0004	—
—	—	1	2,241	—	1011	2,425
2	2,039	8	2,036	002	—	—
2	1,917	1	1,875	—	1012	2,236
1	1,634	1	1,668	—	1102	—
1	1,591	6	1,587	220	1013	2,00
—	—	1	1,526	—	1014	1,767
10	1,444	10	1,443	220	1104	—
1	1,360	2	1,358	311	0006	1,666
1	1,303	2	1,300	222	—	—
—	—	2	1,286	—	1016	—
10	1,231	10	1,229	311	1124	1,270
—	—	1	1,213	—	2021	1,240
—	—	1	1,199	—	2022	1,212
9	1,181	9	1,178	222	—	—
1	1,128	1	1,160	—	2023	1,170
2	1,033	4	1,033	133	2024	1,118
2	1,0285	4	1,021	400	—	—
2	1,008	2	0,990	—	2026	1,00
—	—	—	—	133	—	—
—	—	—	—	—	—	—
Ag = 3C						
<i>a</i> ₀	4,084		4,077			
<i>V</i> (Å) ³	68,12		67,76			
<i>d</i> _{рентг}	10,51		10,57			
Ag-4H						
<i>a</i> ₀	2,94		2,93		2,88	
<i>c</i> ₀	10,11		10,18		9,62	
<i>2c/a</i>	1,72		1,73		1,63	
<i>V</i> (Å) ³	75,15		75,15		—	
<i>d</i> _{рентг}	9,53		9,53			
Ag-2H						
<i>a</i> ₀	2,94x		2,93			
<i>c</i> ₀	4,80	4,79	4,79			
<i>c/a</i>	1,63		1,63			
<i>V</i> (Å) ³			35,40			
<i>d</i> _{рентг}			10,11			

Примечание. Условия съемки — камера РКУ (2R = 114,6 мм), диаметр резинового шарика 0,2 мм.

Ag = 2H (Sb 11%) σ-фаза [173]			Гипергешное серебро [207]		Сурьмяное серебро (6% Sb) [116]
<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>d/n</i>
—	—	—	4	2,88	—
100	2,53	1010	4	2,56	—
—	—	—	—	—	—
60	2,38	0002	10	2,35	2,37
100	2,24	1011	2	2,26	—
—	—	—	9	2,04	2,059
40	1,74	1012	—	—	—
—	—	—	12	1,659	—
—	—	—	1	1,596	—
—	—	—	—	—	—
80	1,46	1120	9	1,450	1,455
80	1,35	1013	2	1,366	—
—	—	—	—	—	—
60	1,25	1122	—	—	—
60	1,23	2021	9	1,238	1,241
—	—	—	—	—	—
20	1,20	0004	—	—	—
—	—	—	6	1,184	1,188
20	1,12	2022	—	—	—
20	1,08	1014	4	1,036	—
—	—	—	3	1,023	—
40	0,99	0223	3	1,010	—
40	0,94	2131	—	—	9,46
40	0,93	1124	—	—	—
			4,092		4,115

2,92
4,77
1,632

Распространение гексагональных модификаций серебра, по-видимому, не ограничивается рудами рассматриваемых месторождений. Так, в одной из опубликованных работ [207] приведена дебаеграмма гипергенного серебра одного из золоторудных месторождений Узбекистана, некоторые межплоскостные расстояния которой (2,26; 1,659; 1,010, табл. 16) отвечают возможной гексагональной фазе, присутствующей в смеси с кубической.

Морфология выделений самородного серебра. Среди разнообразных морфологических разновидностей самородного серебра можно выделить три группы.

1. Неправильные комковатые, ксеноморфные уплощенные и пластинчатые выделения обычны в рудах колчеданных и колчеданно-полиметаллических месторождений. Самородное серебро заключено в интерстициях и трещинах, часто образует каймы вокруг серебросодержащих сульфидов и сульфосолей. Размеры ксеноморфных выделений серебра — доли миллиметра, редко несколько миллиметров. Внутренняя структура мелкозернистая без признаков зональности [140].

Неправильные ксеноморфные скопления самородного серебра встречаются также и в серебро-полиметаллических месторождениях жильного типа и месторождениях "пятиэлементной формации", в рудах которых они могут достигать колоссальных размеров. В месторождении Шнееберг (Австрия) был известен самородок серебра [213] весом 20 т, а скопления серебра весом несколько килограммов были обычны для месторождений Мексики, Чили, Норвегии. Крупные самородки серебра находились на верхних горизонтах месторождений, с глубиной отмечалось уменьшение их размеров.

Мелкие (сотые и десятые доли миллиметра) ксеноморфные комковатые или уплощенные выделения серебра обычны в малоуглубленных золото-серебряных месторождениях. Структура выделений монокристаллическая, редко встречаются сростания двух—трех зерен. Травлением выявляется их зональное строение. Прямолинейные зоны, ориентированные по [110] в плоскости октаэдра, сменяются к периферии зерен тонкими фестончато-изогнутыми сближенными зонами. Некоторые зерна обладают волокнистой или концентрически-зональной структурой колломорфного типа. Внутренняя структура мелких ксеноморфных выделений серебра из руд рассматриваемого типа позволяет отличать их от аналогичных по форме зерен из колчеданных и колчеданно-полиметаллических месторождений.

2. Пластинчатые дендриты и дендритоиды, изогнутые ленты и волокна, вытянутые сдвойникованные, реже изометричные кристаллы кубического, октаэдрического и додекаэдрического габитусов описаны для серебро-полиметаллических руд жильного типа (Конгсберг в Норвегии, Фрейберг в ГДР и др.) [173] и месторождений "пятиэлементной благородной формации" (Кобальт в Канаде, Шнееберг в Австрии и Аннаберг в ГДР и др.). Дендриты самородного серебра изредка находятся в колчеданных рудах и известны в малоуглубленных золото-серебряных месторождениях. В последних крупные (1—1,5 см) дендритовидные сростки пластинчатых кристаллов самородного серебра, уплощенных по октаэдру, обнаруживаются в полостях отслаивания вдоль тонкой полосчатости колломорфно-фестончатых агрегатов кварц-адуляр-хлоритового состава. Особенностью

пластинчатых дендритов из этих месторождений являются реликты коллоидных структур, выявляемые структурным травлением при электронно-микроскопическом изучении утоненных препаратов. Участки с сохранившейся внутри кристаллов самородного серебра тонкодисперсной фазой представляют собой агрегат ультрамелких частиц размером около 200 Å неправильной округлой или шестиугольной формы, среди которых обнаружены самородные Cu, Ni, Fe.

3. Тончайшие мелкие пластинки, налеты, тонкие ветвистые дендриты и моховидные образования самородного серебра особенно характерны для зоны окисления сульфидных месторождений.

Физические свойства. Изучена дисперсия отражения и вариации микротвердости самородного серебра. Отражение измерено Л.Н. Вяльсовым на приборе "ПИОР" (объектив 3 фирмы Лейтц с эффективной апертурой 0,1; направление колебаний поляризатора перпендикулярно плоскости падения). Эталон—пирит. Относительная погрешность измерений $\pm 2\%$. Исследованные зерна самородного серебра изотропны, двуотражения и анизотропия в воздухе не наблюдаются, что объясняется безусловным преобладанием кубической модификации в образцах. Отражение заметно ниже, чем указывается в справочниках. Характер дисперсии отражения в видимой области спектра аналогичен известному для самородного серебра (см. табл. 15).

Твердость самородного серебра измерена на микротвердомере ПМТ-3, тарированном по NaCl. По 50 замерам 10 образцов величины микротвердости варьируют в пределах 51–59 кгс/мм², составляя в среднем 53,5 кгс/мм². Форма отпечатков индентора — изотропная.

СИСТЕМА Cu–Zn (Pb, Sn, Sb)

Природные соединения бинарной системы Cu–Zn включают самородную медь, ее особую разновидность — цинкистую медь, являющуюся аналогом искусственной латуни, и самородный цинк. Указанные самородные металлы содержат переменное количество примесей Zn, Pb, Sn, Sb, Ni, Fe. Содержания Sb максимальны в купростибите, являющемся природным аналогом фазы Cu₂Sb системы Cu–Sb.

Самородная медь

Самородная медь относится к числу наиболее распространенных в земной коре самородных металлов. В качестве аксессуарного минерала она установлена в метеоритах (октаэдритах, палласитах, хондритах, в том числе углистых ахондритах), лунном реголите, земных магматических породах основного, среднего, кислого и щелочного составов, осадочных толщах. Промышленные скопления самородной меди связаны с гидротермальной деятельностью — постмагматическими изменениями вулканогенных и интрузивных пород основного состава; значительные ее концентрации известны в месторождениях типа медистых песчаников и сланцев, генезис которых спорен.

В гидротермальных рудах золота самородная медь относится к числу редких минералов, причем не всегда бесспорно ее гипогенное происхождение.

ние [72]. Первичное происхождение этого минерала с уверенностью установлено в ряде уральских золоторудных месторождений, скарных и колчеданно-полиметаллических рудах, некоторых проявлениях стратиформного полиметаллического типа.

Парагенезисы самородной меди в самых различных геологических образованиях имеют много общего. Изложенный в предыдущих разделах фактический материал по условиям нахождения самородной меди можно суммировать следующим образом.

1. Наиболее часто повторяющейся ассоциацией самородной меди в метеоритах является ассоциация медь–троилит–железо. В палласитах наблюдались отдельные включения меди внутри троилита, чаще — по границам зерен камасита и троилита, содержащего включения макинавита и пентландита [252]. В железных и каменных метеоритах мелкие выделения меди располагаются во внешней кайме троилитовых нодулей, обычно в сростаниях с хромшпинелидами и фосфатами, часто находясь внутри зерен хромита [204]. Образование самородной меди относится к позднему этапу становления метеоритов при температуре ниже 400°C в условиях низкой фугитивности кислорода и серы ($f_{\text{S}_2} = 10^{-15}$ атм).

2. В лунном реголите самородная медь также находится в парагенезисе с троилитом, присутствуя во включениях краевой части зерен троилита, сростающегося с ильменитом. Обнаружены также включения меди вместе с включениями самородного никеля и сульфидов в анортите и гиперстене [6].

3. В земных базитах и ультрабазитах находки самородной меди относятся к их серпентинизированным и родингитизированным разновидностям. В серпентинитах медь сростается с серпентином (так называемым аморфным серпентином) и хлоритом, располагаясь по трещинам спайности последнего. В уральских серпентинитах наблюдались признаки возникновения самородной меди за счет кубанита; выделения самородной меди группировались на месте частично разложившегося сульфида меди [111]. Сростания самородной меди с серпентином и антигоритом характерны для родингитизированных разновидностей базит-ультрабазитовых пород — джозефинита, хлограпитов. Отмечено, что самородная медь в джозефините является более поздним минералом, чем железо-никелевые металлы, вместе с которыми она постоянно встречается.

Парагенезисы меди, близкие тем, что известны в метеоритах и джозефините, установлены в габбро-долеритах трапповой формации. Мелкие выделения самородной меди окаймляют включения троилита в самородном железе, крупные скопления которого приурочены к горизонту пегматоидных такситовых габбро-долеритов.

4. Для кислых и умеренно-кислых интрузивных пород парагенезисы самородной меди не установлены. В щелочных породах (Мурунский массив) в агрегате чаройта, калиевого полевого шпата и кварца медь ассоциирована с сульфидами меди; описаны оторочки этого минерала вокруг халькозина [61].

5. В продуктах постмагматической деятельности магматических очагов основного состава самородная медь входит в состав низкотемпературного гидротермального парагенезиса минералов — кальцита, кварца, пренита, разнообразных цеолитов; сопутствующим минералом является самород-

ное серебро, реже медьсодержащий магнетит. Перечисленные минералы вместе с самородной медью заполняют миндалины в миндалекаменных разностях базальтоидов или слагают прожилки в этих породах, а также в лавах, туфах и туффитах туфо-лавовых толщ. В цеолититах Закавказья самородная медь сопровождается большим количеством других самородных металлов (Zn, Pb, Fe, Sb, Sn и др.) [211].

б. В колчеданных, скарновых и гидротермальных золоторудных месторождениях самородная медь наблюдается в сростании с кварцем и гидратированными слоистыми силикатами. В месторождения Южного Урала ей сопутствуют разнообразные самородные металлы, их природные твердые растворы и интерметаллиды. Для самородной меди из Кумакского месторождения характерны сростки с самородным золотом и цинкистой медью; она обнаружена также в интерстициях зерен цинкистой меди и в прожилковидных скоплениях, пересекающих агрегаты стистаита, самородных свинца и олова (рис. 38). Вместе со стистаитом и купростибитом самородная медь окаймляет порфиробласты анкерита в карбонатизированных туфах андезито-дацитов, вмещающих золото-кварцевые жилы этого месторождения.

В самородной меди из стратиформного полиметаллического проявления в Южном Верхоянье методами аналитической просвечивающей электронной микроскопии обнаружены включения нантокита (CuCl), замещающего медь и в свою очередь замещаемого халькозинном (рис. 39), а также самородного железа, биотита, графита и галита (последний сростается с графитом и находится внутри его чешуек). Диагностированы мельчайшие выделения барита. Распространены скопления аморфных частиц, в составе которых по данным энергодисперсионного анализа присутствуют Al, Ca, Cl, S.

Парагенезисы самородной меди, таким образом, включают, с одной стороны, сопутствующие ей другие самородные металлы — железо, никель, их твердые растворы и интерметаллические соединения, серебро и золото (в метеоритах и земных базит-ультрабазитовых породах), свинец, олово, стистаит, купростибит, цинкистую медь и золото (в гидротермальных рудах), с другой стороны — гидратированные слоистые силикаты группы серпентина, слюд и хлорита, распространенные как в измененных базит-ультрабазитах, так и в гидротермальных рудах. Наряду с самородными металлами, цеолиты — характерные спутники самородной меди в продуктах постагматических изменений базальтоидов.

Химический состав и кристаллохимические особенности. По экспериментальным данным известно, что медь в твердом состоянии способна к неограниченной смесимости с Ni и практически полному ее отсутствию с Fe; при 700°C предел растворимости Fe в меди составил 0,5%, а при 200°C — $1,3 \cdot 10^{-5}\%$. Для тройной системы Cu–Fe–Ni установлена смесимость между медью и тэнитом и очень ограниченная смесимость между медью и камаситом [238]. Пределы растворимости в меди Zn — около 39% ($> 400^\circ\text{C}$), Sn — 15,8% (520°C) и 11,0% (350°C), Pb — всего 0,29% ($> 600^\circ\text{C}$), однако в электролитически осажденных Cu–Pb сплавах в твердом состоянии в меди растворяется до 10–12% Pb [205]. При повышении предела растворимости примесей в сплавах меди образуются соединения электронного типа и интерметаллиды.

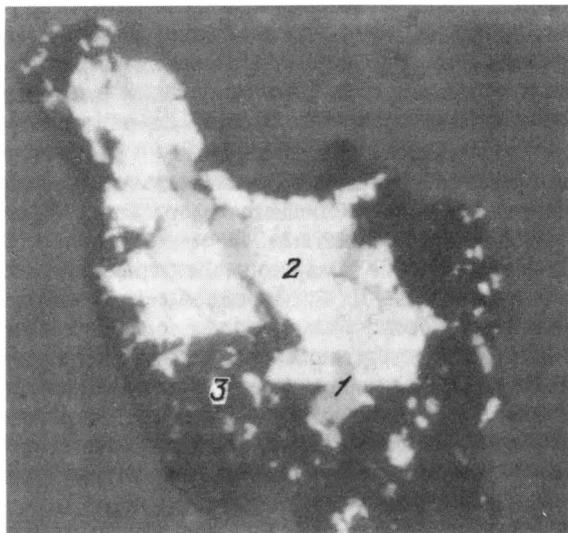


Рис. 38. Прожилковидные скопления самородной меди (1) с примесями Sn, Pb, Sb, Zn (природной бронзы) в агрегатах стистаита (2) и самородного свинца (3). Полир. шл., увел. 300. Южный Урал

Литературные сведения о химическом составе самородной меди весьма немногочисленны; указываемые в справочниках свойственные этому минералу из некоторых гидротермальных руд высокие содержания примесей Ag (до 10%) и Fe (до 1,5%) нуждаются в уточнении современными локальными методами исследований. Известно, что самородная медь из серебро-полиметаллических месторождений обычно обогащена примесью мышьяка, содержания которой в особой мышьяковистой разновидности — витнеите — достигают 12%. Состав самородной меди, обнаруженной ранее в колчеданных и золоторудных месторождениях, не изучен. Судя по единичным определениям, медь из этих месторождений характеризуется высокой химической чистотой [115].

Результаты выполненных в последние годы локальных микронзондовых анализов позволяют утверждать, что по составу примесей выделения меди в различных геологических объектах существенно различаются (табл. 17). Для самородной меди, ассоциирующей с самородным железом, аваруитом, никелистым железом, сульфидами Fe и Ni (парагенезисы, свойственные метеоритам, лунным породам, земным ультрабазитам, преобразованным в процессе серпентинизации и родингитизации), характерной примесью является Ni. Содержания последнего составляют 2–5%, с максимальными значениями, аналогичными для меди из джозефинита. Как для метеоритов, так и земных серпентинитов, содержания Ni в меди не строго постоянны, причем отмечается, что наименьшие из них ($< 0,1\%$) характерны для зерен малых размеров [238]. Высокой чистотой (всего 0,001% Fe) отличается медь в слабо минерализованных миндалекаменных диабазах, тогда как медь из промышленных проявлений того же типа часто содержит

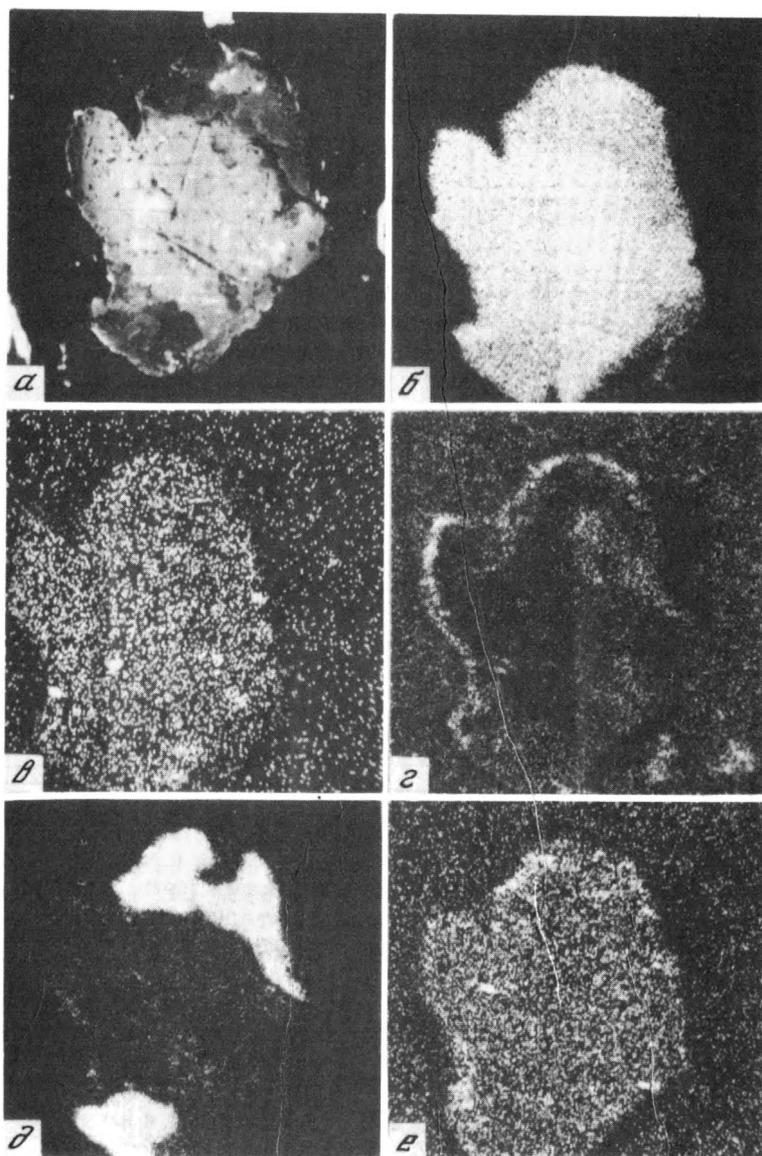


Рис. 39. Сrostок самородной меди с хлоридами меди. Снято в поглощенных электронах (а) и рентгеновском излучении Cu (б), Fe (в), S (г), Cl (д), Ca (е). Южное Верхоянье

примесь мышьяка. Сведения о примесях меди из магматических пород других составов отсутствуют.

Практически беспримесная самородная медь установлена в одном из стратиформных свинцово-цинковых проявлений Южного Верхоянья. По данным микрозондовых анализов (см. табл. 17) в ней присутствует Fe (0,01–0,02%) и в одном из трех проанализированных образцов Zn (0,01%).

Таблица 17

Химический состав самородной меди

Элементы	Метеориты			Лунные породы	Магматические породы			
	октаэдри- ты [238]	палласиты [238]		реголит [13]	ультраосновные [180, 223]		основные	
					джозефи- нит	серпентинит	трапты [180]	
	1	2	3	4	5	6	7	
Cu	98,0–99,0	98,6	99,4		93,0	96,8	99,65	
Zn	–	–	–	7,9–11,0	–	–	–	
Sn	–	–	–	–	–	–	–	
Pb	–	–	–	–	–	–	–	
Co	–	–	–	–	0,1–1,0	0,01	–	
Ni	1,0–2,0	2,0	–	–	1,0–5,0	2,86	–	
Fe	1,0–2,0	0,3	–	–	0,1–1,0	0,08	–	
Прочие	–	–	–	S 0,5–0,7 O 2,3–6,7 C 2,2–20,8	–	–	S 0,001 0,003 Ag 163,3 г/т Au 0,20 г/т Pt, Pd, Rh 0,2 г/т	

Примечание. Приведены результаты микрозондовых анализов, за исключением ан. 4 (данные оже-спектроскопии) и ан. 7 (химический анализ). Анализ 11 близок по составу бронзе марки ОУС-5-5 с содержанием Zn 4–6, Sn 4–6, Pb 4–6%.

Самородная медь из этого проявления сростается с хлоридами меди – нантокитом и атакамитом, замещаясь ими с краев зерен. Замещение меди и нантокита ее оксихлоридом является, очевидно, гипергенным процессом, тогда как возникновение нантокита возможно в гидротермальных условиях.

Наряду с беспримесной самородной медью в гидротермальных рудах золота (месторождения Южного Урала) обнаружены разновидности неизвестного ранее в природе состава. Кумакская медь содержит значительные количества примесей Zn, Sn, Pb примерно в равных концентрациях (около 5%) и Fe, Ni, содержания которых менее 1%; в некоторых зернах присутствуют только примеси Zn и Sn, а айдырлинской меди – только Zn. Свинцово-оловянисто-цинкистая разновидность самородной меди является природным аналогом бронзы. Сходство состава этого минерала (см. например, ан. 11 в табл. 17) с некоторыми видами технической бронзы настолько велико, что если бы микрозондовому анализу не подвергались мелкие выделения этого минерала, сростающиеся со стистатитом и анкеритом, то была бы полная уверенность в загрязнении пробы искусственным материалом арматуры и антифрикционных деталей.

Самородная медь из скарных месторождений содержит (по данным энергодисперсионного анализа) незначительные примеси мышьяка (не-

Гидротермальные месторождения (данные автора)								
полиметаллические				золоторудные				
Южное Верхоянье				Южный Урал				
8	9	10	11	12	13	14	15	
97,55	97,34	97,27	83,79	85,86	84,70	86,94	87,38	
0,01	0,01	0,01	5,34	5,27	5,05	7,41	8,07	
—	—	—	5,16	4,84	5,02	—	—	
—	—	—	4,59	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	
0,01	0,01	0,01	—	0,44	0,42	—	—	
0,01	0,01	0,02	0,25	0,29	0,24	0,17	—	
—	—	—	—	—	—	0,15	—	

сколько процентов); Н.А. Блохиной (устное сообщение) в рудах этого же типа обнаружены арсениды меди — домейкит и коутекит.

Структурный тип меди — гранецентрированная кубическая ячейка, пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $a_0 = 3,6153 \text{ \AA}$ (для чистого металла). Дебаеграмма беспримесной самородной меди из Южного Верхоянья: 2,31 (4) (111); 2,06 (10) (111); 1,982 (3) (200); 1,795 (6) (200); 1,403 (3) (220); 1,260 (7) (220); 1,195 (3) (311); 1,146 (2) (220); 1,08 (10) (311); 1,039 (10) (222); параметр элементарной ячейки ($a = 3,60 \text{ \AA}$) несколько меньше, чем для искусственной меди. Примеси Zn, Sn, Pb увеличивают межплоскостные расстояния (при сохранении структурного типа меди); для свинцово-оловянисто-цинкистой разновидности меди из Кумакского месторождения — природного аналога бронзы — параметр элементарной ячейки составил $a_0 = 3,62 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

Морфология выделений и физические свойства. Известные для самородной меди хорошо образованные кристаллы в форме кубов, додекаэдров, тетрагексаэдров, их дендритовидные сростки, проволоки, моховидные образования характерны для месторождений, связанных с процессами выветривания и зоной окисления. Детальные кристаллографические исследования кристаллических многогранников меди выполнены Г. Розе еще 1837 г. на примере образцов из зоны окисления контактовых медно-

сульфидных месторождений Урала (Турьинские рудники). Гипогенная самородная медь, распространенная в серпентинитах, минерализованных миндалекаменных диабазах, интрузивных породах кислого и среднего состава, по имеющимся сведениям, имеет форму неправильных частиц, обычно мелких (менее 1 см в диаметре) с неоднороднозернистым внутренним строением. Крупные самородки меди известны для Тайметского месторождения в Горной Шории, где обнаружена целая плита этого минерала весом в несколько тонн, неправильной формы. Предполагается, что крупные самородки меди, приуроченные к раздувам быстро выклинивающихся трещин в миндалекаменных диабазах с мелкой вкрапленностью того же минерала, образованы в результате гипогенного переотложения прожилково-вкрапленной минерализации [185].

Самородная медь в изученных гидротермальных ее проявлениях, как и в магматических породах, характеризуется неправильной ксеноморфной формой выделений часто уплощенных, пластинчатых, и мелкими размерами (доли миллиметра, обычно 100–200 мкм). С поверхности обычно покрыта черными налетами вторичных продуктов окисления; самородная медь из стратиформного свинцово-цинкового проявления Южного Верхоянья в полированных шлифах через год после их изготовления покрылась каймой черных дендритовидных новообразований халькозина.

Структурным травлением в пластинчатых выделениях самородной меди выявляются элементы неоднородного строения. Для этого минерала из Айдырлинского месторождения установлено зональное строение с центральным ядром, выполненным фазой пластинчатого строения и внешней каймой, сильнее затравливающейся, с мелкозернистой структурой; по данным микросондовых анализов различия в составе центральной и краевой части не устанавливаются. Для кумакской меди, содержащей примеси Pb, Sn, Zn (природный аналог бронзы), характерно неоднородное строение с элементами волокнистой структуры.

Самородная медь, в том числе ее свинцово-оловянисто-цинкистые разновидности, — мягкий, ковкий, пластинчатый минерал. Микротвердость беспримесной меди, измеренная при нагрузке 50 г, составляет 90–140 кгс/мм². Дисперсия отражения приведена в табл. 15.

Цинкистая медь — разновидность самородной меди

Цинкистая медь заслуживает отдельного описания, так как является новой разновидностью самородной меди с необычно высокими содержаниями цинка.

В последние годы этот минерал, кроме нахождения в гидротермальных рудах, был обнаружен на Луне и в земных породах основного и кислого состава.

Условия нахождения и парагенезисы. Цинкистая разновидность самородной меди (латунь Cu + Zn) была описана ранее среди металлических частиц, извлеченных из лунных образцов базальтов и брекчий (материалы Аполлона-11 и Аполлона-12). Отмечены сростания этого минерала с троилитом и полевым шпатом [236]. В земных базит-ультрабазитах цинкистая медь найдена среди кимберлитов, пикритовых порфиритов и габбро-долеритов трапповой формации; сведения о природных сростаниях этого минерала

отсутствуют [180]. Изолированные частицы цинкистой меди отмечались также в протолочках пород кислого и умеренно-кислого состава.

Первые находки цинкистой меди в гидротермальных рудах относятся к минерализованным породам с золото-карбонатными жилами (Закавказье). Мелкие реликты этого минерала находились в нацело измененном серпентините, превращенном в кварц-карбонат-слюдистую породу. Выгнутые и неправильные частицы его были замещены с краев вторичными гипергенными окислами железа и меди и срастались с ярко-зеленой слюдой, по данным химических анализов и электронографии относящейся к хромсодержащему мусковиту (Cr_2O_3 1,10%) политипных модификаций 1М и 2М₁. В тонкодисперсной смеси этих минералов присутствовали также мелкие зерна хромита. Рентгеновским и микродифракционным анализом в сростках с цинкистой медью определен графит. Вторая находка этого минерала была сделана в протолочках штучных проб золото-кварцевых жил в углистых сланцах и минерализованных кварц-карбонат-полевошпатовых метасоматитах южноуральского месторождения. Содержания цинкистой меди составляют 5–50 г/т. В результате обработки методами математической статистики данных минералогического анализа выявлены устойчивые положительные корреляционные связи ($r > 0,5$ при критическом значении 0,322 для 95% вероятности) цинкистой меди с хромитом, магнетитом, титаномагнетитом, ильменитом, турмалином, эпидотом. Обнаружены непосредственные сростания цинкистой меди с кварцем, магнетитом, а также с самородными золотом и цинком. Зерна этого минерала по границам замещаются медью самородной (рис. 40), которая образует также самостоятельные скопления в ассоциации с цинкистой медью. Цинкистая медь встречается также в протолочках кварц-альбитовых метасоматитов с карбонатами и углеродистым веществом, содержащих тонкую вкрапленность золотоносных пирита и арсенопирита (месторождения Таджикистана). Проволоковидные выделения цинкистой меди обнаружены в тонких трещинах окварцеванных гранодиоритов Чинорсайского массива в Центральном Таджикистане. В этих породах, характеризующихся прожилково-вкрапленной золото-сульфидно-кварцевой минерализацией, цинкистая медь ассоциирует с мелкими шариками самородного железа, почти нацело замещенного лепидокрокитом в верхних частях рудных тел.

Поскольку большая часть находок цинкистой меди сделана в протолочках минерализованных пород, в которых обнаруживаются изолированные частицы этого минерала, представлялось необходимым выяснить характер возможных минеральных включений в них. В механически утоненных частицах цинкистой меди (изучено пять образцов из указанных выше месторождений) методами аналитической просвечивающей электронной микроскопии установлены включения мусковита, лизардита, графита, сростки галита и сильвина; постоянно присутствуют аморфные частицы, в состав которых входят Al, Ca, иногда Si, Cl и S. В айдырлинской цинкистой меди обнаружены мельчайшие зерна кварца; встречено одно выделение халькозина. Для этого минерала из кумакских кварцевых жил, секущих фельдшпатизированные вулканогенные породы (глубина взятия образца от поверхности 332 м), характерны включения самородного свинца, находящегося в сростании с хлоритом, тогда как сама цинкистая медь сростается с мусковитом. В цинкистой меди, обнаруженной в кварцевых

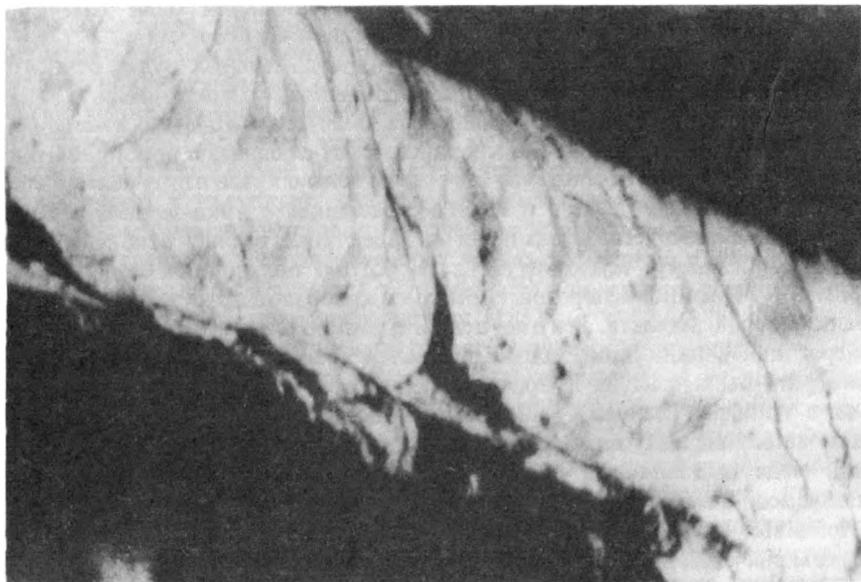


Рис. 40. Замещение зерен цинкистой меди (природной латуни) самородной медью. Полир. шл., увел. 500. Южный Урал

жилах среди углистых сланцев (верхние горизонты того же месторождения), наряду с аморфными частицами состава Al, Ca, Cl, S диагностированы включения муассанита.

Парагенезисы цинкистой меди в гидротермальных рудах близки таковым для самородной меди; судя по структурным взаимоотношениям этих минералов, устанавливаемым в полированных шлифах, последняя является более поздним минералом, нередко замещающим цинкистую медь.

Химический состав и кристаллохимические особенности. Природная цинкистая разновидность самородной меди — аналог искусственной латуни.

По экспериментальным данным (рис. 41) растворимость Zn в меди с сохранением свойственной меди кубической гранецентрированной структуры составляет 38,7% при температуре 400°C, уменьшаясь до 33,3% при 167°C [205]. Многочисленные исследования ряда физических свойств α -латуни приводят к выводу, что эта фаза не претерпевает превращений вплоть до указанных максимальных содержаний примесей Zn: исключение составляют измерения удельной теплоемкости, незначительные аномалии которой в сплавах со структурой α -фазы при 200–260°C указывают на наличие сверхструктуры в концентрационной области существования возможного соединения Cu_3Zn .

Сплав меди с 44,8–48,2% Zn отвечает β -фазе, характеризующейся кубической объемноцентрированной ячейкой, ниже 450–460°C претерпевающей превращения типа упорядочения (переход β , простр. гр. $Im\bar{3}m \rightarrow \beta_1$ простр. гр. $Pm\bar{3}m$). При дальнейшем увеличении содержания Zn в

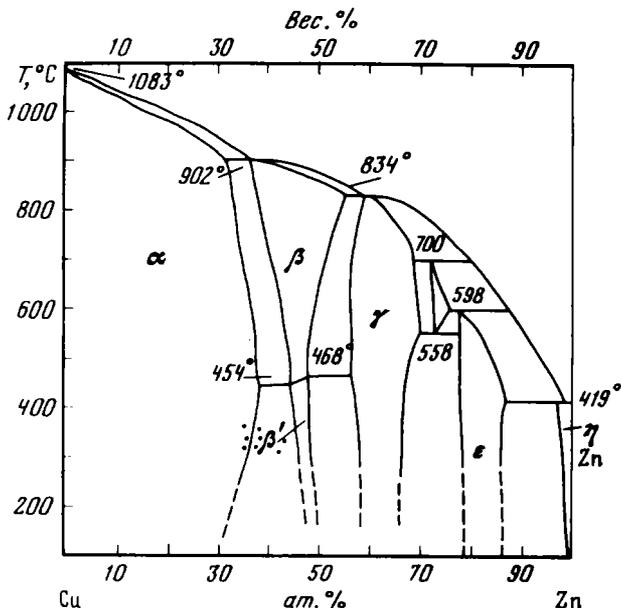


Рис. 41. Диаграмма состояния бинарной системы Cu–Zn [201] с точками составов самородной цинкистой меди, спроектированных в предполагаемую область температур минералообразования

сплавах возникает ряд фаз (γ , σ , ϵ), для структуры наиболее изученной из них γ -фазы установлена кубическая симметрия (пр. гр. $143m$) и идеальный состав Cu_5Zn_8 [205]. Области устойчивости указанных фаз бинарной системы Cu–Zn указаны на рис. 41.

Химический состав цинкистой меди из гидротермальных месторождений приведен в табл. 18 по сравнению с составом этого минерала из лунных и земных интрузивных пород. В целом содержания Zn составляют 17–45%, наименьшие из них установлены в рассматриваемой разновидности меди из кислых пород, наибольшие — из лунных пород. В породах базит-ультрабазитового состава содержания Zn в меди составляют 28–44%; по данным А.В. Округина с соавторами [142], максимальные их величины свойственны индивидуализированным обособлениям в матрице, содержания Zn в которой достигают 37,22%. Предполагается, что обособления высокоцинковистого состава отвечают β -фазе латуни.

Цинкистая медь из гидротермальных руд содержит сравнительно постоянные количества Zn 30–35%. В этом минерале из Кумакского месторождения микронзондовым анализом определена примесь Au (до 0,26%); около 1,5% Au содержится также в цинкистой меди из цеолитов Закавказья (см. табл. 18). Примеси Fe (около 1%) свойственны этому минералу из Айдырлинского месторождения; незначительные количества S, по всей вероятности, связаны с включениями халькозина, диагностированного методами электронной микроскопии.

Таблица 18. Химический состав цинкистой меди (в %)

Вмещающие породы	Cu	Zn	Sn	Fe	Pb	Au	S
Лунные породы [204]	55–70	0,3–0,5	–	–	–	–	–
Кимберлиты [180]	54,18– 70,45	28,64– 43,74	–	–	–	–	–
Пикритовый порфирит [180]	62–64	36–38	–	–	–	–	–
Габбро-долериты	58,64– –62,99	33,17– –41,29	–	00– 0,07	0,0– 1,24	–	–
Гранодиориты, аплиты [180]	69–83	17–31	–	–	–	–	–
Цеолититы [211]	74	24	–	–	–	1,5	–
То же	70,5	29,5	–	–	–	–	–
Гидротермальные месторождения золота*							
Кварц (Южный Урал)	63,58– –69,30	32,20– –34,85	–	–	–	0,0– 0,26	–
То же	65,19– –57,97	30,20– –33,34	–	0,47– –1,19	–	–	0,04– 0,07
Измененные гранит-порфиры (Закавказье)	63,49	34,65	–	–	–	–	–

*Материалы автора.

Таблица 19. Результаты расчета дебаграмм цинкистой меди

hkl	Гидротермальные месторождения					
	Южный Урал				Закавказье	
	1		2		3	
	I	d/n	I	d/n	I	d/n
110?	–	–	1	2,73	1	2,811
111	7	2,358	3	2,36	3	2,358
111	10	2,133	10	2,14	10	2,129
200	0,5	2,040	–	–	5	2,08
200	7	1,851	3	1,845	3	1,858
220	1	1,442	1	1,438	–	–
220	10	1,309	9	1,304	2	1,308
311	1	1,229	1	1,224	–	–
222	0,5	1,179	–	–	–	–
311	10	1,113	9	1,104	–	–
222	7	1,066	4	1,057	–	–
400	–	–	–	–	–	–
a_0	3,69 ± 0,01		3,68 ± 0,01		3,70 ± 0,01	

П р и м е ч а н и е. Условия съемки – камера РКД (57,3 мм), Fe-излучение без фильтра, диаметр резинового шарика 0,2 мм.

В цинкистой меди из гидротермальных руд примеси Sn, Pb и Sb присутствуют в малых содержаниях, оцениваемых по данным спектральных анализов в сотые и десятые доли процента.

Пересчет данных анализов на кристаллохимическую формулу ($z = 4$) приводит к выводу, что в золоторудных месторождениях цинкистая медь может быть охарактеризована как природное соединение с обобщенной формулой Cu_2Zn .

Рентгеновские исследования подтверждают гомогенность цинкистой меди и отличие ее по величинам межплоскостных расстояний от чистой меди. На большинстве полученных дебаеграмм все рефлексы индицируются в кубической сингонии (табл. 19). Характер погасаний определяет пространственную группу $Fm\bar{3}m$ (структурный тип меди). Параметр элементарной ячейки ($a_0 = 3,69 \pm 0,01 \text{ \AA}$) заметно больше, чем у самородной меди ($3,605 \text{ \AA}$) и приближается к значению ($3,698 \text{ \AA}$), приведенному для искусственной α -фазы системы Cu–Zn, содержащей 38,05% Zn [205]. Параметр земной цинкистой меди из гидротермальных руд и габбро-долеритов идентичен параметру лунного аналога ($3,68 \text{ \AA}$) с кубической F-решеткой [236]. Несколько больше ($3,71 \pm 0,02 \text{ \AA}$) параметр кубической ячейки в природной латуни из цеолититов Грузии и океанических осадков (см. табл. 79). Н.П. Юшкин и М.А. Данилов [59] для цинкистой меди из андезито-базальтовой лавы приводят небольшой параметр $a_0 = 3,610\text{--}3,612 \pm 0,002 \text{ \AA}$.

На двух дебаеграммах этого минерала присутствует отражение $2,7\text{--}2,8 \text{ \AA}$, не индицирующееся в гранцентрированной кубической ячейке. Не исключено, что оно отвечает свехструктурному рефлексу 110, рас-

Таджикистан		Габбро-долериты [142]		Цеолиты [210]		Океанические осадки [216]	
4		5		6		7	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
—	—	—	—	—	—	—	—
2	2,37	3	2,360	5	2,365	3	2,37
9	2,14	10	2,138	10	2,157	10	2,15
1	2,05	2	2,046	2	2,057	—	—
6	1,856	4ш	1,853	7	1,870	8	1,86
1	1,447	1ш	1,440	2	1,446	—	—
8	1,307	3ш	1,303	7	1,310	6	1,31
2	1,228	1ш	1,227	1	1,232	5	1,22
1	1,178	1	1,175	1	1,179	—	—
10	1,111	4ш	1,113	8	1,115	—	—
8	1,064	3ш	1,065	7	1,065	6	1,07
1	1,015	—	—	—	—	—	—
$3,69 \pm 0,01$		$3,69 \pm 0,03$		$3,71 \pm 0,02$		$3,72 \pm 0,01$	

четные величины межплоскостных расстояний которого для указанных в табл. 19 параметров составляют 2,60–2,62 Å. Ввиду неполного совпадения указанных значений это предположение требует проверки. Данные микродифракции для всех четырех изученных зерен цинкистой меди свидетельствуют о принадлежности ее структуры к кубическому границентрированному типу.

Таким образом, цинкистая разновидность самородной меди является химическим и структурным аналогом α -латуни. Несмотря на высокие содержания Zn, превышающие предел растворимости Zn в меди (образцы из лунных пород, кимберлитов и габбро-долеритов), отклонений от структурного типа, свойственного меди, по рентгеновским данным для природных образцов не отмечается.

Морфология выделений и физические свойства. Цинкистая медь встречается в природе в виде мелких неправильных выделений, комковидных или пластинчатых, иногда пленочных. Встречены удлиненные проволоковидные выделения. Размеры выделений обычно 0,1–0,2 мм, реже 1–2 мм, форма пластинок лапчатая. Пластинки покрыты красновато-бурыми, реже черными налетами гипергенных окислов. При царапании стальной иглой на поверхности частиц остается желтый блестящий след.

Структурным травлением в пластинчатых и проволоковидных выделениях выявляется волокнистое строение (рис. 42). Волокна цинкистой меди располагаются поперек удлиненных выделений этого минерала. Они характеризуются невъдержанной толщиной (0,001 мм и менее), соединяются друг с другом короткими "перемычками", так что в некоторых локальных участках создается впечатление петельчатой структуры. Волокна, остающиеся почти без изменений при травлении азотной кислотой, погружены в матрицу нечетко волокнистого строения; матрица затравливается интенсивнее волокон, покрываясь буроватым налетом. Сканирование по площади таких структурно-неоднородных выделений цинкистой меди не выявляет существенных различий в составе волокон и матрицы; дисперсия содержаний Cu и Zn составляет соответственно $\pm 0,9$ и $\pm 0,8\%$ (по данным микросондовых анализов 11 зерен из разных месторождений). Рассматривая особенности внутреннего строения выделений цинкистой меди, необходимо остановиться на включениях газовой фазы. Удлиненные эллипсоидной формы вакуоли размером 0,1–0,2 мм группируются в основании волокнистого агрегата цинкистой меди или располагаются внутри него, ориентируясь длинной осью вдоль волокон.

В одном из зерен цинкистой меди структурным травлением выявлены линейные и решетчатые структуры сростаний двух аналогичных, упомянутых выше фаз, одна из которых затравливается азотной кислотой, другая — остается без изменений. Самородная медь (с примесью цинка около 7%), концентрирующаяся в трещинах цинкистой меди, под действием азотной кислоты затравилась полностью. Не исключено, что неоднородность цинкистой меди обусловлена сростанием фаз с несколько варьирующими соотношениями Cu и Zn, причем наибольшие содержания Cu свойственны фазе, быстро реагирующей с кислотами. К сожалению, количественно оценить различия в содержаниях Cu и Zn с помощью микросондового анализа не представляется возможным из-за мелких

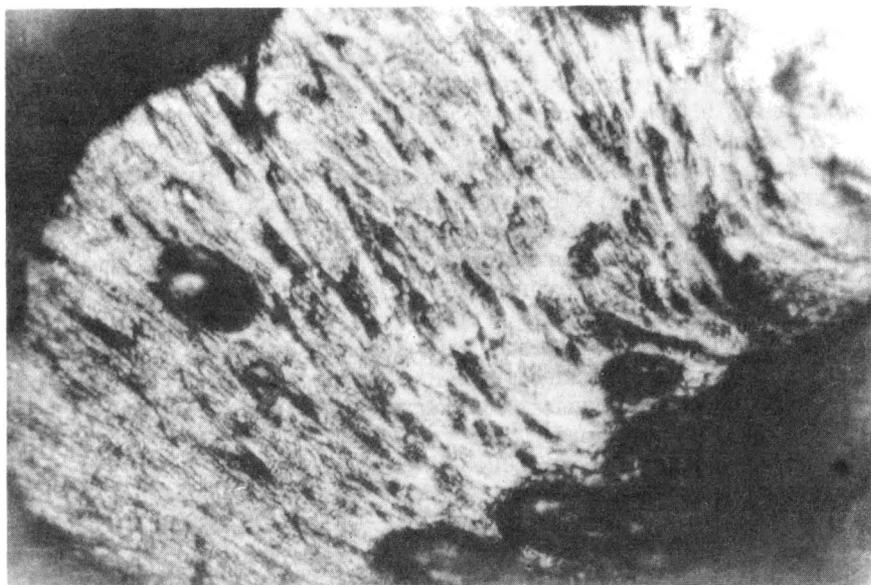


Рис. 42. Волокнистое строение зерен цинкистой меди с включениями газовых пузырьков. Полир. шл., травл., увел. 350. Средняя Азия

размеров фаз; вариации содержаний этих элементов для описываемого образца составляют всего $\pm 1\%$ при 32,71% Zn и 66,23% Cu.

В отраженном свете под микроскопом цинкистая медь ярко-желтая; в изолированных зернах легко может быть спутана с самородным золотом, а в сростках с золотом отличается несколько меньшим отражением. Изотропна. В некоторых зернах отчетливо анизотропна с цветным эффектом от ярко-желтого до голубоватого оттенков, напоминающим ложный эффект анизотропии самородного золота. Двуотражение в воздухе не отмечено. Дисперсия отражения цинкистой меди заметно отличается от таковой для самородной меди и сходна с самородным золотом (см. табл.15).

Твердость микровдавливания (ПМТ-3, при нагрузке 20 г) составляет 110 ± 5 кгс/мм². Отпечатки алмазного индентора обладают изотропной формой с прямыми или вогнутыми сторонами, что свидетельствует о пластичности минерала. Природная медь гораздо тверже искусственного Cu-Zn сплава (так называемой двойной латуни) с 36% Zn, микротвердость которой составляет 56 кгс/мм² (по Бриннелю). Упрочение, возможно, обусловлено неоднородной структурой и волокнистым строением.

Удельный вес, измеренный микрометодом, равен 9,38 г/см³, что заметно выше, чем вычисленное значение рентгеновской плотности 8,48 г/см³, что возможно, связано с присутствием в исследованных зернах микроростков посторонних минералов и примесей Fe и Au.

Самородный цинк

Самородный цинк относится к числу минералов, находки которых в золотоносных россыпях вызвали сомнения в их природном происхождении. Первые достоверные упоминания о существовании самородного цинка в природе относятся к описаниям этого минерала во включениях в самородной платине Авроринского месторождения в районе Нижнего Тагила [111]. Впоследствии самородный цинк был обнаружен во многих пунктах в различных геологических образованиях.

Условия нахождения и парагенезисы. Самородный цинк не встречен ни в метеоритах, ни в лунных породах. Часты находки этого минерала в земных породах кислого и умеренно-кислого состава, тогда как в базит-ультрабазитовых породах самородный цинк был обнаружен лишь в последние годы. Наряду с прочими самородными металлами он присутствует в золоторудных месторождениях, ранее был известен в зоне окисления медно-цинковых руд.

Зерна и пластинки самородного цинка, обнаруживаемые в протоочках кимберлитов некоторых трубок Якутии, пикритовых порфиринов и габбро-долеритов севера Сибирской платформы, нередко сохраняют на своей поверхности примазки серпентин-карбонатного вещества. Во внешней части зерен цинка присутствует тонкая кайма цинкита.

Самородный цинк найден в гранодиоритах Хатыннахского массива в Якутии и в верхнемеловых гранитах Камчатки; обнаружен автором в гранодиоритовых массивах, аплитовых и пегматоидных дайках и двуслюдяных гранитах Южного Урала. Мелкие частички цинка в этих породах находятся в сростании с кварцем, содержат включения графита и слоистых силикатов типа бертьерина. Цинкит замещает самородный цинк в участках его аморфизации (данные аналитической электронной микроскопии). Самородный цинк и сопутствующий ему цинкит (обычно развивающийся за счет цинка) в вулканитах кислого состава (липаритовых порфирах, вулканическом стекле), как и в породах гранит-гранодиоритового состава, обычно сростаются с кварцем или кислым стеклом. Для кислых вулканитов рифей-раннепалеозойских магматических комплексов севера Урала Б.А. Голдиным [19] указывается ассоциация самородного цинка с муассанитом, шпинелью и пиритом.

В золоторудных месторождениях самородный цинк входит в состав ассоциации самородных металлов; обнаружены сростания его с цинкистой медью, самородным золотом и углеродистым веществом в тонких прожилках, секущих жильный кварц среди углистых сланцев. Среди мельчайших включений в самородном цинке, устанавливаемых на электронно-микроскопическом уровне, диагностированы графит, хлориды щелочей (галит и сильвин), минералы серпентиновой группы. По микропарагенезису самородный цинк из кварцевых прожилков оказывается идентичным цинку, входящему в состав аксессуарных минералов интрузивных пород кислого и умеренно-кислого состава, распространенных в рудных телах месторождений.

Химический состав и рентгеновская характеристика. Встреченный в природе самородный цинк содержит незначительное количество примесей. Микронзондовые рентгеноспектральные анализы обычно указывают содержания Zn, близкие к 100%, в образцах этого минерала из базит-

Таблица 20

Химический состав самородного цинка из золоторудного месторождения (Южный Урал)

Элементы	Вес. %		
Zn	98,42	98,35	98,25
Cu	0,02	0,02	0,02
Pb	0,07	0,04	0,11
Sb	0,03	—	0,01
Fe	0,08	—	—
S	0,06	—	—
Сумма	98,68	98,41	98,39

Таблица 21

Результаты расчета дебаграмм самородного цинка (Кумак, Южный Урал)

hkil	Минерализованный туф Д ₂₋₃		Кварцевая жила с золотом и сульфидами		Котансинский гранитный массив		Искусственный [118]	
	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
ZnO	1	3,13	—	—	1	3,12	—	—
ZnO	1	2,90	—	—	1	2,89	—	—
0002β	3	2,75	2	2,73	2	2,72	2	2,74
ZnO	2	2,64	—	—	1	2,65	—	—
10 $\bar{1}$ 0β	2	2,56	—	—	—	—	1	2,552
0002	8	2,48	7	2,48	8	2,48	4	2,472
10 $\bar{1}$ 0, 10 $\bar{1}$ 1β	8	2,31	7	2,32	8	2,30	5	2,311
1011	10	2,09	10	2,09	10	2,09	10	2,092
1012β	1	1,875	1	1,778	2	1,867	3	1,858
1 $\bar{0}$ 12	4	1,690	4	1,690	8	1,692	8	1,683
11 $\bar{2}$ 0β	2	1,482	2	1,477	4	1,480	5	1,476
1013	5	1,345	4	1,345	—	—	1	1,357
1120	4	1,334	4	1,334	10ш	1,337	9	1,339
2020β	2	1,297	1	2,92	4	1,300	3	1,292
0004	3	1,240	2	1,238	5	1,239	4	1,235
2020	7	1,173	6	1,174	10	1,176	9	1,173
20 $\bar{2}$ 2β	2	1,156	1	1,154	4	1,156	3	1,154
20 $\bar{2}$ 1	7	1,123	6	1,123	10	1,125	6	1,128
10 $\bar{1}$ 4	2	1,090	2	1,089	7	1,093	5	1,090
20 $\bar{2}$ 2	3дв	1,045	2	1,044	8	1,048	5	1,046
ZnO	—	—	—	—	5	0,999	—	—

гипербазитовых, кислых и умеренно-кислых пород. В кимберлитах наряду с беспримесным цинком установлены зерна этого минерала, содержащие 8,36% Fe в твердом растворе. В цинке из гранодиоритов Хатыннахского массива определены примеси Sn и Cu в количестве сотых долей процента [180]. Незначительные содержания примесей Sb и Pb, а в одном из образцов Fe и S, установлены в цинке из гидротермальных руд золота (табл. 20).

Дебаеграмма самородного цинка из Кумакского месторождения близка эталонной для искусственного химически чистого цинка; характерные линии: 2,48(8) (0002); 2,31(8) (10 $\bar{1}$ 1), 2,09(10) (10 $\bar{1}$ 1), 1,69(8) (1012), 1,337(10) (11 $\bar{2}$ 0), 1,176(10) (20 $\bar{2}$ 0), 1,125(10) (20 $\bar{2}$ 1), 1,093(7) (10 $\bar{1}$ 4), 1,048(8) (20 $\bar{2}$ 2). Межплоскостные расстояния для трех зерен цинка из разных участков его нахождения различаются незначительно (табл. 21). Неиндицируемые линии, вероятно, принадлежат цинкиту. Гексагональная сингония, пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$, $a_0 = 2,68 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c_0 = 4,95 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c/a = 1,85$. Рентгеновская плотность 7,14; измеренный микрометодом удельный вес $7,5 \text{ г/см}^3$.

Морфология выделений и физические свойства. Самородный цинк в гидротермальных рудах встречается в пластинчатых выделениях; распространены параллельные (по 0101) сростки тонких чешуек, наслаивающихся друг на друга с образованием удлинённых или веретенообразных частиц. Для кимберлитов наряду с пластинчатыми описаны шаровидные и почкообразные выделения цинка с шероховатой поверхностью. Так называемые гребенковидно-расщепленные индивиды цинка из кимберлитов, по-видимому, являются пластинчатыми сростками его базальных чешуек. С поверхности выделений самородный цинк покрыт темно-серым налетом цинкита и вторичных карбонатов. В свежем срезе цинк светло-серого цвета с ярким металлическим блеском. Мягкий, пластичный и ковкий. Микротвердость при нагрузке 10 г составляет $25-30 \text{ кгс/мм}^2$.

Размер выделений самородного цинка не превышает 1–2 мм, обычно измеряется несколькими десятками микронетров.

Под микроскопом в самородном цинке заметны включения волокнистых силикатов (группа серпентина?). Некоторые зерна последнего представлены "кружевными" агрегатами — реликтами среди замещающих его гипергенных минералов. В отраженном свете — голубовато-серый, двуотражение и анизотропия в воздухе незаметны; дисперсию отражения см. табл. 15.

Купростибит

Купростибит Cu_2Sb был открыт Е.И. Семеновым с соавторами в щелочных породах Илимауссакского массива, Южная Гренландия. С. Каруп-Мюллером [246] подробно рассмотрены несколько пунктов нахождения этого минерала. Рассмотрены халькоталлит-купростибитсодержащие уссингитовые жилы, секущие науяиты и тесно ассоциированные с лувривитовыми жилами. Халькоталлит и купростибит, покрытые охрами — гипергенными продуктами изменений, образуют гнезда в уссингите. Купростибитсодержащие анальцим-эгириновые и анальцим-содалитовые породы жильообразной формы располагаются в контактных зонах между науяитом и лувривитом, лувривитом и трахитовой дайкой. Купростибит концентрируется в трещинах и межзерновых пространственных агрегатов эгирина, образует прожилки и гнезда в анальциме. Среди скоплений купростибита отмечены включения леллингита, халькопирита, аргентина, серебра, сурьмянистого серебра, дискразита. Галенит, заключенный в кристаллах купростибита, полностью замещен халькозином. Отмечается,

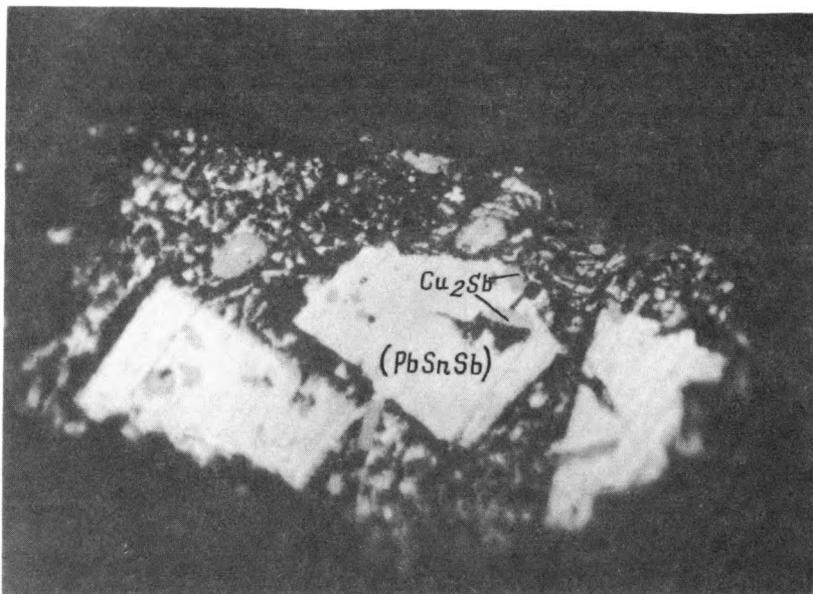


Рис. 43. Мелкие выделения купростибита (Cu_2Sb) в сростании со стистаитом (PbSnSb), самородным свинцом и медью. Полир. шл. увел. 1000. Южный Урал

что сульфиды — более поздние образования, чем купростибит. В участках, где сульфидная минерализация развита наиболее интенсивно, купростибит превращен в окислы (куприт, валентинит), образующие графические прорастания с самородным серебром ранней генерации.

Вторая находка купростибита (первая в СССР) относится к золоторудному месторождению на Южном Урале, где условия нахождения и парагенезисы этого минерала отличны от указанных для купростибита из Илимауссакского массива. Купростибит входит в парагенезис самородных металлов, встречаясь в сростании со свинцовистым стистаитом, самородным свинцом, оловянно-цинкистой медью; в одном из таких полиминеральных агрегатов микрозондом диагностировано мелкое включение кубанита (рис. 43). В верхних горизонтах рудных зон купростибит в составе таких полиминеральных сростков располагается по трещинам в жильном кварце, на нижних горизонтах встречен во вкрапленности в минерализованных карбонатизированных и фельдшпатизированных туфах среднего состава, где образует каймы вокруг порфиробластических кристаллов анкерита.

Химический состав и рентгеновская характеристика. Вариации содержания Cu и Sb в купростибите из Илимауссака укладывается в пределы 51–53 и 42–50% соответственно (табл. 22). В купростибите из парагенезиса с халькоталлитом присутствует примесь Tl (3,5%), изоморфно замещающего Sb ; незначительные количества Ag и S объясняются микровключениями аргентита. Купростибит из южноуральских золотых руд содержит существенные примеси Sn (7,4%) и Pb (2%), являясь свинцово-оловянистой разновидностью илимауссакского купростибита. Соотно-

Таблица 22

Химический состав купростибита (в %)

Элементы	Кумакское месторождение	Илимауссакский массив [246]	
	1	2	3
Cu	47,20	51,8–52,1	53,3
Sn	7,38	–	–
Sb	41,32	46,2–50,5	42,0
Pb	2,20	–	–
Ag	–	–	0,1
Tl	–	–	3,5
S	–	–	1,1

Формула

$$(Cu_{1,92}Sn_{0,15})_{2,07}(Sb_{0,87}Pb_{0,03})_{0,90} Cu_{2,10}Sb_{0,98} Cu_{1,10}(Sb_{0,86}Te_{0,04})_{0,9}$$

шения формульных коэффициентов в купростибите из двух мест его находок близки – (Cu, Sn):(Sb, Pb, Tl) как 2,1:0,9 (см. табл. 22), что позволяет считать купростибит природным аналогом фазы Cu_2Sb , известной в бинарной системе Cu–Sb.

В указанной системе ликвидус имеет одну точку максимума ($650–695^{\circ}C$ при содержании Sb 40–45%), одну перитектическую ($580–586^{\circ}C$ при содержании Sb 60–62%) и две эвтектические точки ($620–646^{\circ}C$ при содержании Sb 29–32% и $470–530^{\circ}C$ при 75–76,5% Sb) (см. рис. 59). Растворимость Sb в меди в твердом состоянии достигает 10% при $500^{\circ}C$ и уменьшается до 1% при $200^{\circ}C$, растворимость Cu в сурьме ничтожна (десятые доли процента) [205]. В области составов, богатых медью (25–46% Sb), установлено несколько промежуточных фаз (η , ϵ , κ , β -фазы) с узкими концентрационными и температурными полями устойчивости (рис. 44). Для наиболее богатой сурьмой промежуточной фазы, имеющей состав Cu_2Sb , указывается узкая область гомогенности между 48–49% Sb; эта фаза устойчива вплоть до комнатных температур и существует с сурьмой при более высоких содержаниях Sb в негомогенных сплавах при температуре $526^{\circ}C$ и ниже. Соединение Cu_2Sb имеет тетрагональную решетку ($z = 6$), пространственная группа $P4/nmm$, с параметрами $a_0 = 3,99 \text{ \AA}$, $c_0 = 6,09 \text{ \AA}$, $c/a = 1,5$ [189].

Купростибит из Илимауссакского массива характеризуется, как и искусственная фаза Cu_2Sb , тетрагональной симметрией, пространственной группой $P4/nmm$ и параметрами $a_0 = 4,000 \pm 0,0006 \text{ \AA}$, $c_0 = 6,1000 \pm 0,0017 \text{ \AA}$. Дебаеграмма свинцово-оловянистого купростибита из золоторудного месторождения с характерными линиями 2,82 (4) (110), 2,57 (5) (111), 2,09 (10) (112), 1,99 (4) (200), 1,43 (3) (104) близка таковой для илимауссакского купростибита, как и практически идентичные параметры элементарной ячейки $a_0 = 3,99 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c_0 = 6,09 \pm 0,0 \text{ \AA}$, $c/a = 1,53$. Рентгеновская плотность 8,42.

Морфология и физические свойства. Купростибит в гидротермальных рудах представлен мелкими ксеноморфными выделениями размером

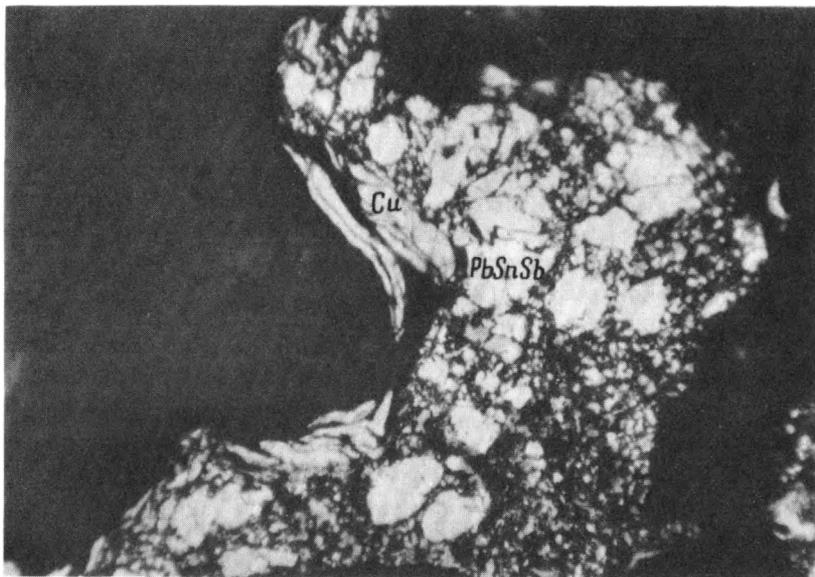


Рис. 44. Самородная медь (Cu) с примесями Zn, Pb, Sb, Sn (природная бронза) в сростании со стистанитом (PbSnSb) и самородным свинцом (черное). Полир. шл., увел. 950. Южный Урал

50–70 мкм, более крупные его выделения (до 1 мм) характерны для Илимауссакского щелочного массива.

Микротвердость при нагрузке 10 г составляет 200–210 кгс/мм² (по пяти замерам в трех зернах). Для купростибита из Илимауссака указываются величины твердости 216–249 кгс/мм² (средняя 233). Отпечатки алмазного индентора изотропной формы с вогнутыми сторонами, указывающими на пластичность минерала.

В отраженном свете под микроскопом розовато-коричневого цвета, со слабым двуотражением и сильной анизотропией. Дисперсия отражения приведена в табл. 15.

СИСТЕМА Sn–Sb–Pb

Природные соединения тройной системы Sn–Sb–Pb представлены самородными оловом, сурьмой, свинцом и промежуточными фазами: стистанитом с его свинцовистой разновидностью, станнидами и антимонидами свинца. Конечные члены рассматриваемой системы относятся к числу распространенных в земной коре самородных металлов, встречаясь в незначительном количестве среди аксессуарных минералов магматических пород, реже в осадочных толщах, и в гидротермальных рудах золотых, свинцово-цинковых, оловянно-полиметаллических и сурьмяных месторождений.

Самородное олово

Условия нахождения и парагенезисы. Самородное олово отсутствует в метеоритах, но обнаружено в лунном грунте в виде мелких включений в α -Fe. Среди акцессорных минералов магматических пород олово отмечено в кимберлитах, где оно срастается с оливином и серпентином, сепарированные частицы этого минерала нередко покрыты черным графитовидным веществом. Наиболее часто встречается в кислых породах — гранитах, гранит-порфирах, аляскитах и в кварцевых жилах, секущих эти породы. Известны находки самородного олова в гранитоидных массивах многих районов СССР (Узбекистан, Киргизия, Северо-Восток СССР и др.): в пегматитах, в частности пегматоидных жилах, секущих гранитоиды верхнепалеозойского возраста в Юдомо-Майском районе Якутии. Округлые выделения самородного олова в смеси со свинцом обнаружены Л.Г. Филимоновой [202] в риолитах и шошонитах — орогенных вулканических породах Южного Сихотэ-Алиня.

Для олова из гранитоидов и их жильных фаций отмечаются срастания с кварцем. Кварц во внешней части свинцово-оловянных шариков из риолитов включает слоистые силикаты серпентиновой группы (ортохризотил, лизардит) — ассоциация минералов неравновесных друг с другом и с валовым составом вмещающей их породы. Наиболее характерные спутники самородного олова в гранитоидах — самородные свинец, с которым оно часто образует субграфические срастания, и золото. Ранее в золотоносных россыпях отмечались зерна самородного золота с примазками чешуек олова на их поверхности.

Самородное олово в качестве редкого минерала известно в рудах оловянно-полиметаллических и золоторудных месторождений. Встречается в связи с постмагматической деятельностью гранитоидов в безрудных кварцевых жилах, секущих интрузивные массивы. Описано в алунитовых вторичных кварцитах [115] и в проявлениях урановой

Таблица 23

Химический состав самородных металлов и интерметаллидов Sn, Sb, Pb по данным рентгеноспектрального анализа (в %)

Элементы	Олово					
	1	2	3	4	5	6
Cu	—	—	—	—	—	0,79
Sn	99,80	97,79	97,21	98,56	97,55	86,02
Sb	—	—	—	—	—	—
Pb	1,95	4,13	3,14	2,98	—	11,05
As	—	—	—	—	—	—
Cr	—	—	—	—	0,06	—
Ni	—	—	—	—	0,03	—
Co	—	—	—	—	0,03	—
Al	0,56	0,89	2,57	1,64	—	—
Сумма	102,31	102,81	102,92	103,18	97,67	97,86

минерализации. Место самородного олова во временной последовательности отложения рудообразующих минералов не вполне ясно. Оно встречается вместе с сульфидами Cu, Fe, Pb, Zn, являясь более ранним минералом по отношению к ним в оловянно-полиметаллических и золоторудных месторождениях и более поздним — в участках с настурановой минерализацией. Ассоциация самородного олова с касситеритом установлена в оловорудных месторождениях Боливии и золоторудных проявлениях Центральных Кызылкумов [116].

В южноуральских золотых рудах входит в состав ассоциации самородных металлов, наиболее часто срстаясь с самородным свинцом. Встречается в кварцевых жилах рудных участков, локализованных в амфиболизированных габброидах и фельдшпатизированных туфах среднего и кислого состава.

Химический состав и рентгеновская характеристика. Самородное олово, встреченное в геологических образованиях разных типов, отличается по набору примесей. Для лунного олова указываются примеси Zn около 5% [204], примерно в тех количествах свойственные цинку из пегматоидных жил земных гранитных массивов. Олово из гранитоидов Северо-Востока СССР содержит примеси Cu до 3,5%.

Самородное олово из золоторудных месторождений характеризуется присутствием примесей Pb и Al (табл. 23), содержания которых для образцов из Кумакского месторождения составляет 2—4 и 0,5—2,5% соответственно. Высокие содержания Pb в олове (11%) известны для этого минерала из золотоносных россыпей Урала (см. табл. 23). Отмеченные содержания примесей Pb и Al значительно превышают пределы растворимости этих металлов в олове (сотые и десятые доли процента), установленные экспериментально. Предпринятое электронно-микроскопическое изучение частиц самородного олова из золотых руд показало присутствие во включениях в нем самородных свинца и алюминия. Вполне вероятно, поэтому, что высокие содержания указанных примесей

Свинец							
7	8	9	10	11	12	13	14
—	—	—	—	—	—	—	—
10,50	6,65	6,19	37,89	38,04	38,04	56,50	58,40
—	—	—	48,63	46,99	47,21	43,30	41,50
85,04	83,55	84,58	13,46	13,04	13,14	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
0,22	0,57	0,92	—	—	—	—	—
95,76	90,77	91,69	99,98	98,07	98,39	99,80	99,90

Таблица 23 (окончание)

Элементы	Стистант						
	15	16	17	18	19	20	21
Cu	--	--	--	--	--	--	--
Sn	55,10	56,90	35,75	52,62	35,35	35,01	43,39
Sb	44,70	43,10	46,47	42,42	54,29	59,15	45,42
Pb	--	--	9,63	5,39	5,40	5,23	12,18
As	--	--	3,35	--	--	--	--
Cr	--	--	--	--	--	--	--
Ni	--	--	--	--	--	--	--
Co	--	--	--	--	--	--	--
Al	--	--	--	--	--	--	--
Сумма	99,80	100,00	95,20	100,43	95,04	99,39	100,99

Примечание. Образцы ан. 1–5, 7–12, 17 – из золоторудного месторождения Южный Урал, 6 – из россыпи р. Ис [115], 13–15 – из золото-серебряного месторождения Северо-Востока СССР [86], 16 – из аллювия [115], 18–21 – из габбро-долеритов севера Сибирской платформы [180].

в олове являются результатом механических срastаний минеральных фаз. В одном из образцов олова, встреченного в пустоте среди амфиболлизированного габбро с прожилково-вкрапленной золото-сульфидно-кварцевой минерализацией, определены примеси Cr, Ni, Co (сотые доли процента).

Получена дебаеграмма самородного олова, находящегося в тонком срastании с самородным свинцом. На дебаеграмме, помимо линий свинца, проявлены основные линии β -Sn: 2,90(7) (200); 2,77(4) (101); 2,02(4) (211); 1,46(2) (400); 1,092(1) (501, 311); 1,025(1) (440), что позволяет проиндифицировать отражения в структурном типе олова с пространственной группой $I4/amd$. Параметры элементарной ячейки $a = 5,80 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 3,18 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c/a = 0,55$. Рентгеновская плотность $7,3 \text{ г/см}^3$.

Морфология выделений и физические свойства. Самородное олово встречается в мелких (десятые доли миллиметра и менее) выделениях неправильной формы в виде зерен, пластинок, чешуек, проволочек и крючковато-изогнутых частиц. В кимберлитах и гранитах обнаружены мелкие шаровидные выделения олова. Аналогичные формы описаны для олова из гидротермальных кварцевых жил, где оно встречается в виде округлых "дробинок". Встречены уплощенные лентовидные выделения (рис. 45а). Сростки со свинцом с субграфическими структурами образуют почковидные выделения (рис. 45б).

Структурное травление (с HCl) выявляет зернистую структуру с размером зерен в тысячные доли миллиметра; очертания зерен неправильные "бластические", что позволяет считать гетеробластовый агрегат мелких зерен олова результатом процессов перекристаллизации.

В полированных шлифах под микроскопом белое со слабым желтоватым оттенком; двуотражения в воздухе не заметно. Анизотропия очень слабая. Микротвердость, измеренная для образца самородного олова без примеси свинца (ан. 5, табл. 23), составляет 35–40 (среднее $37 \pm 2,5$) кгс/мм².

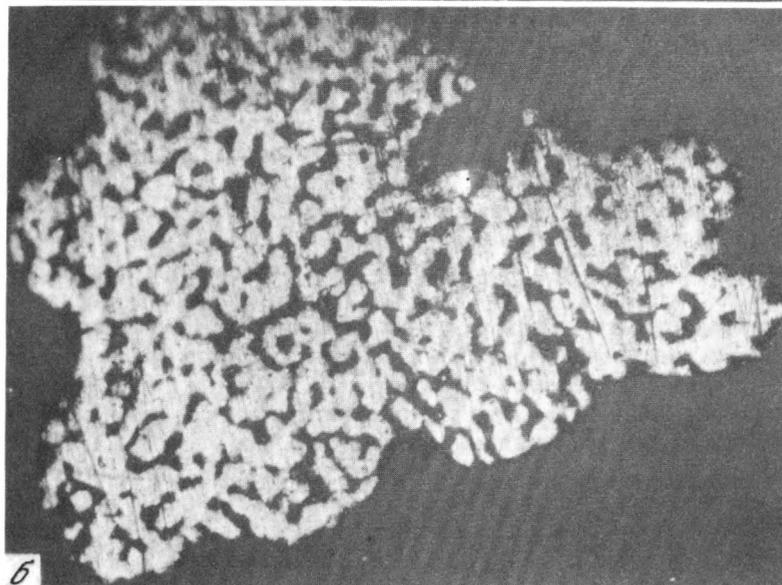
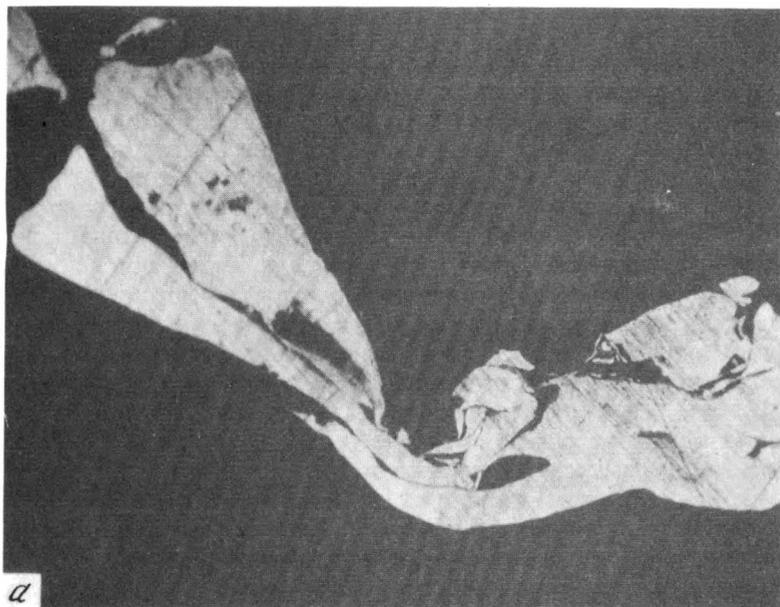


Рис. 45. Самородное олово в форме лентовидного выделения (а) и в субграфическом сростании с самородным РЬ (б) . Полир. шл., увел. 250 (а) и 450 (б) . Южный Урал

Самородный свинец

Самородный свинец известен давно в качестве редкого акцессорного минерала в составе горных пород, главным образом гранитов и сиенитов. Отмечался в полиметаллических, железо-марганцевых и золоторудных месторождениях. Известен в осадочных породах и золотоносных россыпях. Он не обнаружен ни в метеоритах, ни в лунных породах.

Условия нахождения и парагенезисы. Находки самородного свинца среди акцессорив горных пород как базит-ультрабазитового ряда, так кислого и щелочного состава, относятся к материалу искусственных шлихов, полученных из протолочек, в которых, естественно, нарушены природные сростки минералов. В искусственных шлихах самородный свинец сопровождается другими самородными металлами, в числе которых наиболее часто встречаются олово, золото, реже серебро и висмут [180]. На основе предпринятых Р.Г. Юсуповым попыток систематизировать частоту встречаемости акцессорных металлов в породах магматических комплексов складчатых подвижных поясов на примере Кураминской зоны можно заключить, что самородный свинец наиболее часто встречается в кварцевых порфирах, гранит-порфирах липаритового субвулканического комплекса пород и в сиенитах, монзонитах, сиенодиоритах, бостонитах габбро-монзонит-сиенитового гипабиссального комплекса. В кислых и основных породах абиссальной фации глубинности в указанном регионе самородный свинец не встречен. Характер нахождения самородного свинца в сиенитах известен из наблюдений А.Л. Воробьева [40], обнаружившего этот минерал в виде небольших округлых и неправильных выделений в тонких трещинах, пересекающих породу. Трещины заполнены кристаллами эгирин-авгита, кварца и полевого шпата, редкими цирконом, апатитом и сфеном.

Единичные зерна самородного свинца обнаружены в дайке пикритового порфирита на севере Сибирской платформы [180]. В виде рассеянной вкрапленности округлых и пластинчатых зерен описан в дайках диабазовых порфиритов и фельзитовых порфиров рудного поля серебро-полиметаллического месторождения Лашкерек, в пропилитизированных разностях андезитовых порфиров в Чаткальских горах Средней Азии [116].

В золоторудных месторождениях, в частности, в южноуральских, самородный свинец вместе с другими самородными металлами находится в трещинах, секущих жильный кварц, и в виде вкрапленности (единичные находки) в карбонатизированных и фельдшпатизированных вулканогенных породах. Следует отметить, что в золотоносных россыпях Оренбургского Урала самородный свинец найден в сростании с самородным золотом, кварцем и галенитом [64]. В ассоциации с последним этот минерал был известен в россыпях Березовского рудника на Южном Урале [112], что позволяет считать самородный свинец минералом коренных руд, попавшим в россыпь вместе с сопутствующими ему золотом, кварцем и галенитом.

Для самородного свинца из золото-серебряных малоуглубинных месторождений, железо-марганцевых и полиметаллических руд, локализованных в карбонатных толщах, характерна ассоциация с окислами и карбонатами. В частности, крупные самородки свинца в сростках с кальцитом, доломитом и гаусманитом найдены на полиметаллическом руднике

Лонгбан (Швеция), для ряда других месторождений указываются ассоциации самородного свинца с гематитом, магнетитом, массивотом, гаусманитом, галенитом, церусситом [173]. К сожалению, отсутствуют сведения о взаимоотношениях самородного свинца с указанными окислами и карбонатами в этой явно неравновесной минеральной ассоциации.

Рассеянная вкрапленность самородного свинца отмечалась в агрегатах родонита с сопутствующими окислами марганца на полиметаллическом месторождении Франклин, (США). Обнаружен В.В. Крыловой [85] в протолочках из кварц-пиломелановых, родонит-родохрозитовых, кварц-карбонат-адуляровых и кварц-адуляровых руд золото-серебряного месторождения Северо-Востока СССР. В ассоциации со свинцом в этих рудах находятся самородное золото, галенит, сфалерит и сульфосоли серебра.

Химический состав и рентгеновская характеристика. Самородный свинец по справочным данным характеризовался высокой степенью химической чистоты; отмечаемые для этого минерала примеси Au, Ag, Sb, Sn, S присутствовали в количестве менее 1% [115]. Для свинца из пикритового порфирита указывается примесь Zn (0,5%). В южноуральских золоторудных месторождениях самородный свинец содержит примеси Sn и Al (см. табл. 23), в одном из образцов определена примесь Au (0,15%) и S (0,31%). Последняя связана с включениями галенита, в виде сгупи мельчайших зерен присутствовавшего в краевой части пластинчатого зерна свинца. Вероятнее всего, что остальные примеси также присутствуют в собственной минеральной форме. Еще в 1840 г. М. Карпинский [111, с. 126] писал о том, что в самородном свинце золото находилось в виде механической примеси; "пробуя кусочки этого свинца на капелле с помощью паяльной трубки, я находил, что некоторые из них удобно всасывались капеллею, оставляя малейший, однако при всем том видимый королек золота". Подтверждением присутствия примесей Sn, Al, Au в свинце в виде механических включений служат результаты проведенных электронно-микроскопических исследований пластинчатого зерна самородного свинца, в утоненных препаратах которого зафиксированы соответствующие самородные металлы.

На дебаграмме самородного свинца из Кумакского месторождения присутствуют основные характерные линии этого минерала с межплоскостными расстояниями: 2,88(10) (111), 2,48(7) (200), 1,754(7) (220), 1,501(10) (311), 1,432(3) (222), 1,139(10) (331), 1,109(10) (420), 1,010(10) (422). Кубическая сингония, пространственная группа $Fm\bar{3}m$, параметр элементарной ячейки $a_0 = 4,95 \pm 0,01 \text{ \AA}$, рентгеновская плотность 11,3, измеренный микрометодом удельный вес $11,63 \text{ г/см}^3$.

Морфология выделений и физические свойства. Самородный свинец встречается в виде мелких зерен неправильной или округлой формы, тонких пластинок, реже в виде дендритовидных и нитевидных образований. Поверхность частиц темно-серая матовая, на свежем срезе — светлосерая с ярким металлическим блеском.

Базисной плоскостью самородного свинца в его уплощенных частицах является (111). Плоскости и направления плотнейшей упаковки (111) [101], (100) [100] и (110)[112]. Структурным травлением выявляется зернистое строение, некоторые из зерен (размером 50–70 мкм) сдвоя-

никованы по закону (111) [101], совпадающему с известными для свинца плоскостями разрушения и элементами скольжения; вероятно, двойники относятся к типу механических.

В отраженном свете под микроскопом ярко-белый, быстро тускнеющий, изотропен. Количественные измерения отражения затруднены из-за быстрого появления на воздухе тусклой пленки.

Микротвердость при нагрузке 10 г составляет 10–15 мгс/мм² (по 23 замерам в трех зернах). Отпечатки алмазного индентора изотропной формы с вогнутыми сторонами. Пластичен, ковок, легко режется ножом.

Самородная сурьма

Самородная сурьма относится к числу редких минералов; ее распространение ограничивается гидротермальными месторождениями. В чистом виде самородная сурьма не встречена ни в метеоритах, ни лунных, ни земных магматических породах.

В полиметаллических, золоторудных и сурьмяных месторождениях самородная сурьма распространена в незначительном количестве (содержания ее обычно менее 1%), за исключением уникального месторождения Сейняйоки в Финляндии, где содержание этого минерала настолько велико, что представляет интерес для промышленной обработки.

Самородная сурьма обычно фиксируется среди кварц-сульфидных жил и прожилков. Она обнаружена, в частности, в жилах экзоконтакта Тобычанского гранитоидного массива (бассейн р. Индигирки) [43]. Кварц-сульфидные жилы с самородной сурьмой распространены среди мусковитизированных и турмалинизированных биотитовых роговиков; они сложены кварцем с небольшой примесью мусковита, хлорита и серицита; самородная сурьма и сульфиды наблюдаются в виде гнезд в призальбандовых частях кварцевой жилы. Сульфиды представлены антимонитом, бертьеритом, гудмундитом, пирротином и арсенопиритом. Последний — наиболее ранний минерал в рассматриваемой ассоциации. Сурьма (без признаков коррозии) обычно окаймляет зерна арсенопирита и выполняет интерстиции между агрегатами. Контакты между самородной сурьмой и ее сульфидом—антимонитом — почти всегда отмечены промежуточной зоной развития окислов сурьмы — кермезита и валентинита; по валентиниту развиваются веерообразные агрегаты антимонита. В непосредственном контакте с сурьмой антимонит корродирует ее как и гудмундит, бертьерит и пирротин. Выделяются парагенезисы пирротин—гудмундит—бертьерит, бертьерит—гудмундит—самородная сурьма. Пирит и антимонит находятся с минералами этих ассоциаций в неравновесных соотношениях, и при совместном нахождении производят на них корродирующее воздействие.

На месторождении Сейняйоки, по данным Н.Н. Мозговой, самородная сурьма находится в составе кварцево-сурьмяной ассоциации, развитой в интенсивно окварцованных породах и кварцевых жилах. Гнезда и скопления самородной сурьмы приурочены к участкам развития жильного крупнозернистого кварца. В зернах самородной сурьмы развиваются метакристаллы арсенопирита и леллингита. В сростании с сурьмой обычно наблюдается пякконенит. Антимонит образует тонкие оторочки вокруг зерен сурьмы.

В золото-сурьмяных месторождениях самородная сурьма находится в ассоциации с самородным золотом и аурустибитом. Примечательно, что в локальных участках наложения антимонитовой минерализации в контактах между разложившимся аурустибитом (смесь самородного золота и сурьмы) и антимонитом развиваются окислы сурьмы (валентинит) и ее оксихлориды (соединение типа SbO_2Cl , диагностированное по данным микродифракции в электронно-микроскопических препаратах изучаемого образца). В золоторудных месторождениях золото-теллуридного типа мельчайшие выделения самородной сурьмы находятся в тесном тонком сростании с теллуридами золота, меди, железа, ртути и самородным золотом.

Самородная сурьма установлена на Ni-Co-Ag месторождении Актепе (Кураминский хребет), в Алтынтопканском рудном поле (полиметаллические руды), на золоторудном месторождении Кокпатас. Она известна в золоторудных скарнах Таджикистана. Ее ассоциации в месторождении Актепе связаны с поздними минералами карбонатных прожилков, секущих габбровый массив; установлены тесные сростания сурьмы с самородным мышьяком. В полиметаллических и золоторудных месторождениях находится в виде единичных включений в антимоните и бертьерите.

Химический состав и рентгеновская характеристика. Самородная сурьма из сурьмяно-полиметаллических, никель-кобальт-серебряных и золото-скарновых месторождений содержит примесь As (обычно 1–5%). Высокие содержания мышьяка (11%) свойственны самородной сурьме из финского месторождения Сейинйоки. В самородной сурьме золото-теллуридных руд присутствует незначительная примесь S (1% и менее), возможно, связанная с микровключениями антимонита. В полиметаллическом месторождении Андреасберг в Австрии присутствует самородная сурьма с примесями Ag (1,00%) и Fe (0,25%).

Дебаграмма самородной сурьмы, снятая для образцов из золото-скарнового месторождения, сходна с эталонной. Характерные линии: 3,10(10) ($(10\bar{1}2)$), 2,24(7) ($10\bar{1}4$), 2,14(7) ($11\bar{2}0$), 1,76(5) ($20\bar{2}2$), 1,54(5) ($20\bar{2}4$), 1,35(6) ($21\bar{3}2$). Тригональная сингония, пространственная группа $R\bar{3}m$. Параметры элементарной ячейки $a = 4,30$; $c = 11,29$; $c/a = 2,6$. Рентгеновская плотность 6,68.

Морфология выделений и физические свойства. Самородная сурьма встречается в сплошных зернистых выделениях, реже в почковидных и скорлуповатых агрегатах, иногда лучистого строения. В золоторудных месторождениях распространена в виде мелких ксеноморфных частиц, диагностируемых только под микроскопом. Размер выделений варьирует от сотых долей до нескольких миллиметров.

В отраженном свете под микроскопом ярко-белого цвета со слабым кремовым оттенком. В воздухе заметно двуотражение. Анизотропия со слабым цветным эффектом от белого до желтовато-серого. В скрещенных николях заметна зернистая структура; зерна полисинтетически сдвойникованы. Количественные замеры величины отражения в положении его минимумов и максимумов для разных длин волн приведены в табл. 15.

Микротвердость, измеренная при нагрузке 10 г для 10 зерен из золото-

скарнового месторождения, составляет $H_{\max} = 89 \pm 2$ и $H_{\min} = 55 \pm 5$ кгс/мм². Отпечатки алмазного индикатора анизотропной формы с длинной осью, располагающейся вдоль удлинения кристаллов сурьмы (анизотропия I рода).

Стистаит

Стистаит – природное соединение SnSb – аналог искусственной промежуточной фазы того же состава в бинарной системе Sn–Sb. В качестве нового минерала был открыт в 1969 г. Э.П. Николаевой с соавторами [129] в шлихах из аллювия в восточной части Северо-Кураминского хребта (Средняя Азия). В последние годы обнаруживается в протолочках среди аксессуарных минералов магматических пород основного и кислого состава, в золотых и золото-серебряных месторождениях.

Условия нахождения и парагенезисы. Стистаит среди аксессуарных минералов разновозрастных интрузивных и эффузивных траппов Сибирской платформы находится в сростании с самородными свинцом и оловом. Эта ассоциация свойственна также стистаиту из гранитоидов и золоторудных месторождений. В последних среди стистаита и самородного свинца находятся включения кубанита, купростибита, цинкистой меди. Стистаит и сопутствующие ему минералы входят в состав ассоциации самородных металлов; обнаружены сростки рассматриваемых агрегатов с кварцем и анкеритом. В золото-серебряных месторождениях стистаит, самородное олово, свинец, станнаты меди, тяготеют к рудам, обогащенным марганцовыми силикатами, карбонатами и окислами.

Химический состав и рентгеновская характеристика. Стистаит содержит 55–58% Sn и 41–45% Sb, что почти отвечает идеальной формуле SnSb. В южноуральских золоторудных месторождениях присутствует свинцовистая и мышьяково-свинцовистая разновидности стистаита с содержаниями Pb 9–13% и As около 3% (см. табл. 25). По экспериментальным данным изучения бинарных частей тройной системы Pb–Sn–Sb растворимость Sb в олове в твердом состоянии при 246°С составляет 11,5%, при 225° – 7,9%, при 190° – 4%, растворимость Sn в сурьме – < 10% (при 200°С) падает с понижением температуры до ничтожных значений. В бинарной системе Sb–Sn известны периктические реакции следующих типов (рис. 46 см. вкл.).

- 1) расплав + $\beta \rightleftharpoons$ Sn при 243–247°,
- 2) расплав + $\beta \rightleftharpoons \beta'$ при 310–326°,
- 3) расплав + Sb \rightleftharpoons β при 420–430°.

Промежуточная фаза состава SnSb (β -фаза) при температуре около 320° испытывает твердофазные превращения типа упорядочения. Переход β -фазы в β' -фазу сопровождается переходом гранецентрированной кубической структуры в примитивную кубическую с параметром элементарной ячейки $a_0 = 6,136$ Å при 45% Sb и 6,127 Å при 52% Sb. По другим данным решетка соединения SnSb ромбоэдрическая со следующими параметрами $a_0 = 6,226$ Å, $\beta = 89,38^\circ$ при 52,4% Sb, $a_0 = 6,129$ Å, $\beta = 89,70^\circ$ при предельной растворимости Sn, $a_0 = 6,150$ Å, $\beta = 89,18^\circ$ при минимальном содержании Sn.

Таблица 24

Результаты расчета дебаеграмм стистанта

hkl	Южный Урал				Северо-Восток СССР		Узбекистан		ASTM	
	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
200 β	7	3,38	1	3,42	—	—	—	—	—	—
200	10	3,10	10	3,08	10	3,07	10	3,09	10	3,05
	1	2,64	1	2,65	—	—	—	—	—	—
220 β	1	2,41	3	2,43	—	—	—	—	—	—
220	7	2,19	4	2,18	9	2,18	10	2,19	8	2,16
222 β	1	1,878	—	—	—	—	—	—	—	—
222	1	1,783	—	—	5	1,76	9	1,77	2	1,76
400	2	1,551	1	1,548	—	—	4	1,53	1	1,53
331	1	1,523	—	—	—	—	—	—	—	—
	1	1,460	2	1,457	—	—	—	—	—	—
420	1	1,380	2	1,382	7	1,374	8	1,374	3	1,374
422	3	1,258	1	1,254	7	1,253	7	1,253	2	1,253
440 β	1	1,092	—	—	—	—	1	1,082	3	1,08
440	2	1,025	1	1,025	—	—	6	1,02	5	1,02

В бинарной системе Pb–Sn известна эвтектическая точка при 183° с содержанием в сплаве Pb 38,1%. При предельной растворимости Sn в свинце и Pb в олове (16–18%) при эвтектической температуре свинец несколько увеличивает период решетки олова, а олово уменьшает период решетки свинца.

В бинарной системе Pb–Sb эвтектическая точка определена для 252°С с содержанием 11,1–11,6% Sb. Растворимость Sb в свинце в твердом состоянии для эвтектической температуры составляет 3,5%; Pb в сурьме – 2,5–4,5%.

Если в тройной системе Pb–Sn–Sb содержание сурьмы не превышает нескольких процентов, то в системе происходит эвтектическая кристаллизация Sn и Pb при температуре 183°С, тогда как соединение SnSb образуется по перитектической реакции в концентрационной области 43–53 ат.% Sb; установлено наличие квазибинарной эвтектики Pb с Sn и Sb [75].

Индицирование дебаеграмм стистанта из южноуральских золоторудных месторождений в пространственной группе $Fm\bar{3}m$ позволило вычислить параметр элементарной ячейки $a_0 = 6,18 \text{ \AA}$ (табл. 24). Близкие параметры (6,15–6,14 \AA) получены для стистанта из траплов Сибирской платформы [180]. Д. Розе (1981) предполагает, что стистант имеет псевдокубическую структуру на основе искаженной ячейки типа NaCl. Индицирование дебаеграмм стистанта из золото-платиновых россыпей р. Тамана (Колумбия) в гексагональной сингонии приводит к параметрам $a_0 = 8,648 \text{ \AA}$, $c_0 = 10,675 \text{ \AA}$, $d_{\text{рентг}} = 6,91 \text{ г/см}^3$.

Морфология выделений и физические свойства. Впервые в природе стистант был встречен в виде мелких кристаллов кубического габитуса со сглаженными ребрами и углами [129]. Впоследствии склонность этого

минерала к образованию идиоморфных кристаллов кубического облика, нередко уплощенных, подтвердилась на примере всех более поздних его находок. Известно, что в синтезированных сплавах в концентрационной области устойчивости β -фазы соединение SnSb склонно к дендритной кристаллизации. Морфология выделений стистаита в виде правильных кубов свидетельствует о медленной скорости его кристаллизации в природе. Размер зерен стистаита в изученных образцах составляет несколько десятков микрометров (см. рис. 43).

В отраженном свете стистаит имеет белый цвет, изотропен. В отличие от самородного свинца, покрывающегося на воздухе окисной пленкой побежалости, не тускнеет, изотропен. Отражение приведено в табл. 15. Микротвердость стистаита при нагрузке 10 г составляет 37–44 кгс/мм². Отпечатки алмазного индентора изотропной формы.

СИСТЕМА Fe–Cr–Si (Ni, Co, Mn)

Минералы рассматриваемой системы представлены самородным железом (или ферритом) и его никелистыми разновидностями, широко распространенными в метеоритах, где они известны под собственными названиями камасит и тэнит, иногда применяемыми и для земного никелистого железа. Известны также самородный никель и его железистые разновидности, среди которых в качестве особого минерального вида выделяется аварит (FeNi₃). В последние годы открыт самородный кобальт и его интерметаллическое соединение с железом—вайраут (FeCo). К новым неизвестным ранее разновидностям самородного железа относятся кремнистые, хромистые и марганцовистые. Описаны силициды железа — феррисилицид и фердисилицид, самородный кремний диагностирован лишь в двух пунктах земного шара. Указанные минералы распространены в метеоритах, лунных породах, земных магматических интрузивных и эффузивных породах разного состава, осадочных толщах, гидротермальных рудах.

Самородное железо и его разновидности

Условия нахождения и парагенезисы. Камасит и тэнит — главная составная часть железных и железокремнистых метеоритов — находятся в сростании с силикатами, главным образом оливином, и характеризуются тесной ассоциацией с фосфидами, карбидами и малосернистыми сульфидами железа и хрома. В уреилитах присутствуют камасит и хромистый никель в сростании с троилитом; агрегаты этих минералов заключены внутри алмаз-графитовых сростков. В лунных базальтах камасит, тэнит и почти беспримесное железо сростаются с породообразующими силикатами (анортит, оливин, пироксен), сопровождаясь троилитом, реже шрейберзитом и когенимом. Для лунного никелистого железа обычна ассоциация с ильменитом и хром-титановыми шпинелидами, реже с армалколитом и транквилититом.

Феррит, никелистое железо, аварит и самородный никель распространены в земных ультрабазитах, в их измененных серпентинизированных разностях. Характерна ассоциация с гидратированными слоистыми си-

ликадами группы серпентина (лазардит, хризотил), хлоритом, карбидом железа (когенитом) окислами (хромитом и магнетитом), сульфидами и арсенидами никеля. Аваруит и тэнит — характерные минералы джозефинита, в составе которого они наблюдаются в сростках с силикатами (гранатом, пироксеном, оливином). В этих же породах обнаружен металлический кремний, срastaющийся с безводным окислом кальция и железа, изоструктурным с иоцитом [229].

В кимберлитах никелистое железо находится в виде включений в алмазе и оливине; муассанит из этих пород содержит включения самородного кремния. Природа металлических включений неясна. Отметим, что в связующей серпентиновой матрице кимберлитов присутствует карбид железа — когенит, количество которого $\sim 2\%$ [180].

Самородное железо с существенными примесями никеля и собственные минералы никеля — аваруит и самородный никель встречаются в породах ультраосновного состава и их измененных разновидностях.

Из приведенных выше сведений и подробного разбора условий нахождения рассматриваемых металлов, изложенного в главе II, можно сделать вывод, что никелистому железу присущи четыре типа парагенезисов.

1. Метеоритный — камасит и тэнит ассоциируют с фосфидами Fe и Cr (шрейберзит, рабдит и карлсбергит), карбидами Fe (когенит и гэксонит), сульфидами Fe и Cr (троилит, добреелит, брецинаит). Минералы указанного парагенезиса срastaются с силикатами (оливином и пироксеном) без видимых признаков разложения или изменения последних. Эта ассоциация образована в результате кристаллизации из расплава основного состава и последующих преобразований высокотемпературных твердых растворов.

2. Лунный — никелистое железо ассоциирует с простыми и сложными окислами Fe, Ti и Al, реже с кварцевым стеклом и тридимитом; образование этой ассоциации связывается с реакциями субсолидусного разложения, главным образом железистого оливина и шпинелидов сложного состава.

3. Джозефинитовый — никелистое железо находится в ассоциации с гранатом, оливином и пироксеном; в этих же породах присутствует металлический кремний в срastании с соединением $\text{CaO} \cdot 2\text{FeO}$, диагностированным только по рентгеновским данным. Тонкочешуйчатые слоистые силикаты серпентиновой группы концентрируются во внешней части желвакообразных скоплений указанных выше минералов, являясь более поздними по времени образованиями.

4. Серпентинитовый — парагенезис никелистого железа и феррита с карбидом железа, рассеянными в основной массе серпентиновых минералов, включающих также магнетит, сульфиды, арсениды и сульфоарсениды железа и никеля. Образование самородных металлов и их карбидов объясняется восстановлением силикатного и сульфидного железа и никеля водородом, продуцируемым в процессе гидратации первично безводных силикатов и высвобождаемым из включений в раннемагматических минералах.

В магматических породах кислого состава как интрузивных (границы

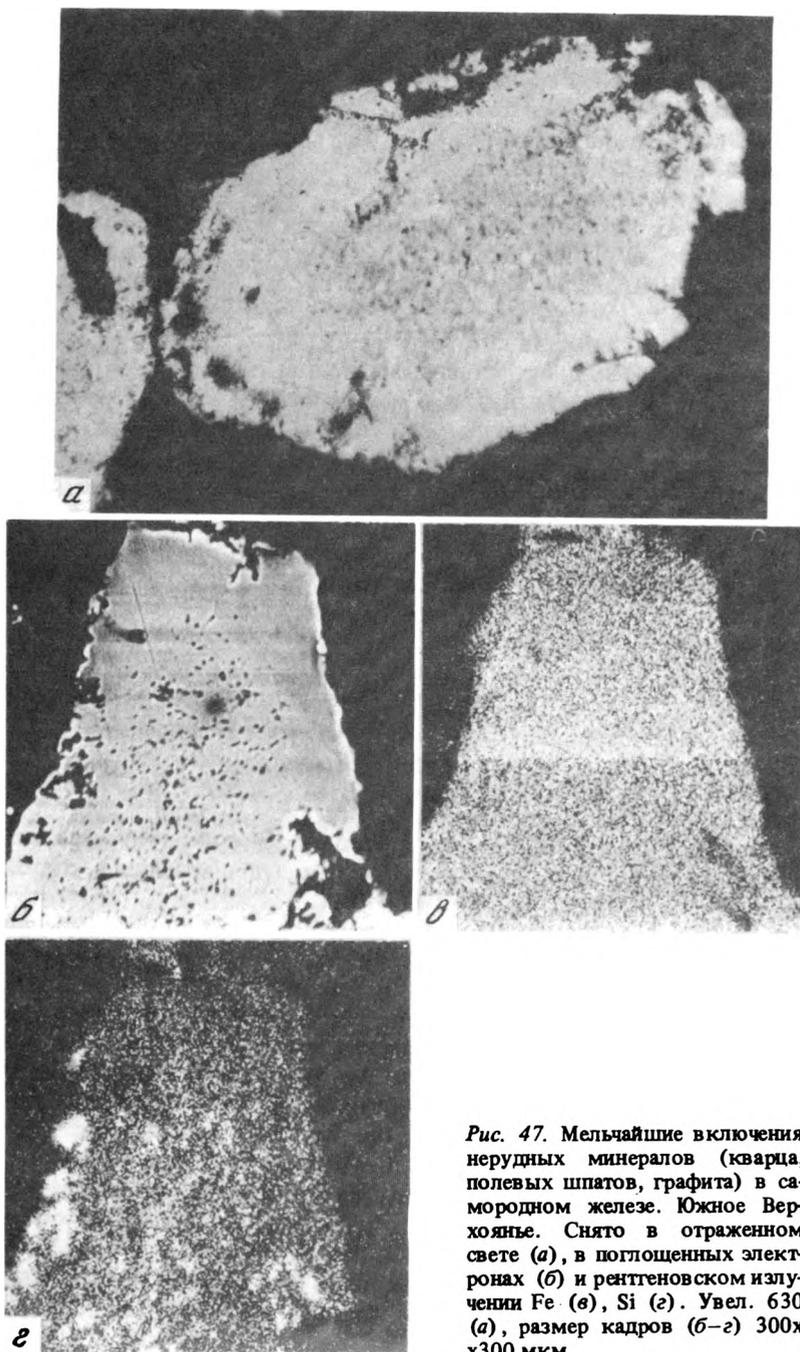


Рис. 47. Мельчайшие включения нерудных минералов (кварца, полевых шпатов, графита) в самородном железе. Южное Верхоянье. Снято в отраженном свете (а), в поглощенных электронах (б) и рентгеновском излучении Fe (z), Si (z). Увел. 630 (а), размер кадров (б-з) 300x300 мкм

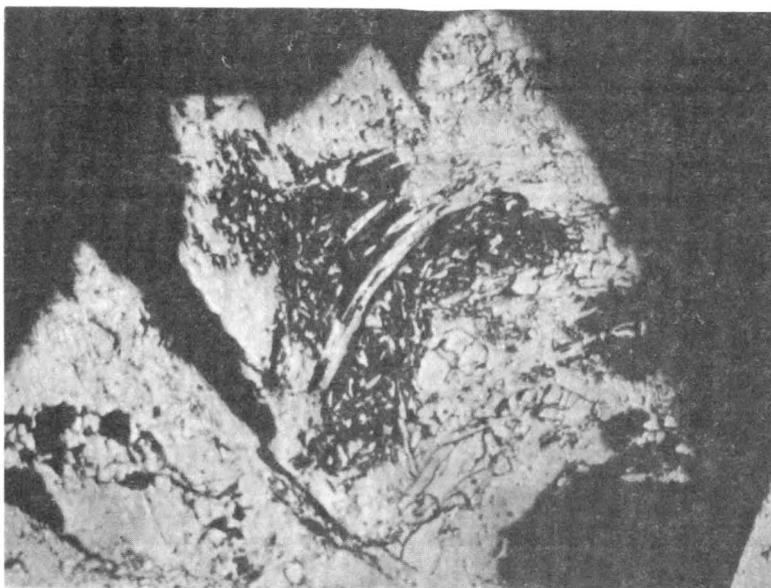


Рис. 48. Замещение мусковита гетерофазными выделениями самородного железа с примесями хрома и кремния. Полир. шл., увел. 430. Южный Урал

ты, гранодиориты), так и эффузивных, в том числе субвулканических (липариты и дациты, липаритовые порфиры и др.), самородное железо с незначительными примесями никеля образует своеобразную ассоциацию с окислами Fe (магнетит, иоцит), Fe и Ti, часто с примесями Mn (ульвошпинель, ильменит), гранатом (шорломитом) и оливином фаяллит-тефроитовой серии твердых растворов. Окисные и силикатные минералы обычно располагаются в оторочке зональных округлых выделений феррита либо образуют с ними сростки субграфического типа. Такого рода полиминеральные агрегаты срстаются с кварцем, полевым шпатом и биотитом — основными породообразующими минералами кислых пород, однако количество их возрастает в участках постмагматического окварцевания и грейзенизации гранитоидов.

Находки самородного железа в гидротермальных рудах золота относятся к минерализованным измененным (фельdspатизированным и карбонатизированным) вулканогенно-осадочным породам с золотоносными карбонат-кварцевыми прожилками и рудовмещающими окварцованными углеродистыми сланцами (Урал, Средняя Азия). В золото-скарновых залежах самородное железо отмечено в окварцованных апомагнезиальных скарнах инфильтрационного типа и в эндоконтактных зонах окварцованных гранодиоритов с прожилково-вкрапленной золото-кварцевой минерализацией (Средняя Азия). В полиметаллических проявлениях стратиформного типа самородное железо находится в окварцованных амфиболизированных и слабо пиритизированных доломитах на флангах участков распространения прожилково-вкрапленной медно-свинцово-цинковой минерализации (Восточная Сибирь). В указанных пунктах нахож-

Таблица 25

Химический состав самородных железа, никеля и их разновидностей (в вес. %)

Элементы	Метеориты [232]				Лунные породы [204]
	камасит		тэзит		камасит
	1	2	3	4	5
Fe	93,75	93,09	74,78	68,13	82,74–99,20
Ni	5,43	6,69	24,32	30,85	0,10–13,40
Co	0,58	0,25	0,33	0,69	0,00–11,80
Cr	–	–	–	–	0,04–0,46
Si	–	–	–	–	0,12–0,16
Cu	–	–	–	0,33	–
Mn	–	–	–	–	–
Ti	–	–	–	–	0,00–0,13
S	0,08	–	–	–	–
Прочие	P 0,19	C 0,02	C 0,50	–	–

Таблица 25 (окончание)

Элементы	Серпентиниты [230, 252]			Базальтоиды [180, 26]	
	никель		вайраунт	феррит	
	11	12	13	14	15
Fe	14,7–22,9	1,77	4,98	–	91,71
Ni	76,9–85,3	96,3	0,5	0,34–2,55	1,74
Co	0,76–0,77	0,69	48,3	0,06–0,54	0,53
Cr	–	–	–	–	–
Si	–	–	–	–	1,52*
Cu	0,48–0,49	–	–	0,14–0,33	0,16
Mn	–	–	–	–	–
Ti	–	–	–	–	–
S	–	–	–	–	0,10
Прочие	–	–	–	–	C 1,37

*В виде SiO₂.

деня самородное железо сопровождается другими самородными металлами — хромом, золотом, оловом, цинкистой медью, свинцом, алюминием и рядом интерметаллических соединений (уральские месторождения и проявления золото-кварцевого типа), медью, золотом, висмутом, алюминием (золото-скарновые залежи), медью, золотом, кадмием (полиметаллические стратиформные проявления). Графит по данным просвечивающей электронной микроскопии в единичных чешуйках постоянно находится во включениях феррита во всех встреченных типах. В образцах из стратиформного полиметаллического проявления (Ю. Верхоянье) в сростании с графитом обнаружено кальцийсодержащее органическое вещество, предположительно отнесенное к оксалату кальция — узеллиту.

Лунные породы [204]		Кимберлиты [180]	Джозефинит [222, 223, 231]		
тэнит		тэнит	тэнит	аварунт	
6		7	8	9	10
37,8 – 67,4		74,8	28,9	26,2	27,41
26,7 – 60,0		22,7	68,2	70,4	71,35
1,3 – 2,37		1,8	0,6	1,55	0,55
0,00 – 0,03		–	–	–	–
–		–	0,43	–	–
–		–	–	0,43	–
–		–	–	–	–
–		–	–	–	–
–		–	0,22	0,38	–
–		–	–	–	–

Базальтоиды [180, 26]			Граниты и липариты [180]		
никел			феррит		
16	17	18	19	20	21
97,62	98,5–99,1	22,21	95,7	95,4–97,4	99,0
0,27	0,05	72,09	–	0,2–0,3	–
0,12	–	0,76	–	–	–
–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–
0,21	0,05	0,37	–	–	0,5
0,12	0,03–0,50	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–
0,03	–	–	–	–	–
		OS 0,25	Ti 1,6	–	–

Под электронным пучком этот минерал быстро разлагается с образованием оксида кальция (CaO) (рис. 47). В этих же образцах самородного железа во включениях диагностированы магнетит, кварц, игольчатые выделения рутила и мельчайшие кубики сильвина. Кварц постоянно встречается в сростании с самородным железом из проявлений золото-кварцевого типа, в том числе окварцованных гранодиоритах с прожилково-вкрапленной золото-вольфрамовой минерализацией; в последних во включениях в феррите встречены сростки мелких дипирамидальных (с угнетенной призмой) кристаллов кварца с самородным висмутом. Феррит из участков золото-сульфидной прожилково-вкрапленной минерализации в углеродистых сланцах сопровождается когенимом. В мар-

ганцовистых разновидностях самородного железа из подобных пород установлены мельчайшие включения сернистых (сульфидов или сульфатов) соединений бария и кальция; в зоне окисления по такому ферриту развиваются гроздевидные новообразования сростков голландита, гетита, литиофорита и Co-Ni асболанов.

В золоторудных месторождениях самородное железо вместе с сопутствующими ему минералами тесно связано с гидроксилсодержащими слоистыми силикатами — натрийсодержащим мусковитом (политипной модификации $2M_1$) с тонкораспыленным углеродистым веществом, минералами серпентиновой группы (лизардит, бергтерин), хлоритом; отчетливо наблюдаются признаки замещения слоистых силикатов самородным железом (рис. 48).

Таким образом, парагенезисы самородного железа в гидротермальных рудах включают, с одной стороны, целый ряд других самородных металлов и интерметаллических соединений, а также графит и когениит, с другой — обычные для постмагматического минералообразования минералы — кварц, рутил, слоистые силикаты, магнетит. В числе минералов, необычных для гидротермального парагенезиса, следует указать галит и сильвин. Устойчиво повторяющаяся минеральная ассоциация самородного железа в гидротермальных рудах различных типов сходна с ассоциацией этого минерала и его разновидностей, развивающейся в серпентинитах, в составе которой феррит (как и его никелистые разновидности аварунит и самородный никель) также сопровождается когениитом и рядом самородных металлов, с одной стороны, и гидроксилсодержащими слоистыми силикатами — с другой.

Химический состав и кристаллохимические особенности. По данным анализов (табл. 25) содержания никеля в самородном железе как земного, так и метеоритного и лунного происхождения, варьирует от долей процента до почти 70%; содержания $Ni > 70\%$ устанавливаются в аваруните и железистых разновидностях самородного никеля. По экспериментальным данным в высокотемпературной области системы Fe-Ni существует перитектическое равновесие $\delta + \text{расплав} \rightleftharpoons \gamma$ с перитектической горизонталью, простирающейся от 3 до 6% примеси Ni в железе для температуры 1512° . Ниже $1512-1420^\circ\text{C}$ определена широкая область устойчивости γ -фазы с неограниченной смесимостью Fe и Ni. Высокотемпературная γ -фаза характеризуется неупорядоченной кубической гранецентрированной структурой (пространственная группа $Fm\bar{3}m$); измерения периода решетки железо-никелевого твердого раствора показали, что введение Ni в железо и Fe в никель приводят к незначительному расширению решетки (изменения параметров фиксируются в третьем и четвертом знаках после запятой). Максимальное значение параметра $a_0 = 3,5544 \text{ \AA}$ свойственно γ -фазе в концентрационной области составов, близких соединению $FeNi_3$. Последнее рассматривается как упорядоченная γ -фаза с пространственной группой $Pm\bar{3}m$ и параметром элементарной ячейки $a_0 = 3,5522 \text{ \AA}$ она отвечает природному соединению — аваруниту. Твердофазные превращения в сериях твердых Fe-Ni растворов, богатых никелем, начинаются при температурах $< 503^\circ\text{C}$ (рис. 42). Известно, что границы существования γ -фазы и α -фазы (под которой подразумевается твердый раствор Ni в железе с объемноцентрированной кубической

ячейкой и параметром $a_0 = 2,86 \text{ \AA}$) меняются в широких пределах в зависимости от состава и термической истории образца вследствие образования метастабильных структур. Затруднения касаются главным образом низкотемпературной области. Принято (рис. 49, см. вкл.), что однофазная α -область при температуре 800°C простирается всего до 1,0–1,2% Ni в твердом растворе, при 500°C – до 5,0% Ni, при 300°C – до 5–8% Ni. Границы γ -фазы соответственно при 800°C определяются 3–4% Ni, 500°C – 27–29% Ni, 300°C – 56% Ni. Отсюда следует, что с понижением температуры концентрационная область существования никелистого железа с объемноцентрированной кубической структурой расширяется. При медленном охлаждении железо-никелевых сплавов при температуре ниже 345°C α -фаза сосуществует с упорядоченным соединением FeNi_3 , выше указанной температуры – с неупорядоченной γ -фазой.

Среди природных соединений бинарной системы Fe–Ni самородное железо и его никелистая разновидность – камасит, являются аналогами α -фазы, тэнит – природный аналог неупорядоченной γ -фазы, аваруйт – отвечает упорядоченной γ -фазе FeNi_3 . Самородный никель и его железистые разновидности с содержанием никеля до 22% (см. табл. 24) обладают структурным типом γ -фазы с параметром элементарной ячейки $a_0 = 3,52$ (для чистого ник-ля) и $3,54 \text{ \AA}$ для разновидностей, максимально насыщенных железом.

В соответствии с фазовыми соотношениями системы Fe–Ni можно было бы думать, что нахождение неупорядоченного железо-никелевого твердого раствора в природных парагенезисах является признаком высокой температуры образования последних. В большинстве случаев, особенно в метеоритных парагенезисах, это действительно так, доказательством чего служат признаки распада высокотемпературного твердого раствора с образованием видманштеттеновых структур. Однако, как показывают многочисленные экспериментальные данные [205], твердофазное $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -превращение связано с температурным гистерезисом, который увеличивается при повышении содержания Ni в сплавах. Это приводит к образованию метастабильных фаз, в частности, в сплавах с содержанием Ni $> 27\%$ после закалки с температур выше 500° полностью сохраняется структура γ -фазы. Метастабильное состояние γ -фазы сохраняется по крайней мере до температуры 345°C , ниже которой в равновесном состоянии по экспериментальным данным сосуществуют α -железо и аваруйт.

Высоконикелистое самородное железо, аваруйт и самородный никель – природные соединения богатой никелем части бинарной Fe–Ni системы – характерны для метеоритов, лунных пород, земных кимберлитов, джозефинита и серпентинизированных разновидностей ультрабазитов. В породах кислого состава как интрузивных, так и эффузивных, присутствует железо с незначительной примесью Ni (менее 1%). В отличие от серий твердых растворов и упорядоченных фаз на их основе с широкими вариациями в содержаниях Ni (от следов до почти 100%), свойственных метеоритам и лунным породам, в земных базит-ультрабазитовых и кислых породах природные соединения рассматриваемого ряда разбиваются на две группы: почти чистое самородное железо и высоконикелистые твер-

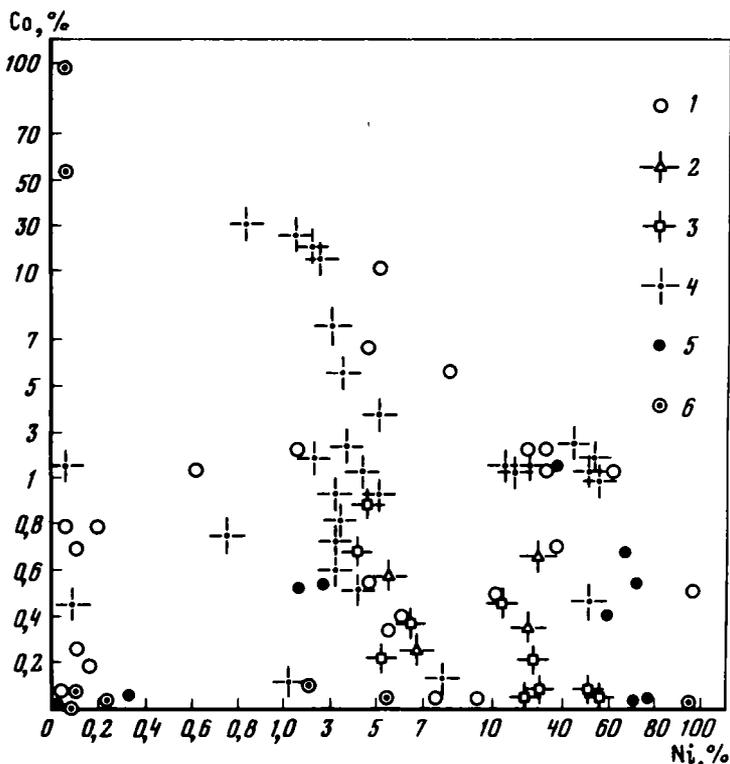


Рис. 50. Диаграмма распределения примесей Ni и Co в самородном железе из разнотипных геологических образований

1 – лунных пород, 2 – железных метеоритов, 3 – хондритов, 4 – дигенитов, 5 – земных магматических пород, 6 – постмагматических измененных пород и руд

дые растворы (с содержанием Ni свыше 40%) с аваруитом и самородным никелем (рис. 50).

Максимальные содержания Ni в самородном железе из гидротермальных руд около 5% (см. табл. 25), что отвечает средним содержаниям этой примеси в камасите из метеоритов и лунных пород.

Примесь Co с содержаниями до 1% свойственна всем видам и разновидностям никелистого железа во всех его известных в природе парагенезисах (см. табл. 25, рис. 50). Высококобальтистый камасит установлен в одной из групп ахондритов – дигените (максимальные содержания Co около 30%) и лунных породах (свыше 10% Co), в тэните содержания Co редко превышают 1% (рис. 25). В самородном железе из постмагматических образований (гидротермальные руды и продукты серпентинизации) примесь Co ничтожна и составляет доли процента; вместе с тем именно в постмагматических парагенезисах наряду с самородным железом присутствуют самородный кобальт и вайраут.

Сопоставление данных анализов по содержанию Ni и Co в самородном железе из различных типов геологических образований (см. рис.

50) приводит к выводу о том, что если в метеоритах, лунных породах и земных кимберлитах и джозефинитах присутствуют природные соединения Fe-Ni (Co) системы с широкими вариациями содержаний Ni и Co, что позволяет предполагать полную смесимость их с железом в составе первичного γ -твердого раствора, то в относительно низкотемпературных постмагматических образованиях — гидротермальных рудах, скарнах и серпентинитах — происходит своего рода дифференциация Ni и Co с образованием их собственных минеральных форм — самородных никеля и кобальта, а также интерметаллических соединений с железом — аварунита (FeNi_3) и вайраунита (FeCo). Отсутствие в постмагматических образованиях широкой серии промежуточных составов железо-кобальт-никелевых твердых растворов является свидетельством несмесимости между этими элементами, что может иметь место при температурах $< 345^\circ\text{C}$, если принять во внимание данные экспериментальных исследований.

Дебаеграммы самородного железа с незначительным количеством примесей (табл. 26, ан. 1) приведены в табл. 27; межплоскостные расстояния отвечают эталонным для α -железа с характерными линиями: 2,02(9) (110); 1,43(7) (200); 1,168(10) (211); 1,012(7) (220) и параметру элементарной объемноцентрированной кубической ячейки, равному 2,86 Å. Устойчивость структурного типа α -железа подтверждается исследованиями монокристалльных частиц феррита из ряда золоторудных месторождений. Несмотря на присутствие в железе примесей Ni в количестве нескольких процентов, электроннограммы от исследованных тонких пластинчатых монокристалльных частиц характеризуют объемноцентрированную кубическую решетку с параметром $a_0 = 2,86$ Å. Присутствие на дифракционной картине всех возможных для объемноцентрированной кубической решетки рефлексов типа 110, 200, 211, 220, 130 и др., характерных для поликристалла, по-видимому, объясняется деформационными изгибами пластинок α -Fe и большим фактором повторяемости ее объемноцентрированной кубической решетки.

Структурный тип α -Fe сохраняется также для марганцовистых разновидностей самородного железа, среди которых наиболее распространены разновидности с содержанием марганца до 1%. Встречено также (южноуральские золоторудные месторождения) самородное железо с высокими содержаниями Mn (свыше 9%) (табл. 25). В марганцовистом железе определены также малые количества примесей Cr, Cu, Ni; намечается тенденция к понижению содержаний примеси Cr с повышением количества Mn.

По экспериментальным данным в богатой железом части бинарной системы Fe-Mn присутствуют твердые растворы Mn на основе железа со структурой α -фазы, устойчивые при 600°C до содержаний Mn 3,2%, а при 300°C — примерно до 7% Mn. Более высокие содержания Mn свойственны твердым растворам со структурой γ -фазы — тетрагональной с пространственной группой $F4/mmm$ и параметрами элементарной ячейки $a_0 = 4,58$, $c_0 = 4,94$, варьирующими в зависимости от содержаний Fe. Твердые железо-марганцовистые растворы со структурой γ -фазы устойчивы до 250°C , ниже этой температуры они сохраняются в метастабильном состоянии. Последнее свойственно также пересыщенным марганцем

Таблица 26

Химический состав самородного железа из гидротермальных руд по данным рентгеноспектрального анализа (в вес. %)

Тип месторождений	Анализирующее вещество	Расчетная формула	Номер анализа	Fe	Ni	Co
Стратиформные полиметаллические	α -Fe	Fe	1	92,93	0,06	0,02
	"	"	2	93,52	0,08	0,00
Золото-кварцевые	α -Fe	Fe	3	98,06	0,17	—
	Твердый раствор Mn в α -Fe		4	89,77	0,13	—
То же	то же		5	90,63	0,13	—
	Матрица гетерогенных твердых растворов на основе α -Fe		6	79,62	5,23	—
"	Хромферид	$Fe_3Cr_{0,4}O_{0,6}$	7	88,71	—	—
"	Твердый раствор Si и др. в Ni*		8	3,59	54,92	—
"	Гетерогенные фазы выделений		9	30,41	0,21	—
"	То же		10	31,58	0,21	—
	Ферхромид	$Cr_3Fe_{0,4}O_{0,6}$	11	12,65	—	—
"	Твердый раствор железа в α -Cr		12	49,09	0,54	—
	Золото-сульфидные	Матрица гетерогенных твердых растворов на основе α -Fe	13	67,36	1,95	0,13
То же	Хромферид	$Fe_{3,0}Cr_{0,4}O_{0,6}$	14	89,12	—	—
	Твердый раствор Si и Fe		15	45,84	3,62	—
"	Гетерогенные фазы выделений		16	8,83	0,01	—
"	Ферхромид	$Cr_{3,0}Fe_{0,4}O_{0,6}$	17	12,55	—	—
"	Твердый раствор железа в α -Cr		18	6,17	0,01	—

*Состав рассчитан по остатку после вычитания из валового состава гетерогенной матрицы 90% хромферида.

твердым растворам на основе α -Fe. Превращения $\gamma \leftrightarrow \alpha^1$ относятся к маргенситному типу, причем температура, при которой начинается атермическое образование этих структур, не зависит от скорости охлаждения по крайней мере в том широком диапазоне скоростей, который применяется в экспериментах [205]. Природные твердые растворы марганца в железе относятся, по-видимому, к типу пересыщенных α^1 -фаза) с объемноцентрированной кубической структурой и параметрами элементарной ячейки $a_0 = 2,86 \text{ \AA}$.

Морфология выделений и физические свойства. Самородное железо, его никелистые и марганцовистые разновидности, как и самородный

Zn	Mn	Cr	Cu	Si	Al	V	Ti	Сумма
0,01	0,55	—	0,15	—	—	—	—	93,73
0,01	0,55	—	0,17	—	—	—	—	94,33
—	0,64	1,11	0,17	—	—	—	—	100,15
—	9,50	0,16	0,23	—	—	—	—	99,79
—	9,23	0,15	0,23	—	—	—	—	100,43
—	—	11,38	—	4,75	—	—	—	100,99
—	—	11,55	—	—	—	—	—	100,26
—	—	8,51	—	32,84	—	—	—	99,86
—	—	59,39	—	—	—	—	—	90,02
—	—	59,24	—	—	—	—	—	91,08
—	—	87,53	—	—	—	—	—	100,18
—	—	50,30	—	—	—	—	—	99,93
—	—	10,57	1,52	16,71	1,52	0,02	0,60	100,38
—	—	11,06	—	—	—	—	—	100,18
—	—	9,95	2,75	33,98	3,17	—	0,89	100,20
—	—	89,48	0,06	—	0,06	0,13	0,16	99,28
—	—	87,63	—	—	—	—	—	100,18
—	—	93,24	0,13	—	0,13	0,24	0,23	100,15

никель и аваруит, распространены большей частью в мелких ксеноморфных пластинчатых частицах размером несколько миллиметров и менее. Наряду с пластинчатыми встречаются зернистые выделения, которые могут достигать колоссальных размеров (максимальный вес самородков железа несколько тонн). Кристаллы самородного железа обнаружены в пустотах лунных базальтов, где они имеют кубический, кубооктаэдрический и трапецоэдрический габитус, и в серпентинитах, где самородное железо представлено мелкими кубическими кристаллами с закругленными ребрами и притупленными вершинами.

В кислых магматических породах известны округлые выделения са-

Таблица 27

Дебаеграммы самородного железа

Стратиформные полиметаллические			Золото-кварцевые руды				Золото-сульфидные руды	
<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
110β	3	2,233	3	2,23	4	2,23	3	2,22
110	9	2,022	9	2,02	10	2,02	10	2,04
200β	3	1,578	3	1,58	—	—	1	1,54
200	7	1,430	7	1,43	3	1,43	1	1,44
211β	4	1,289	4	1,29	—	—	—	—
211	10	1,168	10	1,17	7	1,17	6—7	1,17
220β	2	1,117	—	—	—	—	—	—
220	7	1,012	—	—	4	1,01	—	—

мородного железа в виде идеальных или слабо деформированных шариков. Шарики обычно имеют зональное строение с ядром, сложным ферритом, и внешней каймой из окислов простого и сложного состава (иоцит, магнетит, шпинелиды), силикатов (гранаты, фаялиттефрит). Во многих случаях в шариках обнаруживаются округлые пустоты — следы газовых пузырьков.

По данным структурного травления самородное железо обладает неоднороднозернистой структурой с неровными извилистыми очертаниями зерен, нередко вдающихся друг в друга. Двойники, отмечаемые для теллурического железа [173], в изученных образцах из гидротермальных руд не обнаружены. Гетерогранобластовые структуры сростаний самородного железа свидетельствуют о перекристаллизации его зерен.

Самородное железо — мягкий, ковкий, пластичный минерал. Характерен крючковатый излом, спайность для изученных образцов не проявлена. Удельный вес, измеренный микрометодом, равен 7,9 г/см³ (самородное железо с малым количеством примесей) и 7,2–7,3 г/см³ для марганцовистого железа. Микротвердость, определенная при нагрузке 50 г, составляет 110–146 кгс/мм² (среднее 130 кгс/мм²). В полированных шлифах под микроскопом белое с высоким отражением. Дисперсия отражения приведена в табл. 15 изотропно.

Легко растворимо в соляной и азотной кислоте. Соляная кислота (разбавленная 1:1) применялась для структурного травления.

Самородный хром и твердые растворы железа, хрома и кремния

К числу самородных металлов, открытых в последние годы в золоторудных месторождениях [131], следует отнести самородное железо с существенными примесями хрома и кремния, обнаруженное в карбонатно-кварцевых жилах золото-кварцевого месторождения (Южный Урал) и самородный хром с существенными примесями Fe, обнаруженный в терригенных породах с золото-сульфидной минерализацией (Средняя Азия). В карбонатно-кварцевых жилах золоторудного месторождения самородное железо, как и ранее описанные самородные металлы и интерметаллиды,

располагается в тонких трещинах жильного кварца. На поверхности таких пластинчатых выделений заметны тонкие чешуйки ярко-зеленого хром-содержащего мусковита. Условия нахождения кремний-хром-железистых металлов аналогичны условиям нахождения всей ассоциации самородных металлов, их природных твердых растворов и интерметаллидов, рассмотренных выше. Следует добавить, что хромистое и кремнистое железо присутствует в золото-скарновых и золото-кварцевых телах, связанных со скарнами, где ассоциации этих минералов с кварцем и гидроксилсодержащими слоистыми силикатами также типичны для рассматриваемой группы минералов в целом. Самородный хром обнаружен внутри фуксита в трещинах в зоне дробления линзовидных скоплений хромшпинелидов из хромитовых руд южноуральских проявлений в серпентинитах. В терригенных породах металлы Si-Cr-Fe состава найдены (образцы получены от Р.Г. Юсупова) в участках с прожилково-вкрапленной золото-сульфидной минерализацией, где в ассоциации с ними находятся углеродистые вещества, феррит и когенил.

Методами просвечивающей электронной микроскопии в утоненных препаратах рассматриваемых металлов диагностированы включения зерен рутила, кварца, мусковита и чешуйки графита.

Проведенные исследования показали, что описываемые образования неоднородны по структуре и составу (рис. 51, 52). Они представлены многофазными минеральными сростками, различающимися по содержанию Fe, Cr, Si (см. табл. 26), рентгеноструктурным характеристикам и физическим свойствам. Общим для всех изученных образцов из двух разнотипных месторождений золото-кварцевого в кварц-карбонат-полевошпатовых метасоматитах и золото-сульфидного в терригенной толще является закономерный характер сростков в многофазных выделениях. Оптические исследования позволяют выявить срастающиеся по кубу пластинчатые выделения фаз с повышенными твердостью и величиной отражения, погруженные в более мягкую и несколько более темную матрицу. На первом этапе исследований были определены усредненные валовые составы пластинчатых выделений фаз, богатых хромом; их составы (см. табл. 26) близки расчетным формулам $Cr_{11}Fe$ и Cr_2Fe . Матрица обогащена железом и кремнием, содержит примеси Ni, Cu, Ti и других элементов, усредненные составы матрицы $(Fe, Cr)_2Si$ (в образцах из золото-сульфидных руд) и $Fe_3(Cr, Ni, Si)$ (в образцах из золото-сульфидных руд). Рентгеновские данные позволили заключить, что преобладающим структурным типом соединений, слагающих как гетерогенное вещество матрицы, так и пластинчатые фазы выделений, являются твердые растворы на основе α -хрома и α -железа, параметры элементарных ячеек которых изменяются от $2,86 \pm 0,01$ до $2,88 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Известно, что для чистого синтезированного хрома $a_0 = 2,883 \text{ \AA}$ (ASTM, №6-0,694), для железа соответственно $a_0 = 2,866 \text{ \AA}$ (ASTM, №6-0696). На дебаграммах присутствовало отражение $1,26 \text{ \AA}$, неиндицируемое в структурном типе α -Fe или α -Cr. Рефлекс $1,52 \text{ \AA}$ также неиндицируемый после диагностики включений графита в рассматриваемых металлах представилось возможным отнести к этому минералу.

Составы фаз в рассматриваемых гетерогенных образованиях уточнены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-100C со встроенным гониометром (угол наклона $\pm 60^\circ$) и микросондовой пристав-

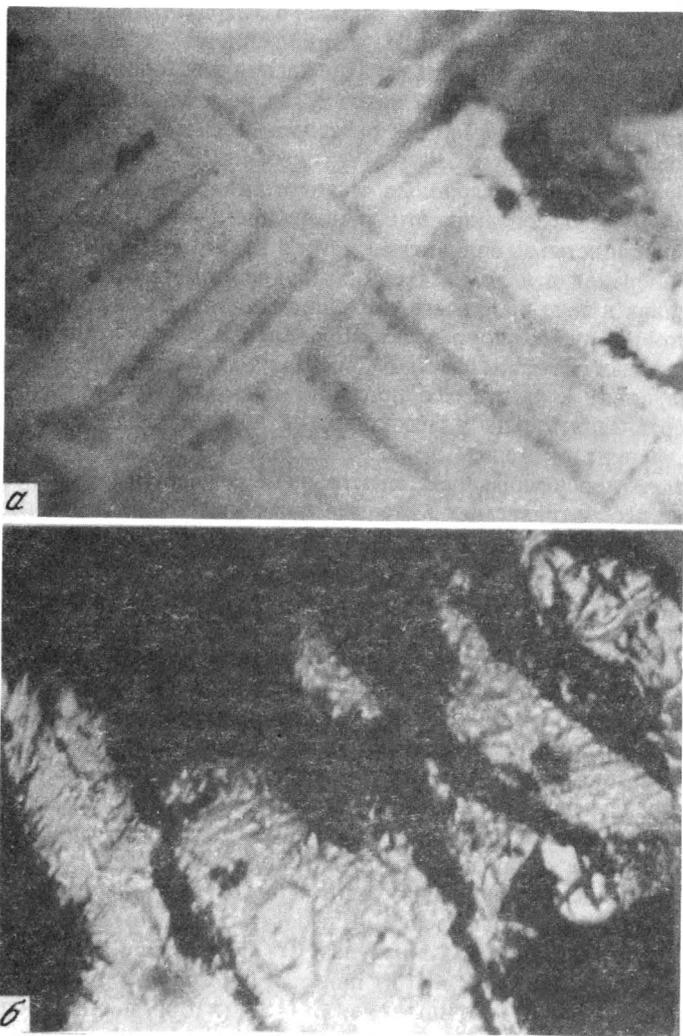


Рис. 51. Структуры распада гетерофазных выделений кремнисто-хромистого железа
Белое рельефное – самородный хром и примесями железа, серое с низким рельефом – самородное железо с примесями кремния, черное – хлорит. Образцы из месторождений Южного Урала (*а*) и Средней Азии (*б*). Полир. шл., увел. 900

кой "Kevex"-5100". Методика электронно-микроскопического эксперимента заключалась в последовательном получении с одной и той же частицы образца ее изображения, микродифракционных картин при различных углах наклона этой частицы к пучку электронов и энергодисперсионного спектра рентгеновского характеристического излучения.

Примененный способ исследования позволил выявить в образцах тончайшую неоднородность состава как пластинчатых фаз выделений, так и включающей их матрицы. Последняя по электронно-микроскопическим

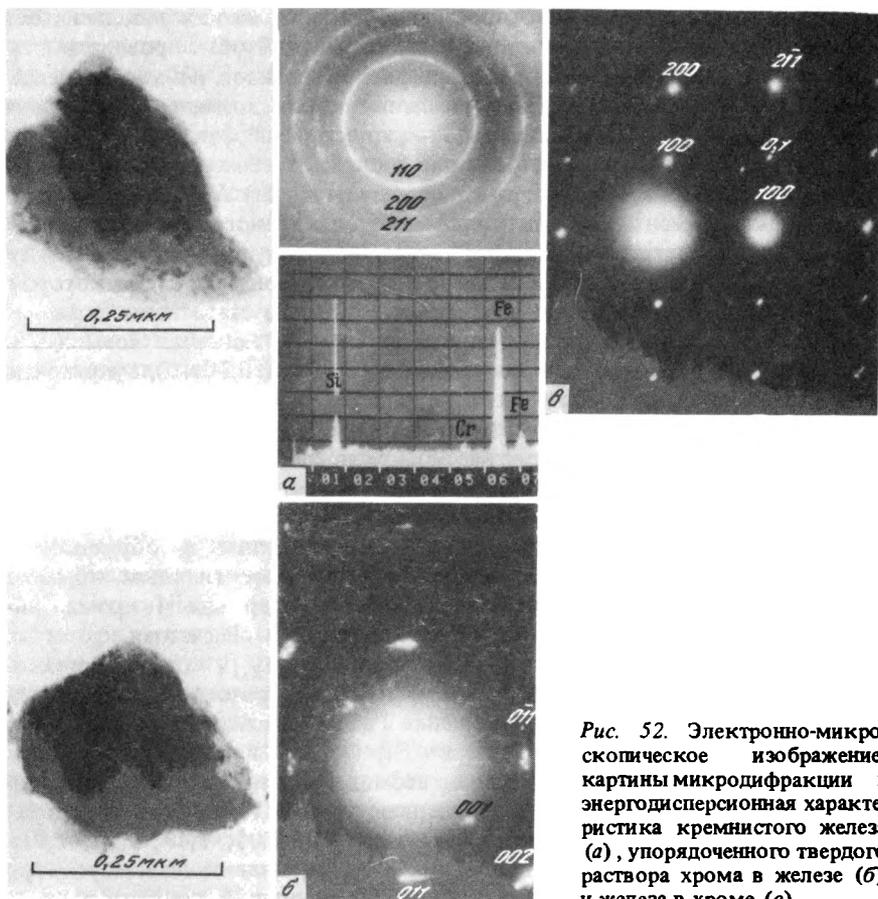


Рис. 52. Электронно-микроскопическое изображение, картины микродифракции и энергодисперсионная характеристика кремнистого железа (а), упорядоченного твердого раствора хрома в железе (б) и железа в хrome (в)

данным представлена параллельными сростками частиц пластинчатой формы, среди которых около 60% в образцах из золото-сульфидных руд и почти 90% в образцах из золото-кварцевых руд характеризуются соотношением Fe/Cr приблизительно равным 7. Количественная оценка состава пластинок микрозондовым анализом приведена в табл. 26. На электроноцентрированных кубических (ОЦК) решетках, но также рефлексы типа 001, 120 и др., показавшие, что кубическая ячейка фазы является примитивной. Ее параметр $a_0 = 2,87 \text{ \AA}$. Примитивизация структуры, как можно было бы предполагать, является следствием упорядоченного расположения хрома в центрах кубов, вершины которых заняты атомами железа или наоборот. Однако этому противоречит тот факт, что для указанной модели структуры отношение Fe/Cr должно быть равно 1. В нашем случае оно приблизительно равно 7. Кроме того, рефлексы, указывающие на примитивный тип ячейки (например, отражение 001 на рис. 52б) имеют достаточно большую интенсивность, в то время как амплитуды атомного рассеяния железа и хрома весьма близки. Все эти факты согласуются с представ-

лениями о том, что не все кубы заселены Cr, часть из них заполнена Fe, а некоторые являются пустыми (дефектными). Чтобы проверить эту гипотезу, мы рассчитали интенсивности ряда рефлексов hkl для моделей структуры с различной степенью заселения кубов атомами Cr и Fe по формуле $J_{\text{теор}}(hkl) = \Phi^2 \cdot d(hkl)$, где Φ – структурный фактор, а $d(hkl)$ – межплоскостные расстояния отражений (поправка на мозаичность и блочность, которые всегда присущи самородным металлам) $J_{\text{теор}}(hkl)$ сравнивались с экспериментально оцененными по электронограммам интенсивностями $J_{\text{эксп}}$ соответствующих рефлексов hkl . Наилучшее согласие между $J_{\text{теор}}$ и $J_{\text{эксп}}$ получено для модели структуры, в вершинах кубов которой находятся только атомы Fe, а в центрах их объемов статистически размещаются атомы хрома и железа, примерно на 0,7, заполняя возможные положения железа и хрома в соотношении 0,5Fe и 0,2Cr. Элементарная ячейка, следовательно, при $z = 4$ должна содержать 3 атома Fe, 0,4 атома Cr и 0,6 вакансий. Упорядочение, таким образом, обусловлено порядком в размещении дефектов при статистическом распределении Fe и Cr. Учитывая приведенные данные, состав хромферита – упорядоченного нестехиометрического твердого раствора – можно написать как $\text{Fe}_3\text{Cr}_{0,4}\square_{0,6}$.

Меньшая часть пластинчатых индивидов матрицы в образцах из золото-сульфидных руд содержит в своем составе главным образом железо с примесью кремния и небольшим содержанием хрома, никеля, меди и других элементов (см. табл. 26). Расчетная формула $(\text{Fe}_{1,33}\text{Cr}_{0,31}\text{Ni}_{0,10}\text{Cu}_{0,07}\text{Ti}_{0,03})_{1,84}(\text{Si}_{1,96}\text{Al}_{0,19})_{2,15}$ близка стехиометрическому соединению FeSi, известному в минералогии как ферсилит. В отличие от последнего соединение FeSi в рассматриваемом случае характеризуется избытком атомов Si, и Al и соответствующим (0,15 форм. ед.) недостатком суммы атомов Fe, Cr, Ni, Cu, Ti. Электронограмма этой фазы содержит характерные для ОЦК решетки рефлексы 110, 200, 211, 220, 300 и др., соответственно с $d = 2,05; 1,43; 1,17; 1,01; 0,96\text{\AA}$, которые определяют параметр $a_0 = 2,86\text{\AA}$, идентичный параметру элементарной ячейки самородного железа (в условиях точности измерений $\pm 0,01\text{\AA}$).

В исследованных образцах из золото-кварцевых руд предполагается присутствие в матрице, кроме преобладающего хромферита никелевого аналога указанного выше соединения FeSi. По расчетным данным (см. табл. 26) состав этого соединения $\text{Ni}_{1,60}\text{Cr}_{0,28}\text{Fe}_{0,11})_{2,09}\text{Si}_{2,00}$ близок стехиометрическому NiSi, однако вследствие очень незначительных ($\sim 10\%$) содержаний этой фазы в анализируемой гетерогенной смеси не удалось получить точные количественные характеристики структуры и экспериментальные данные о составе.

Пластинчатые выделения фаз также оказались неоднородными: они сложены тончайшими (шириной 0,2–0,3 мкм) пластинчатыми индивидами, примерно половина которых представлена хромовым аналогом (ферхромидом) рассмотренного выше упорядоченного нестехиометрического твердого раствора – хромферита. В составе таких индивидов также присутствуют Fe и Cr, но их количественные соотношения обратные по сравнению с хромферидом (см. табл. 26). С помощью расчета электронограммы этой фазы однозначно определена примитивная кубическая элементарная ячейка с параметром $a_0 = 2,88\text{\AA}$. Электронограммы этой фазы, к сожалению

нию, оказались малопригодными для анализа интенсивностей рефлексов, так как часть из них характеризуется аномально сильными интенсивностями, по-видимому, вызванными динамическими эффектами. Вместе с тем даже качественный анализ интенсивностей отражений электронограмм показывает, что рефлексы, определяющие примитивность решетки (100, 210 и др.) достаточно сильные, и их проявления при учете близких рассеивающих способностей атомов железа и хрома, можно объяснить наличием незаполненных (дефектных) кубов структуры. Следует отметить, что на пластинках ферхромита иногда фиксируются параллельные полоски (см. рис. 52). В этом случае в направлениях, перпендикулярных полоскам, наблюдается вытянутость рефлексов электронограмм. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что полосы отображают дефекты упаковки или двойникования. В параллельном срастании по базальным плоскостям с ферхромидом находятся пластинчатые индивиды неупорядоченного твердого раствора железа в хrome со свойственной хрому объемноцентрированной кубической структурой. В образцах из золото-сульфидных руд твердые растворы богаты хромом; их состав (см. табл. 26) близок к $\text{Cr}_{1,5}\text{Fe}$, параметр элементарной ОЦК ячейки $a_0 = 2,88 \text{ \AA}$. Соотношение Cr/Fe в пластинчатых фазах, переслаивающихся с ферхромидом в образцах из золото-кварцевых руд, близко 1; расчетная формула $\text{Cr}_{2,08}\text{Fe}_{1,89}\text{Ni}_{0,02}$ почти точно отвечает стехиометрическому соединению CrFe . Как рентгеновские, так и микродифракционные данные свидетельствуют о том, что это соединение отвечает неупорядоченному твердому раствору с объемноцентрированной кубической структурой и параметром элементарной ячейки $a_0 = 2,87 \text{ \AA}$.

Таким образом, гетерогенные твердые растворы железа, хрома и кремния сложены закономерно сросшимися пластинчатыми индивидами различных фаз, среди которых установлены следующие.

1. Неупорядоченные твердые растворы на основе α -железа с изменчивыми содержаниями примесей Si; максимальные из установленных (~ 34 вес.%) отвечают составу твердого раствора, приближающемуся к FeSi . Рентгеновские и микродифракционные данные свидетельствуют о сохранении структурного типа α -Fe с параметром $a_0 = 2,86 \text{ \AA}$ даже при высоких содержаниях Si в твердом растворе. Структура этой фазы с пространственной группой $Im\bar{3}m$ отличается от аналогичного по составу кубического минерала ферсилита, для которого определена пространственная группа $P2_13$ и параметр $a_0 = 4,48 \text{ \AA}$. Дебаеграммы кремнистого железа аналогичны эталонным для чистого α -Fe; основные линии: 2,02(10) (110); 1,43(8) (200); 1,17(10) (211); 1,01(7) (220). Рентгеновская плотность $5,79 \text{ г/см}^3$.

2. Неупорядоченные твердые растворы на основе α -Cr с составом, меняющимся от $\text{Cr}_{1,5}\text{Fe}$ до CrFe и параметром элементарной объемноцентрированной кубической ячейки $2,87$ – $2,88 \text{ \AA}$. Дебаеграммы железистого хрома близки эталонным для чистого α -Cr; основные линии: 2,05(10) (110); 1,44(8) (200); 1,17(10) (211); 0,91(8) (310). Рентгеновская плотность $7,26$ – $7,57 \text{ г/см}^3$.

3. Ферхромид — упорядоченный твердый раствор состава $\text{Cr}_3\text{Fe}_{0,4}\square_{0,6}$ или $\text{Cr}_3\text{Fe}_{1-x}$, где $x = 0,6$, с примитивной кубической ячейкой (простр. гр. $Pm\bar{3}m$) и параметром элементарной ячейки $a_0 = 2,88 \text{ \AA}$.

На дебаграммах, помимо основных линий, свойственных α -хрому, зафиксировано сверхструктурное отражение 1,76(5) (120); на точечных электронограммах от монокристалльных частиц, кроме того, проявлены сверхструктурные отражения (001). Рентгеновская плотность ($6,20 \text{ г/см}^3$) заметно меньше, чем у неупорядоченных твердых растворов железа в хроме вследствие дефектности структуры феррихрома.

4. Хромферид – упорядоченный твердый раствор состава $\text{Fe}_3\text{Cr}_{0,4}\square_{0,6}$ или $\text{Fe}_3\text{Cr}_{1-x}$, где $x = 0,6$ – как и его структурный аналог – ферхромид – характеризуется примитивной кубической ячейкой (простр. гр. $Pm\bar{3}m$); параметр $a_0 = 2,87\text{\AA}$. Характерные линии на дебаграммах: 2,02(10) (110); 1,76(5) (120); 1,43(8) (200); 1,16(10) (211); 1,01(7) (220); кроме того, на электронограммах от монокристалльных частиц присутствуют сверхструктурные отражения 2,88(100). Рентгеновская плотность ($6,33 \text{ г/см}^3$) близка плотности ферхромида.

Рассмотрев фазовые диаграммы состояния трех частных бинарных систем (см. рис. 49), естественно поставить вопрос об аналогии между природными и синтезированными фазами системы Fe–Cr–Si.

Из экспериментальных данных по изучению фазовых равновесий бинарной системы Fe–Cr известно, что из расплава кристаллизуется непрерывный ряд твердых растворов. Вследствие широкого температурного интервала между кривыми ликвидуса и солидуса в медленно охлажденных богатых хромом расплавах наблюдается интенсивная дендритная ликвация. Признаков таких структур в богатых хромом природных твердых растворах не наблюдалось.

Все промежуточные фазы бинарной Fe–Cr системы возникают вследствие преобразования первично гомогенных сплавов в твердом состоянии. Известно несколько промежуточных фаз.

Концентрационная область устойчивости σ -фазы 24,7–69,5% Cr при температурах 820°C . Эта фаза, обладающая эквиатомным составом, при нормальных температурах неферромагнитна и характеризуется хрупкостью. Кристаллическая структура тетрагональная, пространственная группа $P4/m\bar{m}t$, параметры элементарной ячейки $a_0 = 8,80\text{\AA}$, $c_0 = 4,55\text{\AA}$, c/a 0,52.

Продолжительный отжиг сплавов, содержащих примерно 10–80% Cr при $400\text{--}550^\circ\text{C}$, т.е. намного ниже температурного интервала, в котором скорость образования σ -фазы поддается измерению, приводит к повышению твердости и хрупкости сплавов. Это явление известно как "хрупкость при 475°C ". Оно связано с метастабильными реакциями, имеющими сложную природу [205]. При этих температурах указывается разрыв растворимости в концентрационной области 10–80%Cr; верхняя критическая точка в фазовой области метастабильного феррита отвечает 580° . Рентгенографическими исследованиями хром-железных сплавов обнаружена гетерогенная смесь железа и хрома; если эти данные соответствуют равновесному состоянию при комнатной температуре, то это означает, что σ -фаза не стабильна при низких температурах [119]. Природная фаза состава CrFe отнесена к неупорядоченному твердому раствору железа и хрома, степень гомогенности которого с помощью примененной дебаевской съемки с точностью измерений межплоскостных расстояний $\pm 0,01\text{\AA}$ оценить не представляется возможным. Отсутствие признаков упорядоченности в природном эквиатомном соединении CrFe свидетельствует о низких

(по крайней мере значительно ниже 650°C ; см. рис. 49) температурах его образования.

В сплавах, богатых железом, предполагаются сверхструктуры в концентрационной области существования твердых растворов $\text{Fe}_{1,5}\text{Cr}$ и Fe_7Cr . По-видимому, отмеченная выше примитивизация первичной объемноцентрированной кубической ячейки природного хром-железного твердого раствора с соотношением содержаний Fe и Cr, равным $\sim 7:1$ отвечает экспериментально установленному возникновению сверхструктуры вследствие явлений твердофазного упорядочения. Нам не удалось найти сведений об аналогичных фазах в концентрационной области сплавов, богатых хромом, тогда как природные упорядоченные соединения $\text{Cr}_3\text{Fe}_{1-x}$ (или Cr_7Fe) – хромовые аналоги $\text{Fe}_3\text{Cr}_{1-x}$ существуют. Можно думать, что аналогом природного твердого раствора $\text{Cr}_{1,5}\text{Fe}$ является высокохромистое выделение (90% Cr и 10% Fe), установленное в легированной стали, нагретой до 260°C [119].

Природные твердые растворы железа и хрома содержат примесь Si, концентрирующуюся в фазах, обогащенных железом. Как следует из приведенных выше данных, примесь Si в самородном железе существенно не влияет на размеры элементарной ячейки $\alpha\text{-Fe}$. Экспериментальные данные показывают, что растворимость Si в $\alpha\text{-Fe}$ уменьшается с понижением температуры, составляя при 1250°C 14,4%, при 700°C 7,5%, при комнатной температуре 0,5%. Растворимость Fe в кремнии ничтожна. В субсолидусной области существует ряд интерметаллических соединений, области устойчивости которых показаны на рис. 49. При приближении состава твердого раствора к Fe_3Si (14,36% Si) имеет место упорядочение, что обнаруживается по появлению сверхструктурных линий на рентгенограммах сплавов, содержащих 6,6% Si. Область упорядоченных сплавов рассматривается как область существования самостоятельной α -фазы. Упорядочение, ведущее к удвоению простой объемноцентрированной кубической решетки $\alpha\text{-Fe}$ с примесью Si, заканчивается при приближении состава к Fe_3Si .

В области составов, богатых Si, предполагалось существование соединения FeSi_2 , впоследствии не подтвердившееся. В интервале составов между FeSi и Si по экспериментальным данным присутствует лишь одна промежуточная фаза, область гомогенности которой находится между 53 и 57% Si. Эта фаза характеризуется открытым максимумом и находится в эвтектическом равновесии с FeSi и Si (см. рис. 49). Фаза имеет тетрагональную решетку, $a_0 = 2,692\text{\AA}$, $c_0 = 5,137\text{\AA}$, $c/a = 1,908$ с тремя атомами в элементарной ячейке.

Природные соединения железа с кремнием в составе полиминеральных сростков с феррохромидом и хромферидом, относятся к типу твердых растворов кремния в железе с сохранением свойственной $\alpha\text{-Fe}$ объемноцентрированной кубической ячейки и параметром, практически не отличающимся от параметра $\alpha\text{-Fe}$ в условиях точности рентгеновской съемки – $0,01\text{\AA}$. Неупорядоченность сохраняется даже при приближении составов к FeSi , что отличает эти природные фазы от других природных соединений аналогичного состава – ферсилицита FeSi и фердисилицита FeSi_2 , впервые описанных среди аллювиальных отложений Конско-Ялынской впадины в Приазовье (предполагается космическое происхождение этих минералов

за счет распыленного в атмосфере вещества метеоритов). Однако находка ферсидита в кварцевых жилах гидротермальных проявлений района Каина Носа [147] позволяет думать, что образование силицидов железа, как и твердых растворов кремния в железе из золоторудных месторождений, связано с постмагматическими процессами.

Для полноты характеристики минеральных фаз рассматриваемой тройной системы Fe—Cr—Si напомним, что в природе известен самородный кремний. Он установлен в джозефините в виде пластинчатых выделений [229] и в включении в муассаните [106]; этот минерал диагностирован по рентгенометрическим данным. Сведения о составе примесей в самородном кремнии отсутствуют. В ассоциации с самородным кремнием в кимберлитах находится муассанит различных политипных модификаций, а в джозефините — смешанный окисел Ca и Fe (CaO·2FeO), изоструктурный с ицитом.

Морфология выделений и физические свойства. Гетерогенные Fe—Cr—Si, содержащие минеральные образования, представлены пластинчатыми и округлыми выделениями (шариками), срастающимися с кварцем и мусковитом в золото-карбонат-кварцевых жилах и углеродистым веществом в смеси со слоистыми силикатами и кварцем в терригенных толщах. Размер выделений для наиболее крупных частичек 0,5—0,7 мм, обычно 0,2—0,3 мм. Цвет с поверхности тусклый стально-серый, на полированном срезе — яркий светло-серый с металлическим блеском. Шарик и пластинчатые выделения поликристаллические, характеризуются тонкопластинчатым габитусом отдельных минеральных индивидов. Выделяются два уровня неоднородности строения таких гетерогенных выделений. Первый "грубый" уровень обусловлен закономерным сращением пластинчатых выделений, обогащенных хромом, с матрицей, содержащей повышенные количества железа, кремния, никеля и других металлов. Толщина пластинчатых выделений 0,01—0,002 мм. Окончания пластинок — клиновидные; в образцах из золото-кварцевых руд наблюдались признаки сфероидизации пластинок со всеми переходами от вытянутых пластинчатых выделений с клиновидными окончаниями через линзовидные к овальным (иногда гангеляного вида) и сферическим выделениям.

Второй более тонкий уровень неоднородности связан с гетерогенностью как пластинчатых выделений, так и включающей их матрицы. Гетерогенность обусловлена параллельным (по плоскости 111) сращением пластинчатых индивидов упорядоченных фаз ферхромаида и хромфериды с неупорядоченными твердыми растворами железа, хрома и кремния. Пластинчатые индивиды отдельных фаз имеют толщину порядка 0,25 мкм и менее. Рассмотренные виды неоднородности чрезвычайно напоминают неоднородность многофазных выделений самородного золота, описанную в предшествующих разделах. Как и в случае с самородным золотом, можно предположить ступенчатое протекание процессов преобразования исходных твердых растворов с первоначальным распадом их на два твердых раствора, различающихся по концентрациям железа и хрома, и последующим частичным упорядочением этих твердых растворов.

Измерена микротвердость (на приборе ПМТ-3 при нагрузке 100 г) ферхромаида, равная 890—900 кгс/мм², хромфериды — 260 кгс/мм², твердого раствора железа в хrome состава Cr₁₅Fe1950—2058,5 кгс/мм², состава

ва $\text{CrFe} - 560-600 \text{ кгс/мм}^2$, твердого раствора Si в железе состава $\text{FeSi} - 780 \text{ кгс/мм}^2$. Все изученные фазы в отраженном свете изотропны, без внутренних рефлексов, ярко-белого цвета с высоким отражением, величина которого наибольшая в фазах, обогащенных хромом (см. табл. 15).

Самородный кобальт и вайраут

Как было показано в предыдущем разделе, примеси кобальта в самородном железе достигают высоких содержаний лишь для высокотемпературных твердых растворов Co-Fe , свойственных метеоритам и лунным породам. В земных низкотемпературных процессах серпентинизации и гидротермальной деятельности самородное железо кристаллизуется сравнительно чистым и содержания кобальта в твердом растворе с железом обычно невелики. В этих условиях возникают собственные минеральные фазы кобальта — вайраут CoFe и самородный кобальт.

Условия нахождения и парагенезисы. Вайраут наряду с аваруитом — продукт серпентинизации ультрабазитов, и входит в состав тех же ассоциаций, что и самородное никелистое железо, аваруит, самородный никель. Включения этого минерала находил в сростании с серпентиновыми минералами и внутри зерен феррита. Его мелкие зерна нередко окружены оторочкой аваруита [257].

Вайраут был обнаружен в золотосодержащих тальк-карбонатных породах Айдырлинского района (Южный Урал). Мелкие выделения этого минерала присутствовали во включениях в цинкистой меди (рис. 53) и в самородном золоте. Последние были извлечены для исследований из магнитной фракции протолочек указанных пород; магнитные свойства золота и цинкистая медь приобрели за счет включений вайрауита. Можно полагать, что вайраут в золотосодержащих тальк-карбонатных породах входит в состав ассоциации самородных металлов вместе с золотом, медью, цинкистой медью, железом.

В протолочках тех же пород, в их магнитной фракции, были обнаружены пиритоподобные зерна вытянутой овальной формы несвойственной пириту. Изучение под микроскопом и последующие электронно-микроскопические и рентгеноструктурные исследования показали, что эти зерна сложены полиминеральным агрегатом карбида вольфрама, проросшим окислами титана (рутилом, анатазом, брукитом), кварцем, слюдами (определен мусковит политипной модификации $2M_1$), встречен графит. Все указанные минералы располагаются в интерстициях призматических зерен карбида вольфрама. Полиминеральные сростки имеют зональное строение: от центра к периферии агрегата увеличивается размер зерен карбида вольфрама, а во внешней части прослеживается зона повышенной пористости. Вблизи последней обнаружены скопления самородного кобальта в мелких выделениях, располагающихся вместе с окислами титана, кварцем и слюдами в межзерновых пространствах карбида вольфрама (рис. 54).

Химический состав и рентгеновская характеристика. По данным рентгеноспектральных анализов содержание Co в вайрауите 48,0, Fe 52,0, примесь Ni отсутствует. В самородном кобальте содержание Co близко к 100%; по данным энергодисперсионного анализа на приставке "Kevex-Ray" примесей в его составе нет.

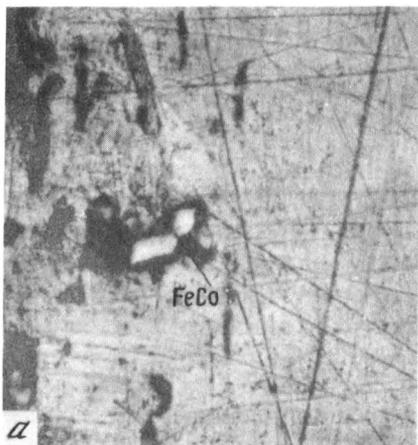
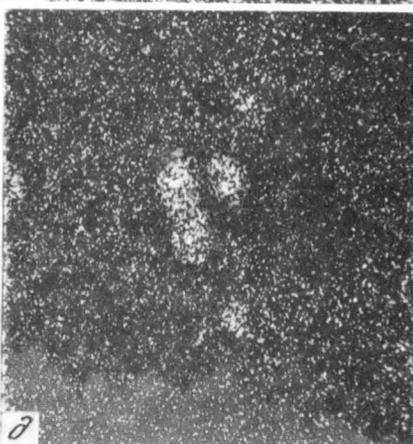
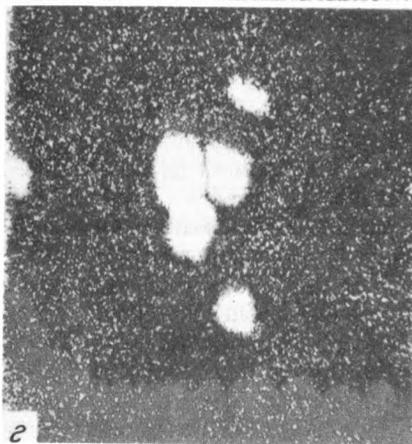
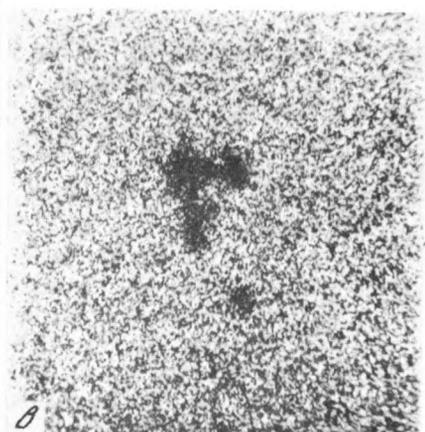
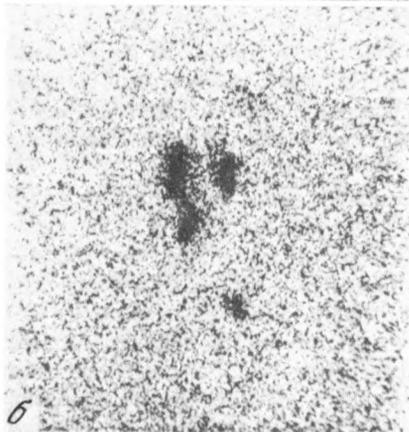
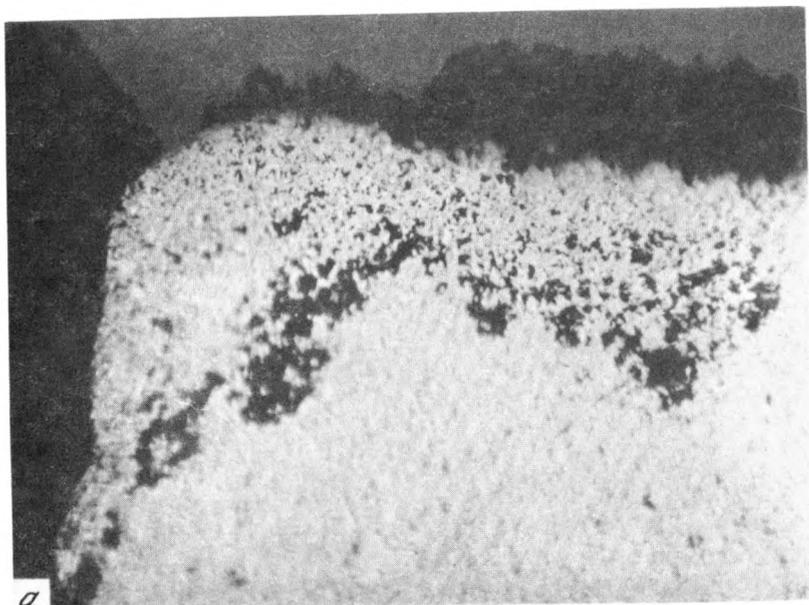
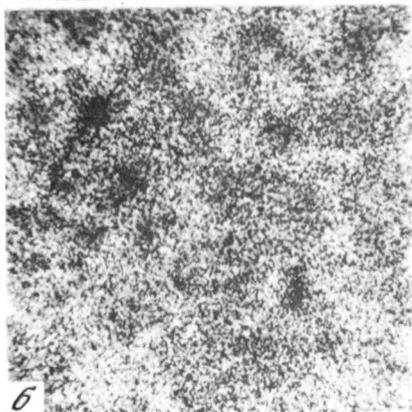


Рис. 53. Включения вайрауита (FeCo) в самородном золоте (а) и цинкистой меди (б, в, г, д) Южного Урала. Полир. шл., увел. 900 (а), снято в рентгеновском излучении Cu (б), Zn (в), Fe (г) и Co (д). Размер кадра 40–40 мкм

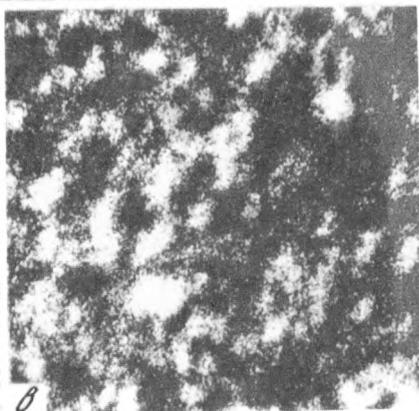




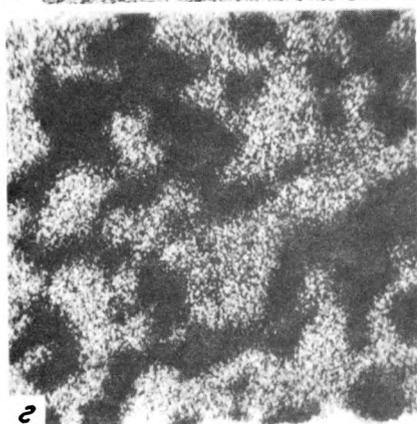
a



б



в



г

Рис. 54. Поликристаллический агрегат карбида вольфрама в сростках с самородным кобальтом и окислами титана

a – полир. шл., увел. 350, *б* – снято в рентгеновском излучении W (*б*), Co (*в*), Ti (*г*). Полир. шл. увел. 350 (*a*); размеры кадров *б*, *в*, *г* – 40x40 мкм. Южный Урал

Таблица 28. Расчет дебаеграммы самородного кобальта в смеси с карбидом вольфрама и окислами титана

Обр. 466/45			α -Co по ASTM № 5-0727			WC по ASTM, № 5-728		
I	d/n	минерал	hkl	I	d/n	hkl	I	d/n
3	3,61	Анализ, брукит	—	—	—	—	—	—
7	3,20	Рутил	—	—	—	—	—	—
7	2,87	WC, брукит	—	—	—	001	70	2,83
3	2,81	β (2,54)	—	—	—	—	—	—
1	2,64	β (2,39)	—	—	—	—	—	—
9	2,54	WC	—	—	—	100	80	2,51
7	2,39	Рутил, анатаз	—	—	—	—	—	—
6	2,09	α -Co, рутил, β (1,90)	—	—	—	—	—	—
10	1,90	WC, α -Co, анатаз, брукит	100	100	1,91	101	100	1,87
2	1,84	Брукит	—	—	—	—	—	—
4	1,64	Рутил, анатаз, брукит	—	—	—	—	—	—
2	1,61	Рутил	—	—	—	—	—	—
2	1,59	β (1,46)	—	—	—	—	—	—
4	1,56	Брукит	—	—	—	—	—	—
8	1,46	WC, рутил, анатаз	—	—	—	110	60	1,452
2	1,43	WC	—	—	—	002	50	1,421
1	1,39	β (1,26)	—	—	—	—	—	—
4	1,37	Рутил	—	—	—	—	—	—
9	1,30	WC	—	—	—	111	70	1,293
2	1,27	β (1,15)	—	—	—	—	—	—
7	1,26	WC, α -Co, анатаз	110	80	1,252	100	60	1,258
9	1,24	WC, рутил	—	—	—	102	70	1,233
3	1,20	Рутил	—	—	—	—	—	—
3	1,19	Рутил	—	—	—	—	—	—
9	1,15	WC, α -Co, β (1,04)	103	80	1,149	201	70	1,149
5	1,14	Рутил	—	—	—	—	—	—
4	1,12	β (1,02)	—	—	—	—	—	—
3	1,11	Рутил, β (1,01)	—	—	—	—	—	—
3	1,06	α -Co, рутил	112	80	1,066	—	—	—
5	1,05	α -Co, рутил	201	60	1,047	—	—	—
6	1,04	α -Co	—	—	—	—	—	—
10	1,02	WC, рутил	—	—	—	112	70	1,017
7	1,01	WC, рутил	—	—	—	120	80	0,953

Самородный кобальт имеет гексагональную структуру типа магния с пространственной группой $P6_3/mmc$. Параметры элементарной ячейки были вычислены из межплоскостных расстояний, рассчитанных по дебаеграмме, снятой со смеси самородного кобальта с карбидом вольфрама и окислами титана (табл. 28). По величинам $a_0 = 2,48\text{Å}$, $c_0 = 4,07\text{Å}$ самородный кобальт близок искусственно полученному металлу, для которого приводятся величины $a_0 = 2,5059\text{Å}$, $c_0 = 4,0659\text{Å}$ [189]. Получены кольцевые картины микродифракции с частичек самородного кобальта в утоненных препаратах поликристаллических агрегатов смесей с карбидом вольфрама, подтверждающие отнесение этого минерала к структурному

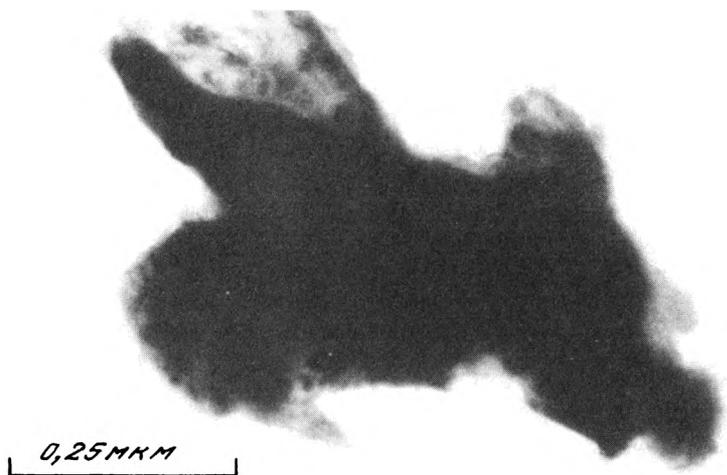


Рис. 55. Дендритовидный сросток кристаллов самородного кобальта. Электронно-микроскопический снимок, увел. 200000. Южный Урал

типу α -Co и расчет параметров элементарной ячейки. Характерные для самородного кобальта линии на дебаеграмме: 1,90 (10) (100); 1,26 (7) (110); 1,15 (9) (103); 1,06 (3) (112); 1,05 (5) (201).

Рентгеновскую характеристику для вайрауита получить не удалось вследствие очень мелких размеров его единичных зерен. Искусственный CoFe характеризуется двумя полиморфными модификациями: высокотемпературной кубической, пространственная группа $Im\bar{3}m$, $a_0 = 2,8488\text{\AA}$ и низкотемпературной, существующей ниже 730°C , кубической, пространственная группа $Pm\bar{3}m$, $a_0 = 2,8504$. Полиморфные переходы осуществляются по механизму упорядочения.

Морфология выделений и физические свойства. Вайрауит образует мелкие кристаллы кубического габитуса размером несколько микрометров; склонность этого минерала к кристаллизации в виде идиоморфных кристаллов подчеркивал П. Рамдор [257] как характерную особенность, позволяющую отличать вайрауит от аваруита, обычно встречающегося в виде ксеноморфных выделений.

Самородный кобальт образует дендритовидные сростки кристаллов дигексагонально-дипирамидального облика; в кристаллах, ориентированно сросшихся в ствол дендрита, развиты грани призм, а у боковых отростков, отходящих от ствола под углом 60° , габитусной гранью являются гексагональные дипирамиды (рис. 55). Размеры дендритоидных сростков составляют десятые доли микрометра; кристаллы таких мелких размеров недоступны для гониометрических измерений.

САМОРОДНЫЙ АЛЮМИНИЙ

Со времени первых находок самородного алюминия, сделанных практически одновременно и независимо друг от друга в 1977 г. Б.В. Олейниковым с соавторами [143] среди акцессорных минералов траппов Сибирской платформы и автором в золотоносных минерализованных зонах Кумакского района на Южном Урале [130], появились указания на присутствие этого минерала в самых различных геологических объектах. Самородный алюминий был обнаружен в кимберлитах [180], океанических осадках [216], в минерализованных зонах Никитовского ртутного месторождения [180]. Он диагностирован также среди минеральных частиц лунного грунта [5]. Несмотря на парадоксальность самого факта нахождения металлического алюминия в самородном состоянии приходится признать, что этот минерал возникает в результате разнообразных природных процессов и остается стабильным в течение долгого геологического времени.

Поскольку алюминий — один из наиболее активных химических элементов, обладающих чрезвычайно высоким сродством к кислороду, образование его как твердого продукта химических реакций, протекающих в расплавах силикатов или водных солей металлов, представляется процессом маловероятным. Были высказаны предположения о невозможности образования самородного алюминия в земной коре, а сведения о его находках — ошибочными вследствие загрязнения проб техногенным материалом [191]. В связи с этим доказательства природного происхождения самородного алюминия приобретают первостепенное значение.

Условия нахождения и парагенезисы. В земных магматических породах основного состава самородный алюминий находится среди акцессорных минералов, в число которых входят также редкие и экзотические самородные металлы Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, Sn и др., сульфиды (троилит) и окислы Al, Cu, Zn, Fe, Ti, Cr, кварц, включенный в протокристаллы граната. Наряду с акцессорной ассоциацией самородных металлов в этих же породах отмечается присутствие магнезиальных и кальциевых силикатов и алюмосиликатов (форстерит, Mg-хризолит, Cr-диопсид, гранаты альмандин-пиропового ряда и пиральспитовой серии твердых растворов, а также дистен, кордиерит, иногда муллит). Перечисленные минералы отвечают гипербазитовым парагенезисам и неравновесны к валовому составу вмещающих их интрузивных габбро-долеритов [180]. К сожалению, до сих пор не обнаружены природные сростки самородного алюминия с какими бы то ни было породообразующими или акцессорными минералами базитов, что оставляет известную неопределенность в трактовке условий его нахождения в указанных породах. Вместе с тем следует считаться с обоснованием природного происхождения самородного алюминия, опирающимся на закономерное появление этого минерала в породах конкретной группы интрузивов—габбро-долеритов с анортзитовой тенденцией эволюции сформировавших их расплавов. Также убеждают в весьма малой вероятности загрязнения проб техногенным материалом особые меры предосторожности, предпринятые Б.В. Олейниковым и А.В. Округиним при обработке проб габбро-долеритов и выделении из них концентрата акцессорных минералов, среди которых постоянно находились наряду с алюминием другие самородные металлы, в том числе бесприменные Fe, Zn,

Cu, Cd, существенно отличающиеся по составу от металлов, используемых в изделиях обоганительного оборудования.

Зерно алюминия пластинчатой формы со сглаженными краями и неровной ямчатой поверхностью размером около 0,34 мм по длинной оси обнаружено В.К. Маршинцевым с соавторами [180] во включении в порфировом кристалле форстерита (с 9,5% фаялитовой составляющей) из кимберлита трубки "Удачная". В ходе дискуссии, развернувшейся по докладу указанных исследователей на совещании "Самородное минералообразование в магматическом процессе" (Якутск, сентябрь 1981 г.), выяснилось, что включение алюминия находилось внутри кристалла оливина в пустоте среди порошкового минерального вещества, оставшегося недиагностированным; образец был полностью израсходован на проведение исследований. Необходимы дальнейшие находки и тщательные исследования для решения вопроса о природе металлического включения в оливине; сингенетичность самородного алюминия и оливина исключается из термодинамических соображений, а протогенетический или эпигенетический характер включения явится основным доводом в пользу той или иной трактовки условий его образования. Таким образом, вопрос о происхождении самородного алюминия в габбро-долеритах трапповой формации и кимберлитах остается открытым.

В лунном реголите, в пробах, отобранных автоматической станцией "Луна-20" в континентальной части между морем Кризисов и Морем Изобилия, где распространены породы анортозит-норит-троктолитовой серии, самородный алюминий встречен в виде изолированных пластинчатых зерен с наростами на их поверхность кристаллами галита и сильвина и примазками силикатного стекла [6,7]. Образование самородного алюминия объясняется импактными процессами, сегрегирующими атомы металлов, предварительно восстановленных в алюмосиликатах солнечным ветром и космическим излучением, т.е., как полагают исследователи [6], самородный алюминий появляется в результате лунных экзогенных процессов, преобразующих породы базитового состава.

Не вполне ясны условия нахождения этого минерала, как и других сопутствующих ему самородных металлов, в океанических осадках. Авторы находок [216] полагают, что металлические частицы, механически попавшие в океанические осадки, являются продуктами вулканизма и гидротермальной деятельности, проявившейся вблизи активных тектонических разломов дна океанов.

Природное происхождение и парагенезисы самородного алюминия, обнаруженного в гидротермальных рудах, устанавливаются с достаточной определенностью. Первые находки самородного алюминия были сделаны в золоторудном месторождении на Южном Урале [130].

Крупные пластинчатые выделения самородного алюминия в сростании с самородным свинцом и другими самородными металлами обнаружены в кварцевой жиле, выходящей на поверхность в виде протяженной гривки субмеридионального простирания. Крутопадающая кварцевая жила мощностью 0,7–0,8 м залегает среди фельдшпатизированных и карбонатизированных вулканогенно-осадочных пород $D_2 qv-C_1 v_1$ с дайкообразными телами светлых аплитовидных кварц-альбитовых метасоматитов. Жила сложена крупнозернистым кварцем с признаками пластических

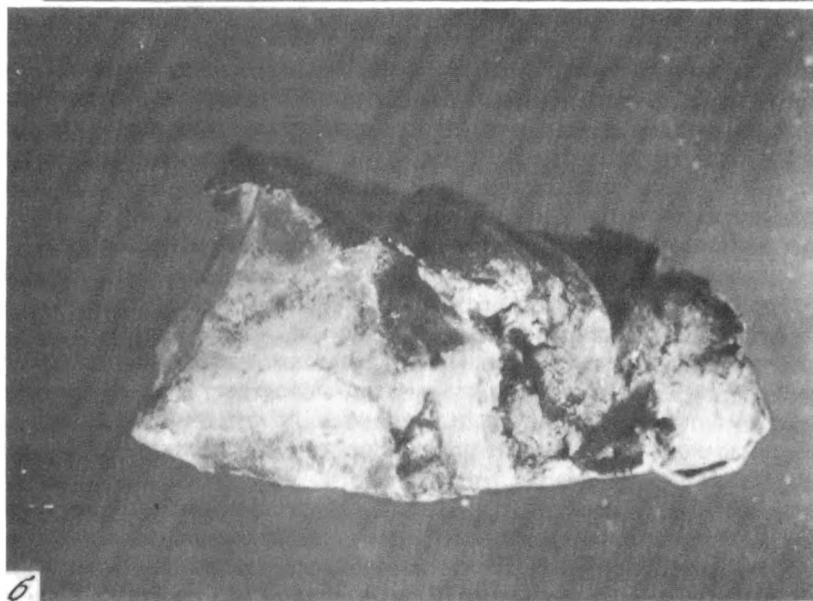
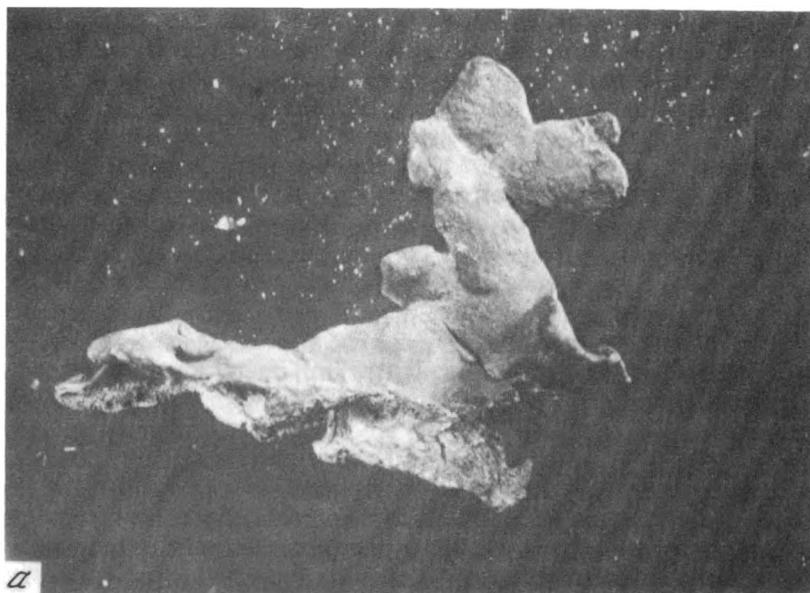


Рис. 56. Самородный алюминий в сростании с самородным свинцом в пластинчатых агрегатах. Южный Урал
а – морфология одной из пластинок, *б* – пластинчатые выделения металлов по трещинам в кварце. Увел. 5

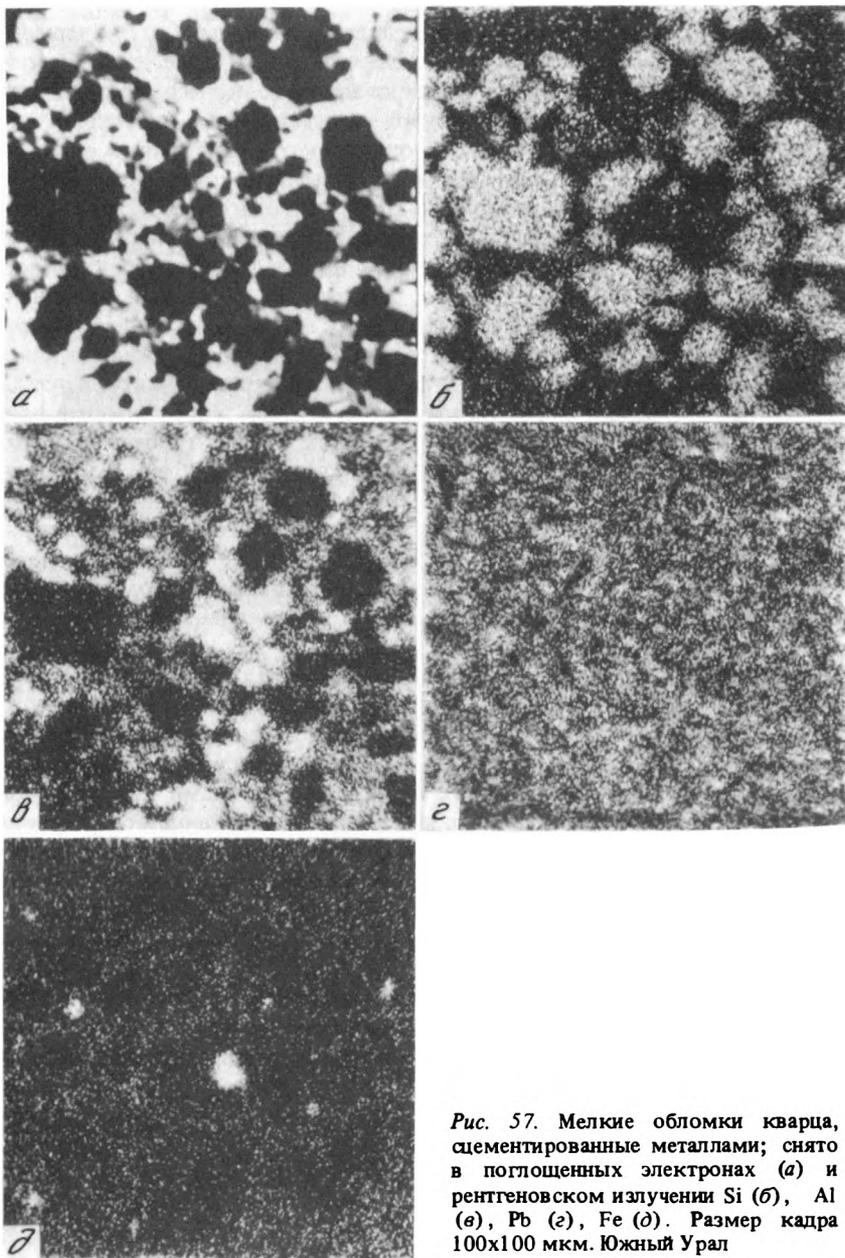


Рис. 57. Мелкие обломки кварца, сцементированные металлами; снято в поглощенных электронах (а) и рентгеновском излучении Si (б), Al (в), Pb (г), Fe (д). Размер кадра 100х100 мкм. Южный Урал

деформаций и содержит полевые шпаты (измененный ортоклаз и альбит-олигоклаз) и анкерит в краевой части; заметны пустоты, оставшиеся от гипергенного выщелачивания крупных кубических кристаллов пирита. В кварцевой жиле прослеживаются пятнообразные участки с нечетко брекчиевидным строением: обломковидные скопления белого крупнозерни-

стого кварца цементируются мелкозернистым темным (почти черным) кварцем гранобластовой структуры. Кварц в участках цемента брекчий явно перекристаллизованный, пигментированный тонкораспыленным углестым веществом и битумоидами содержит пластинчатые сростки зеленовато-серого волокнистого алюминийсодержащего lizardita с мелкими скоплениями самородного алюминия и свинца. Крупные пластинчатые сростки этих металлов (размером 1–2 см) располагаются в тонких трещинах жильного кварца, на стенах которых при микроскопическом исследовании обнаружены мелкие кристаллики воднопрозрачного калиевого полевого шпата и альбит-олигоклаза. Некоторые из трещин заполнены порошковатыми налетами светло-сиреневого цвета, состоящими по данным аналитической электронной микроскопии из фторсодержащего апатита и алюминиево-кальциевого фосфата, близкого к крандаллиту. Крупные пластинчатые выделения металлов нередко свободно "висят" в центральной части трещин, прикрепляясь к одной из стенок узким "гребешком" либо заполняют сближенные тонкие трещины в участках дробления жильного кварца (рис. 56). Рост их, очевидно, происходил в свободном пространстве трещины. В местах пересечения трещин располагаются неправильные комковидные выделения металлов. Большинству изученных выделений свойственно микробрекчиевое строение с мельчайшими обломками жильного кварца (размером несколько десятков микрометров), цементированного металлами (рис. 57).

В окварцованных апомагнезиальных скарнах Таджикистана самородный алюминий обнаружен в виде неправильных и удлинённых пластинчатых выделений внутри линзовидного скопления тонкочешуйчатого серицит-хлоритового агрегата среди кварца. В последнем заключены мелкие ксеноморфные зерна самородных золота и висмута. Методами аналитической электронной микроскопии в утоненных пластинках самородного алюминия из этих месторождений диагностированы включения и вроски слоистых силикатов (мусковит, хлорит, бертьерин), графита, неправильной формы мельчайшие сдвойникованные зерна арагонита и частички самородной меди, в двух из которых присутствовала примесь As. Обнаружены включения кубических кристалликов сильвина и галита. Самородный алюминий установлен также в кварц-альбитовых метасоматитах с примесью углеродистого вещества и обилием лейкоксена (таджикостанское золоторудное месторождение прожилково-вкрапленного типа, локализованное в терригенной толще). В пластинчатом выделении алюминия из этого месторождения наряду со слоистыми силикатами (хлорит, клинохризотил) присутствуют включения альбита и графита.

В.И. Купенко и Е.Г. Осадчий [180] установили самородный алюминий в минерализованной зоне, тяготеющей к тектоническим разломам в пределах Никитовского рудного поля. Вкрапленная минерализация характеризуется присутствием помимо киновари сульфидов Fe, Zn, Cu, Mo, арсенопирита, ряда Pb-Sb сульфосолей, рутила, анатаза и альбита. Самородный алюминий вместе с порошковатыми глинистыми минералами (диккит, гидрослюда) выполняет интерстиции среди идиоморфных кристаллов кварца в регенерационном цементе минерализованных песчаников, проникая в микротрещины и мельчайшие каверны, в том числе и мелкие пустоты выщелачивания в кристаллах киновари.

Общим для всех находок самородного алюминия в гидротермальных рудах является закономерная приуроченность их к кварцевым жилам и зонам окварцевания, формирующимся в постмагматическую стадию кислотного выщелачивания. В парагенезисе с самородным алюминием почти постоянно присутствуют другие самородные металлы, наибольшее разнообразие которых установлено в рудах Кумакского месторождения (Fe, Cr, Zn, Cu, Pb, Sn, Au, Ag и др.). В золото-скарновых месторождениях, помимо широко распространенных самородных золота и висмута, обнаружены самородное железо с примесью хрома и медь, иногда с небольшой примесью мышьяка. Цинкистая медь, цинк, железо в сростании с иоцитом — спутники самородного алюминия из прожилково-вкрапленных золотых руд, локализованных в терригенных углеродистых толщах. Сопутствующими минералами являются слоистые силикаты, среди которых диагностированы мусковит, хлориты, бергтерин (железистый аналог амезита), минералы группы серпентина. Постоянно присутствует графит либо неупорядоченное углеродистое вещество. Следует обратить внимание на включения галита и сильвина, обнаруживаемые практически во всех зернах алюминия; налеты этих же минералов установлены также на поверхности лунных частичек алюминия.

Предшествующими являются ассоциации окислов Fe, Ti и Cr, наиболее ярко проявленные на южноуральском месторождении в виде апатит-титаномагнетит-хромшпинелидной ассоциации, тогда как на других месторождениях распространены ильменит, рутил, анатаз, лейкоксен, апатит иногда в сопровождении Cr-содержащей слюды и ассоциации сульфидов и сульфохлоридов Fe (пиритовые, часто с арсенопиритом и пирротинном). Сульфиды Pb, Zn, Cu — более поздние, чем самородный алюминий и сопутствующие ему металлы, что достаточно определенно установлено для южноуральского месторождения и менее очевидно для других месторождений. В частности, во вкрапленных рудах Никитовского месторождения отложение киновари предшествует отложению самородного алюминия.

Состав и кристаллохимические особенности самородного алюминия. Электронно-зондовые анализы дают содержание Al равным 99–100% во всех его зернах из рассмотренных разнотипных мест нахождения. В образцах из габбро-долеритов трапповой формации Сибирской платформы присутствуют включения Mg_2Si и $AlCuMg$ [143]. Примеси Ca (1,2–6%), Cu и Fe (до 4%), S (0,4–2,6%), установленные методом оже-спектроскопии в лунных образцах, объясняются включениями алюминатов кальция, сульфидов Cu и Fe, самородных Cu и Fe [7]. Большое количество примесей установлено с помощью лазерного микроанализатора LMA-1 в частичках самородного алюминия из океанических осадков. Постоянно присутствует Si (1–10%), реже Ti (0,1–1,0%), Zn (1–10%), Fe (1–10%) [216]. Примеси Hg, Zn, Fe, Cu характерны для самородного алюминия Никитовского месторождения. В образцах из скарноворудных месторождений методами аналитической электронной микроскопии обнаружена структурная примесь Ca [132]. Количество ее, оцененное по энергодисперсионной характеристике, полученной на приставке "Кевех-Ray" к электронному микроскопу, незначительно (до 1%).

Экспериментальные данные по фазовым соотношениям в бинарной системе Al–Ca указывают температуру эвтектики, богатой Al, 610–616°

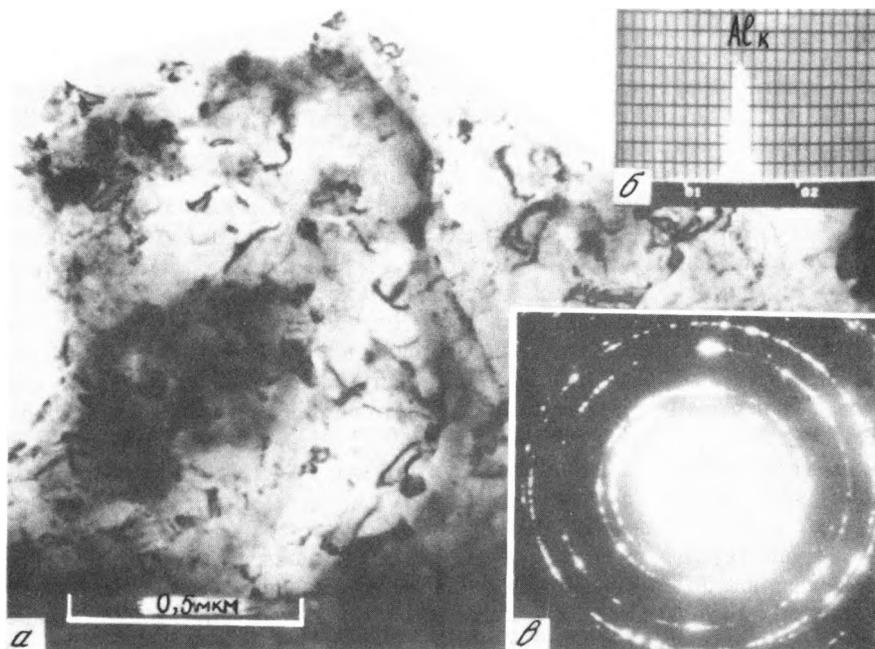


Рис. 58. Самородный алюминий: электронно-микроскопическое изображение, картина микродифракции и состав по энергодисперсионной характеристике. Увел. 200000

при содержании Са в системе 7,6–8,0% [205]. Рентгеновским анализом установлено, что фазой, сосуществующей с Al, является соединение CaAl_4 с очень узкой областью гомогенности. Растворимость Са в Al в твердом состоянии невелика и составляет приблизительно 0,6% при 616° и 0,3% при комнатной температуре; по другим данным она значительно выше 2,8% (616°), 2,2% (400°), 1,7 (300°). Влияние примеси Са на параметр элементарной ячейки алюминия до конца не выяснено. Рентгеновские исследования приводят к противоречивым выводам: устанавливается, с одной стороны, незначительное увеличение параметра в связи с вхождением малых количеств Са в структуру, а с другой – делается заключение о том, что Са не оказывает влияния на период решетки Al и, следовательно, данные о растворимости Са (несколько процентов) в Al неправильны [205].

По справочным данным чистый (99,99%) искусственный алюминий относится к кубической сингонии, пространственная группа $Fm\bar{3}m$, параметр элементарной ячейки $a_0 = 4,0494\text{\AA}$. Расчет дебаеграммы, приведенной А.В. Михеевым [118] для этого металла, с учетом отражений 111, 200, 220, 311, 222 и 400 приводит к величине $a_0 = 4,05\text{\AA}$.

Для самородного алюминия получены монокристалльные и поликристаллические картины микродифракции и дебаеграммы (рис. 58) Сопоставление интенсивностей и межплоскостных расстояний, рассчитанных для образцов алюминия из разных геологических объектов (табл. 29), позволяет предположить существование в природе трех кубических разновид-

ностей алюминия, две из которых с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ различаются параметрами элементарной ячейки, а третья имеет иную пространственную группу ($Pm\bar{3}m$). Наиболее сильная линия (отражение 111) для образцов самородного алюминия из гидротермальных руд $2,35-2,36\text{Å}$, а для Al из габбро-долеритов и океанических осадков $2,32\text{Å}$; присутствующая на дебаграммах этих образцов линия $2,35-2,36\text{Å}$ (такая же как и для алюминия из гидротермальных руд) характеризуется очень слабой интенсивностью (см. табл. 28). Расщепление свойственно лишь одному самому сильному отражению 111, поскольку, вероятно, примесь второй фазы в этих образцах крайне незначительна. Расчет параметра элементарной ячейки, выполненный путем усреднения величин, рассчитанных по отражениям 111, 200, 220, 311, 222, 400, приводит к значениям $a_0 = 4,06-4,07 \pm \pm 0,005\text{Å}$ для алюминия из гидротермальных руд и $4,02-4,04 \pm 0,005\text{Å}$ — для этого же минерала из габбро-долеритов и океанических осадков. Напомним, что для чистого искусственного алюминия параметр элементарной ячейки составляет $4,05\text{Å}$, т.е. соответствует величине, средней относительно двух указанных выше значений. Изменения параметра могут быть связаны с вхождением примесей Si (атомный радиус $1,34$), сжимающего ячейку, и Ca (атомный радиус $1,97$), расширяющего ее.

Отличительной особенностью самородного алюминия из скарноворудных месторождений Таджикистана являются признаки частичного упорядочения, устанавливаемые как микродифракционным, так и рентгеновским методами. На микродифракционных картинах [132], помимо характерных для гранцентрированной решетки рефлексов 111, 200, 220, 113 с соответствующими $d = 2,35; 2,03; 1,43; 1,23\text{Å}$, наблюдается отражение 110 с $d = 2,89\text{Å}$, указывающее, что истинная ячейка является примитивной. Сверхструктурные отражения 100 ($d = 4,10-4,13\text{Å}$ с интенсивностью 2–4), 110 ($d = 2,90\text{Å}$ с интенсивностью 2) присутствуют также на дебаграммах (см. табл. 29). Признаки частичного упорядочения, как и увеличение параметра ячейки в этих образцах, обусловлены, по всей видимости, присутствием в исследованном алюминии примеси Ca. Микродифракционные и рентгеновские данные не дают оснований для заключения о наличии в качестве самостоятельной фазы соединения CaAl_4 . Примесь Ca находится в самородном алюминии в состоянии твердого раствора, а в качестве минеральной примеси, как уже указывалось выше, присутствуют сильвин и по рентгеновским данным — скаполит, близкий к мариялиту (см. табл. 29).

Таким образом, самородный алюминий образует в природе три структурные разновидности; две на основе гранцентрированной кубической ячейки с параметрами $a_0 = 4,06-4,07\text{Å}$ и $4,02-4,04\text{Å}$ и третья с примитивной кубической ячейкой и параметром $4,07\text{Å}$.

Морфология выделений и физические свойства. Самородный алюминий во всех типах пород и руд представлен неправильными уплощенными частицами изометричной или вытянутой формы. Волокнистое строение отмечено для алюминия из Никитовского месторождения. Размеры частиц равны долям миллиметра. Полиминеральные сростки алюминия с самородным свинцом, железом и другими металлами в золото-кварцевых жилах достигают $1-1,5$ см в поперечнике, однако размеры индивидуальных пластинчатых поликристаллических скоплений алюминия в этой смеси

Таблица 29

Результаты расчета дебаеграмм самородного алюминия

hkl, минеральная примесь	Золоторудные скарны (Средняя Азия)				Золото-кварцевые руды (Южный Урал)	
	I	d/n	I	d/n	I	d/n
100	2	4,64	—	—	—	—
100	4	4,10	2	4,13	—	—
Мариялит	3	3,80	—	—	—	—
То же	1ш	3,42	—	—	—	—
"	2	3,03	—	—	—	—
110	2	2,90	—	—	—	—
111	5	2,60	4	2,58	4	2,61
111	10	2,35	10	2,35	10	2,36
111	—	—	—	—	—	—
200	4	2,24	2	2,23	3	2,26
200	9	2,03	8	2,02	7	2,04
200	3	1,582	2	1,578	3	1,590
Сильвин	1	1,557	—	—	—	—
220	8	1,438	5	1,432	7	1,440
311	4	1,352	2	1,350	3	1,352
Сильвин	2	1,294	—	—	1	1,297
311	10	1,226	8	1,223	9	1,224
222	5	1,172	4	1,170	5	1,170
Сильвин	1	1,111	—	—	1	1,119
То же	1	1,045	—	—	—	—
400	4	1,026	1	1,025	3	1,025
400	6	1,014	3ш	1,013	3	1,013
331	1	1,005	—	—	2	1,011
331	4	0,999	1ш	0,998	3	0,996
a ₀ , А	4,06		4,06		4,07	
	4,07 (с учетом сверхструктурных отражений 100, 110)					

П р и м е ч а н и е. Условия съемки: камера РКД (57,3 мм), Fe-излучение без фильтра, диаметр резинового шарика 0,2 мм.

по данным электронной микроскопии не превышают 50 мкм, а монокристаллических зерен — 0,5 мкм. Цвет тусклый серовато-белый, на свежем срезе — с металлическим блеском; внешне похож на самородное серебро. Ковкий, немагнитный, без спайности. Плотность 2,66 г/см³ (вычисленная).

В отраженном свете — белого цвета, с высоким отражением (см. табл. 15). Изотропен.

Микротвердость искусственного чистого алюминия 31,3 кгс/мм² [57], самородного алюминия из траппов — 12–25 кгс/мм² (данные Б.В. Олейникова для Al из габбро-долеритов) и 83–113 кгс/мм² — для алюминия из Никитовского месторождения [177]; микротвердость алюминия из Кумакского месторождения составляет 13–20 кгс/мм². Повышенная твердость алюминия из Никитовского месторождения обусловлена, по-видимому, его волокнистым строением.

Усть-Хайынский габбро-долеритовый массив (Северная Сибирь)		Океанические осадки (нис "Дм. Менделеев", 9 рейс)		Искусственный А1 99,97% ASTM	
<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
2	2,557	2	2,58	—	—
1	2,348	1	2,36	10	2,34
10	2,32	10	2,32	—	—
1	2,221	2	2,23	—	—
6-7	2,010	8	2,02	9	2,03
1	1,568	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
4-5	1,423	8	1,43	8	1,432
1	1,335	1	1,34	—	—
—	—	—	—	—	—
6-7	1,215	10	1,27	10	1,221
1	1,163	6	1,17	5	1,169
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	3	1,02	4	1,013
—	—	—	—	—	—
—	—	2	1,00	7	0,928
4,02	—	4,04 (за исключением отражения 311)	—	4,05	—

САМОРОДНЫЙ КАДМИЙ

Вторая находка самородного кадмия в Советском Союзе после его открытия Б.В. Олейниковым с соавторами [144] относится к минерализованным гидротермально-измененным терригенно-карбонатным породам различного возраста, в которых распространена прожилково-вкрапленная свинцово-цинковая и медная минерализация, контролируемая тектоническими нарушениями, входящими в систему Билякчанского регионального разлома (Южное Верхоянье).

Помимо самородного кадмия как в медных, так и в свинцово-цинковых проявлениях, встречены самородные золото, медь и железо.

Условия нахождения самородного кадмия в минерализованных породах рассмотрены в главе II. Напомним, что самородный кадмий обнаружен в протолочках пород, отобранных на флангах участков с медно-свинцово-16. Зак. 297

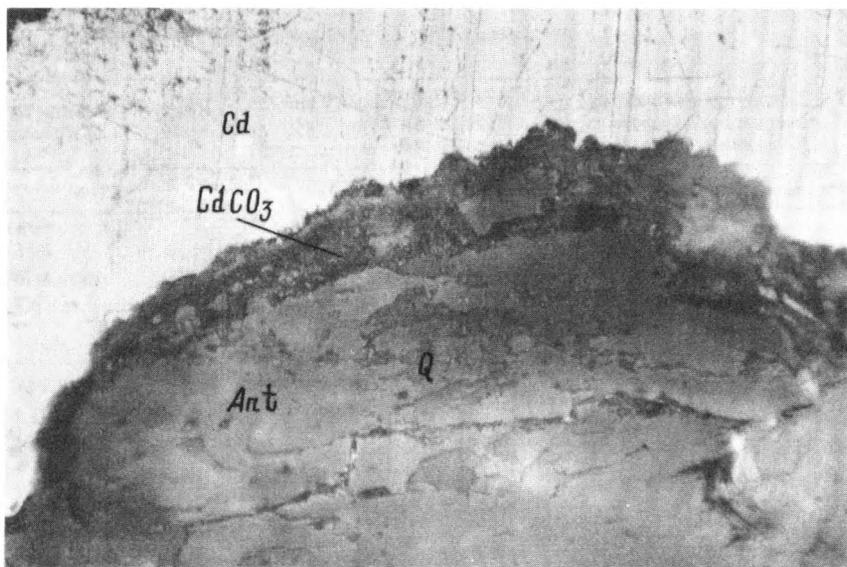


Рис. 59. Срастания самородного кадмия с отавитом (CdCO_3), антофиллитом (*Ant*) и кварцем (*Q*). Полир. шл., увел. 630. Южное Верхоянье

цинковой минерализацией стратиформного типа. Изменения доломитов, алевролитов и песчаников выражаются в их окварцевании, слабой амфиболизации и пиритизации. Предшествующим отложению самородных металлов является образование ассоциации хромшпинелидов с окислами титана.

Природные сростки самородного кадмия и включения в нем. Сростки таких экзотических минералов, как самородный кадмий с другими минералами, чье природное происхождение не вызывает сомнений, являются наиболее достоверными доказательствами их правомерности считаться природными минералами. Одним из наиболее часто встречающихся в сростании с самородным кадмием минералом является кварц, по своим структурным характеристикам относящийся к обычному α -кварцу гидротермальных жил и прожилков. На рис. 59 показано срастание шарика самородного кадмия с кварцем, причем в трещинах последнего заметны мелкие пластинчатые выделения того же кадмия, свидетельствующие о более позднем по отношению к кварцу времени его отложения. Отмечены сростания с хлоритом, содержащим мелкую вкрапленность неизмененного халькопирита, а также с пластинчатым амфиболитом, раздробленным и замещенным кварцем и карбонатом (рис. 59). По химическому составу и картинам микродифракции железо-кальциево-магнезиальный амфибол близок к антофиллиту. Карбонат отнесен к редкому минеральному виду — отавиту (CaCO_3). Скопления отавита постоянно отмечают в утоненных шариках самородного кадмия. Судя по микрофотографии и кольцевым рефлексам картин микродифракции отавита, этот минерал присутствует в тонкодисперсных выделениях.

В сростании с самородным кадмием обнаружен также другой редкий

минерал — монтепонит (CdO), впервые найденный в СССР. Монтепонит ориентировано замещает самородный кадмий, и сам в свою очередь замещается оравитом (рис. 60). Закон ориентированного срастания CdO и Cd устанавливается по микродифракционным картинам. В частности, на электронограмме (рис. 61) представлены рефлексy, отвечающие двум сечениям гранецентрированной кубической решетки (110) и (211) и сечению гексагональной решетки $\text{Cd}(11\bar{2}2)$. Одновременно присутствие на электронограмме рефлексов указанных сечений объясняется тем, что расхождение между соответствующими плоскостями обратных решеток двух минералов составляет примерно 7° , а вытянутость узлов вследствие мозаичности, блочности и низкой степени окристаллизованности (последнее справедливо для CdO , рефлексy которого весьма диффузивны) приводит к одновременному пересечению их сферой Эвальда. Выявленная взаимосвязь между установленными сечениями CdO и Cd примерно отвечает известному ориентационному соотношению атомных решеток для гексагональных (H) и гранецентрированных кубических (F) кристаллов: $(111)_H(111)_F \parallel (001)_H[101]_F \parallel [101]_F \parallel [101]_F \parallel 10\bar{1}0/H[201]$, т.е. двойник CdO по плоскости (111) находится в срастании с монокристаллом Cd по плоскости (001). Следует отметить, что по электронограммам, полученным от частиц CdO при перпендикулярном положении их плоскостей (111) к электронному пучку в силу гексагонального распределения рефлексов их электронограмм закон двойникования выявить невозможно. Получены темнопольные электронно-микроскопические изображения сростков кадмия и монтепонита в свете сильного рефлекса $\bar{1}1,1 \text{ Cd}$, и слабых диффузных $\bar{1},11 \text{ CdO}$ и 200 двойника CdO (см. рис. 61). Яркие светлые участки на приводимой микрофотографии соответственно обозначают положение Cd ; вытянутые темные участки отвечают монтепониту с плохой пространственной упорядоченностью (почти полностью в аморфном состоянии в центральной части выделений и в более окристаллизованном виде по краям их). На этой же микрофотографии видны реликты кадмия, заключенные в полуаморфной массе монтепонита. По-видимому, окисление самородного кадмия и замещение его монтепонитом проходит стадию аморфизации. В этой связи следует упомянуть о быстрой окисляемости самородного кадмия. На воздухе свежий срез его округлых выделений быстро (в течение 1–2 ч.) тускнеет, а полированная поверхность спустя год–полтора после изготовления аншлифов теряет свой блеск и цвет, покрываясь черными сажистыми налетами монтепонита. Последние характерны для пластинчатых выделений самородного кадмия, внутри которых обнаружены включения самородного железа, более устойчивые к окислению, чем кадмий. Выцарапанные из аншлифа для получения дебаграммы (табл. 30) мелкие частички самородного кадмия уже через несколько дней полностью чернели и превращались в полуаморфную массу. На повторной дебаграмме того же препарата можно было различать лишь две–три наиболее сильные линии кадмия.

В процессе электронно-микроскопического исследования утоненного шарика самородного кадмия диагностирован ряд минеральных включений в нем. К последним относятся пирит, хлорит, калиевый полевой шпат, окисел титана (типа анатаза), графит и, наконец, эсколаит (Cr_2O_3). Присутствие эсколаита объясняет повышенные количества примеси хрома

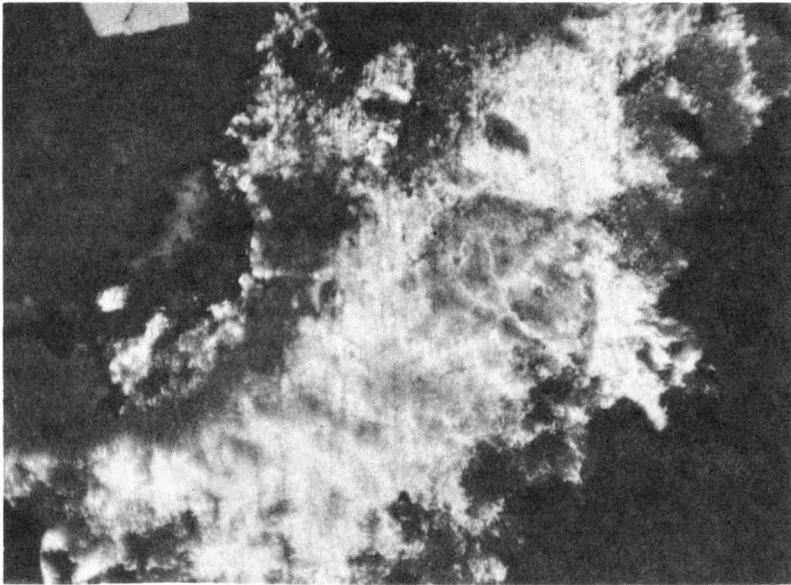


Рис. 60. Монтепонит и отавит, замещающие самородный кадмий. Полир. шл., увел. 230. Южное Верхоянье

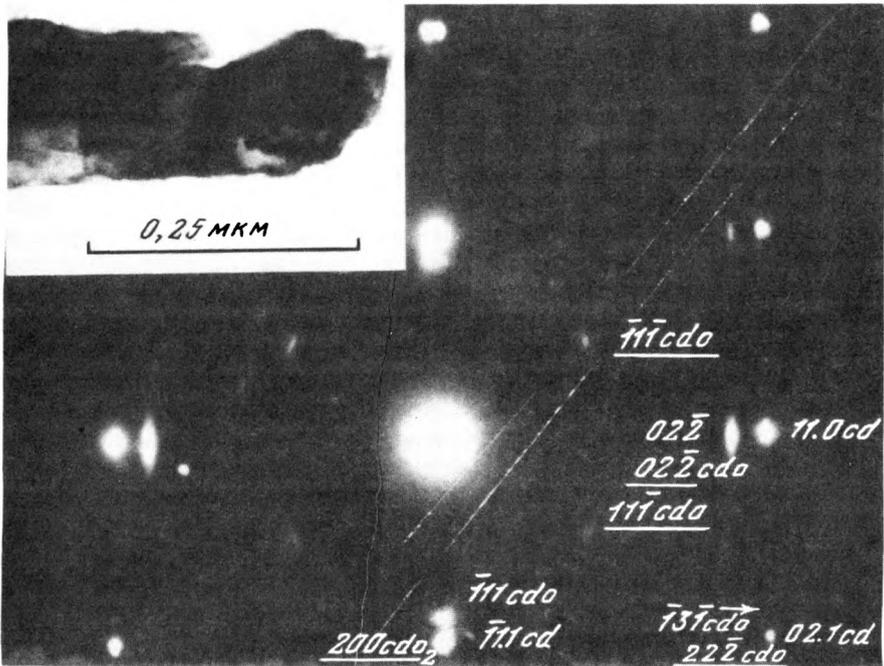


Рис. 61. Ориентированные сростки самородного кадмия и монтепонита и их микродифракционная картина. Увел. 110000

Таблица 30

Результаты расчета дебаграмм самородного кадмия

Самородный кадмий из Южного Верхоянья		Самородный кадмий из бассейна р. Вилюй [144]		Кадмий, ASTM, 5-0674		
<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>hkil</i>
10	2,93	3	2,79	65	2,809	0002
3	2,58	4	2,55	32	2,580	1010
10	2,34	10	2,331	100	2,345	1011
3	1,90	1	1,897	32	1,904	1012
3	1,51	2	1,513	26	1,516	1013
—	—	1	1,488	19	1,490	11 $\bar{2}$ 0
—	—	—	—	3	1,404	0004
8	1,31	1	1,312	17	1,316	11 $\bar{2}$ 2
—	—	—	—	2	1,290	20 $\bar{2}$ 0
4	1,25	1	1,255	13	1,258	20 $\bar{2}$ 1
3	1,21	—	—	4	1,234	10 $\bar{1}$ 4
7	1,06	—	—	5	1,0622	20 $\bar{2}$ 3
1	1,028	—	—	3	1,0303	1015
7	1,022	—	—	4	1,022	11 $\bar{2}$ 4

Примечание. Условия съемки: камера РКД (53,7 мм), Fe-излучение, размер образца 0,3 мм.

в самородном кадмии, установленные микрозондом. В шариках самородного кадмия установлены также включения муассанита политипной модификации *6H*, диагностированные по характерным картинам микродифракции в электронно-микроскопических препаратах.

Состав, рентгеновская и микродифракционная характеристики. По данным рентгеноспектрального анализа на приборе MS-46 "Самеса" (аналитик А.И. Цепин) содержание Cd в круглых "шариках" составляет 95,70–96,73%; определена примесь Cr в количестве 0,23–0,49%, характеризующаяся неоднородным распределением.

Дебаграмма самородного кадмия из Южного Верхоянья аналогична дебаграммам металлического искусственного кадмия и этого же минерала из бассейна р. Вилюй, описанного ранее (см. табл. 29). Параметры гексагональной ячейки (пространственная группа *P6₃/mmc*) составляют $a_0 = 2,98 \pm 0,01 \text{ \AA}$ и $c_0 = 5,62 \pm 0,01 \text{ \AA}$, что полностью совпадает с эталонными значениями.

Самородный кадмий был изучен методом просвечивающей электронной микроскопии в утоненных препаратах, изготовленных путем механического раздавливания его зерен между стеклами по методике, предложенной Н.В. Трубкиным [199] и в водных суспензионных препаратах. Электронно-микроскопические микродифракционные исследования проводились с одновременным определением химического состава анализируемых частиц на электронном микроскопе *JEM-100* с энергодисперсионной приставкой "Kevex-Ray".

Микродифракционные картины, полученные как с поликристаллических, так и монокристаллических участков самородного кадмия, под-



Рис. 62. Поликристаллическое строение самородного кадмия. Электронно-микроскопический снимок, увел. 90000. Южное Верхоянье

тверждают отнесение структуры этого минерала к гексагональной с пространственной группой $P6_3/mmc$ и параметрами элементарной ячейки $a_0 = 2,98\text{\AA}$, $c_0 = 5,62\text{\AA}$ (рис. 62). Особо отметим, что самородный кадмий в анализируемых участках не содержал каких-либо примесей, в том числе и Сг (см. рис. 3), определяемого рентгено-спектральным зондовым анализом. Присутствие такой примеси устанавливается на электронно-микроскопическом уровне исследований по мельчайшим включениям эсколаита. Тонкодисперсные окисные и карбонатные соединения, срastaющиеся с самородным кадмием, обуславливают тот факт, что микронзондовым анализом округлых выделений содержание Сd в них определяется всего лишь 95,7–96,7%.

Морфология выделений и физические свойства самородного кадмия. Этот минерал образует мелкие (0,05–0,5 мм) округлые, реже пластинчатые выделения. Микродифракционные картины и электронно-микроскопические изображения (рис. 62), полученные после утонения "шарика" самородного кадмия, позволяют заключить, что минерал имеет поликристаллическое строение и представляет собой агрегат мельчайших кристаллитов размером от 0,04 до 0,3 мкм. Цвет его светло-серый с металлическим блеском, а у некоторых пластинчатых выделений – темно-серый, иногда сажисто-черный. В последних металлическая природа вещества угадывается по ярким блестящим царапинам, остающимся после надавливания стальной иглой. В отраженном свете – цвет минерала ярко-белый со сла-

бым розовато-желтым оттенком, анизотропия в воздухе не наблюдается. По замерам на микротвердомере ПМТ-3, тарированном по NaCl, микротвердость вдавливания составляет 68,7–73,5 кгс/мм³. Стороны отпечатка алмазного индентора слабо вогнуты, что свидетельствует о пластичности минерала. Самородный кадмий много тверже синтетического металлического кадмия, для которого в справочниках указывается твердость по Бриннелю, равная 16 кгс/мм². Не исключено, что повышение твердости самородного кадмия связано с тонкокристаллической структурой его выделений, так же как и с наличием тонкодисперсных включений других минералов. Самородный кадмий концентрируется в тяжелой неэлектромагнитной фракции искусственного шлиха.

ГРАФИТ, УГЛЕРОДИСТОЕ ВЕЩЕСТВО И КАРБИДЫ МЕТАЛЛОВ

Углерод в элементарной форме графита и неупорядоченного углистого вещества, так же как и карбиды металлов, является спутником самородных металлов и входит в минеральную ассоциацию последних не только как реликтовый минерал вмещающих пород, но и в качестве минерального новообразования наряду с самородными металлами.

Графит и углеродистое вещество

Углеродсодержащие вещества, в том числе графит и твердые углеводородные соединения, в качестве ювенильных продуктов известны в магматических породах разнообразного состава и гидротермальных рудах многих типов. В метеоритах они встречаются в составе углистых хондритов и уреилитов, где ассоциированы с алмазами (см. главу II).

Условия нахождения и парагенезисы. В железных и железокремнистых метеоритах углерод, содержания которого составляют доли процента массы, находится в твердом растворе с высокотемпературным тэнитом, выделяясь в самородной форме в результате твердофазных превращений вместе с другими продуктами распада (фосфидами, нитридами, карбидами, сульфидами). Некоторая часть графита в ассоциации с силикатами, троилитом, шрейберзитом и когенимом образуется в составе ликвидационных оболочек. Полагают, что графит, ассоциирующий с камаситом, бедным примесью никеля, является результатом разложения когенима.

Неравновесные ассоциации графита с алмазом, клифтонитом, лонсдэйлитом и когенимом в железных метеоритах, алмаз-графитовые сростки с небольшим количеством твердых углеводородов в уреилитах возникают по мнению большинства исследователей при воздействии локальных сверхвысоких давлений в процессе ударного метаморфизма.

Наибольшие содержания графита свойственны углистым хондритам, в которых количества этого минерала вместе с сопутствующими ему твердыми углеводородами типа парафинов и ароматических соединений, достигает 8%. Углистые хондриты являются одними из наиболее ранних продуктов конденсации космического вещества, образующихся при сравнительно невысоких температурах и давлении [35].

Таким образом, в метеоритах графит возникал в результате различных процессов, как в условиях первичной кристаллизации из высокотемпера-

турного конденсата и последующих твердофазных его превращений при понижении температуры, так и в условиях конденсации твердых фаз из протопланетной субстанции при невысоких температурах и давлении.

В земных магматических породах незначительные количества графита устанавливаются в продуктах серпентинизации ультрабазитов; не исключено, что мелкие чешуйки этого минерала, ассоциированные с ферритом, являются продуктами разложения ранее образованного когенита.

Графит является характерным минералом кимберлитов, где ассоциируется с алмазом, располагаясь в том числе и внутри кристаллов алмаза и зерен самородных металлов. Он является акцессорным минералом расщепленных перидотит-пироксенит-норитовых интрузивов, в повышенных количествах фиксируясь в пегматоидных разностях этих пород. В гранатовых клинопироксенитах массива Буфи-Бушера (Марокко) обнаружен клифтонит [186].

Образование крупных скоплений графита в магматических породах обычно объясняют процессами ассимиляции, перекристаллизации и преобразования карбонатсодержащего или углистого вещества осадочных пород, захваченных расплавом. В базальтоидах графит, встречающийся в шаровых ксенолитах, ассоциирует с кальций-магний-алюминиевыми оксидами и силикатами (шпинели, корунд, силлиманит, анортит и др.) и сложными оксидами Fe и Ti (рутил, армалколит). В гранитоидах графит, также образующий шаровидные скопления и отдельные чешуйки, ассоциируется с акцессорными самородными металлами этих пород. Характерны сростания графита с хлоридами щелочей, как это показывают рассмотренные в предыдущих разделах работы минералогические исследования. Промышленные скопления графита, свободные от минеральных примесей, свойственны щелочным породам — сиенитам, в участках контактового воздействия последних на известняки [180].

В гидротермальных рудах отдельные чешуйки графита являются постоянными спутниками самородных металлов; обычно графит диагностируется в виде включений внутри зерен самородных золота, железа, меди, цинкистой меди, алюминия и др. В боковых гидротермально-измененных породах золотых руд глубинных формаций присутствует неупорядоченное углеродистое вещество в тонком послойном сростании с гидроксилсодержащими силикатами — мусковитом (политипной модификации $2M_1$, минералами серпентиновой группы и нередко, турмалином. Процессы углеродизации, захватывая вмещающие зеленые сланцы и песчаники, приводят к образованию метасоматических пород, внешне сходных с осадочными прослоями углистых сланцев. Отличие их от осадочных пород, обогащенных углифицированными остатками биогенного происхождения, заключается в некоторых аномальных (по сравнению с последними) характеристиках структурного состояния твердого углерода и поведения его при термическом и химическом разложении.

Материалы наших исследований показывают, что углеродистое вещество во многих прожилково-вкрапленных золотых рудах, локализованных в терригенных породах, маркирует зоны секущих разломов и тектонических нарушений; оно обнаружено в кварцевых прожилках, где скопления черного гагатоподобного вещества цементируются сульфидами поздних генераций, или заполняют мелкие пустоты выщелачивания в

кварце. В последних углеродистое вещество представлено не столь плотными, как в участках брекчий, агрегатами, в некоторых из которых заметно чешуйчатое строение.

Химический состав и структурное состояние. Необычайно высокая стойкость углеродизированных пород к воздействию окислителей при высоких температурах была обнаружена при проведении химического анализа В.А. Волченковой. Установлено, что образцы этих пород не разлагались при горячей обработке их следующими смесями:

- 1) $\text{HCl} + \text{HNO}_3$;
- 2) $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HClO}_4$;
- 3) $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$;
- 4) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$;
- 5) H_2SO_4 (пары SO_3) + HNO_3 (эта смесь используется для сжигания практически всех органических веществ).

Постоянную массу эти пробы приобрели после прокаливания их по одному часу в течение нескольких дней при температуре 1200°C (на паяльной трубке). Исключение составил образец углистого сланца с турмалином, так и не дошедший после этих операций до постоянного веса.

Вышеуказанные смеси сильных окислителей оказались неэффективными для разложения образцов даже после помещения их в замкнутые сосуды из тефлона, вмонтированные в бомбу из нержавеющей стали под давлением 30 атм и при температуре 260°C . Разложение образцов для последующего химического анализа их было достигнуто в указанных автоклавах, заполненных смесью $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$, где они выдерживались при температуре 300° и указанном давлении в течение нескольких дней.

Термический анализ углеродизированных пород подтвердил высокую термическую стойкость их; термические эффекты на кривых ДТА наблюдались лишь при температурах $> 600^\circ\text{C}$ при нагревании образцов со свободным доступом воздуха (рис. 63). Термическим анализом в смеси с углеродистым веществом подтверждено присутствие слюд и незначительного количества карбонатов.

Все эти данные могли бы характеризовать твердое углеродистое вещество в гидротермальных рудах как графит, однако тщательные рентгеноструктурные, микродифракционные и электронографические исследования черных блестящих скоплений этого вещества, внешне чрезвычайно похожих на графит, показали, что оно в своем подавляющем большинстве не только рентгеноаморфно, но и "электронно-аморфно", т.е. находится в неупорядоченном структурном состоянии. Лишь в двух из изученных образцов методом получения электронограмм от косых текстур обнаружены размытые дифракционные кольца слабой интенсивности, расчеты которых показали, что наряду с неупорядоченным углеродистым веществом в этих образцах присутствует примесь графита двух политипных модификаций: $3R$ и $2H$.

Химические и структурные особенности углеродистого вещества кажутся необъяснимыми, если принять точку зрения об образовании его в результате метаморфизма первично осадочных захороненных растительных либо каких-то других биогенных остатков. Было предположено, что твердый углерод является результатом разложения углеводородных соединений,

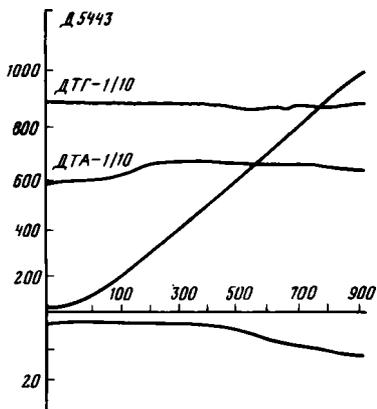


Рис. 63. Кривые ДТА, ДТГ и ТГ углистого вещества. Снято на воздухе; потеря веса 10,8%

в первую очередь предельных и непредельных газообразных углеводородов [178]. Высокая стойкость такого углерода в процессах химического и термического разложения свидетельствует о высокой прочности связи между атомами этого элемента.

Исследования, проведенные Ю.П. Диковым с помощью ЭСХА и оже-спектроскопии, показали, что в углеродистом

веществе рассматриваемого типа присутствуют реликты необычайно сильных связей $C\equiv C$, свойственные ацетилену и его производным; обычно же длины связей для подавляющей массы исследуемого углеродистого вещества равнценны, что может свидетельствовать о тетраэдрической координации атомов углерода в их ближнем окружении, т.е. о наличии алмазоподобных тетраэдров. Предалмазное состояние углеродистого вещества, фиксируемое для областей ультрамелкой протяженности, объясняет аномалии его термических и химических свойств.

Карбиды металлов

Среди природных карбидов металлов известны когениит Fe_3C , муассанит SiC и карбид вольфрама WC . Все они принадлежат к группе карбидов, нерастворимых в воде, к которым относятся также синтезированные химические соединения Cu_2C_2 , Cr_2C_3 , Mo_2C_{1-x} , Co_3C , NiC , V_4C , TiC_{1-x} и ряд других карбидов переходных металлов, бора и кремния. Вторая группа карбидов, среди которых в химии известны CaC_2 , MgC_2 , Mg_3C_2 , BaC_2 , VC , V_2C_3 , UC и др., разлагаются водой с выделением метана, ацетилена, метила и других углеводородов и их смесей друг с другом, реже с водородом. Образование карбидов железа и кремния всегда относили к условиям больших глубин и высоких температур [112]. Появившиеся в последние годы находки этих углеродных соединений в минеральных ассоциациях, относимых к сравнительно низкотемпературным постмагматическим образованиям, заставляют пересмотреть эти представления.

Когениит (Fe_3C) — карбид железа стехиометрического состава, помимо метеоритов, распространен в сростании с самородным железом в базальтоидах трапповой формации, кимберлитах и в отличие от графита — в ультрабазитах, подвергшихся высокотемпературной оливинизации. Этот минерал, как показали исследования Д.С. Штейнберга с соавторами [180, 215], также образуется в процессе ранней серпентинизации альпинотипных ультрабазитов в составе лизардит-бруситовой ассоциации; с низкотемпературными процессами серпентинизации связано появление когениита в кимберлитах.

Когениит в сростании с самородным железом образует также линзообраз-

ные скопления в черных филлитовидных сланцах узбекистанских прожилково-вкрапленных проявлений золоторудной минерализации. Аналогичные выделения когенита и феррита, установлены в проницаемых участках сводовой части купольных структур газо-нефтяных проявлений [117].

Когенит, таким образом, в природных условиях устойчив в широком диапазоне температур и давлений. По экспериментальным данным известно, что фаза состава Fe_3C образует эвтектоидную смесь с γ -железом при температуре $1153^\circ C$ и содержании углерода в исходном расплаве 4,3% [205]. Растворимость Fe_3C в α -железе ничтожно мала, эвтектоидная точка α - Fe - Fe_3C соответствует всего 0,03% C в исходной γ -фазе, претерпевающей твердофазные превращения при температуре ниже $740^\circ C$. Область гомогенности соединения Fe_3C очень узка; при повышении содержания углерода в системе при низких температурах с α - Fe сосуществуют графит и наряду с Fe_3C высшие карбиды $Fe(Fe_2C$ и $FeC)$, являющиеся метастабильными образованиями.

Детальные минералогические исследования когенита не проводились. Установлено только, что содержания углерода в этом соединении составляют 5–6,5%; присутствуют примеси Co (до 2%) и Ni (1–10%). Когенит, являющийся аналогом искусственного соединения Fe_3C , обладает ромбической сингонией, пространственная группа $P6mm$ параметры элементарной ячейки $a = 4,52\text{\AA}$, $b = 5,08\text{\AA}$, $c = 6,75\text{\AA}$.

Когенит тверже самородного железа, с которым он часто находится в сростании. Его микротвердость составляет 200–250 кгс/мм². Отражение ниже, чем у феррита. В отраженном свете он серовато-белый, слабо анизотропный.

Муассанит (SiC) – карбид кремния, распространен среди различных геологических образований. В железном метеорите "Каньон Дьябло", где впервые был открыт этот минерал, спутниками его являлись троилит, шрейберзит, камасит, тэнит, графит, клифтонит, алмаз. Муассанит является одним из характерных минералов кимберлитов в составе которых он ассоциируется с пиропом, ильменитом, хромдиопсидом. Во включениях внутри кимберлитового муассанита обнаружены графит, самородный кремний, шарики металлического железа [106]. В карбонатитах муассанит обнаружен в сростании с магнетитом из магнетит-оливиновых брекчиевидных пород Арбарастахского карбонатитового массива на Алданском щите. В вулканических брекчиях Чешского массива муассанит известен в сростании с металлическим железом [112]. В фенитах на контакте щелочных нефелиновых сиенитов с известняками этот минерал образует сростки с кварцем и калиевым полевым шпатом [180].

Муассанит известен также среди акцессорных минералов гранитоидов, часто обнаруживается в осадочных толщах. Интересны находки этого минерала в соленосных отложениях штата Вайоминг, США, где он был обнаружен в прожилке волокнистого лафлинита и во включающем его измененном сланце [112].

Находки муассанита в гидротермальных рудах золота относятся к южноуральским месторождениям (Айдырлинский и Кумакский районы). В окварцованных тальк-карбонатных породах, в составе которых распространены разнообразные самородные металлы и карбид вольфрама, муассанит встречен в виде мелких уплощенных октаэдрических кристал-

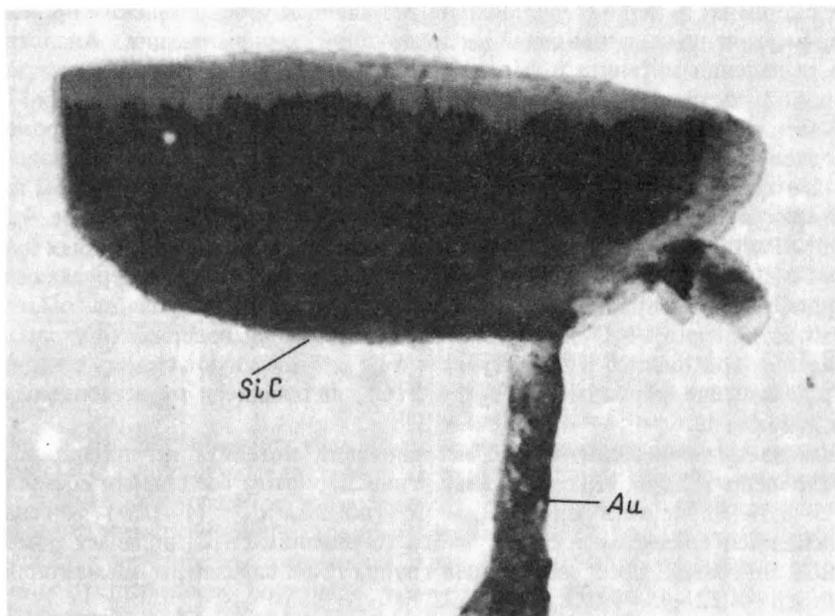


Рис. 64. Муассанит (SiC) в сростании с самородным золотом (Au); электронно-микроскопический снимок утонченных образцов золота. Увел. 100000. Южный Урал

лов, размером в десятые доли миллиметра. Кристаллы бесцветные, с сильным алмазным блеском; внутри кристаллов заметны мелкие темные включения. По данным рентгеноструктурного анализа последние представлены графитом.

Диагностированы сростки муассанита с самородным золотом, находящимся во вкрапленниках в жильном кварце, секущем углеродистые сланцы (южноуральские месторождения, рис. 64). Включения этого минерала установлены также внутри относительно крупного пластинчатого выделения самородного золота.

Другие находки муассанита относятся к стратиформным полиметаллическим проявлениям Южного Верхоянья, где этот минерал находится во включениях самородного кадмия.

Диагностика частиц муассанита осуществлялась по их картинам микродифракции в электронно-микроскопических препаратах. Политипная модификация этого минерала наиболее просто и надежно устанавливается по электронограммам, отвечающим сечениям решетки, перпендикулярным базисной плоскости (001). В частности, на рис. 65 представлена электронограмма, отображающая плоскость (120) обратной решетки муассанита. Базальные рефлексы $00l$ расположены в шесть раз реже по сравнению с рефлексами $2hl$, причем l со значениями, кратными 6, отсутствуют. Расстояние между пространственными рефлексами в направлении оси [001] отвечает периоду $c = 15,2\text{\AA}$. Указанные дифракционные признаки однозначно характеризуют политипную модификацию $6H$, которая наиболее широко распространена в природных объектах. Прямое изображение

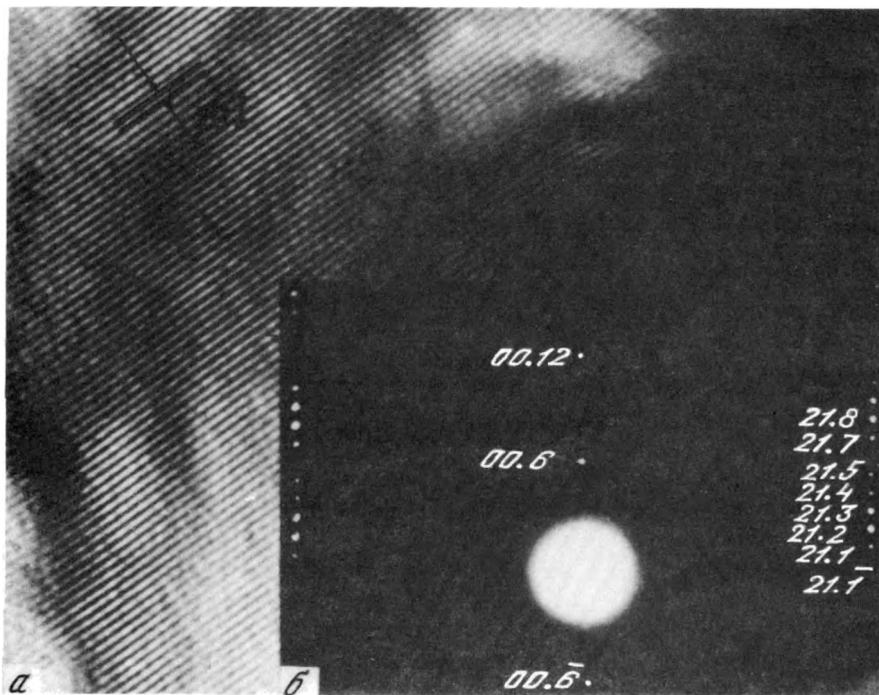


Рис. 65. Картина микродифракции муассанита - 6H в плоскости $(1\bar{2}0)$ * его обратной решетки и прямое изображение узловых плоскостей (001) * с разрешением 15 Å

узловых плоскостей (001) кристаллической решетки муассанита (см. рис. 65) с межплоскостным расстоянием 15,2Å, также отвечает политипной модификации 6H этого минерала.

Карбид вольфрама (WC), ранее был обнаружен А.Д. Генкиным в медно-никелевых рудах норильских месторождений, но остался минералогически неизученным, так как не было уверенности в его природном происхождении. Вторая находка карбида вольфрама относится к окварцованным тальк-карбонатным породам Айдырлинского района. Этот минерал встречается в мелких поликристаллических агрегатах овальной формы (рис. 66) в сростании с самородным кобальтом, окислами титана (рутил, анатаз, брукит), кварцем, мусковитом и редким графитом. Его мелкие зерна размером в сотни ангстрем обладают призматическим габитусом (рис. 66).

По данным микрозондовых анализов содержание вольфрама составляет 94%, что почти точно соответствует стехиометрии WC. Рентгенограмма, полученная в смеси карбида вольфрама с самородным кобальтом и окислами титана и рассмотренная ранее при описании самородного кобальта, позволяет отнести структуру этого минерала к гексагональной, с пространственной группой $P6_3/mmc$ и параметрами элементарной ячейки a_0 2,92Å, c_0 2,83Å, что близко к параметрам искусственного WC (a_0 2,90Å, c_0 2,83Å). Предполагают, что кристаллическая структура карбида вольфра-

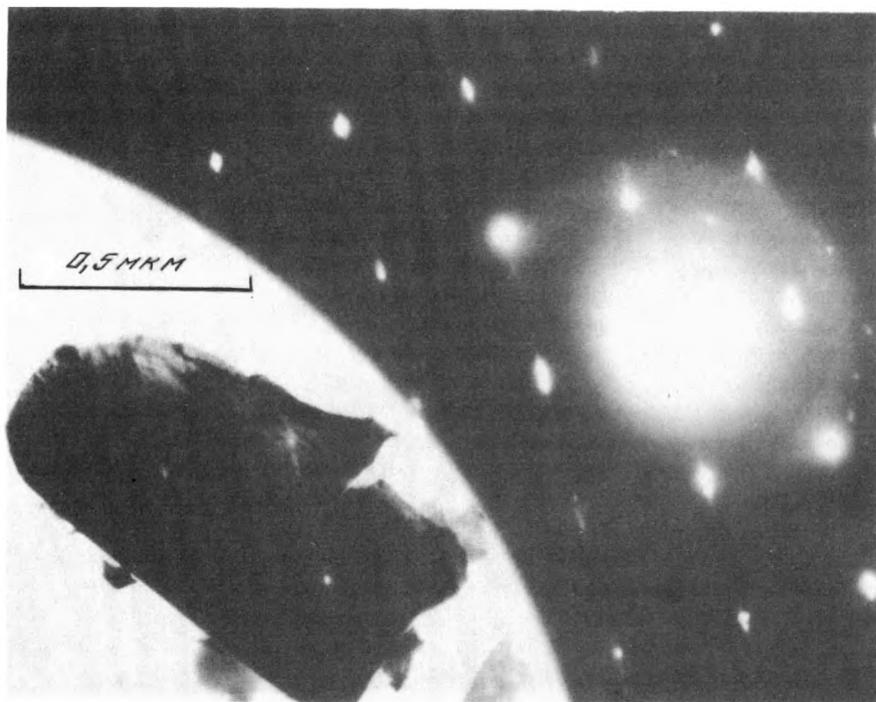


Рис. 66. Электронно-микроскопическое изображение и картина микродифракции карбида вольфрама. Увел. 100000

ма образована из двух совмещенных простых гексагональных решеток вольфрама и углерода. Характерные линии на дебаеграмме: 2,87 (7) (001); 2,54 (9) (100); 1,90 (10) (101); 1,46 (8) (110); 1,43 (2) (002); 1,30 (9) (111); 1,26 (7) (200); 1,24 (9) (102); 1,15 (9) (201); 1,02 (10) (112); 1,01 (7) (120) (см. табл. 27).

НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МИНЕРАЛОГИИ САМОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Самородные металлы встречаются в природе в виде относительно чистых простых веществ, твердых растворов двух, реже трех и более компонентов, интерметаллидов и природных карбидов металлов. При рассмотрении общих вопросов минералогии самородных металлов — особенностей их кристаллохимии, характера и природы неоднородностей и морфологии выделений, встает необходимость сравнения свойств природных металлов с их искусственными аналогами, как правило, хорошо изученными современными методами физики твердого тела и металловедения. Встает также вопрос о правомерности аналогии фазовых соотношений в природных металлических системах тем соотношениям фаз, которые достаточно хорошо определены на диаграммах плавкости практически для всех металлических систем.

Вопросы кристаллохимии. Структуры самородных металлов, их природных твердых растворов и интерметаллических соединений в сравнении с аналогичными или близкими искусственными веществами сведены в табл. 31. Самородные металлы беспримесные или с малыми содержаниями примесей, по своим кристаллохимическим особенностям идентичны соответствующим синтезированным металлам. Высокотемпературные полиморфные модификации свойственны только природным твердым растворам и металлам системы Fe—Ni; остальные встречаются в низкотемпературных модификациях (α -CO, α -Cr, α -(Cr, Fe), α -(Fe—Si), α -(Cu, Zn) и др.), за исключением β -Sn с очень низкой температурой полиморфного превращения и α -SiC, гораздо чаще встречающегося в природе, чем его низкотемпературная кубическая модификация [258]. Для самородных серебра и алюминия помимо хорошо известных структурных типов с кубической гранцентрированной ячейкой установлены новые структурные разновидности. На примере самородного серебра для металлов впервые показана возможность структурного перехода от кубической к гексагональной модификациям через промежуточный политип 4H; политипные модификации, ранее известные в минералогии лишь для слоистых силикатов, некоторых сульфидов и муассанита, вполне вероятны также и для самородных металлов с плотнейшей кубической или гексагональной упаковками.

Большинство самородных металлов кристаллизуется в высокосимметричной плотнейшей кубической упаковке; кристаллические структуры Au, Ag, Cu, Ni, γ -Fe, Al, Pb, Pt, Pd и др. относятся к пространственной группе $Fm\bar{3}m$ (структурный тип A1), в большой мере это объясняется возникновением металлических связей по резонансной схеме вследствие коллективизации Sp^3 -орбиталей, либо обменным взаимодействием p^3 — орбиталей [105]. Меньшая часть самородных металлов (Fe, Cr) характеризуется кубической объемноцентрированной структурой с пространственной группой $Jm\bar{3}m$ (структурный тип A2). Плотнейшей гексагональной упаковкой обладают самородные Co, Cd, Zn, а также Ru, Os, кристаллизующиеся в пространственной группе $P6_3/mmc$ (структурный тип A3). Понижение симметрии структур таких самородных металлов как Sn, Bi, Sb в значительной мере обусловлено влиянием степени гибридизации внешних орбиталей при образовании металлических связей с большой компонентой ковалентной связи.

Структурные типы самородных металлов сохраняются в твердых растворах на их основе; известны: (Fe, Ni), (Fe, Co), (Fe, Cr), (Fe, Si), (Au, Ag), (Au, Cu), (Cu, Zn), (Cu, Zn, Sn, Pb). Фундаментальными работами современной физики твердого тела и металловедения доказана химическая природа твердых растворов: подтверждены взгляды Д.И. Менделеева на растворы как сложные системы, состоящие из совокупности соединений растворителя (металла, на основе которого формируются твердые растворы) с растворенным веществом (примесью другого металла). Среди известных типов твердых растворов в природе распространены, главным образом, твердые растворы замещения со статистическим распределением атомов растворенного металла по узлам матричной структуры металла-растворителя. Как и в истинных растворах, в твердых растворах протекают реакции взаимодействия между растворителем и растворенным веществом

Таблица 31

Кристаллические структуры природных и синтезированных металлов, их твердых растворов и интерметаллидов

Металл, минерал		Сингония, пространственная группа	
синтезированный	природный	синтезированный	природный
1	2	3	4
Fe, α -фаза	Железо (феррит)	куб., $Fm\bar{3}m$	куб., $Fm\bar{3}m$
(Fe, Ni), α -фаза	Камасит	куб., $Fm\bar{3}m$	куб., $Fm\bar{3}m$
(Fe, Ni), γ -фаза	Тэнит	куб., $Fm\bar{3}m$	куб., $Fm\bar{3}m$
FeNi ₃	Аваруит	куб., $Pm\bar{3}m$	куб., $Pm\bar{3}m$
Ni	Никель	куб., $Fm\bar{3}m$	куб., $Fm\bar{3}m$
Co, α -фаза	Кобальт	гекс., $P6_3/mmc$	гекс., $P6_3/mmc$
FeCO	Вайрауит	куб., $Pm\bar{3}m$	куб., $Pm\bar{3}m$
Cr, α -фаза	Хром	куб., $Fm\bar{3}m$	куб., $Fm\bar{3}m$
(Cr, Fe), α -фаза	Железистый хром	куб., $Fm\bar{3}m$	куб., $Fm\bar{3}m$
Cr ₃ Fe _{1-x}	Ферхромид	—	куб., $Pm\bar{3}m$
Fe ₃ Cr _{1-x}	Хромферид	—	куб., $Pm\bar{3}m$
Si	Кремний	куб., $Fd\bar{3}m$	куб., $Fd\bar{3}m$
FeSi, α -фаза	Ферсилит	куб., $P2_1\bar{3}$	куб., $P2_1\bar{3}$
FeSi ₂ ?	Фердсилит	тетраг., $P4mmm$	тетраг., $P4mmm$
(Si, Fe)	Кремнистое железо	—	куб., $Fm\bar{3}m$
Al	Алюминий	куб., $Fm\bar{3}m$	куб., $Fm\bar{3}m$
		—	куб., $Fm\bar{3}m$
		—	куб., $Pm\bar{3}m$
Cu	Медь	куб., $Fm\bar{3}m$	куб., $Fm\bar{3}m$
Zn	Цинк	гекс., $P6_3/mmc$	гекс., $P6_3/mmc$
(Cu, Zn)	Цинкистая медь	куб., $Fm\bar{3}m$	куб., $Fm\bar{3}m$
α -фаза	(латунь)		
(Cu, Sn, Pb, Zn)	Оловянно-свинцово-цинкистая медь (бронза)	куб., $Fm\bar{3}m$	куб., $Fm\bar{3}m$
α -фаза			
Au	Золото	куб., $Fm\bar{3}m$	куб., $Fm\bar{3}m$
Ag	Серебро, Ag-3C	куб., $Fm\bar{3}m$	куб., $Fm\bar{3}m$
	Серебро, Ag-4H	—	гекс.
	Серебро, Ag-2H	—	гекс.
Ag ₃ Au	Кюстелит	куб., $Fm\bar{3}m$	куб., $Fm\bar{3}m$
AuAg	Электрум	куб., $Fm\bar{3}m$	куб., $Fm\bar{3}m$
CuAuI	Тетрааурикуприд	тетр., $C4/mmm$	тетр., $C4/mmm$
CuA и II	—	ромб., $C4/mmm$	—
		искаженная	
Cu ₃ Au	Аурикуприд	куб., $Pm\bar{3}m$	куб., $Pm\bar{3}m$

Параметры λ элементарной ячейки		Плотность, рентгеновская (измеренная) г/см ³	
синтезированный	природный	синтезированный	природный
5	6	7	8
2,86	2,86	7,87	7,89
2,86	2,859	7,87	7,85
3,60	3,590	7,8–8,2	7,8–8,2
3,5522	3,54	8,2	8,2
3,52	3,52–3,54	8,9	8,9
2,5059	2,48	8,9	8,9
4,0659	4,07		
2,8504	2,85	7,8	7,8
2,89	2,88	7,1	7,1
2,88	2,88	7,1	7,3–7,5
–	2,88	–	6,20
–	2,87	–	6,33
5,42	–	2,34	–
4,49	4,48	6,19	6,19
2,69	2,69	5,00	5,05
5,13	5,08		
–	2,86	–	7,87
4,0494	4,06–4,07	2,70	2,70
–	4,02–4,04	–	2,70
–	4,07	–	2,7
3,698	3,60	8,96	8,9
2,66	2,68	7,14	7,14(7,5)
4,94	4,95		
3,698	3,61–3,69	8,3	8,34–(8,5)
–	3,62	–	3,6
4,0724	4,07	19,299	19,3
4,08	4,077–4,084	10,5	10,51
–	2,93–2,94	–	9,53
–	10,18–10,11		
–	2,93–2,94	–	–
4,07	4,80–4,79	19,3	10,11
	4,07		19,3
4,06	4,06	19,3	19,3
3,98	3,98	14,68	14,68
3,72	3,72		
3,98, c/a	–	14,68	–
1,003			
3,75	3,753	12,5	12,4–12,9

Таблица 31 (окончание)

1	2	3	4
Cd	Кадмий	гекс. $P6_3/mmc$	гекс., $P6_3/mmc$
Sn, β -фаза	Олово	тетр., $J4/amd$	тетр., $J4/amd$
Pb	Свинец	куб., $Fm3m$	куб., $Fm3m$
Sb	Сурьма	ромб. ромб. гекс.	— — триг. $R3m$
Bi	Висмут	ромб. $R3m$ ромб. гекс.	— — триг. $R3m$
Cu_3Sb	Купростибит	тетр., $P4mmm$	тетр., $P4/mmm$
SnSb	Стистаит	ромб., иска- женная $Fm3m$	куб., $Fm3m$

с образованием интерметаллических соединений; одним из наиболее распространенных типов кристаллохимических реакций является упорядочение твердых растворов — явление впервые открытое Н.С. Курнаковым с сотрудниками на примере металлической системы Cu—Au [90]. Твердые растворы по отношению к возникающим среди них областям упорядочения играют ту же роль, что и истинный раствор по отношению к кристаллизующему из него веществу.

К природным интерметаллическим соединениям относятся — FeNi₃ (аварунт), FeCo (вайраунт), CuAu (тетраурикуприд), Cu₃Au (аурикуприд), Cu₂Sb (купростибит), SnSb (стистаит); в ту же группу следует отнести карбиды металлов Fe₃C (когенит), SiC (муассанит) и WC

Большая часть природных интерметаллидов относится к соединениям Курнакова, возникающим путем твердофазного преобразования твердых растворов. Как видно из состава аурикуприда, тетраурикуприда, аварунта, вайраунта и др., количественные соотношения составляющих их компонентов соответствуют 1:1 или 3:1, т.е. наиболее рациональному размещению атомов двух сортов в пространстве кубической структуры. Упорядоченное расположение атомов приводит к понижению симметрии возникающего интерметаллического соединения по сравнению с исходным твердым раствором; преобразование для большинства природных соединений ведет к примитивизации кубической структуры с переходами $Fm3m \rightarrow Pm3m$ и $Jm3m \rightarrow Pm3m$, реже к ее тетрагонализации $Fm3m \rightarrow C4/mmm$. Судя по тому, что эти соединения обладают своим типом пространственной решетки, упорядоченным расположением атомов, простым стехиометрическим составом и сингулярными точками на диаграммах состав-свойство, природные представители соединений Курнакова должны быть отнесены к дальтонидам. Ферхромид и хромферид также принадлежащие к дальтонидам, от-

5	6	7	8
2,973	2,98	8,64	
5,605	5,62		
5,83	5,80	7,3	7,3
3,17	3,18		
4,95	4,95	11,3	11,3 (11,63)
4,50, 57° 06'	—	6,7	—
6,20, 87° 24'	—	6,7	—
4,30	4,30	6,7	6,68
11,24	11,295		
4,74, 57° 14'	—	9,8	—
6,20, 87° 24'	—	9,8	—
6,57, 87° 32'	4,517	9,8	9,80
	11,92		
3,99	3,99	8,42	8,42
6,09	6,09		
6,13, 89° 44'	6,18–6,14	6,8	6,8 (7,0)

личаются интересной особенностью: упорядочение с переходом $Jm\bar{3}m \rightarrow Pm\bar{3}m$ достигается путем закономерного расположения структуре дефектов — пустых незаполненных кубов объемноцентрированной ячейки.

Исходя из особенностей химической связи и кристаллического строения различают помимо соединений Курнакова, соединения с валентным отношением атомов, электронные соединения, фазы Лавеса, никель-арсенидные фазы и соединения металлов с неметаллами (гидриды, бориды, карбиды, нитриды, силициды, окислы металлов). Среди природных интерметаллических соединений купростибит Cu_2Sb и цинкистая медь из гидротермальных руд с устойчивым составом Cu_2Zn могут быть отнесены к фазам Лавеса.

Природа неоднородности самородных металлов. Не рассматривая здесь элементы неоднородности выделений самородных металлов, связанных с присутствием чуждых минеральных включений или газовой-жидких вакуолей, детально разобранных при описании самородного золота и других металлов, остановимся на фазовой неоднородности. Последняя является общим свойством всех самородных металлов, поскольку в природе абсолютно чистых минералов нет, и любой самородный металл содержит в твердом растворе те или иные примеси. Неоднородность распределения примесей в статически закрепленных объемах особенно ярко проявляется в твердых растворах металлов с существенными концентрациями примесных атомов. Несмотря на сохранение неупорядоченной высокосимметричной структуры твердого раствора в целом, локальные скопления примесей удается выявить методами структурного травления, а в случае самородного золота — даже измерением его физических свойств, в частности, микротвердости, повышающейся в локальных участках (микронных размеров) сегрегаций серебра. Повидимому, граница между "истинным" твердым раствором,

адекватным гомогенной изоморфной смеси, и субмикрорегетерогенными механическими смесями компонентов металлических систем не строго определенная [179, 184].

На примере природных твердых растворов систем Au—Ag, Au—Cu, Fe—Cr—Si выявлено два уровня неоднородности их строения и состава. На первом, более грубом уровне, доступном для исследования на оптическом (или электронном при небольших увеличениях) микроскопе, выявляются фазы с четкими границами, закономерно (обычно по кубу) располагающиеся в матрице; несмотря на различия состава между фазами и матрицей изменения кристаллической структуры как тех, так и других не отмечается, т.е. по существу наблюдаются обособления твердого раствора в твердом растворе. Показательно, что структура таких неоднородных твердых растворов ламеллярная с пластинчатой формой отдельных мельчайших индивидов. Не исключено, что неоднородность этого типа вызвана расслоением исходного вещества на два или более твердых раствора, отличающихся избытком того или иного компонента, причем в предельном состоянии твердый раствор распадается на составляющие его полярные компоненты, нередко с сохранением продуктов выделения промежуточных ступеней. Прохождение твердого раствора через область распада или расслоения, называемую спинодалью, как установлено для сплавов, определяется понижением температуры. При спиноидальном распаде области распада имеют ультрамелкую протяженность; сегрегация их с течением времени в фазы выделения заметных размеров контролируется явлениями твердофазной диффузии с разной скоростью для фаз разного состава.

Второй уровень неоднородности обусловлен явлениями упорядочения, причем области упорядочения располагаются внутри обособленных твердых растворов. Еще в 1935 г. Н.В. Агеев ввел представление о концентрированных молекулярных твердых растворах, подразумевая "под" молекулами" элементарные ячейки упорядоченных интерметаллических соединений типа Cu_3Au и $CuAu$, в противоположность "разбавленным" твердым растворам на основе чистых металлов с малыми примесями.

Фазовая неоднородность природных твердых растворов является, таким образом, следствием двух различных причин — стремлением к сегрегации однородных атомов с распадом исходного твердого раствора на два или более "вторичных" твердых раствора или в пределе — на два или более чистых компонента, и стремлением к упорядоченному окружению атомов одного сорта атомами другого сорта. Известная для сплавов тенденция к перерастанию ближнего порядка в дальний порядок реализуется не для всех природных твердых растворов металлов; в частности, для золото-серебряных достижение дальнего порядка даже в концентрационной области существования стехиометрических соединений считается невозможным [121].

В теории металлических сплавов главным фактором, управляющим процессами преобразования твердых растворов металлов, считается температура, снижение которой способствует энергетически выгодному переходу высокотемпературного относительно гомогенного твердого раствора в гетерогенную смесь различных фаз. Накопленные к настоящему времени многочисленные данные позволили прийти к выводу, что температура упорядочения соединений, как правило, составляет 0,55–0,63 температуры

плавления исходных твердых растворов [179]. Если встать на путь прямой аналогии между фазовыми соотношениями, устанавливаемыми по диаграммам плавкости сплавов, и реально существующими в аналогичных по составу природных гетерогенных твердых растворах, то мы должны признать, во-первых, что температуры образования многих природных металлических соединений в момент их кристаллизации в виде однородных твердых растворов были очень высоки (значительно более 600°C для систем Fe—Cr—Si, Au—Cu, Au—Ag, Cu—Zn) и, во-вторых, если действительно с течением времени металлическая система стремится к равновесному гетерогенному состоянию, то в наиболее древних и глубинных месторождениях неоднородность самородных металлов и их твердых растворов будет выражена гораздо в большей степени, чем в молодых и поверхностных. Факты говорят об обратном. Столь высокие температуры ($> 600^{\circ}\text{C}$) в гидротермальном процессе не достигались; неоднородность природных твердых растворов в малоглубинных месторождениях, как это видно на примере самородного золота, более контрастна, чем в глубинных. Предположение о том, что фазовая неоднородность самородных металлов в глубинных месторождениях стирается многократными процессами перекристаллизации и рекристаллизации не подтверждается экспериментально установленными фактами, свидетельствующими о том, что рекристаллизация не меняет местоположения атомов в твердом растворе (кроме примесей внедрения, например, углерода), а лишь изменяет конфигурации границ зерен [189].

Отсюда встает вопрос о правомерности суждения о фазовых соотношениях в природных металлических системах на основании диаграмм состояния синтезированных сплавов, условия равновесия в которых достигнуты "сверху", т.е. путем твердофазных реакций упорядочения, разложения (иногда перитектического) и преобразования первичных высокотемпературных растворов в более низкотемпературной субсолидусной области. Для той области температур, при которых происходит природное минералообразование, подобные аналогии могут быть проведены для металлов, для которых предполагаются условия кристаллизации из расплавов (самородные металлы в метеоритах, лунных породах и некоторых земных магматических породах) либо для легкоплавких металлических систем. При тех температурах минералообразования, которые характерны для гидротермальных руд (не более $400\text{--}500$, обычно 300°C и менее), фазовые равновесия в момент осаждения и кристаллизации металлических фаз не достигаются. Неравновесные соотношения частей одной и той же золотины, различающихся по содержанию Ag, ярко видны на приведенных выше фотографиях (см. рис. 23).

В таком случае следует признать, что фазовые соотношения, указываемые на диаграммах плавкости сплавов, в низкотемпературной области не соответствуют реально существующим в природных твердых растворах металлов. Представляется возможным предположение о том, что для тугоплавких металлов и соединений на их основе (Fe—Cr—Si, Au—Ag, Au—Cu, Cu—Zn) при температурах примерно с 400°C и ниже существует широкая область несмесимости, соответствующая существованию механических смесей металлов. Последние, судя по приведенным в предыдущих разделах минералогическим сведениям, являются субмикрогетерогенными

смесями, приближающимися к твердым растворам со статистически неупорядоченным распределением атомов в структуре. Признаки преобразования таких тончайших смесей металлов с сегрегацией однородных атомов и упорядочением в расположении атомов разных сортов свидетельствуют о том, что при относительно низких температурах протекают твердофазные диффузионные процессы, приводящие за долгое геологическое время, несмотря на малые скорости диффузии, к возникновению ярко выраженной фазовой неоднородности.

Из приведенных рассуждений следует два важных вывода. Первый из них заключается в том, что отмечаемые для многих гетерогенных природных твердых растворов закономерные срастания фаз разного состава, внешне аналогичные продуктам распада высокотемпературных твердых растворов, нельзя отождествлять с последними и следовательно, они не могут служить в качестве геотермометров — реперов верхнего предела температур минералообразования. Второй вывод заключается в признании неравновесности гетерогенных металлических твердых растворов, фазовая неоднородность которых обусловлена протеканием противоположно направленных процессов — стремлением атомов одного сорта к сегрегации и атомов разного сорта к упорядочению. Как видно из приведенных выше данных, природные твердые растворы металлов упорядочены в незначительной степени, что объясняется заторможенным протеканием процессов диффузии при сравнительно невысоких температурах. Стремление к сегрегации выражено гораздо более ярко, возможно, в связи с тем, что в большинстве случаев в начальных стадиях оно действительно происходит по бездиффузионному спинодальному механизму.

Стабильность самородных металлов и металлических соединений на их основе. Самородные металлы и гетерогенные твердые растворы являются неравновесными минеральными образованиями, метастабильное состояние которых в течение долгого геологического времени обеспечивается разными способами для разных металлов, отличающихся различным сродством к тем или иным природным окислителям.

Наиболее устойчиво, как известно, самородное золото, однако твердые растворы золота и серебра подвергаются существенным преобразованиям. Наиболее радикально состав золото-серебряных твердых растворов меняется в результате химических реакций взаимодействия гидротермальных (и даже поверхностных для россыпного золота) растворов с твердым веществом ранее закристаллизовавшегося примесного золота. Этот процесс, хорошо известный как гипогенное и гипергенное выщелачивание с обогащением самородного золота, возможен в том случае, когда гетерогенность золото-серебряного твердого раствора достаточно высока. В противном случае, как это справедливо отмечалось Г. Тамманом еще в 1931 г. [195], примесные атомы серебра, статистически распределенные в матрице золота, будут защищены от воздействия окислителей. Стабильность золото-серебряных твердых растворов безусловно зависит и от концентрации серебра, уменьшаясь с возрастанием последней. Не исключено, что относительная гомогенность и высокая проба самородного золота в палеозойских месторождениях связана с достижением высокой степени сегрегации в нем примесей и последующим выщелачиванием их при наложенных процессах. Геологическим подтверждением этому служат присутствующие во многих

глубинных золото-кварцевых и прожилково-вкрапленных золото-сульфидных месторождениях поздние ассоциации серебросодержащих минералов.

Стабильность многих других металлов обусловлена возникновением на их поверхности тончайших пассивирующих пленок, главным образом, окисных. Таким образом сохраняются метастабильный алюминий, кадмий, цинк и другие металлы. Отметим здесь еще раз интересное явление, заключающееся в том, что самородные металлы при их окислении проходят стадию аморфизации, что очень хорошо видно на примере самородных цинка и кадмия; кроме того, во включениях многих самородных металлов отмечались аморфные частицы, содержащие в своем составе алюминий с примесью хлора и серы.

Морфология выделений. Формы частиц самородных металлов наиболее детально рассмотрены на примере самородного золота; все другие самородные металлы имеют аналогичную золоту морфологию выделений (интерстициальную, комковидную и др.) свидетельствующую о том, что их кристаллизация происходила в относительно свободном пространстве по трещинам, разрыхленным участкам брекчий, пустотам. Наиболее интересна округлая (шаровидная) форма выделений, установленная среди прочих форм для подавляющего большинства самородных металлов. Как показывают минералогические наблюдения, подобные формы могут быть обусловлены несколькими различными причинами. Первая из них по сходству с аналогичными формами металлов, выращенных из газовой фазы, может быть обусловлена кристаллизацией в потоке флюида. Механизм такого роста по экспериментальным наблюдениям Л.И. Карякина и И.С. Кайнарского в 1954 г. состоит в переходе от первоначальной тонкоигльчатой формы выделений к булавовидной и затем шарообразной. Отличительной особенностью шариков самородных металлов, выросших таким путем, является их повышенная пористость и волокнистое строение. Второй механизм заключается в сфероидизации (вследствие стремления к минимизации поверхностной энергии) первоначально пластинчатых частиц, заключенных внутри гетерогенных твердых растворов металлов; признаки преобразований такого рода отмечались для многофазных хром-кремний-железистых твердых растворов. И наконец, для таких легкоплавких металлов и их металлических соединений, как самородные свинец, висмут, кадмий, олово, возможно предположение о кристаллизации из капель расплава, образующихся в достаточно нагретой (свыше 300°С) среде минералообразования.

ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ФЛЮИДЫ В РУДООБРАЗОВАНИИ И ИХ ПРИРОДА

Анализируя условия нахождения и парагенезисы самородных металлов в различных геологических образованиях, можно прийти к заключению, что основные их минеральные сообщества делятся на три крупные группы.

К первой. относятся ассоциации самородных металлов метеоритов — упорядоченные и неупорядоченные твердые растворы системы Fe—Ni(Co) с малыми количествами самородной меди и сопутствующими им фосфидами, нитридами, карбидами, сульфидами. Эта ассоциация образована в результате кристаллизации высокотемпературных расплавов и последующего твердофазного распада сложного по составу первичности твердого раствора. Аналогичные ассоциации обнаружены на Луне (хотя есть подозрения относительно их привноса с метеоритным веществом) и в земных базальтоидах. В отличие от метеоритов в земных базальтах распространенность высокотемпературных твердых растворов системы Fe—Ni с признаками их последующего распада крайне незначительна, так же как практически отсутствуют типичные для метеоритов спутники никелистого железа — фосфиды, нитриды, а карбиды и сульфиды сопровождают самородное железо в иных парагенезисах.

Вторая группа включает ассоциации самородного железа с примесями никеля (иногда значительными) с троилитом, реже когенимом и самородной медью в форме застывших капель (глобулей), располагающихся в интерстициях силикатных минералов, что указывает на позднеликвационный механизм их возникновения из магматического расплава. Эта ассоциация распространена в метеоритах, лунных базальтах и в единичных случаях отмечена для земных базальтоидов.

Третья, наиболее обширная группа, представлена ассоциациями самородных металлов, распространенных в продуктах постмагматической деятельности широкого интервала температур, или образованных в результате процессов, не связанных с магматизмом. Сюда относятся:

1) ассоциации самородного железа, часто с примесями никеля с силикатами (железистым оливином, плагиоклазом), силикатным стеклом, кристобалитом и окислами титана (ильменит, рутил), образование которых связывается с твердофазным разложением породообразующих минералов, главным образом шпинелидов и оливина. Они свойственны лунным базальтам; очень похожие на них образования распространены в земных гранитоидах и лавах базальтоидов;

2) ассоциации никелистого железа, меди, серебра, золота и медистого золота в родингитизированных разностях пород базит-ультрабазитового состава. Самородные металлы срastaются с силикатами: пироксенном диопсидового ряда, гранатом (андрадитом), хлоритом, серпентином;

3) ассоциации самородного железа с аваруитом, вайрауитом, самородным никелем, медью, реже серебром и золотом в серпентинитах. Самородные металлы срastaются с серпентиновыми минералами, бруситом, хлоритами, когенимом и графитом, присутствующими в незначительных количествах;

4) ассоциации самородных металлов — золота, меди, цинкистой меди,

железа, кобальта с карбидами металлов (муассанитом, карбидом вольфрама) в тальк-карбонатных породах и лиственитах;

5) ассоциации самородных металлов в гидротермальных рудах, включающие самородные золото, серебро, железо, медь, свинец, цинк, алюминий, кадмий и другие металлы, их твердые растворы и интерметаллические соединения, карбиды металлов (когенит, муассанит), графит и углеродистое вещество. Минералы этой ассоциации распространены в участках окварцевания гидротермально-измененных пород и в рудоносных кварцевых жилах (конец стадии кислотного выщелачивания), будучи тесно связаны с гидроксилсодержащими слоистыми силикатами (слюды, минералы серпентиновой группы, хлориты).

Яркой особенностью рассматриваемых минералов из руд гидротермального генезиса является способность их к образованию тончайших полиминеральных смесей, размер частиц металлов в которых варьирует от нескольких десятков микрон до 100–200 Å. Стабильность таких смесей в течение долгого геологического времени (по крайней мере в продолжение 200–250 млн. лет) обеспечивается наличием на поверхности их пластинчатых выделений и, главным образом, внутри последних на поверхности индивидуальных зерен металлов тончайших (в первые сотни Å) пленок окисного, сульфидного, нитридного и цианидного состава. Исследование межзерновых границ в такого рода смесях только начато; предварительные данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, полученные Ю.П. Диковым, позволили, в частности, выяснить, что самородные хром и железо одеты каймой их цианистых соединений. Присутствие группировок S, N, CN в соединениях с металлами означает наличие их в той или иной форме в среде кристаллизации металлов. Одними из постоянно обнаруживаемых минералов в виде мельчайших включений внутри металлических частиц являются хлориды щелочей — галит и сильвин, по ряду признаков, рассмотренных в одной из работ автора [129], не являющихся минералами-узниками газово-жидких включений, а представляющих собой твердые продукты природных реакций, протекающих в средах либо пересыщенных хлоридами (типа рассолов), либо лишенных воды, ибо в обычных гидротермальных растворах хлоридные соединения большинства элементов находятся в растворенном состоянии, далеко от пересыщения.

Для объяснения условий образования рассматриваемой ассоциации была выдвинута гипотеза их газоконденсатной кристаллизации в среде восстановительных газов предположительно водород-углеводородного состава [130]. Существенно газовое состояние металлоносных флюидов предполагалось на том основании, что по термодинамическим данным образование таких самородных металлов как алюминий и цинк возможно при столь низкой фугитивности кислорода, при которой вода становится электрохимически неустойчивой и поле ее стабильности сменяется областью стабильности водорода [69]. Следовательно, осаждение самородных металлов — алюминия, цинка и всех прочих, находящихся с ними в тонкой смеси, происходит в безводной сухой среде.

Была сделана попытка оценить состав газов; для этой цели можно использовать лишь косвенные данные. Они касаются состава газов, экстрагированных из сравнительно крупных пластинчатых выделений полиминеральных смесей металлов (с преобладающими свинцом и алюминием) и

Таблица 32

Состав газов, извлеченных из алюминиево-свинцовых минеральных смесей по данным масс-спектрометрии (аналитик Л.Н. Носик)

Масса	Интенсивность, мВ	Соединение	Объем	
			тор · см ³	%
16	300	CH ₄	0,30	1,8
18	1500	H ₂ O	1,50	8,3
44	13000	CO ₂	13,00	72,2
28	600	CO (N ₂ ?)	0,60	3,6
34	700	H ₂ S	0,7	4,2
64	1500	SO ₂	1,50	8,3

Таблица 33

Состав газов во включениях кварца, сростающегося с самородными металлами (аналитик В.Ю. Горбунов)

Номер образца	CO ₂ , моль/л	CH ₄ , моль/л	H ₂ , моль/л	H ₂ O, мг/г образца
1	1,24	—	0,31	0,12
2	7,13	0,07	0,09	0,13
3	33,0	—	0,004	0,13
4	18,5	—	0,007	0,11
5	6,13	—	—	0,08
6	5,00	0,06	0,06	0,05

состава газов во вмещающем их кварце. В табл. 32 приведены объемы (при давлении в 1 тор) газов, выделенных в вакууме из самородных металлов после их расплавления (температура нагрева 1000°С) и проанализированных методом масс-спектрометрии. Их относительные количества свидетельствуют о преобладании окисленных составляющих (CO₂, H₂O, SO₂) над восстановленными (CH₄, CO, H₂S). Отношение суммы окисленных газов к сумме восстановленных 10:1. Еще больший сдвиг в сторону окисленных форм установлен в газах, извлеченных из включений жильного кварца при нагревании его до 300–350°С и проанализированных методом газовой хроматографии (табл. 33). Приведенные аналитические данные не отвечают теоретически предполагаемому; причина, возможно, кроется в том, что выделенные газы являются не законсервированными реликтами первичной фазы кристаллизации, а "отработанными" остаточными продуктами, сохранившимися в межзерновых пространствах проанализированного поликристаллического агрегата, а возможно, частично окклюдированными поверхностью металлических зерен в более поздние стадии процесса. Удивительно, что в присутствии таких газов легко окисляемые металлы сохранили свою металлическую форму; причиной этого является, по всей видимости, присутствие на поверхности зерен металлов пассивирующих пленок упомянувшегося выше состава.

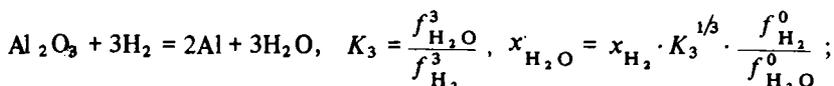
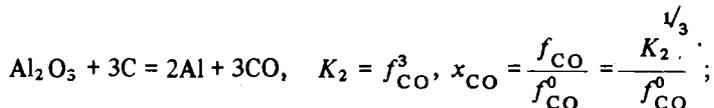
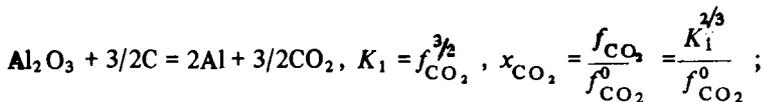
Основной набор элементов в газах (С, Н, S) позволяет предполагать, что первичный состав их был углеводородным. Не исключено присутствие азо-

та в свободной или связанной цианидной форме. Азот был обнаружен в составе газовой-жидких включений в кварце методом газовой хроматографии (0,7–0,187 г/л). Отношение N_2/O_2 4,1–4,9 заметно выше воздушного, что, несмотря на возможные неточности примененного метода анализа, убеждает в присутствии азота в составе газов. Газовый состав, определенный для сростков металлических свинца и алюминия, близок к газовому составу, выявленному при вскрытии индивидуальных включений в самородном золоте [153]. В составе газов, насыщающих включения в золоте из месторождений Ленского района, определены CO_2 , CH_4 , H_2 , N_2 ; среди минералов-узников в газовых вакуолях наряду со слоистыми силикатами присутствуют хорошо оформленные уплощенные октаэдрические микрокристаллики золота, что служит доказательством роста золота из газовой фазы.

Для выяснения состава первичного газа И.Д. Рябчиковым в совместной работе с автором [178] предложен термодинамический подход. Термодинамические расчеты первичного состава газов проводились при предположении, что в состав газа входят углерод, водород, кислород и сера и что флюид находится в равновесии с Al , Al_2O_3 , Pb , PbS и твердым углеродом (графитом) при $327^\circ C$ (600 K) и 120 бар (давление насыщенного пара воды при данной температуре).

Из всего набора самородных металлов, обнаруженных в золотых рудах, выбран самородный алюминий как наиболее экзотический их представитель; самородный свинец является наряду с алюминием количественно преобладающей фазой в тех образцах, для которых был установлен упомянутый выше состав "отработанных" газов. Среди субмикроскопических минеральных включений в самородных металлах постоянно обнаруживаются мельчайшие (первые микроны) включения слоистых силикатов, графита и аморфного углерода, реже галита и сильвина. Выбор граничных условий расчетов определялся гидротермальной природой золоторудных месторождений, в которых были установлены рассматриваемые самородные металлы. Дополнительные расчеты показали, что при вариациях температуры в пределах $\pm 100^\circ C$ и давлении вплоть до нескольких килобар качественные выводы относительно состава газовой фазы остаются неизменными.

В основе расчетов лежало использование концентрационных отношений, легко получаемых из констант равновесия следующих реакций:



$$C + 2H_2 = CH_4, \quad K_4 = \frac{f_{CH_4}}{f_{H_2}^2}, \quad x_{CH_4} = x_{H_2}^2 \cdot K_4 \cdot \frac{(f_{H_2}^0)^2}{f_{CH_4}^0};$$

$$PbS + H_2 = Pb + H_2S, \quad K_5 = \frac{f_{H_2S}}{f_{H_2}}, \quad x_{H_2S} = x_{H_2} \cdot K_5 \cdot \frac{f_{H_2}^0}{f_{H_2S}^0}, \text{ где}$$

K – константы равновесия соответствующих реакций; x – мольные доли компонентов; f – летучести компонентов в рассматриваемой системе; f^0 – летучести чистых газов при данных температуре и давлении: $f^0 = \gamma \cdot P$, где γ – коэффициент летучести, P – давление.

В ходе этих расчетов предполагалось, что газ является идеальным раствором входящих в него компонентов, константы реакций образования соединений и коэффициенты летучести (γ) заимствованы из справочников [см. 178]. Последние величины при рассматриваемом давлении близки к 1 для всех газов, за исключением H_2O ($\gamma_{H_2O} = 0,7$).

Для CO_2 и CO в соответствии с принятыми допущениями получаются фиксированные значения мольных долей, а мольные доли (x) всех остальных рассматриваемых компонентов можно связать с помощью констант приведенных выше реакций с величиной x_{H_2} . Используя далее условие $\sum_i x_i = 1$, после преобразований получаем:

$$K_4 \frac{(f_{H_2}^0)^2}{f_{CH_4}^0} x_{H_2}^2 + \left(K_3 \frac{1/3 f_{H_2}^0}{f_{H_2O}^0} + K_5 \frac{f_{H_2}^0}{f_{H_2S}^0} + 1 \right) + \left(\frac{K_1^{2/3}}{f_{CO_2}^0} + \frac{K_2^{1/3}}{f_{CO}^0} - 1 \right) = 0.$$

Решая это квадратное уравнение в отношении x_{H_2} и подставляя найденные значения в приведенные выше выражения, окончательно находим $x_{CH_4} = 0,991$; $x_{H_2} = 0,009$; $x_{CO_2} = 4,5 \cdot 10^{-52}$; $x_{CO} = 3,5 \cdot 10^{-30}$; $x_{H_2O} = 1,14 \cdot 10^{-25}$; $x_{H_2S} = 4,13 \cdot 10^{-7}$. Отсюда видно, что газ, равновесный с металлическими Al и Pb и элементарным углеродом, при рассматриваемых условиях состоит почти целиком из углеводородов (метана при принятых нами допущениях или возможно более тяжелых молекул в действительности).

Чтобы проследить эволюцию состава флюида в ходе окисления подобных существенно углеводородных газов в процессе их взаимодействия с породообразующими минералами, мы рассчитали составы газа в равновесии с элементарным углеродом при различных фиксированных значениях f_{O_2} , используя аналогичный описанному выше метод. Результаты этих расчетов отражены на рис. 67 и 68. Нетрудно видеть, что в широком интервале летучестей кислорода вплоть до $f_{O_2} = 10^{-40}$ углеводороды по-прежнему являются преобладающей составляющей газовой смеси, затем в интервале $f_{O_2} = 10^{-40} - 10^{-34}$ возрастает роль воды, и лишь вблизи предельного значения летучести кислорода, при котором еще может быть устойчив твердый углерод, появляются заметные количества CO_2 . Вследствие этого в значительном интервале величин f_{O_2} окисление углеводородного флюида приводит к уменьшению валового содержания в нем углерода, и этот эле-

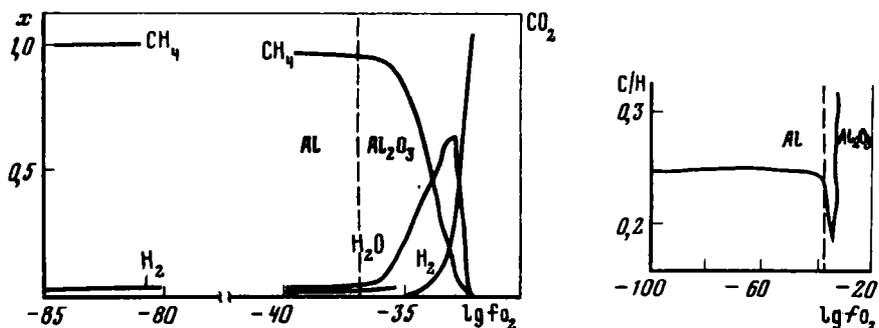
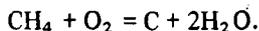


Рис. 67. Мольные доли (x) преобладающих компонентов в составе газовой фазы, равновесной с элементарным углеродом и металлическими Pb и Al при 600 К и 120 бар в зависимости от летучести кислорода

Рис. 68. Атомное отношение углерода к водороду во флюиде, равновесном с элементарным углеродом и металлическими Pb и Al в зависимости от летучести кислорода; построено по данным, приведенным на рис. 67

мент должен выделяться из газовой фазы в виде твердого осадка или иными словами ведущей реакцией окисления здесь является:



Мы рассматриваем результаты этих расчетов в совокупности с находками явно новообразованных выделений твердого углерода в изученных нами месторождениях, как подтверждение высказанной выше гипотезы относительно первично углеводородной природы восстановительных агентов. Подобные существенно углеводородные флюиды могут быть переносчиками ряда разных металлов, присутствующих в виде металлоорганических соединений с серой, хлором и др. летучими компонентами.

Геологические следствия из полученных результатов заключаются в следующем. Рассматриваемая ассоциация самородных металлов появляется на ранних стадиях рудного процесса перед отложением главной массы сульфидов и после завершения процессов кислотного выщелачивания (окварцевания вмещающих измененных пород и образования кварцевых жил и прожилков в них). Минералы этой ассоциации с достоверностью установлены в золотых рудах месторождений, локализованных в разнородных геологических средах: терригенных толщах с существенной примесью углисто-го вещества, вулканогенно-осадочных породах, гранит-порфирах, секущих серпентиниты, апомагнезиальных скарнах. В связи с этим трудно представить, что потоки восстановительных флюидов были продуцированы: вблизи от места их разгрузки за счет рассеянного во вмещающих породах углисто-го вещества и битумов. Глубинность областей генерации углеводородных эманаций подчеркивается отмеченным ранее фактом приуроченности этих месторождений к глубинным долгоживущим разломам [131]. Металлоносный метановый (или более усложненный) состав газов с примесями серы, галогенов, азота близок к составу газов областей газонефте-накопления. Здесь мы подходим к сложной и остродискуссионной проблеме нефте- и рудообразования, впервые поставленной В.И. Вернадским в 1933 г.

В одном из предшествующих разделов работы приводились сведения о самородных металлах в осадочных толщах газо-нефтяных районов. С уверенностью можно говорить о том, что в проницаемых участках осадочных пород, в зонах их дробления по разломам, по которым проникали углеводородные газы, связанные с нефтяными залежами, возможно образование самородного железа и когенита [117]. С метановыми газами, выделяющимися в настоящее время по зонам разломов в Никитовском рудном поле, очевидно, связано появление самородного алюминия в ртутных прожилково-вкрапленных рудах [180]. Самородные медь, свинец, серебро, а также недавно открытый кадмий, для образования которых также необходима восстановительная обстановка, но который устойчив, в отличие от алюминия, в присутствии воды, вероятнее всего, являются результатом деятельности гидротермальных вод с растворенными в них углеводородными газами. Если для части самородных металлов, обнаруживаемых в терригенных толщах, возможно предположение об их образовании в связи с углеводородными газами нефтяного происхождения, то для образования большинства других металлов, присутствующих в гидротермальных рудах и магматических породах, требуется допущение об участии в ювенильных процессах восстановительных углеродсодержащих флюидов, вероятнее всего глубинного происхождения. Б.В. Олейников, И.А. Зотов и др. [69], оценивая физико-химические условия появления и устойчивости самородных металлов в магматических породах, приходят к выводу, что восстановительные условия минералообразования на разных уровнях глубинности легче всего объясняются в предположении о существовании трансмагматического мантийного флюида, способного транспортировать металлы. Гипотеза находится в стадии разработки, и физико-химическая ее сторона требует количественных уточнений, затрудненных, как отмечалось в предшествующих разделах, недостаточностью фактических данных об условиях нахождения самородных металлов в магматических породах. С термодинамической точки зрения равновесное сосуществование, например, алюминия с базитовым или ультрабазитовым расплавом даже в субсолидусной области представляется невероятным [190]. Гораздо более убедительны факты, свидетельствующие о возможности образования самородных металлов с сопутствующими им карбидами и свободным углеродом в постмагматический этап гидротермально-метасоматических изменений пород или в связи с процессами, прямым образом не связанными с магматизмом.

Для разработки возможной модели образования рассматриваемой минеральной ассоциации в гидротермальных условиях необходимо иметь в виду следующее.

1. На примере ряда золоторудных месторождений было показано, что образованию самородных металлов в рудном процессе в конце стадии кислотного выщелачивания предшествует формирование минеральных сообществ щелочных полевых шпатов, карбонатов, слюд, ряда окислов Fe, Ti, и Cr, ранних сульфидов, что свидетельствует о смене в этот период водно-солевых гидротермальных растворов восстановительными флюидами.

2. Приуроченность выделений самородных металлов к зонам дробления минерализованных пород и кварцевых жил — мелким трещинам, раз-

рыхленными участками брекчий, пустотам выщелачивания, развивающимся вблизи протяженных разломов и входящим в систему тектонических нарушений глубинных расколов земной коры, говорит о том, что восстановительные флюиды проявляются в рудном процессе вслед за новыми импульсами тектонической активности разломов. В тех месторождениях, где достоверно установлены самородные металлы с сопутствующими им карбидами и свободным углеродом, присутствуют минералы — индикаторы базитового металлогенического профиля — хромшинелиды, окислы Fe и Ti, в том числе сложного состава из серии псевдобрукита, нередко находящиеся в тесных сростках с самородными металлами. Эти факты могут интерпретироваться как один из признаков участия в рудном процессе глубинных источников вещества, поступающего с восстановительными флюидами по зонам глубинных разломов.

3. Состав газовой фазы восстановительных флюидов контролируется подвижными равновесиями системы C—O—H—S с галогенами, азотом, возможно с более сложными группировками типа цианидов и роданидов. Почти повсеместное присутствие в сростании с самородными металлами хлоридов щелочей в виде мельчайших кристаллов твердых минеральных фаз позволяет предполагать хлоридную форму переноса металлов, в частности, алюминия, способного образовывать легколетучие галогенсодержащие соединения простого, либо сложного состава типа NaAlCl_4 , AlCl_3CH_4 и др. Е.Г. Осадчий с соавторами (1982 г.) полагают реальность существования легколетучих соединений одновалентного Al типа AlCl , легко выпадающихся с диспропорционированием на нульвалентную и трехвалентную формы металлов.

4. Важно учитывать установленную закономерность возникновения ассоциации самородных металлов в конце стадии кислотного выщелачивания. Известно, что повышение кислотности растворов вызывает реакции восстановления: $4\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4e^-$, выделяющийся свободный кислород быстро расходуется на окисление тех или иных элементов переменной валентности. При этом растворы с повышенной кислотностью являются протонными средами, где дополнительное окисление и генерацию водорода вносят реакции типа $\text{Fe}^{+2} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{+3} + 0,5 \text{H}_2$. Следовательно, в кислых растворах, богатых ионами водорода, растворенные ионы металлов должны находиться в высокой степени окисленности, тогда как газовая фаза будет обогащена восстановленными фазами. Как было отмечено А.А. Маракушевым (1982 г.), повышение валентности способствует вхождению металлов в хорошо растворимые комплексы, причем стабилизации этих комплексов благоприятствует возрастание щелочности.

В водно-солевой протонной среде алюминий подвижен; его воднорастворимая форма $\text{Al}(\text{OH})^+$ обладает достаточной активностью для протекания реакций замещения силикатов с образованием, например, слюд, топаза и даже карбонатов алюминия. При насыщении таких растворов бескислородными кислотами, поступающими с волной кислотных компонентов, возможно образование летучих соединений алюминия: $\text{Al}(\text{OH})_2^+ + 3\text{Cl}^- \rightarrow \text{AlCl}_3^{\uparrow} + 2\text{OH}^-$. Реакция будет сдвигаться вправо при постоянном связывании гидроксил-иона, осуществляемом в процессе кристаллизации слюд и других гидроксилсодержащих минералов либо путем нейтрализации гидроксидов протонами с образованием воды. По-видимому, именно этим механизмом можно

объяснить постоянное нахождение самородных металлов среди гидроксил-содержащих слоистых силикатов и даже цеолитов.

Газовые продукты реакции диффундируют в трещиноватом и пористом пространстве вмещающих пород, быстро подвергаясь гидролизу с повторным образованием воднорастворимых форм в зонах, богатых водой и сохраняя свою газовую форму в локальных участках скоплений восстановленных газов. Эти скопления обеспечиваются как прорывами глубинных сухих газовых струй по зонам разломов, так и генерацией части водорода и углеводородов в водно-солевой гидротермальной системе. В газовой смеси такой системы (H_2 , CH_4 , O_2 , H_2O и др.) наиболее легкие газы вследствие известного барометрического эффекта, используемого в металлургических процессах восстановления железа, будут быстрее удаляться из сферы реакций, тогда как тяжелые (H_2O , O_2) будут накапливаться в реакционном пространстве, вызывая реакции окисления.

5. Восстановительные флюиды в рудном процессе крайне неустойчивы; нарушение равновесия газовой смеси вследствие разнообразных причин и главным образом за счет повышения потенциала кислорода приводит к распаду металлоносных газообразных веществ с выделением металлов в нульвалентной форме. Образование свободного углерода возможно за счет окисления углеводородов, как это показывают упомянутые выше термодинамические расчеты; вследствие реакций распада углеводородов образуются чрезвычайно тонкодисперсные выделения неупорядоченного углеродистого вещества, подобного так называемой металлургической саже, обладающей в отличие от графита высокой реакционной способностью, что может объяснить образование карбидов металлов.

Предложенная гипотеза образования самородных металлов в гидротермальных условиях основана на феноменологическом рассмотрении выявленных закономерностей условий нахождения самородных металлов в рудах. Проблема может считаться поставленной, но окончательно не решенной, так как для уточнения физико-химической сущности протекаемых явлений необходимо привлечение термодинамического аппарата и экспериментальных исследований, что должно явиться задачей последующих исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе была предпринята попытка на основе полученного нами оригинального фактического материала и обобщения имеющихся литературных данных приблизиться к решению основных вопросов генезиса самородных металлов. Главными задачами являлись: установление общих закономерностей распространения и условий нахождения этой своеобразной группы минералов в гидротермальных месторождениях в сравнении со всеми прочими геологическими образованиями, выяснение характера ассоциаций самородных металлов и их места в последовательном развитии гидротермального рудного процесса; анализ возможностей возникновения в земной коре высоковосстановительного потенциала среды минералообразования и причин стабильности самородных металлов в гидротермальных условиях; уточнение кристаллохимических особенностей минералов рассматриваемой группы. В краткой форме основные выводы могут быть сформулированы в следующем виде.

1. Устанавливается значительно более широкая распространенность самородных металлов в природе, чем это представлялось ранее. Они присутствуют в самых различных геологических образованиях: метеоритах, лунных породах, земных магматических породах, рудах гидротермального генезиса и осадочных толщах, являясь продуктами различных процессов, общим для которых было возникновение восстановительных условий минералообразования.

Анализ условий нахождения самородных металлов позволяет считать, что эти минералы образовались в процессах зарождения базальтоидных магм и их дифференциации (базиты магматических формаций древних платформ и островных дуг), при гидротермальной деятельности (рудные месторождения и измененные в постмагматический этап породы базит—ультрабазитового, кислого и щелочного составов, принадлежащие, главным образом, к магматическим комплексам подвижных складчатых областей), эпигенетическом минералообразовании в осадочных толщах в пределах газонефтяных районов. Многие самородные металлы имеют космическое происхождение. Можно полагать, следовательно, что самородные металлы являются конвергентными образованиями.

2. Среди закономерных сообществ самородных металлов выделены три группы:

а) ассоциации самородных металлов метеоритов, включающие никелистое железо с малыми количествами самородной меди и сопутствующими им фосфидами, нитридами, карбидами, сульфидами. Они образованы в результате кристаллизации высокотемпературных расплавов и последующего твердофазного распада сложного по составу первичного твердого раствора

с характерными видманштеттеновыми структурами распада; аналоги их в земных геологических образованиях неизвестны;

б) позднемагматические ассоциации самородного железа с троилитом, когенитом, самородной медью, известные в метеоритах, лунных породах и в земных базальтоидах трапповой формации;

в) постмагматические и не связанные с магматизмом ассоциации разнообразных по видовому составу самородных металлов в рудных месторождениях, серпентинизированных и родингитизированных альпинотипных базит-ультрабазитовых породах, окварцованных, альбитизированных и грейзенизированных кислых породах, цеолитизированных и карбонатизированных основных и щелочных породах.

На примере убого- и малосульфидных золото-кварцевых руд больших и средних глубин в миогеосинклинальных областях развития терригенных толщ, в проявлениях золотой минерализации в зонах позднеорогенной активизации стабилизированных геосинклиналей, в золото-скарновых рудах, связанных с гранодиоритовым магматизмом складчатых областей и минерализованных карбонатных породах, вмещающих стратиформное полиметаллическое оруденение, установлено, что ассоциации самородных металлов с карбидами металлов, графитом и углеродистым веществом закономерно возникают в рудном процессе в конце этапа кислотного выщелачивания с предшествующим отложением не только ранних сульфидов, но и простых и сложных окислов Fe, Ti и Cr, нередко сопровождаемых апатитом. Самородные металлы образуются на ранних стадиях рудного процесса и преобразуются на поздних стадиях в связи с явлениями сульфуризации, гипогенного окисления или переотложения в той или иной форме. В рудах гибридных субформаций ассоциация самородных металлов проявляется и среди поздних ассоциаций.

3. Минералогические данные и термодинамические расчеты приводят к убеждению, что в рудном процессе средой кристаллизации самородных металлов по газоконденсатному механизму являются обогащенные углеродородными соединениями сухие восстановительные флюиды, имеющие глубинную природу и частью генерируемые в процессе гидротермальной деятельности. Состав газов определяется подвижными равновесиями в системе C—O—H—S с азотом и летучими хлоридами металлов.

4. Самородные металлы являются неравновесными минеральными образованиями, стабильность которых на поздних стадиях процесса с возросшим окислительным потенциалом среды минералообразования определяется особенностями электронного строения соответствующих атомов, химическим сродством их к окислителям, разным в различных средах (богатых хлором, фтором, серой или кислородом). Металлы с высоким сродством к окислителям, присутствующие в самородной форме в составе поздних ассоциаций, могут быть сохранены в метастабильном состоянии благодаря тончайшим пассивирующим пленкам окисного, реже сульфидного, нитридного, цианидного состава на поверхности их зерен. Некоторые из самородных металлов сохраняют свою металлическую форму в процессе поздней сульфуризации или образуют поздние генерации, связанные с сернистым и прочими соединениями донорно-акцепторной связью (Au, Ag, Sb, Bi, As, Cu, Te), другие (Al,

Zn, Cd, Fe и др.) подвергаются гилогенному окислению и переотложению в той или иной минеральной форме.

5. В отличие от метеоритов и лунных пород, где самородные металлы встречаются в виде высокотемпературных неупорядоченных твердых растворов, главным образом, системы Fe–Ni и продуктов их последующего распада, в земных геологических образованиях распространены самородные металлы с малым количеством примесей (Al, Cd, Co, Zn, Pb, Sn, Bi и другие) и микрогетерогенные смеси металлов, в ряде случаев приближающихся к твердым растворам. В процессе твердофазного преобразования последних ведущую роль играют явления сегрегации атомов, на начальных стадиях протекающие по механизму спинодального распада, в меньшей мере — явления упорядочения, ответственные за появление интерметаллидов, подобных соединениям Курнакова.

Новыми неизвестными ранее в природе минеральными видами являются самородные алюминий, кадмий, хром и кобальт, среди природных интерметаллидов — ферхромид, хромферид и тетраурикуприд; новые минеральные разновидности из группы природных твердых растворов — цинкистая медь (природная латунь), цинкисто-свинцово-оловянная медь (природная бронза), кремнистое, хромистое и марганцовистое железо. К новым структурным разновидностям самородных металлов принадлежат гексагональное серебро (политипных модификаций 4Н и 2Н) и сверхструктурный алюминий.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абдулаев Х.М., Аделунг А.С.* и др. Основные черты магматизма и металлогении Чаткало-Кураминских гор. Ташкент: Изд-во АН УзССР, 1958.
2. *Айнберг Л.Ф.* Приазовский щелочной массив. – Тр. Всесоюз. геол.-развед. об-ния НКТП СССР, 1933, вып. 196.
3. *Альбов М.Н.* Возможное происхождение платины в кварцевых жилах. – Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1956, ч. 85, вып. 2.
4. *Артемов В.Р.* Еще о лизардите в дунитах, перидотитах и серпентинитах. – Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1973, ч. 102, вып. 1.
5. *Ашихмина Н.А., Богатилов О.А., Горшков А.И.* и др. Первая находка частиц металлического алюминия в лунном грунте. – Докл. АН СССР, 1979, 246, № 4.
6. *Ашихмина Н.А., Богатилов О.А., Степанчиков В.А., Фрих-Хар Д.И.* О находке цинкистой меди в лунном грунте. – Докл. АН СССР, 1981, 256, № 5.
7. *Ашихмина Н.А., Диков Ю.П., Степанчиков В.А., Фрих-Хар Д.И.* Исследования частички лунного самородного алюминия. – Докл. АН СССР, 1981, 256, № 4.
8. *Бабкин П.В., Куклин А.П.* К вопросу о газовых пузырьках в самородном золоте. – В кн.: Генетические особенности и общие закономерности развития золотой минерализации Дальнего Востока. М.: Наука, 1966.
9. *Бадалова Р.С.* Исследования самородного золота в микропарагенезисах одного из месторождений Восточного Узбекистана. – Зап. Узб. отд. Всесоюз. минерал. о-ва, 1979, вып. 32.
10. *Бадалова Р.П., Новгородова М.И., Завьялова Л.Л.* Золото малоглубинных месторождений Восточного Узбекистана. – Зап. Узб. отд. Всесоюз. минерал. о-ва, 1976, вып. 30.
11. *Баженов И.К., Индукаев Ю.В., Яхно А.В.* Самородное железо в габбро-долеритах р. Курейки (Красноярский край). – Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1959, ч. 88, вып. 2.
12. *Барсуков В.Л.* Ранняя история планеты Земля. – Природа, 1981, № 6.
13. *Барсуков В.Л., Назаров М.А., Тарасов Л.С.* Минералогия лунного вещества. – Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1979, вып. 108, № 1.
14. *Берзон Р.О., Фадеичева И.Ф.* Особенности метасоматического преобразования пород на золоторудном месторождении Золотая Гора. – Тр. Ин-та геол. и геохим. УНЦ АН СССР, 1974, вып. 108.
15. *Берман Ю.С., Стружков Ф.Э.* Природный ряд золото-серебро на одном из золото-серебряных месторождений. – В кн.: Минералогия золота. Владивосток: Изд-во ДВНЦ АН СССР, 1974.
16. *Бегеткин А.Г.* Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования. – В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1953.
17. *Богатилов О.А., Фрих-Хар Д.И., Ашихмина Н.А.* и др. Роль летучих компонентов в образовании горных пород Луны. – Докл. АН СССР, 1979, 247, № 2.
18. *Бородаевская М.Б., Ширай Е.П., Кривоцов А.И.* О характере и форме связи колчеданного оруденения с магматизмом эвгеосинклиналей. – В кн.: Магматизм и полезные ископаемые. М.: Наука, 1975.
19. *Бородаевская М.Б., Кривоцов А.И., Ширай Е.П.* Особенности раннегеосинклинального вулканизма и оруденения в колчеданосных провинциях различных типов. – Геология рудн. месторождений, 1976, № 1.

20. *Бородаевский Н.И.* Лиственнитизация как генетический комплекс гидротермальных изменений. — В кн.: Генетические проблемы руд. М.: Госгеолтехиздат, 1960.
21. *Бринер Л.* Брекчиевые и галечные столбчатые тела, связанные с эпигенетическими рудными месторождениями. — В кн.: Проблемы эндогенных месторождений. М.: Мир, 1964, вып. 2.
22. *Буркхардт А.* Механические и технологические свойства чистых металлов. М.: Metallurgizdat, 1941.
23. *Буркхардт К., Ван-Лук Н.* Структура некоторых фаз в системе Au—Mg. — В кн.: Междунар. конгр. кристаллографов. М.: Наука, 1966.
24. *Бурмин Ю.А.* Типы золоторудных месторождений Западного Казахстана и Оренбургской области (Мугоджары). — В кн.: Геология и геохимия месторождений благородных металлов Казахстана. Алма-Ата: Наука, 1969.
25. *Вагнер П.А.* Месторождения платины и рудники Южной Африки. М.: Цветметиздат, 1932.
26. *Васильев В.И., Колесник Ю.Н., Бердичевский Г.В.* Самородный железо-никель из серпентинитов Восточно-Саянского гипербазитового пояса. — Докл. АН СССР, 1976, 231, № 4.
27. *Вассоевич Н.Б.* Накопление и преобразование органического вещества современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1978.
28. *Вдовыкин Г.П.* Новая гексагональная модификация углерода в метеоритах. — Геохимия, 1969, № 9.
29. *Веретенников В.М., Горбунов В.Ю., Грошенко А.Р.* и др. Типоморфные особенности жильного кварца Кумакского рудного поля (Южный Урал). — Сов. геология, 1982, № 5.
30. *Вернадский В.И.* Опыт описательной минералогии. Избр. соч. М.: Изд-во АН СССР, 1955, т. I, II.
31. *Виноградов А.П.* Вещество метеоритов. — Геохимия, 1965, № 11.
32. *Виноградов А.П.* Химическая эволюция Земли. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
33. *Виноградов А.П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. — Геохимия, 1967, № 7.
34. *Виноградов А.П., Вдовыкин Г.П.* Алмазы в каменных метеоритах. — Геохимия, 1963, № 8.
35. *Виноградов А.П., Вдовыкин Г.П., Ильин Н.П., Лосева Л.Г.* Строение алмаз-графитовых строктов в метеоритах-урейлитах в связи с их происхождением. — Геохимия, 1968, № 8.
36. *Войткевич Г.В., Мирошников А.Е., Поваренных А.С., Прохоров В.Г.* Краткий справочник по геохимии. М.: Недра, 1977.
37. *Волков Ю.А., Хамрабаев И.Х.* Особенности состава золота некоторых типов золоторудных месторождений Узбекистана. — Узб. геол. журн., 1976, № 6.
38. *Волченко Ю.А., Вилесов Н.Г., Нечухин В.М.* О парагенетических природных ассоциациях и типах платиноидной минерализации в дунит-пироксенит-габбровых комплексах платиноносного пояса Урала. — В кн.: Ежегодник, 1973. Свердловск: Ин-т геол. и геохим. УНЦ СССР, 1974.
39. *Волынский И.С.* Определение рудных минералов под микроскопом. М.: Госгеолиздат, 1949.
40. *Воробьев А.Л.* Самородный свинец в Ильменских горах. — Зап. Урал. о-ва любит. ест., 1915, 3, вып. 1—3.
41. *Воросов А.Ф., Красников В.И., Лозовский В.И.* и др. Опыт изучения физических свойств некоторых минералов Балейского месторождения и специфические черты его оруденения. — В кн.: Геология и полезные ископаемые Забайкалья. Чита: Кн. изд-во, 1967.
42. *Высоцкий Н.К.* Платина и районы ее добычи. Петроград: Геолком., Уралплатина, 1923.
43. *Гамянин Г.Н.* Первая находка самородной сурьмы в северо-восточной Якутии. — В кн.: Минералогия эндогенных месторождений Якутии. Новосибирск: Наука, 1974.
44. *Гарьковец В.Г., Бабаева К.Л., Давлетов И.К.* Главнейшие черты металлогении золота Тянь-Шаня. — В кн.: Закономерности размещения полезных ископаемых. М.: Наука, 1970, т. 9.
45. *Генкин А.Д.* Минералы платиновых металлов и их ассоциации в медно-никелевых рудах Норильского месторождения. М.: Наука, 1968.
46. *Генкин А.Д., Евстигнеева Т.Л., Коваленкер В.А.* Минералы платино-

- вых металлов медно-никелевых руд и некоторые вопросы их генезиса. — В кн.: Сульфосоли, платиновые минералы и рудная микроскопия. М.: Наука, 1980.
47. *Генкин А.Д., Коваленкер В.А., Сафонов Ю.Г.* Текстурные особенности руд и механизм формирования трубообразных рудных тел Кочбулакского месторождения. — В кн.: Методы исследования рудообразующих сульфидов и их парагенезисов. М.: Наука, 1980.
 48. *Гинье В.А.* Неоднородные металлургические растворы. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
 49. *Гогишвили В.Г., Чхеидзе Р.Г., Домуховский В.П.* Самородные металлы и интерметаллические соединения в высококремнистых цеолититах Грузии. — Сообщ. АН ГССР, 1980, 97, № 1.
 50. *Гогишвили В.Г., Гогишвили Т.Ш., Хочолава Д.Ш.* Минерализация самородной меди в Болнисском рудном районе Грузии. — Сообщ. АН ГССР, 1979, 96, № 1.
 51. *Гончарова Т.Я.* О природном металлургическом цинке. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1959, ч. 88, № 4.
 52. *Григорьев Д.П., Негода Л.Г., Бродская Р.Л.* Видманштеттенова структура метеорита Bella Rosa. — Докл. АН СССР, 1972, 202, № 3.
 53. *Грудинин М.И., Секерин А.П.* Самородное железо в гипербазитах Шаманского массива. — Докл. АН СССР, 1979, 245, № 5.
 54. *Грум-Гржимайло Н.В.* Электросопротивление и Холл-эффект сплавов золота и серебра. — Неорганич. химия, 1956, вып. 9, № 1.
 55. *Грум-Гржимайло Н.В.* Остаточное электросопротивление бинарных систем металлургических сплавов. — Физика металлов и металловедение, 1957, 5, № 1.
 56. *Грум-Гржимайло Н.В.* О химизме металлургических твердых расплавов. — Изв. АН СССР. Сер. физ.-хим. анализа, 1949, № 19.
 57. *Гуляев А.П., Трусова Е.Ф.* Закономерности изменения свойств в твердых растворах. — Журн. техн. физ., 1950, 20, вып. 1.
 58. *Гурвич Л.В., Карачавцев Г.В., Кондратьев В.Н.* Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродства к электрону. М.: Наука, 1974.
 59. *Данилов М.А., Юшкин Н.П.* Первая находка олигоценовой лавы с самородным железом на севере Русской платформы. — Докл. АН СССР, 1979, 249, № 6.
 60. *Дженчуроев Д.Д., Соломович Л.И.* О находке иоцит- и железосодержащих шариков в гранитоидах Кокшаал-Тау. — Зап. Кирг. отд. Всесоюз. минерал. о-ва, 1972, вып. 8.
 61. *Добровольская М.Г., Рогова В.П., Цепин А.И., Малов В.С.* О сульфидной минерализации в чароитовых породах (Мурунский массив). — Минерал. журн., 1980, 2, № 6.
 62. *Дуничев В.М.* Органические составляющие в гидротермах Курильских островов. — В кн.: Современные гидротермы и минералообразование. М.: Наука, 1977.
 63. *Еремеев В.П., Сибилев А.К.* Серпентинизация в Иджмском гипербазитовом плутоне и место самородного железа, арагонита и маухерита в этом процессе. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1970, № 6.
 64. *Еремеев П.В.* Описание некоторых минералов из золотоносных россыпей Оренбургского казачьего войска. — Горн. журн., 1887, 3.
 65. *Ермолов В.В., Королюк В.Н.* Состав и строение магнитных шариков гранитоидов. — Докл. АН СССР, 1978, 240, № 1.
 66. *Жемчужный С.Ф.* Физико-химическое исследование золотых самородков в связи с вопросом об их генезисе. — Изв. Ин-та физ. хим. анализа, 1922, 2, вып. 1, № 5.
 67. *Жирнов А.М.* Гипогенное коллоидное золото в золоторудном месторождении Каульды (Средняя Азия). — Узб. геол. журн., 1972, № 1.
 68. *Заварицкий А.Н.* Дунит Нижне-Тагильского массива на Урале с глубины 500 м. — Вестн. Геолкома, 1925, № 4.
 69. *Зотов И.А., Олейников Б.В., Округин А.В., Курдюков Е.Б.* Оценка физико-химических условий появления и устойчивости самородных металлов в магматических образованиях. — Докл. АН СССР, 1980, 255, № 5.
 70. *Иванов А.В., Флоренский К.П., Назаров М.А., Шевалеевский М.Д.* Некоторые проявления процессов испарения и конденсации при образовании частиц лунного реголита.

- та. — Докл. АН СССР, 1975, 221, № 2.
71. *Иванов В.В.* Геохимия рассеянных элементов в гидротермальных месторождениях. М.: Недра, 1966.
 72. *Кобяшева Ю.С., Борисков Ф.Ф.* Нантокит с Гайского месторождения. — Тр. Свердл. горн. ин-та, 1976, вып. 124.
 73. *Коваленкер В.А., Тронева Н.В.* О золотосодержащей блеклой руде. — В кн.: Сульфосоли, платиновые минералы и рудная микроскопия. М.: Наука, 1980.
 74. *Коваленкер В.А., Тронева Н.В., Добронищенко В.В.* Особенности состава главных рудообразующих минералов трубообразных рудных тел Кочбулакского месторождения. — В кн.: Методы исследования рудообразующих сульфидов и их парагенезисов. М.: Наука, 1980.
 75. *Коган В.А., Семионов А.А.* Диаграмма состояния сплавов свинцового угла системы свинец—сурьма—олово. — Ж. физ. хим., 1963, 37, № 3.
 76. *Коген В.С., Рунов Б.Е., Ставцев А.Л.* Медистые песчаники в нижнепротерозойских отложениях Южного Урала. — Геол. и геофиз., 1976, № 4.
 77. *Коген В.С., Ставцев А.Л.* Роль дуговых тектонических зон, отдешифрированных на космических снимках, в размещении стратиформного оруденения на Юго-Востоке Сибири. — Докл. АН СССР, 1980, 25, № 1.
 78. *Кожина Т.Г., Удовкина Н.Г.* Доордовские гранитные интрузии Приполярного и Полярного Урала. — В кн.: Геология и геохимия гранитных пород. М.: Наука, 1965.
 79. *Корнилов И.И., Матвеева Н.М., Пряхина Л.И.* и др. Металлохимические свойства элементов периодической системы. М.: Наука, 1966.
 80. *Королева Н.Н.* Кюстелит из кварц-золото-серебряного рудопоявления в Карамазаре. — Докл. АН СССР, 1970, 195, № 3.
 81. *Костырко Н.А., Романенко И.М.* Самородные железо и цинк из близповерхностного месторождения Охотско-Чукотского вулканического пояса. — Материалы по геол. и полез. ископаемым Северо-Востока СССР, 1980, вып. 25.
 82. *Красный Л.И., Рассказов Ю.П.* Новый рудный район в Северном Приохотье. — Разв. и охр. недр, 1975, № 12.
 83. *Крейтер В.М.* Размеры частиц золота в сульфидных месторождениях как признак пострудного метаморфизма. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1948, № 1.
 84. *Кривцов А.И., Ширай Е.П., Лутиков Р.И.* Типы колчеданосных зон Урала и их металлогенические особенности. — Докл. АН СССР, 1975, 220, № 2.
 85. *Крылова В.В.* О первой находке самородного свинца на золото-серебряном месторождении Северо-Востока СССР. — Докл. АН СССР, 1975, 221, № 2.
 86. *Крылова В.В., Сандомирская С.М., Чувикина Н.Г.* Олово, свинец и интерметаллические соединения в рудах месторождений золото-серебряной формации. — Тр. ЦНИГРИ, 1979, вып. 142.
 87. *Кузнецов Е.А.* Петрографическое описание Соймоновской долины, гора Карабаш. — Тр. Ин-та приклад. минерал. и металлург., 1928, № 37.
 88. *Кузьмин А.М.* О гексагональном золоте. — Бюл. Всесоюз. хим. о-ва, 1939, № 2.
 89. *Кузьмин А.М., Иванкин Г.А., Владимирова Е.В.* О природе магнитных шариков из проб-протолочек горных пород. — Геол. и геофиз. 1970, № 10.
 90. *Курнаков Н.С., Жемчужный С.Ф., Заседателев М.* Превращения в сплавах золота и меди. — Журн. Русск. физ. хим. о-ва, ч. хим., 1915, № 47/871.
 91. *Лаврухина А.К., Барышникова Г.В.* Минералы метеоритов. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1978, ч. 107, вып. 4.
 92. *Лазаренко Е.К., Ясинская А.А.* Некоторые современные аспекты космической минералогии. I. — Минерал. сб. Львов. гос. ун-та, 1970, вып. 4, № 24.
 93. *Лазаренко Е.К., Ясинская А.А.* Некоторые современные аспекты космической минералогии. II. — Минерал. сб. Львов. гос. ун-та, 1972, вып. 1, № 26.
 94. *Лебедев Л.М., Шурманов Л.П.* Рудопоявления оксихлоридов свинца и меди на Челекене. — В кн.: Современные гидротермы и минералообразование. М.: Наука, 1977.
 95. *Левин Б.Ю., Симошенко А.Н.* Вопросы происхождения метеоритов. — Метеоритика, 1977, вып. 36.
 96. *Летников Ф.А.* Изобарные потенция-

- лы образования минералов. М.: Недра, 1965.
97. Ленский золотоносный район. — Тр. ЦНИГРИ, 1971, 1, вып. 85.
 98. Ли Л.В. Особенности золоторудной минерализации Южно-Енисейского Кряжа. — Тр. СНИИГГимСа, 1974, вып. 144.
 99. *Ложечкин М.П.* Карабашское месторождение медистого золота. — Тр. Урал. фил. АН СССР, 1935, вып. 4.
 100. *Локтионов С.П.* О находке самородного железа в дунитах Инаглинского массива. — Вопр. геол. Южн. Урала и Поволжья, 1977, № 14.
 101. *Ляхович В.В.* Акцессорные минералы. М.: Наука, 1968.
 102. Магматические формации СССР. Л.: Недра, 1979, т. 1, 2.
 103. *Маракушев А.А.* Тепломкость, энтропия и химические связи в минералах. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979, вып. 1.
 104. *Маракушев А.А.* Петрогенезис и рудообразование. М.: Наука, 1979.
 105. *Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж.* Химическая связь. М.: Мир, 1980.
 106. *Маршинцев В.К., Зольников В.Г.* и др. Новые данные о муассаните из кимберлитов Якутии. — Геол. и геофиз., 1967, № 12.
 107. *Масайтис В.Л., Гневушев М.А., Шафрановский Г.И.* Минеральные ассоциации и минералогические критерии генезиса астроблем. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1979, ч. 108, вып. 3.
 108. *Мельцер М.Л., Константинов С.С.* Самородное железо в золотоносных жилах Аллах-Юньского района и некоторые вопросы их генезиса. — В кн.: Новые данные по геологии Якутии. Якутск: Изд-во Якут. фил. СО АН СССР, 1975.
 109. *Мец О.Ф., Меньшиков Ю.П.* Самородное железо из пергматитов района Стрельны (Кольский п-ов). — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1971, ч. 100, вып. 3.
 110. *Мещанинова Г.С., Мещанинов Е.З.* Распределение золота в минеральных комплексах месторождения Каульды. — Зап. Узб. отд. Всесоюз. минерал. о-ва, 1974, вып. 27.
 111. Минералогия Урала. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1941.
 112. Минералогия карбида кремния. Л.: Наука, 1972.
 113. Минералогия Хибинского массива. М.: Наука, 1978, т. 1, 2.
 114. Минералогия Приазовья. Киев: Наукова думка, 1981.
 115. Минералы. Справочник. М.: Наука, 1960, т. 1.
 116. Минералы Узбекистана. Ташкент: Фан, 1975, т. 1.
 117. *Мирошников Л.Д.* Самородное железо в нижнемеловых отложениях Суифунской впадины Южного Приморья. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1968, ч. 97, вып. 2.
 118. *Михеев В.И.* Рентгенометрический определитель минералов. М.: Госгеолтехиздат, 1957.
 119. *Михеев В.С.* Превращения твердых растворов системы железо-хром. М.: Ин-т общей и неорг. химии, 1979.
 120. *Мицюк В.М., Горогоцкая Л.И., Растрененко А.И.* Промежуточные фазы кремнезема, полученные при гидротермальном синтезе кварца. — Докл. АН СССР, 1973, 299, № 4.
 121. *Моисеенко В.Г., Сафронов П.П.* Причины неоднородности самородного золота. — В кн.: Неоднородность минералов и рост кристаллов. М.: Наука, 1980.
 122. *Моисеенко В.Г.* Метаморфизм золота месторождений Приамурья. Хабаровск: Кн. изд-во, 1965.
 123. *Мухин Л.М., Бондарев В.Б., Вакин Е.А.* и др. Аминокислоты в гидротермах Южной Камчатки. — Докл. АН СССР, 1979, 244, № 4.
 124. *Надаи А.* Пластичность и разрушение твердых тел. М.: Изд-во иностр. лит., 1964.
 125. *Некрасов Б.В.* Курс общей химии. М.; Л.: Госхимиздат, 1945.
 126. *Некрасова А.П., Сандомирская С.М., Чувикина Н.Г., Костырко Н.А.* Первая находка алларгентума в СССР. — Докл. АН СССР, 1977, 232, № 3.
 127. *Николаев А.В.* Коренное месторождение золота Соймоновской долины в Кыштынской даче на Урале (предварительный очерк). — В кн.: Материалы по геологии России. СПб: Геолком, 1908.
 128. *Николаева Л.А.* Газовые включения в самородном золоте. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 2-я сер., 1954, ч. 83, вып. 4.
 129. *Николаева Э.П., Григоренко А.А., Гагаркина С.Д., Цыпкина П.Е.* О новых интерметаллических соединениях олова, сурьмы и меди. — Зап.

- Всесоюз. минерал. о-ва, 1970, ч. 99, вып. 1.
130. *Новгородова М.И.* Находка самородного алюминия в кварцевых жилах. — Докл. АН СССР, 1979, 248, № 4.
 131. *Новгородова М.И.* Новая группа природных твердых растворов и интерметаллидов. — В кн.: Геохимия и минералогия. М.: Наука, 1980.
 132. *Новгородова М.И., Блохина Н.А., Горшков А.И., Трубкин Н.В.* Структурно упорядоченный самородный алюминий в скарнах. — Докл. АН СССР, 1981, 256, № 2.
 133. *Новгородова М.И., Власова Е.Н., Бершов Л.В.* и др. Золото-карбонатно-кремнеземные минеральные смеси. — Изв. АН СССР. Сер. геол. 1976, № 7.
 134. *Новгородова М.И., Горшков А.И., Мохов А.В.* Самородное серебро и его новые структурные модификации. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1979, ч. 108, вып. 5.
 135. *Новгородова М.И., Неронский Г.И.* Об искаженных формах кристаллов золота из россыпей Приамурья. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1975, ч. 104, вып. 4.
 136. *Новгородова М.И., Петровская Н.В., Фролова К.Е.* О тонкодисперсном золоте в эндогенных рудах. — В кн.: Неоднородность минералов и тонкие минеральные смеси. М.: Наука, 1977.
 137. *Новгородова М.И., Цепин А.И., Горшков А.И.* и др. Новые данные по кристаллохимии и свойствам природных интерметаллических соединений системы Cu—Au. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1977, ч. 106, вып. 5.
 138. *Новгородова М.И., Цепин А.И., Дмитриева М.Т.* Новый изоморфный ряд в группе блеклых руд. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1978, ч. 107, вып. 1.
 139. *Новгородова М.И., Цепин А.И., Дмитриева М.Т.* Цинкистая разновидность самородной меди. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1979, ч. 108, вып. 2.
 140. *Новгородова М.И., Шепелев В.М., Цепин А.И.* Золотосодержащие минеральные ассоциации в медноколчеданных месторождениях Южного Урала. — Геол. рудн. месторожд., 1977, № 2.
 141. *Обручев В.А.* Рудные месторождения. Л.; М.: ОНТИ—НКТП, 1935.
 142. *Округин А.В., Олейников Б.В., Заякина Н.В., Лескова Н.В.* Самородные металлы в траппах Сибирской платформы. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1981, ч. 110, вып. 2.
 143. *Олейников Б.В., Округин А.В., Лескова Н.В.* Петрологическое значение находок самородного алюминия в базитах. — Докл. АН СССР, 1978, 243, № 1.
 144. *Олейников Б.В., Округин А.В., Лескова Н.В.* Самородный кадмий в траппах Сибирской платформы. — Докл. АН СССР, 1979, 248, № 6.
 145. *Ормонт Б.Ф.* Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа, 1968.
 146. *Осинов М.А.* Иоцит из интрузивных пород Рудного Алтая. — Докл. АН СССР, 1962, 146, № 6.
 147. *Остащенко Б.А.* О природе фердисилицита. — Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР, 1979, вып. 30.
 148. *Островский И.А.* Оптический метод определения важнейших особенностей химического состава самородного золота в микроскопических препаратах. — Колыма, 1946, № 6.
 149. *Павшин В.М.* Причины возникновения самородных элементов на поверхности литосферы. — Докл. АН СССР, 1968, 180, № 2.
 150. *Перфильев А.С., Херасков Н.П.* Основные особенности геосинклинальных структур Урала. — Тр. ГИН АН СССР, 1963, вып. 92.
 151. *Петровская Н.В.* Некоторые особенности внутрирудного метаморфизма золото-кварцевых образований на примере месторождений Енисейского Кряжа. — Тр. ЦНИГРИ, 1956, вып. 1.
 152. *Петровская Н.В.* О некоторых случаях пространственного совмещения разнотипных эндогенных минеральных образований. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1956, ч. 85, вып. 3.
 153. *Петровская Н.В.* Самородное золото. М.: Наука, 1973.
 154. *Петровская Н.В.* О некоторых общих вопросах проблемы тонкой неоднородности индивидов минералов и их агрегатов. — В кн.: Неоднородность минералов и тонкие минеральные смеси. М.: Наука, 1977.
 155. *Петровская Н.В.* Закономерные сообщества минералов, в частности,

- парагенетические (понятия, термины). — В кн.: Основные понятия минералогии. Киев: Наукова думка, 1978.
156. *Петровская Н.В., Генкин А.Д., Коваленкер В.А.* и др. Типоморфизм минеральных ассоциаций малоглубинных золото-сульфидно-кварцевых месторождений. — В кн.: Научные основы и практическое использование типоморфизма минералов. М.: Наука, 1980.
 157. *Петровская Н.В.* Типоморфизм и некоторые черты генезиса самородного золота в убогосульфидных рудах формации малых глубин (на примере месторождений Забайкалья). — В кн.: Типоморфизм минералов. М.: Наука, 1969.
 158. *Петровская Н.В.* О формациях золотых руд Узбекистана. — Геология рудн. месторождений, 1968, № 3.
 159. *Петровская Н.В., Новгородова М.И.* Микротвердость как показатель особенностей распределения и форм нахождения серебра в самородном золоте. — В кн.: Изоморфизм в минералах. М.: Наука, 1975.
 160. *Петровская Н.В., Новгородова М.И., Носик Л.П.* "Чуждые" минеральные ассоциации как показатели некоторых малоглубинных месторождений. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1979, № 10.
 161. *Петровская Н.В., Новгородова М.И., Фролова К.Е., Цепин А.И.* Природа неоднородности и фазовый состав эндогенных выделений самородного золота. — В кн.: Неоднородность минералов и тонкие минеральные смеси. М.: Наука, 1977.
 162. *Петровская Н.В., Новгородова М.И., Фролова К.Е., Цепин А.И.* Кустелит и проблема прерывности природных золото-серебряных твердых растворов. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1978, № 4.
 163. *Петровская Н.В., Новгородова М.И., Цепин А.И.* О химическом составе реликтов минералообразующей среды в самородном золоте. — Геология рудн. месторождений, 1975, № 5.
 164. *Петровская Н.В., Сафонов Ю.Г.* Источники рудного вещества эндогенных месторождений золота. — В кн.: Источники рудного вещества. М.: Наука, 1976.
 165. Петрология интрузивных комплексов важнейших рудных районов Армянской ССР. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1971.
 166. *Плаксин И.Р.* Metallургия благородных металлов. М.: Metallургиздат, 1943.
 167. *Покровская И.В.* Минералы висмута, серебра и явления их разложения в Стржаанском месторождении. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов горных пород. Л.: Наука, 1976.
 168. *Попов Б.А., Золоев К.К., Рапопорт М.С.* Metallогения ранних стадий развития Уральской палеозойской эвгеосинклинали в свете новых данных геотектоники. — В кн.: Закономерности размещения полезных ископаемых. М.: Наука, 1978, т. XII.
 169. *Преображенский И.А.* Самородное железо Тимана. — Докл. АН СССР, 1940, 28, № 7.
 170. *Работнов В.Т., Кулибакина И.Б.* Нефтегазопоявления в верхнем докембрии. — Геол. и геофиз., 1972, № 6.
 171. *Разин Л.В.* Минералы — природные сплавы золота и меди в рудах медно-никелевых месторождений норильского типа. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. Тр. Минер. музея АН СССР, 1975, вып. 24.
 172. *Рамдор П.О.* О широко распространенном парагенезисе рудных минералов, возникающих при серпентинизации. — Геология рудн. месторождений, 1967, № 2.
 173. *Рамдор П.О.* Рудные минералы и их сростания. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
 174. *Рафиков Я.М., Туресебеков А.Х.* Акцессорные минералы вулканогенных пород трахиандезит-трахибазальтовой формации северо-восточной части Кураминского хребта. — Узбек. геол. журн., 1979, № 2.
 175. *Рожков И.С., Кицул В.И., Разин Л.В., Боришанская С.С.* Платина Алданского щита. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
 176. Рудные формации эндогенных месторождений. М.: Наука, 1976, т. 1.
 177. *Русинова О.В.* Некоторые особенности аргиллизации пород на Балейском месторождении и связь ее с оруденением. — В кн.: Проблемы метасоматизма. М.: Наука, 1970.
 178. *Рябчиков И.Д., Новгородова М.И.* Восстановительные флюиды в гид-

- ротермальном рудообразовании. — Докл. АН СССР, 1981, 258, № 6.
179. *Савицкий Е.М., Буханов Г.С.* Редкие металлы и сплавы (физико-химический анализ и металловедение). М.: Наука, 1980.
 180. Самородное минералообразование в магматическом процессе. Тезисы докладов. Якутск: Якут. фил. СО АН СССР, 1981.
 181. *Сафонов П.П., Кацнельсон А.А., Моисеенко В.Г.* и др. Ближний порядок и энергия упорядочения в сплавах золото—серебро. — Физ. металлов и металлостроение, 1977, 4, № 4.
 182. *Сахарова М.С., Батракова Ю.А., Ряховская С.К.* Зависимость химического состава минералов ряда золото—серебро от физико-химических условий их образования. — В кн.: Научные основы и практическое использование типоморфизма минералов. М.: Наука, 1980.
 183. *Семишин В.И.* Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева. М.: Химия, 1972.
 184. *Сивертсен Д.М., Никольсон М.Е.* Структура и свойства твердых растворов. М.: Металлургия, 1964.
 185. *Синяков В.И., Чичкова Т.А.* Крупная плита самородной меди из Горной Шории. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1961, ч. 90, вып. 3.
 186. *Слодкевич В.Ц.* Поликристаллические агрегаты графита октаэдрической формы. — Докл. АН СССР, 1980, 243, № 3.
 187. *Смирнов В.И.* Геология полезных ископаемых. М.: Недра, 1976.
 188. *Смирнова Т.А.* Теллурическое железо в ультраосновных породах Кемпирсайского плутона. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1970, ч. 99, вып. 6.
 189. *Смитлэз К.Дж.* Металлы. Справочник. М.: Металлургия, 1980.
 190. *Соболев В.С.* Новая опасность деформации в результате засорения проб посторонними минералами и техническими продуктами. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1979, ч. 108, вып. 6.
 191. *Ставцев А.Л.* Тектоника юго-востока Сибирской платформы и сопредельных подвижных областей. Автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. М.: Изд-во МГУ, 1968.
 192. *Ставцев А.Л.* О тектонике и металлогении краевых чешуйчато-надвиговых зон в обрамлении древних платформ. — Геология рудн. месторождений, 1976, № 1.
 193. *Старицкий Ю.Г.* Самородные железо и медь с реки Курейки. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1965, ч. 94, вып. 5.
 194. Стратиформные свинцово-цинковые месторождения в отложениях венда юго-восточной Якутии. — Новосибирск: Наука, 1979.
 195. *Тамман Г.* Металлография (химия и физика металлов и их сплавов). Л.: Гос. науч.-техн. изд-во, 1931.
 196. Тектоническая карта Сибирской платформы в масштабе 1:1500000. Объяснительная записка. Л.: ВСЕГЕИ, 1977.
 197. *Тиллер У.* Образование дислокаций при росте кристаллов из расплава. — В кн.: Электронные процессы роста кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1959.
 198. *Тимофеевский Д.А.* Геология и минералогия Дарасунского золоторудного района. — Тр. ЦНИГРИ, 1972, вып. 98.
 199. *Трубкин Н.В.* Методика механического утонения металлических частиц малых размеров для изучения их фазовой неоднородности. — В кн.: Тезисы докладов на симпозиуме "Применение новых электронно-микроскопических методов в технологии, кристаллографии и минералогии". М.: 1980.
 200. *Тян В.Д., Ермолов П.В., Попов Н.В., Рафиков Т.К.* О магматической природе самородного железа в гранитоидах и продуктах его окисления. — Геол. и геофиз., 1976, № 5.
 201. *Утевский Л.М.* Дифракционная электронная микроскопия в металлостроении. М.: Металлургия, 1979.
 202. *Филимонова Л.Г., Горшков А.И., Мохов А.В.* и др. О самородных металлах и муассаните в калиевых риолитах богоспольской свиты Южного Сихотэ-Алиня. — Докл. АН СССР, 1981, 256, № 5.
 203. *Фишман М.В., Юшкин Н.П., Голдин Б.А., Калинин Е.П.* Минералогия, типоморфизм и генезис акцессорных минералов изверженных пород севера Урала и Тимана. Л.: Наука, 1968.
 204. *Фрондел Дж.* Минералогия Луны. М.: Мир, 1980.

205. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1962.
206. Хенкина С.Б. Продукты ликвации в породах мелового—палеогенового возраста Охотско-Чукотского вулканогенного пояса (ОЧВП) и особенности их металлогении. — Докл. АН СССР, 1978, 238, № 2.
207. Чеботарев Г.М., Волков Ю.А., Троненок Н.В. О самородном серебре из Марджанбулака (Зап. Узбекистан). — Зап. Узб. отд. Всесоюз. минерал. о-ва, 1976, вып. 29.
208. Чиков Б.М. Срединные массивы и вопросы тектонического районирования складчатых сооружений. — Тр. ИГГ СО АН СССР, 1978, вып. 408.
209. Чухров Ф.В. Проблема однородности и неоднородности минералов. — В кн.: Вопросы однородности и неоднородности минералов. М.: Наука, 1971.
210. Чхеидзе Р.Г., Домуховский В.П., Гошвили В.Г. К минералогии самородных металлов и интерметаллических соединений высококремнистых цеолититов. — Сообщ. АН ГССР, 1980, 97, № 2.
211. Шафрановский И.И. Лекции по кристалломорфологии. М.: Высшая школа, 1968.
212. Шило А.Н., Сахарова М.С., Батракова Ю.А., Ряховская С.К. Особенности соосаждения золота и серебра при повышенных температурах (100–200°С). — Докл. АН СССР, 1980, 255, № 1.
213. Шнейдерхен Г. Рудные месторождения. — М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
214. Штейнберг Д.С. Новые данные о серпентинизации дунитов и перидотитов Урала. МГК, XXI сессия, докл. сов. геол. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
215. Штейнберг Д.С., Чашухин И.С. Серпентинизация ультрабазитов. М.: Наука, 1977.
216. Штеренберг Л.Е., Васильева Г.Л. Самородные металлы и интерметаллические соединения в осадках северо-восточной части Тихого океана. — Литология и полез. ископ., 1979, № 2.
217. Юсупов Р.Г. К минералогии герцинских интрузивных формаций Кураминских гор. — Зап. Узб. отд. Всесоюз. минерал. о-ва, 1978, № 31.
218. Яблокова С.В. О новой морфологической разновидности золота и ее происхождении. — Докл. АН СССР, 1972, 205, № 4.
219. Яковлев Г.Ф., Авдонин В.В., Воробьев В.И. и др. Важные особенности геологии колчеданосных районов Южного Урала. — Вестн. МГУ, сер. геол., 1968, № 4.
220. Addicks L. Silver in industry. N.Y., 1940.
221. Barton M.D., Kieft C., Burke E.A., Oen T.S. Uyttenbogaardite, a new silver-gold sulfide. — Canad. Miner., 1979, 16, N 4.
222. Bird J.M., Weathers M.S. Josephinite: specimens from the Earth's core? — Earth and Planet. Sci. Lett., 1975, 28, N 1.
223. Botto R.I., Morrison G.H. Josephinite: a unique nickel-iron. — Amer. J. Sci., 1976, 276, N 3.
224. Bowen N.L., Tuttle O.F. The system MgO—SiO₂—H₂O. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1949, 60.
225. Buchwald V.F. The mineralogy of iron meteorites. — Philos. Trans. Roy. Soc. London A, 1977, 286, N 1.
226. Buseck P.R. Mackinawite, pentlandite and native copper from the Newport pallasite. — Miner. Mag., 1968, 36, N 281.
227. Cameron E.N., Desborough G.A. Origin of certain magnetite-bearing pegmatites in the Eastern part of the Bushveld complex — South Africa. — Econ. Geol., 1964, 59, N 2.
228. Carpenter R.H. Some vein-wall rock relationships in the White Pine Mine, Ontonagon Co, Michigan. — Econ. Geol., 1963, 58, N 5.
229. Challis G.A. Native nickel from the Jerry River, South Westland, New Zealand: an example of natural refining. — Miner. Mag., 1975, 40, N 311.
230. Challis G.A., Long I.V.P. Wairauite — a new cobalt-iron mineral. — Miner. Mag., 1964, 33, N 266.
231. Chamberlain J.A., McLeod C.R., Traill R.J., La Chance G.R. Native iron in the Muskox intrusion. — Canad. J. Earth Sci., 1965, 2.
232. Clark R.S., Scott E.R.D. Tetrataenite FeNi, a new mineral in meteorites. — Amer. Miner., 1980, 65, N 7/8.
233. Dick H.I.B. Terrestrial nickel-iron from the Josephine peridotites, its geological occurrence, association and

- origin. — Earth and Planet. Sci. Lett., 1974, 24, N 2.
234. *Eales H.V.* Reflectivity of gold and gold-silvers alloys. — Econ. Geol., 1976, 62, N 3.
235. *Fundal E.* The Uivfaq dike and related hybrid dikes from Southern Disko, West Greenland. — Medd. Gronland, 1975, 195, N 7.
236. *Gay P., Bancroft G.M., Bown M.G.* Diffraction and Mossbauer studies of minerals from Lunar soils and rocks. — Proc. the Apollo-2 Lunar Sci., 1970, 2.
237. *Goldberg R.H., Tombrello T.A., Burnett D.S.* Fluorine as a constituent in lunar magmatic gases. — In: Proc. 7th Lunar Sci. Conf., Houston, Tex., 1976, N.Y., 1976, vol. 2.
238. *Gooley R., Moore C.B.* Native metals in diogenite meteorites. — Amer. Miner., 1976, 61, N 1.
239. *El Goresy A., Chao E.C.T.* Evidence of the impacting body of the Ries crater — the discovery of Fe-Cr-Ni veinlets below the crater bottom. — Earth and Planet. Sci. Lett., 1976, 3, N 3.
240. *Haggerty S.E.* The chemistry and genesis of opaque minerals in kimberlites. — Phys. and Chem. Earth, 1975, 9.
241. *Hansson B., Barnes R.S.* On order twinning in CuAu. — Acta met., 1964, 12, N 3.
242. *Harrison R.K.* Concretionary concentrations of the rare elements in permotriassic red beds of south-west England — Bull. Geol. Surv. Great Britain, 1975, N 52.
243. *Heycock M.H.* The role of microscope in the study of gold ores. — Canad. Miner. and Metal. Bull., 1937, 40, N 504.
244. *Johansson C.H., Linde I.O.* Röntgenographische und elektrische untersuchungen des Cu-Au systems. — Ann. Phys., 1936, 25, H. 1.
245. *Karup-Møller S.* On the occurrences of the native lead, litharge, Hydrocerussite and plattnesite within the Ilimaussaq alkaline intrusion in South Greenland. — Neues Jb. Miner., 1975, H 5, N 2.
246. *Karup-Møller S., Løkkegaard L., Semenov E.I., Spørensen H.* Cuprostibite and associated minerals from the Ilimaussaq intrusion, South Greenland. — Grøn. Geol. Undersøgelse Bull., 1978, N 126.
247. *McCallum M.E., Egger D.H.* Diamonds in upper mantle peridotite nodule from kimberlite in Southern Wyoming. — Science, 1976, 142, N 4236.
248. *Keil K.* Meteoritic composition. — In: Handbook of geochemistry. B.: Springer-Verl., 1969. Vol. 1.
249. *Klemmel T., Muller E.P., Krossner L.* et al. Altmarkit ein neues Mineral. — Ztschr. Angew. Geol., 1977, 23, N 10.
250. *Krishnarao J.S.R.* Native nickel-iron alloy, its mode of occurrence, distribution and origin. — Econ. Geol., 1964, 59.
251. *Levinson A.A., Taylor R.S.* Moon rocks and minerals. N.Y.: Pergamon press, 1971.
252. *Nickel E.H.* The occurrences of native nickel-iron in the serpentine rock of the eastern townships of Quebec Province. — Canad. Miner., 1959, 6.
253. *Norman W., Warren B.E.* X-ray measurement of short-range order in alloys Ag-Au. — J. Appl. Phys., 1951, 22, N 4.
254. *Orr K.L.* Heats of formation of solid Au-Cu alloys. — Acta met., 1960, 8, N 7.
255. *Pashley D.W., Presland A.E.* Electron microscope observations of the domain structure in an ordered copper-gold alloy. — In: Properties intermetallic compounds. N 1. L., 1960.
256. *Pederson A.K.* A shale buchite xenolith with Al-armalcolite and native iron in a lava from Asuk, Disko, Central West Greenland. — Contrib. Miner. and Petrol., 1979, 69, N 1.
257. *Ramdohr P.* A widespread mineral association connected with serpentinization with notes on some new or insufficiently defined minerals. — Neues Jb. Miner. Abh., 1967, 107.
258. *Regis A.I., Sand L.B.* Natural cubic (β) silicon carbide (Abstract). — Bull. Geol. Soc. Amer., 1958, 69, N 12, pt 2.
259. *Sanford R.F.* Mineralogical and chemical effects of hydration reactions and applications to serpentinization. — Amer. Miner., 1981, 66, N 3/4.
260. *Scott E.R.D., Rajan R.S.* Metallic minerals, thermal histories and parent bodies of some xenolithic, ordinary chondrite meteorites. — Geochim.

- et cosmochim. acta, 1981, 45, N 1.
261. *Seaman D.E.* Gold in rhyolite at North Colorado. — *Rocks and Miner.*, 1979, 54, N 3.
262. *Tarasov N.* Aluminium oxycarbide. — *Geochim. et cosmochim. acta*, suppl. 4, 1973.
263. *White D.E.* Mercury and basement deposits with associated thermal and mineral waters. — In: *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. 1967, ch. 13.
264. *Young B., Millman A.* Microhardness and deformation characteristics of ore minerals. — *Trans. Miner. Met.*, 1914, 73, N 689.
265. *Yund R.A., Kullerud G.* Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S system. — *J. Petrol.*, 1966, 7, N 3.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
<i>Глава I</i>	
Самородное состояние химических элементов	5
<i>Глава II</i>	
Распространенность и условия нахождения самородных металлов в земной коре	18
Самородные металлы в метеоритах	19
Самородные металлы в лунных породах	26
Самородные металлы в магматических породах и их измененных разновидностях	30
Самородные металлы в осадочных породах	54
Самородные металлы в гидротермальных рудах золота и серебра	59
<i>Глава III</i>	
Минералы группы самородных металлов, их природных твердых растворов и интерметаллических соединений	116
Система Au–Ag–Cu	116
Система Cu–Zn (Pb, Sn, Sb)	175
Система Sn–Sb–Pb	195
Система Fe–Cr–Si (Ni, Co, Mn)	206
Самородный алюминий	232
Самородный кадмий	241
<i>Глава IV</i>	
Восстановительные флюиды в рудообразовании и их природа	264
Закключение	273
Литература	276

Маргарита Ивановна Новгорова
САМОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РУДАХ

Утверждено к печати
Институтом геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии
и геохимии АН СССР

Редактор *О.А. Харнас*
Художник *Н.Н. Якубовская*
Художественный редактор *М.В. Версоцкая*
Технические редакторы *Н.А. Торгашова, О.В. Аредова*
Корректор *А.Н. Попова*

ИБ № 27270

Подписано к печати 11.05.83. Т — 09330
Формат 60х90 1/16. Бумага офсетная № 1
Печать офсетная. Усл.печ.л. 18,0 + 0,5 вкл.
Усл.кр.-отт. 18,5. Уч.-изд.л. 24,0
Тираж 900 экз. Тип.зак. 297
Цена 4 руб.

Издательство "Наука", 117864 ГСП-7,
Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90
Ордена Трудового Красного Знамени
1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12