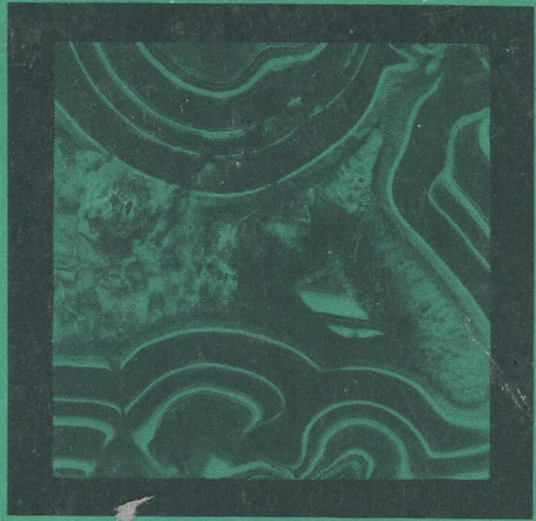


ISSN 0203-5626

Академия наук СССР



# Новые данные о минералах



ИЗДАТЕЛЬСТВО • НАУКА •

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

# НОВЫЕ ДАННЫЕ О МИНЕРАЛАХ

Выпуск 32



---

МОСКВА  
НАУКА  
1985

**Новые данные о минералах.** М.: Наука, 1985, вып. 32.

Статьи сборника посвящены различным вопросам минералогии, кристаллохимии и генезиса минералов. Они содержат новые данные как о редких (андорите, ферсманите, эшините, гарроните), так и о широко распространенных (кварце, слюдах, ильмените, опале) минералах. Предлагается таблица для определения минералов никеля и кобальта в отраженном свете, а также новая классификация блеклых руд. Ряд статей посвящен вопросам синтеза минералов (карнитита, тьюмунита, болтвудита). Освещаются особенности минералогии ряда серебро-полиметаллических месторождений Приморья и Чукотки.

Сборник представляет интерес для минералогов, геохимиков, петрографов, геологов.

Редакционная коллегия

Проф. Г.П. БАРСАНОВ (ответственный редактор),  
доктор геол.-минерал. наук М.Д. ДОРФМАН,  
канд. геол.-минерал. наук О.Л. СВЕШНИКОВА  
(ответственный редактор выпуска),  
канд. геол.-минерал. наук М.Б. ЧИСТЯКОВА,  
канд. геол.-минерал. наук В.А. КОРНЕТОВА,  
канд. геол.-минерал. наук М.Е. ЯКОВЛЕВА,  
А.Н. ПЕТРОПАВЛОВСКАЯ (секретарь)

## О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ ОБЫКНОВЕННОГО И БЛАГОРОДНОГО ОПАЛА

В настоящем сообщении кратко излагаются результаты исследования нескольких образцов опалов из коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана АН СССР, включающих обыкновенные опалы из месторождений СССР и ЧССР, а также благородный опал из ВНР (табл.).

Как известно [1], основной химический состав опала прост — это  $\text{SiO}_2$  и кислородно-водородные группировки, представленные как собственно водой, так и (ОН), занимающие разные структурные положения. Особенности состава и ряд свойств как обыкновенного, так и благородного опала, по сравнению с халцедоном, обусловлены примесями (главным образом, аструктурными). Поэтому изучение их характера, способа вхождения в опал, связи с ними физических свойств и явилось, в основном, целью проведенного исследования.

Изучению опалов с минералогических и физико-химических позиций с применением современных методов посвящено много исследований, результаты которых до 1978 г. сведены в монографии Н.Д. Денискиной с соавторами [2]. Мы кратко остановимся только на некоторых из них, дополнив более поздними данными.

Опалы с точки зрения фазового состава часто неоднородны, представляя собой смесь аморфного и кристаллического кремнезема в разных количественных соотношениях. Кристаллический кремнезем — это кристобалит и тридимит, обладающие разной степенью раскристаллизации и упорядоченности, разным размером кристаллов и характером распределения в аморфной фазе.

При исследовании опалов методами рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии Джонс и Сегнит (по данным [2]) выделили три структурных типа: *K* — опал, в котором присутствует упорядоченный  $\alpha$ -кристобалит; *KT* — опал, сложенный разупорядоченными кристаллическими фазами  $\alpha$ -кристобалита и  $\alpha$ -тридимита; *A* — опал, состоящий из аморфного кремнезема. Наибольшим распространением в природе пользуются *KT*-опалы, исследование которых методом электронной микроскопии (реплики, микродифракционный контраст, микродифракция), рентгеновской дифрактометрии и ИКС позволило В.Г. Балакиреву с соавторами [3] установить, что большинство *KT*-опалов состоят из скоплений микрокристаллов размером от 100 до 1000 Å, принадлежащих  $\alpha$ -тридимиту с хорошо развитыми дефектами упаковки кристобалитового типа, а те *KT*-опалы, у которых наблюдается микродифракция в виде диффузного кольца в области  $d$ -4,1 — 4,3 Å, дающего основание считать их аморфными, состоят из большого числа хаотично расположенных и плохо раскристаллизованных микрокристаллов тридимита. При исследовании методами электронной микроскопии и дифракции благородных опалов Сандерс [4] установил, что кристаллическая фаза в них отвечает тридимиту разной степени кристалличности.

Изучая опалы методами ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции, И.И. Плюснина [5] установила, что они составляют большую группу  $\alpha$ -кристобалитовых опалов с неупорядоченной структурой. Для них характерны хорошо выраженный рефлекс 4,10 и 2,50 Å. Наличие же рефлексов  $\alpha$ -тридимита 4,26 и 4,07 Å указывает на неупорядоченность кристобалита. Упорядоченность — неупо-

### Характеристика исследованных образцов опала

Образец	Месторождения	Цвет, прозрачность	Показатель преломления	Потеря веса <sup>1)</sup>			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> вес %
				потеря при прокаливании	H <sub>2</sub> O	газовая составляющая	
81837	Кара-Агач, Целиноградский р-н, КазССР	Белый с розоватым нацветом, просвечивает	1,466	5,81	5,78	0,03	0,06
81838	Там же	Светло-розовый, матовый; в тонких сколах просвечивает светло-оранжевым	1,43— 1,37	3,68	3,61	0,07	0,10
81839	"	Оранжево-красный, прозрачный	1,44— 1,37	6,40	6,39	0,01	0,09
81840	"	Красно-коричневый, матовый, просвечивает в тонких сколах	1,43— 1,37	4,21	4,20	0,01	0,22
81841	Джетыгора, КазССР	Молочно-белый, матовый	1,446— 1,434	3,30	3,19	0,11	0,01
56840	Кос-Чеку, КазССР	Светло-бурый, матовый	1,468	4,26	4,20	0,06	0,27
4910	Чехословакия	Молочно-белый, слабо просвечивает	1,447	4,52	4,51	0,01	0,10
6604	Telkibanya						
6605 ПДК	Венгрия	Молочно-белый, полупрозрачный. Благородный опал	1,450				

<sup>1)</sup> Аналитик Г. А. Осолодкина. <sup>2)</sup> Сняты на геологическом факультете МГУ О. Л. Свешниковой. <sup>3)</sup> Сняты в лаборатории термографии ИГЕМ.

FeO вес. %	Данные дифрактограмм** (Положение характеристических пиков в Å)	Данные дериватограмм***		Характеристика под микроскопом (иммерсионные препараты)	Люминесценция
		Потеря веса, %	Этапы потери веса		
Не обн.	Кристаллит: 4,11; 2,49—2,51 Тридимит: 4,27	5,6	до 200°—3,7%, от 200 до 1000°—1,9%	Изотропный, бесцветный	Слабая
"	Кристаллит: 4,07—4,13; 2,48—2,51 Тридимит: 4,22—4,31	3,65	до 200°—2,5%, от 200 до 1000°—1,15%	Изотропный, буроватого цвета, изобилуют тончайшие точечные включения (поры?)	"
"	1) Рентгеноаморфен; 2) кристаллит: 4,09 оч. слабый; 3) кристаллит: 4,09—4,11; 2,49—2,51 Тридимит: 4,27	5,4	до 400°—4,2%, от 400 до 1000°—1,2%	Изотропный, бледно-желтоватый, редкие скопления точечных включений (поры?)	Отсутствует
"	Кристаллит: 4,09—4,15; 2,49—2,52; 2,10; 1,61; 1,44 Тридимит: 4,22—4,31	5,3	до 400°—4,2%, от 400 до 1000°—1,1%	Изотропный, светлокоричневый, изобилуют тончайшие точечные включения (поры?)	"
0,03	Кристаллит: 4,07—4,11; 2,49; 2,10; 1,61; 1,44 Тридимит: 4,23—4,31; α-кварц: 3,33 оч. слабый	3,1	до 300°—2,4%, от 300 до 1000°—0,9%	Изотропный, бесцветный, очень пористый	Сильная, максимум при 500—540 нм
Не обн.	Кристаллит: 4,09—4,11; 2,48—2,49; 2,07—2,08; 1,614; 1,43 Тридимит: 4,23	4,3	до 200°—2,5%, от 200 до 1000°—1,8%	Изотропный, бледно-желтоватый	Слабая
0,01	4,03 очень слабый	4,7	до 500°—4%, от 500 до 1000°—0,7%	Слабо анизотропный, бесцветный, содержит разобщенные глобулы величиной от 10 до 60 мкм в диаметре с показателем преломления около 1,535, состоящие из субмикроскопического анизотропного агрегата, по-видимому, халцедона	Сильная
	4,04 очень слабо проявлен	—	—	При одном никеле окрашен в бурые, желтые, розовые, зеленые и синие цвета; резко проявлен псевдохронизм; отмечается тонкая штриховка в трех направлениях подобная спайности. В скрещенных николях — сильная дисперсия	Очень сильная, максимум при 370—380 нм

рядоченность слагающих опалы кристаллических фаз зависят от времени и являются промежуточными состояниями, сопровождающими фазовые превращения в системе низкотемпературного кремнезема.

Характерная особенность благородных опалов, отличающая их от обычных, по данным многочисленных исследований, заключается в закономерном расположении однородных по размеру частиц кремнезема почти сферической формы с диаметром от 1500 до 4500 Å. Промежутки (матрица) между сферами заполнены аморфным кремнеземом, воздухом, водяным паром и жидкой водой. Разница в показателях преломления сфер и матрицы обуславливает неоднородности в опалах, которые образуют трехмерную решетку, способную дифрагировать свет, если расстояние между неоднородностями соответствует длинам волн видимого света. Разница в величинах показателей преломления может находиться в пределах 0,1—0,01. Более детальные данные по этому вопросу приведены у Н.Д. Денискиной с соавторами [2].

Кристаллическая фаза исследованных нами опалов по данным рентгеновской дифрактометрии представлена в основном низкотемпературным (опаловым) кристаллитом с хорошо проявленным рефлексом 4,15—4,07 Å, менее интенсивным 2,52—2,48 Å и слабыми — около 2,10—2,07; 1,614—1,610 и 1,44—1,43 Å. Кроме того, присутствует четкое отражение 4,31—4,22 Å, принадлежащее тридимиту. На дифрактограммах опала с месторождения Джетыгора иногда отмечается слабо выраженный рефлекс 3,33 Å, отвечающий, по-видимому, α-кварцу. Дифрактограммы оранжево-красного прозрачного опала с месторождения Кара-Агач свидетельствуют о его фазовой неоднородности, заключающейся в том, что одни участки в нем состоят из α-кристаллита и α-тридимита, другие — из очень слабо проявленного α-кристаллита и третьи — из рентгеноаморфной фазы. Очень слабо проявлена кристаллическая фаза у благородного молочно-белого опала из ВНР и у молочно-белого, слабо просвечивающегося опала из ЧССР. Последний содержит различные под микроскопом разобщенные глобулы халцедона, который не проявился на дифрактограмме, вероятно, из-за малого содержания. В соответствии с данными, полученными И.И. Плюсниной [5], исследованные нами опалы сложены главным образом разупорядоченным α-кристаллитом.

Оптические свойства исследованных нами опалов характеризуются в основном изотропностью. Исследованием их в иммерсионных жидкостях установлено, что они подразделяются на оптически микрооднородные и микронеоднородные. Первые обладают постоянным показателем преломления, тогда как для вторых характерны колеблющиеся значения для разных микроучастков. Показатели преломления микрооднородных опалов лежат в пределах 1,447—1,468. В микронеоднородных опалах значения их не превышают 1,44—1,43 и даже опускаются до 1,37. Микронеоднородность выражается в хаотичном расположении участков с различными показателями преломления. Границы таких участков или четкие или с постепенным переходом между ними. Опал из ЧССР (обр. 4910) обладает слабой анизотропией. Он содержит в основной микрооднородной массе разобщенные глобулы размером от 10 до 60 мкм в диаметре. Глобулы обладают субмикроскопической зернистостью с показателем преломления около 1,535, суммарно слабо анизотропные и, по всей вероятности, принадлежат халцедону.

Значения показателей преломления в исследованных опалах в общем лежат в пределах, приводимых в литературе. Однако при наших исследованиях не установлена зависимость их величин от содержания воды в опалах.

Характер яркости блеска опалов на изломе неодинаковый. Наиболее яркий стеклянный — у прозрачных, полупрозрачных и благородных опалов.

Матовость опалов в образцах проявлена с различной степенью. Особенно хорошо она выражена в молочно-белом опале (кахолонг опаловый) с месторождения Джетыгора. По-видимому, матовость опалов зависит от их пористости. В указанном опале пористость повышена, размер пор менее 0,5 мкм в диаметре [6].

Окраска опалов — розовая, оранжево-красная, красно-коричневая и бурая, связана с примесью трехвалентного железа [7], наибольшее содержание которого (0,22% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) отмечается в наиболее темноокрашенном красно-коричневом опале. В работе [3] высказано предположение о том, что в опалах красящие металлические примеси могут быть адсорбированы на поверхности тридимит-кристобалитовых микрокристаллов в виде субдисперсных гидроокисей.

Известно, что в опалах вода играет существенную роль. Количественное содержание ее в изученных образцах определялось методом Пенфильда, взвешиванием при прокаливании и термогравиметрическим методом. Дифференциально-термический метод позволил проследить кинетику потери веса опалами при нагревании. При определении у обыкновенных опалов содержания воды и величины потери при прокаливании установлено, что потери при прокаливании (от 3,30 до 6,40%) практически состоят из воды (от 3,19 до 6,39%). Но так как потери при прокаливании во всех образцах больше содержания воды, то разницу между их значениями мы отнесли за счет газовой составляющей, величина которой колеблется от 0,01 до 0,11%. Необходимо отметить, что при определении содержания воды приходилось прокалывать навески около 10 мин., после чего устанавливался постоянный вес. Это обстоятельство можно объяснить трудностью вскрытия очень мелких закрытых пор.

Исследование опалов групп *K*, *KT* и *A* дифференциально-термическим (ДТА) и термогравиметрическим (ТГ) методами дало возможность Джонсу с соавторами ([8], а также по данным [2]) разделить их по характеру кривых на три группы: 1) с незначительным эндотермическим пиком между 100 и 200°С, с постепенной потерей веса до 500°С; 2) с заметным эндотермическим пиком при 125—140°С, с резкой потерей веса при этих температурах и незначительной далее до 400°С; 3) с сильно проявленным эндотермическим пиком при 140°С также с резкой потерей веса в начале нагрева и незначительной — выше 400°С. Перечисленные группы кривых не отражают различия в кристаллической структуре опалов, а отражают характер их пористости: открытым порам соответствуют кривые с резко выраженным эндотермическим пиком, а закрытым — кривые со слабо проявленным эндотермическим эффектом.

Большая часть воды в опалах является адсорбционной, а меньшая — химически связанной в виде одиночных и двойных гидроксильных групп [9]. Выделение химически связанной воды происходит между 200 и 600°С, причем единичные группы могут сохраняться до 1000°С.

Термические свойства исследованных нами опалов определены на дериватографе из больших навесок (от 770 до 1599 мг). Дериватограммы их представленные на рис. 1, показывают, что эндотермические пики (ДТА) у одних образцов хорошо выражены, крутые и имеют четко проявленные максимумы, у других — растянуты, со сглаженными максимумами, до слабо проявленного максимума у молочно-белого опала из ЧССР. Максимумы эндотермических пиков колеблются от 140 до 190°С, и только у опала из ЧССР он имеет наибольшую температуру, отвечающую 240°С. Согласно Джонсу и Сегнету, эндотермический эффект на кривых ДТА опалов связан с их дегидратацией. Наши данные соответствуют этому выводу.

На кривых потери веса (ДТГ) имеются хорошо выраженные пики, отвечающие наиболее интенсивно идущему процессу, температурные интервалы которых укладываются в температурные интервалы эндотермических проявлений. Это четко отражено на рис. 1 (кривые 1—3). Однако у ряда образцов (кривые 4—6) петли на кривых ДТГ осложнены образованием двух горбов разной интенсивности. При этом более низкотемпературный горб имеет ту же природу, что и у кривых 1—3, а второй, более высокотемпературный, отвечает, как нам представляется, окислению органической примеси. Это предположение хорошо согласуется с образцом из Джетыгоры (обр. 81841), из которого выделено битуминозное вещество.



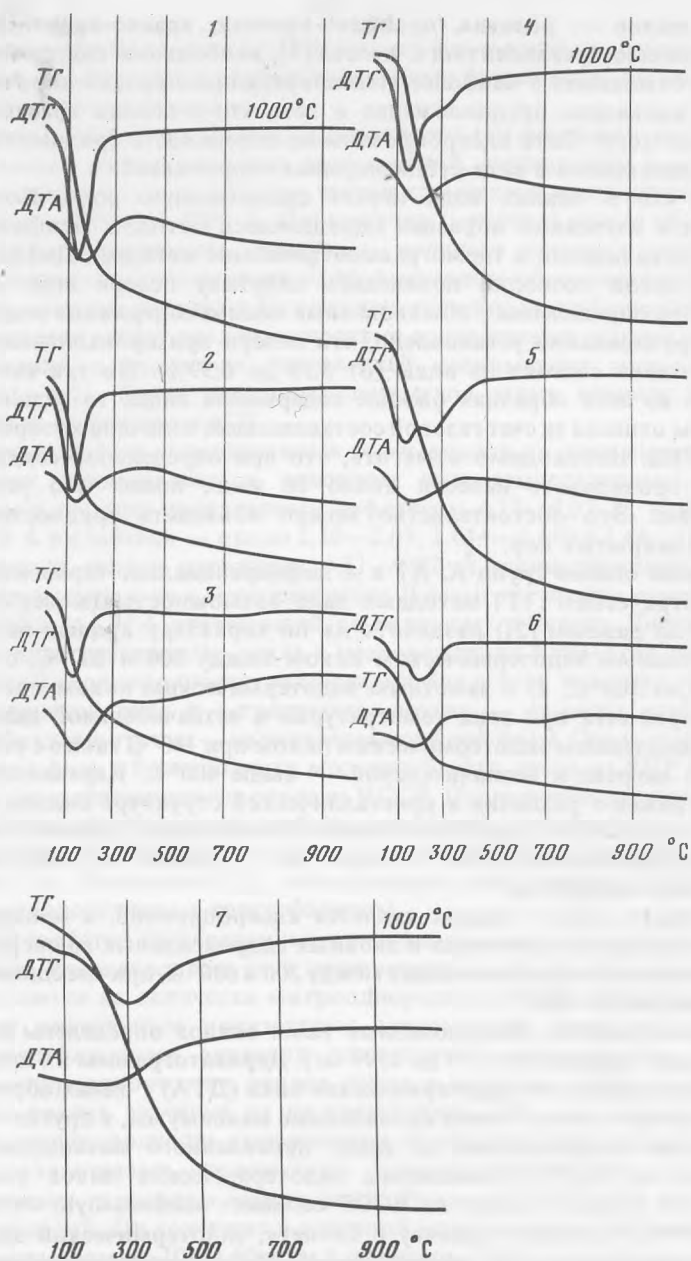


Рис. 1. Дериватограммы обыкновенных опалов

1 — обр. 81837, белый с розовым нацветом, просвечивает; навеска 770 мг; 2 — обр. 81838, светло-розовый, матовый; навеска 889 мг; 3 — обр. 56840; светло-бурый, матовый, навеска 1500 мг; 4 — обр. 81839; оранжево-красный, прозрачный; навеска 889 мг; 5 — обр. 81840, красно-коричневый, матовый, навеска 879 мг; 6 — обр. 81841, молочно-белый, матовый (кахолонг); навеска 1500 мг; 7 — обр. 4910, молочно-белый, просвечивает; навеска 1556 мг

Об этом подробнее будет изложено ниже. Но оно не соответствует другим двум образцам, у которых отсутствует люминесценция, вызываемая битумами (см. табл.). Это противоречие может быть связано с наличием в них красящих окислов железа, способных гасить люминесценцию, особенно, если она не ярко выражена. Образование второго горба делает петли на кривых ДТГ растянутыми и соответственно оказываются растянутыми эндотермические пики, а, кроме того, сдвигает максимумы обеих кривых к более высокой температуре.

Исследованные опалы теряют в весе (кривые ТГ) от 3,1 до 5,6%, при этом наибольшая потеря (от 58 до 85% от общей потери веса) падает на интервал от начала нагрева до 200—500°С, а далее до 1000°С вес теряется медленно, и кривые ТГ имеют слабый плавный наклон. Эти два типа потери веса опалами, как уже сказано, связаны с двумя типами пор, развитыми в них. Интенсивная потеря веса отвечает освождению капилляров и пор от газо-водной смеси, заполняющей их, т.е. от адсорбированной воды, а медленная — с удалением воды из очень мелких пор и гидроксильных групп, входящих в структуру опала. В исследованных опалах медленная потеря веса составляет 0,7—1,9% (кривые ТГ).

Примеси в исследованных опалах имеют неорганическую и органическую природу. Неорганические примеси по результатам полуколичественного спектрального анализа<sup>1</sup> составляют от 0,25 до 1,13%. Среди них Al достигает 0,5%, а Mg, Na, Fe и Ca не превышает 0,2% каждый. Эти данные позволяют считать, что исследованные образцы являются относительно чистыми представителями кремнезема  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Наибольший интерес и специфику примесей в опалах составляют обнаруживаемые в них органические соединения. С ними связаны и характерные для некоторых опалов явления люминесценции.

Люминесценция обыкновенных опалов проявляется неодинаково. Как видно из таблицы, в одних образцах она отсутствует, в других выражена слабо, а третьим свойственно интенсивное свечение. Люминесценция, очевидно, вызывается присутствием в опалах битуминозных веществ, содержание которых определялось люминесцентно-эталонным и люминесцентно-капиллярным анализами из вытяжек в хлороформе [10].

Цвет люминесценции обыкновенных опалов ( $\lambda=365$  нм) преимущественно голубовато-белый и желтовато-белый. Наиболее сильно, но неоднородно по интенсивности люминесцирует молочно-белый матовый опал (кахолонг) месторождения Джетыгора. При этом цвет люминесценции образцов опала, раствора битуминозных веществ в хлороформе и капиллярной вытяжки их из этого раствора одинаковый — голубовато-белый. Содержание хлороформенного битумоида в опале составляет 0,001%.

Наиболее обогащенным битуминозным веществом оказался благородный опал из ВНР (0,007%). Ему свойственно очень яркое свечение в голубых и желтовато-голубых тонах. Часть битуминозных веществ свободно экстрагируется из благородного опала, а часть находится, по-видимому, в связанном состоянии, поскольку минерал продолжает люминесцировать и после экстракции из него битуминозных веществ. Это свидетельствует о тонкодисперсном распределении в опале битуминозных компонентов и частичном выполнении ими закрытых пор. Для благородного опала была проверена люминесценция на целом ряде образцов и изделий. Было установлено, что все они без исключения обладают интенсивной люминесценцией при равномерном свечении всей поверхности образца голубым и голубовато-белым цветом.

Спектры люминесценции обыкновенного и благородного опалов неидентичны<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Выполнены в Спектральной лаборатории ИГЕМ Р.В. Кортман.

<sup>2</sup> Сняты в Спектральной лаборатории кафедры минералогии МГУ.

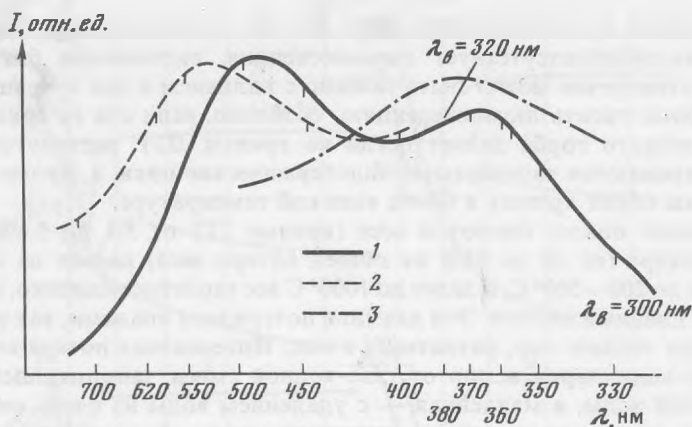


Рис. 2. Спектры люминесценции

1 — обыкновенный опал (обр. 81841, Джетыгора, КазССР);  
2 — хлороформенный битумоид, экстрагированный из обыкновенного  
опала, обр. 81841, Джетыгора; 3 — то же из благородного опала,  
обр. 6604—6605 ПДК(ВНР)

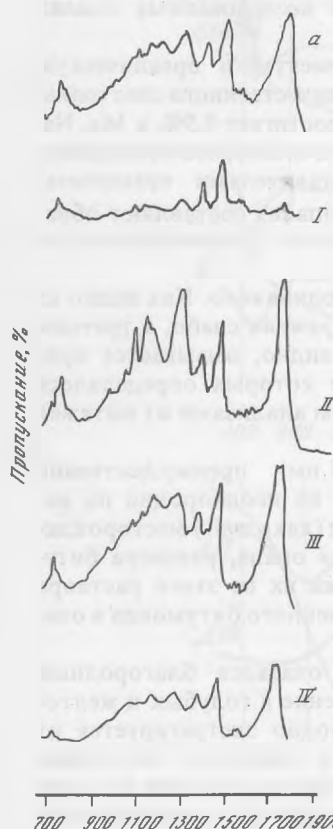


Рис. 3. ИК-спектры хлороформенного битумоида, экстрагированного из обыкновенного опала. Обр. 81841, Джетыгора, КазССР

*a* — нефракционированный хлороформенный битумоид; *I* — фракция метаново-нафтеновых углеводородов; *II* — фракция ароматических углеводородов и петролейно-эфирных смол; *III* — фракция бензольных смол; *IV* — фракция спирто-бензольных смол и асфальтенов

Для благородного опала характерно то, что его поглощение и люминесценция обусловлены одной широкой полосой с максимумом в области 370—380 нм. Цвет люминесценции определяется краем указанной полосы, лежащей в видимом диапазоне (рис. 2).

Спектр люминесценции битуминозного вещества, экстрагированного из обыкновенного опала (обр. 81841, Джетыгора), обнаружил широкую полосу с максимумом, находящимся в области 500—540 нм. Спектр люминесценции самого опала имеет две полосы: одна лежит в области примерно 370 нм, а другая — в области 500—540 нм. Одна из указанных полос близка к таковой для битуминозного вещества, экстрагированного из этого опала, а другая практически совпадает с полосой благородного опала.

Следовательно, голубая люминесценция благородного опала определяется присутствием в нем одного люмогена. Предположительно к нему могут быть отнесены ароматические углеводороды, входящие в состав битуминозных веществ. Часть из них приурочена к закрытым порам, вследствие чего не поддается до конца извлечению хлороформом. В обыкновенном опале, возможно, присутствует два люмогена. Кроме ароматических углеводородов, здесь содержатся и смолистые компоненты битуминозных веществ, распределяющиеся по капиллярам и вызывающие свечение минерала белым и желтоватым цветом и свободно извлекаемые из него хлороформом.

Таким образом, примесь битуминозных веществ в опалах обыкновенном и благородном, как показали исследования, невелика (0,001—0,007%), но она достаточна, чтобы вызвать люминесценцию минерала. Состав битуминозных веществ, содержащихся в опалах, довольно близок. Для благородных опалов отмечается большее содержание битуминозных веществ, в обыкновенных опалах оно более низкое, а иногда фиксируется и их отсутствие.

Изучение состава битуминозного вещества, экстрагированного из обыкновенного опала, выполнено методами тонкослойной хроматографии и ИК-спектроскопии [11]. Получены данные, показывают, что основу вещества составляют кислородсодержащие структуры эфирного и кислотного типа (полосы поглощения при 1000—1300, 1700—1800  $\text{см}^{-1}$ ). Углеводородные радикалы входят в состав сложных кислородных структур (рис. 3).

Фракционирование вещества выявило его следующий групповой состав (в %): метаново-нафтенновые углеводороды — 12, ароматические углеводороды и петролейно-эфирные смолы — 30, бензольные смолы — 35, спирто-бензольные смолы — 17, асфальтены — 6. Особенностью группового состава битуминозного вещества, экстрагированного из опала, является высокий выход масляной фракции и заметная доля участия в ней ароматических углеводородов. В составе смолистых компонентов преобладают бензольные смолы. Такой групповой состав свидетельствует о высокой преобразованности вещества и его восстановленном характере.

Структурные особенности битуминозного вещества из опалов проявляются в составе выделенных хроматографических фракций. В I фракции метаново-нафтенновых углеводородов отмечается присутствие в основном групп  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -парафиновых структур низкой степени разветвленности со средней длиной парафиновых цепей (до  $\text{C}_{15}$ — $\text{C}_{17}$ ). Во II фракции наибольшее развитие имеют эфиры-фталаты (полосы поглощения 750, 1000—1300, 1500—1600, 1700—1800  $\text{см}^{-1}$ ), находящиеся в стадии распада. Определенный вклад в состав фракции вносят кислоты (те же области поглощения и 1400—1500  $\text{см}^{-1}$ ). Хорошо выражен кислотный пик при 1300  $\text{см}^{-1}$ . Основу III фракции составляют кислоты и спирты со средней длиной парафиновых цепей, отчасти — эфиры. Не исключено присутствие жиров (триглицериды). В IV фракцию входит сумма спирто-бензольных смол и асфальтенов. Ее представляют сложные гетеросистемы кислотного и спиртового типа. Фталатных форм не установлено.

Сопоставление состава битуминозного вещества из опала и обсидиана [12] обнаруживает определенное сходство. Для битуминозного вещества из опала характерна лучшая дифференцированность кислородных структур, меньшая окисленность вещества и большее значение углеводородных структур по сравнению с обсидианом. По данным ИК-спектроскопии в битуминозном веществе опала повышена роль углеводородных структур. Это прослеживается по всем хроматографическим фракциям.

Состав битуминозного вещества опала сопоставлен также с аналогичным веществом, выделенным из халцедоновых жеод, содержащих участки иризирующего агата (месторождение Кафигшим Туркменской ССР). В битуминозном веществе халцедоновых жеод доминируют спирты, простые и сложные эфиры, возможно, хиноидные и непредельные структуры. Среди углеводородных структур, определяемых в небольшом количестве, отмечены длинноцепочные метаново-

нафтеносодержащие структуры (полосы поглощения 700—725 см<sup>-1</sup>) и гетероструктуры, сопряженные с кислородными группировками (1700—1750 см<sup>-1</sup>). В небольших количествах определены фталаты.

Особенностью битуминозных веществ из халцедоновых жеод является отсутствие ароматических структур, не определяемых ни в одной из хроматографических фракций. Во II фракции выявлены неидентифицированные структуры (1360, 1530—1560 см<sup>-1</sup>). Отмечены неопредельные структуры. По особенностям своего состава это вещество обнаруживает сходство с битуминозными веществами осадочных образований, что вполне закономерно, так как исследованные жеоды генетически связаны с осадочными породами.

Присутствие органического вещества в опалах, в том числе по составу близкого к нефти [13—15] объясняется захватом его в процессе полимеризации опала на стадии гелеобразования. Для синтеза благородного опала, как известно из литературы [2], необходимы условия, способствующие полимеризации кремнезема. Такие условия могут быть созданы либо путем выпаривания раствора кремнезема в щелочной среде, либо путем гидролиза органического производного кремнезема (тетраэтоксисилана). Эти условия должны быть справедливы и для природного опалообразования [2].

Наши данные о присутствии битуминозного вещества в благородных опалах подтверждают вывод о его существенной роли в природном процессе. Но состав битуминозного вещества благородного опала пока неизвестен.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование опалов выявило некоторые, ранее неизвестные его свойства. К ним относятся возможная микронеоднородность изотропных обыкновенных опалов, разное поведение их при нагревании, а также присутствие битуминозных веществ, вызывающих люминесценцию минерала. Исследован состав и структурные особенности битуминозного вещества из обыкновенного опала. Отмечено повышенное содержание битуминозных веществ в опалах благородных.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дэна Дж., Дэна Э.С., Френдель К. Система минералогии кремнезема. М.: Мир, 1966.
2. Денискина Н.Д., Калинин Д.В., Казанцева Л.К. Благородные опалы, их синтез и генезис в природе. Новосибирск: Наука, 1980.
3. Балакирев В.Г., Цинобер Л.И., Коваленко В.С. и др. Электронно-микроскопическое исследование кристобалит-тримитовых опалов. — Докл. АН СССР, 1977, т. 233, N 4.
4. Sanders J.V. Microstructure and crystallinity of gem opals. — Amer. Mineral., 1975, vol. 60, N 9—10.
5. Плюсина И.И. Инфракрасные спектры опалов. — Докл. АН СССР, 1979, т. 246, N 3.
6. Барсанов Г.П., Яковлева М.Е. Минералогическое исследование некоторых подолочных и полудрагоценных разновидностей скрыто-кристаллического кремнезема. — В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 29. М.: Наука, 1981.
7. Дорфман М.Д., Соколов А.И., Гусев В.Н. Исследование структуры и характера воды в некоторых опалах. — В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 20. М.: Наука, 1971.
8. Jones J.V., Segnit E.R., Nicson N.M. Differential thermal and x-ray analysis of Opal. — Nature, 1963, vol. 198, N 4886.
9. Jones J.V., Segnit E.R. Water in sphere — type opal. — Mineral. Magaz., 1969, vol. 37, N 287.
10. Флоровская В.Н. Люминесцентно-битуминологический метод в нефтяной геологии. М.: Изд-во МГУ, 1957.
11. Ермакова В.И., Барташевич О.В. Опыт применения тонкослойной хроматографии в нефтяной геохимии. Экспресс-информация ВИЭМС, 1975, N 6.
12. Потапова Л.И., Ермакова В.И., Яковлева М.Е. О составе битуминозных веществ серебристого обсидиана. — В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 29. М.: Наука, 1981.
13. Сливко М.М., Павлишин В.И. О находке в пегматитах Волыни опалов, содержащих органическое вещество. — Минералогический сб. Львовского ун-та, вып. 1. 1967.
14. Гигахвили Г.М., Калужный В.А. Черные опалы из пегматитов Волыни, содержащие органическое вещество. — Докл. АН СССР. Сер. Геол., 1969, т. 186, N 4—6.
15. Мицюк Б.М., Багмут Н.Н., Матяш И.В., Федотов Ю.Ф. О природе спектров ЭПР черных опалов Волыни. — В кн.: Конституция и свойства минералов. Киев: Наук. думка, 1974.

## АНАЛИЗ СТРУКТУРНОГО МЕХАНИЗМА СТАДИЙНОГО ОКИСЛЕНИЯ СТИЛЬПНОМЕЛАНА ПО ОСОБЕННОСТЯМ ЕГО КРИСТАЛЛОХИМИИ И ИЗМЕНЕНИЯМ СОСТАВА

Для современной минералогии характерно изучение сложных превращений в минералах на атомном уровне и установление их взаимосвязи с соответствующими физико-химическими условиями, при которых они происходят. Создание моделей структурных превращений в сложных по составу и строению минералах стимулируется большими успехами электронной микроскопии высокого разрешения при их экспериментальной проверке.

Стильпномелан — идеальный объект для этой цели по следующим соображениям. Во-первых, хорошо изучена его сложная структура с явно выраженным фрагментарным строением и установлено ее неполное изменение в процессе окисления. Во-вторых, имеется много экспериментальных данных по изменению химического состава стильпномелана в определенных условиях его стадийного окисления. Таким образом, появляется возможность связать изменения в его составе с превращениями, совершающимися по мере окисления в разных фрагментах его структуры.

Для решения этой задачи экспериментальные методы малопригодны, потому что рентгеноструктурным и резонансными методами (в сложных структурах) очень трудно отличить "продукты" окисления, содержащие  $Fe^{3+}$  от прежних  $Fe^{2+}$ . При этом зависимость взаимного изменения периодов элементарной ячейки стильпномеланов, различающихся по содержанию  $Fe^{3+}$  [1], обычно отражает общие изменения в структуре.

Более эффективен теоретический анализ возможных изменений в структуре с целью создания модели структурного механизма стадийного окисления стильпномелана.

Для определения возможности участия определенных фрагментов его структуры, различающихся по своей активности в разных стадиях окисления, первоначально следует критически проанализировать экспериментальный материал по кристаллохимии стильпномелана и особенностям изменений его состава в процессе окисления.

### ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИИ СТИЛЬПНОМЕЛАНА

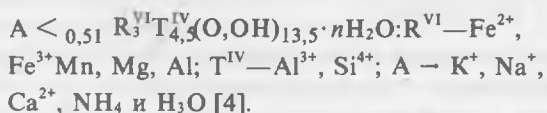
#### Метрика элементарных ячеек стильпномелана и соответствующие им формульные единицы

Термин "стильпномелан" относится к трем обособленным разновидностям минералов группы гидрослюд (иллитов), конечными членами рядов которых являются ферростильпномелан, ферристильпномелан и персеттенсит [2]. Первоначально структура стильпномелана считалась талькоподобной [3].

Истинной триклинной ячейке ( $(C_1 - \bar{1})a = b = 21,72 \text{ \AA}$ ,  $c = 17,74 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 124^\circ$ ,  $\beta = 96^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $z = 2$ ) соответствует идеальная предельная формула для чистого ферростильпномелана —  $K_5Fe_{48}^{2+}[Si_{63}Al_9]O_{168}(OH)_{48} \cdot 12H_2O$ , а для чистого ферристильпномелана —  $K_5Fe_{48}^{3+}[Si_{63}Al_9]O_{216} \cdot 36H_2O$  [4].

В триклинной ячейке стильпномелана по группе сильных рефлексов можно выделить гексагональную псевдоячейку, объем которой равен  $1/16$  триклинной ячейки, с периодами  $a_H = b_H = 21,72/4 = 5,43 \text{ \AA}$ . Содержимому такой псевдоячейки

соответствует формула



### Строение тетраэдрических слоев в структуре стильпномелана

Слои Fe-содержащих октаэдров сплошные, как в брусите [5], но заметно покоробленные. Строение тетраэдрических слоев сложнее (рис. 1), что установлено по сходству дифракционной картины и формы рефлексов типа *hol*, *okl* и *hhl* с оптической Фурье трансформацией модели тетраэдрического слоя, полученной на лазерном источнике [6, 7].

В уточненной структуре стильпномелана тетраэдрический слой (рис. 1, 2) состоит из следующих фрагментов:

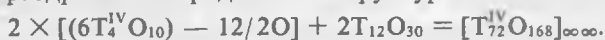
а) "острова", состоящие из 24 одинаково ориентированных тетраэдров и соответствующих по составу и строению радикалу  $[T_4^{IV}O_{10}]_{\infty\infty}$ , характерному для слоистых силикатов;

б) двухэтажные миларитоподобные кольца (по 6 тетраэдров в каждом этаже) состава  $2[Si_6O_{18}] - 6O = [Si_{12}O_{30}]$ , показанные как область А на рис. 1, связывают между собой "острова" в двух тетраэдрических слоях (рис. 2, 3) [6].

в) зоны контакта между "островами" и кольцами, отмеченные на рис. 1, как область В.

На общей проекции [110] структуры стильпномелана (рис. 3) показана взаимосвязь тетраэдрических и октаэдрических слоев; тетраэдры "островов" и связывающих их "колец" в двухслойных радикалах соответственно изображены в виде зачерненных и светлых треугольников, а октаэдрический бруситоподобный слой — искривленного ряда жирных точек.

На проекции структуры [001] (рис. 2) видно, что на формульную единицу в триклинной ячейке на долю двуслойного тетраэдрического радикала приходится два "острова" (по одному в каждом слое) и два связывающих их кольца. Таким образом, в соответствии с рис. 2,3 можно рассчитать состав двойного слоя тетраэдрического радикала в структуре стильпномелана:



Зона сочленения тетраэдрического и октаэдрического слоев приходится на 24-членные "острова", диаметр которых 15,2 Å [6]. В структуре антигорита (в отличие от структуры слюд) имеет место "одностороннее" сочленение искривленных тетраэдрических и октаэдрических слоев (Т—О) вследствие значительного различия размеров образующих их "модулей" [5]; причем слои тетраэдров приходятся на вогнутую "полуволну" октаэдрического слоя.

На проекции [110] структуры стильпномелана (рис. 3) видно, что слюдоподобные участки "двустороннего" сочленения тетраэдрических и октаэдрических слоев (Т—О—Т) чередуются с "односторонними" антигоритовыми участками (Т—О), что также приводит к короблению октаэдрических слоев [6]. В результате коробления этих слоев, параллельных плоскости (001) величина межплоскостного расстояния  $d_{001}$  в стильпномелане равна  $\sim 12,2 \text{ \AA}$ , тогда как толщина аналогичных плоских слоев (Т—О—Т) в структуре слюд равна  $\sim 11 \text{ \AA}$  [5].

В структуре стильпномелана возможны несколько почти равноценных способов совмещения центров колец  $[T_{12}O_{30}]$  с обращенным к нему вогнутой стороной двойным слоем (О—Т), поэтому в ней имеет место одномерное, частично неупорядоченное чередование слоев (001), что подтверждается соответствующим характерным удлинением рефлексов типа (*ool*) [6].

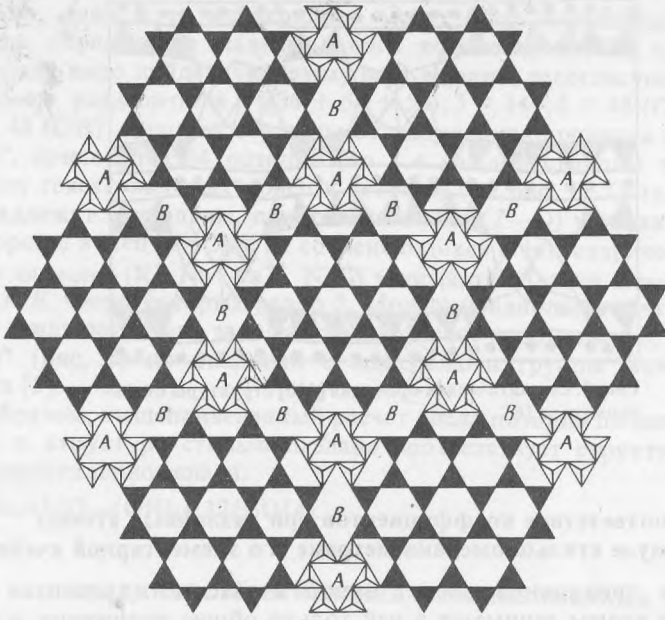


Рис. 1. Строение тетраэдрического слоя структуры стильномелана [6]

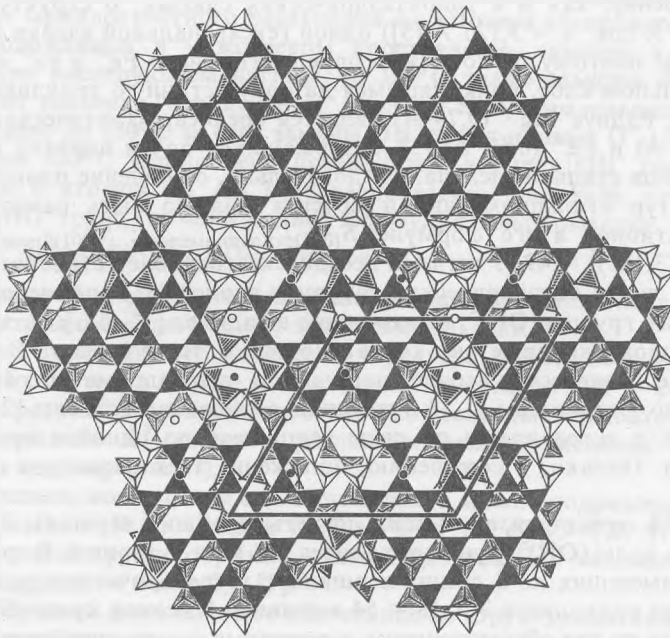


Рис. 2. Проекция двойных тетраэдрических слоев, состоящих из "островов" и связывающих их двухэтажных шестичленных колец [6]



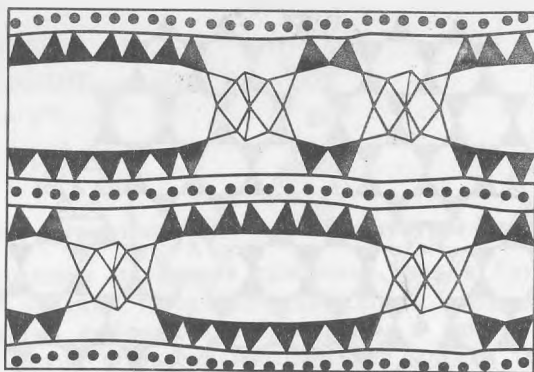


Рис. 3. Схематическая проекция [110] структуры стильпномелана [6]

### Соответствие коэффициентов при различных атомах в формуле стильпномелана метрике его элементарной ячейки

Поскольку в триклинной элементарной ячейке нет элементов симметрии (кроме 1), то все атомы занимают в ней только общие положения, и размещение атомов в очень большой ячейке структуры стильпномелана не связано (в соответствии с кристаллохимическим законом Шубникова [8]) с отношениями формульных коэффициентов и краткостью правильных систем точек-позиций, занимаемых этими атомами. Поэтому соответствие формулы стильпномелана метрике элементарной ячейки и особенностям структуры следует рассмотреть отдельно.

Октаэдрические слои в структуре стильпномелана имеют такое же бруситоподобное строение, как и в триоктаэдрических слюдах. В структуре брусита на площадь ( $a^2\sqrt{3}$ , где  $a = 3,125 \text{ \AA}$  [5]) одной гексагональной ячейки приходится один Mg-октаэдр, поэтому легко можно определить число  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  октаэдров в псевдогексагональном слое, приходящемся на одну истинную триклинную ячейку стильпномелана. Радиус  $\text{Mg}^{2+}$  ( $0,74 \text{ \AA}$ ) является среднеарифметическим радиусов ионов  $\text{Fe}^{2+}$  ( $0,80 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Fe}^{3+}$  ( $0,67 \text{ \AA}$ ) [5], содержащихся почти поровну в промежуточных членах ряда стильпномелана. Следовательно, отношение площадей проекции [001] структуры стильпномелана и брусита должно быть равно числу октаэдрических катионов в его формуле:  $S_{(001)\text{стильпномелана}} : S_{(001)\text{брусита}} = a^2\sqrt{3} : a_2^2\sqrt{3} = (21,72)^2 : (3,125)^2 = 49$ . Учитывая псевдогексагональное строение структуры стильпномелана, число октаэдрических катионов равно 48, более вероятно.

Гидроксильные группы  $(\text{OH})^-$ , не входящие в радикал  $[\text{T}_{72}^{\text{IV}}\text{O}_{168}]_{\infty}$ , занимают те вершины октаэдров, которые не контактируют с тетраэдрами. В работе [7] отмечено только количество сочленяющихся с тетраэдрами по 4 вершинам (18) октаэдров, по 3 вершинам — 18 октаэдров, а также имеется еще 12 октаэдров, контактирующих с тетраэдрами по двум вершинам, по одной и вообще ни по одной вершинам. Однако, к сожалению, положение этих октаэдров в структуре не указано.

В группе из 18 октаэдров, имеющих по четыре общих вершины с тетраэдрическим слоем, на долю  $(\text{OH})^-$  групп приходится  $2 \times 18 = 36$  вершин. В другой группе октаэдров (18), имеющих по 3 общих вершины с тетраэдрическим радикалом, на долю  $(\text{OH})^-$  групп приходится  $3 \times 18 = 54$  вершины. Наконец, среди 12 последних октаэдров 8 имеют по две общие вершины, а остальные 4 — по одной или, вообще, их не имеют, поэтому на долю  $(\text{OH})^-$  групп здесь приходится  $8 \times 4 + 2 \times 5 + 2 \times 6 = 54$  вершины.

В бруситовом слое одна вершина одновременно принадлежит 3 октаэдрам,

следовательно, одни и те же вершины могут быть посчитаны несколько раз. Поэтому для определения максимального количества  $(\text{OH})^-$  групп в формуле стильпномелана надо найденную сумму всех вершин, несогласующихся с тетраэдрическим слоем, разделить на  $3 \cdot ((36 + 54 + 54) : 3 = 144 : 3 = 48 (\text{OH})^-)$ .

Из этих 48  $(\text{OH})^-$  групп на вершины октаэдров, находящихся под 24-членными "островами", приходится 14 позиций (по 7 с каждой стороны тетраэдрического слоя по числу гексагональных колец в острове) (см рис. 1). Остальные 34 группы  $(\text{OH})^-$  принадлежат октаэдрам, приходящимся на  $(\text{T}-\text{O})$  участки антигоритового типа (со стороны колец  $[\text{T}_{12}^{\text{IV}}\text{O}_{30}]$ , не сочленяющихся с тетраэдрическим слоем).

Крупные катионы ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) занимают области, отмеченные на рис. 1 буквами А и В, число которых равно 5. Можно предполагать, что молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в структуре стильпномелана занимают межслоевое пространство, очевидно, между "островами" (рис. 3) по аналогии с минералами группы монтмориллонита—вермикулита [5].

Таким образом, вышеприведенный расчет числа позиции по метрике элементарной ячейки и структуре стильпномелана соответствует структурной идеальной формуле ферростильпномелана:



## СТАДИЙНОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ СТИЛЬПНОМЕЛАНА

### Изменения стильпномелана при нагреве

Со структурной точки зрения ферро- и ферростильпномелан, по-видимому, одинаково стабильны в соответствующих условиях и поэтому нет оснований считать, что все ферростильпномеланы получены окислением ферростильпномелана как первичной фазы [6].

При нагреве стильпномелана до  $150^\circ\text{C}$  проявляются эндотермический эффект и увеличение межплоскостного расстояния  $d_{001}$ . Потеря абсорбированных молекул воды, расположенных в межслоевом пространстве, заметна в интервале  $20-150^\circ\text{C}$  [7]. При последующем нагреве до  $350^\circ\text{C}$  также заметна потеря веса, очевидно, за счет удаления "структурных" молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , образовавшихся при окислении при нагреве до  $150^\circ\text{C}$  за счет замены  $\text{OH}^-$  групп ионами  $\text{O}^{2-}$ . При дальнейшем нагреве выше  $450^\circ\text{C}$  установлено превращение четырех  $\text{OH}^-$  групп в 4  $\text{O}^{2-}$  при пересчете на 8 атомов (Si Al) в тетраэдрическом радикале, что соответствует замене 36  $(\text{OH})^-$  групп (из 48) в полной формуле стильпномелана



Окисление на этой стадии и последующий распад стильпномелана при  $800-850^\circ\text{C}$  сопровождается экзотермическими эффектами [6] (рис. 5).

Интересно отметить, что изменение характера зависимости  $d_{001}$  от периода  $a$  для различных составов минерала приходится на область  $11\text{R}^{3+}-20\text{R}^{3+}$  (рис. 4), где происходит "разрыв" на кривой статистической зависимости повторяемости анализов на содержание  $\text{R}^{3+}$ -ионов в различных стильпномеланах в пересчете на формальную единицу (рис. 7).

Действительно, все анализы стильпномеланов можно подразделить на две группы:  $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}) < 0,3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}) > 0,6$ , что соответствует тому, что в одной группе образцов стильпномелана  $\text{Fe}^{3+}$  занимает менее  $1/3$  октаэдров, а в другой — более  $2/3$  [9].

Этот интересный факт находит объяснение со структурных позиций, а именно, из отношения числа октаэдров, имеющих мало ( $\leq 2$ ) общих вершин с тетраэдрами, к их общему числу ( $12/48 < 1/3$ ) и общего числа октаэдров с числом таких вершин не более трех ( $18 + 12/48 = 0,625 > 0,6$ ) (см. раздел второй этой статьи). Дело в том, что в первую очередь, очевидно, "окисляются" ( $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ ) октаэдры с минимальным

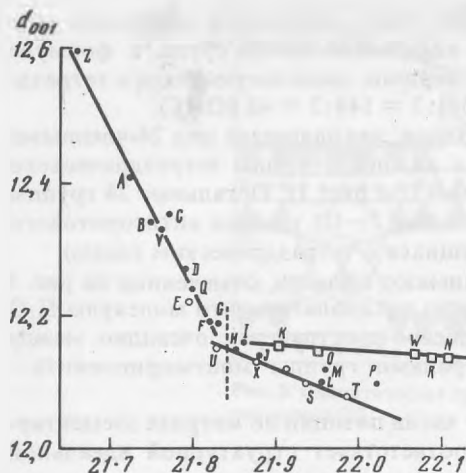


Рис. 4

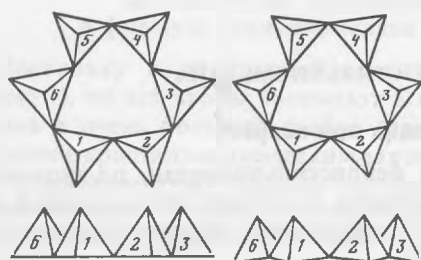


Рис. 5

числом общих с тетраэдрами вершин ( $O^{2-}$ ), так как в этих вершинах заряд  $O^{2-}$  полностью компенсирован даже в ферростильпномелане.

Таким образом, структура стильпномелана, содержащая от 12 до 20 атомов  $R^{3+}$  ( $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$  и др.) в полной формуле, очевидно, нестабильна, что, вероятно, обусловлено стадийностью процесса его окисления.

Установить соответствие между степенью окисления Fe в стильпномелане и содержанием  $H_2O$  в его формуле не удалось. Однако, если молекулы воды, оставшиеся после нагрева, распределены по структурным позициям, между содержанием  $(OH)^-$  групп и  $R^{3+}$  в формуле возможно соотношение  $(OH)^- = (48 - R^{3+})[9]$ .

При  $800-850^\circ C$  начинается распад стильпномелана [7]. Идентичность структурных позиций, занимаемых  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в стильпномелане позволяет объяснить, что ферростильпномелан можно получить окислением ферростильпномелана [8]. Легкость, с которой окисляется ферростильпномелан, объясняет отсутствие экспериментальных данных о получении ферростильпномелана путем восстановления ферростильпномелана.

#### Изменение отношения $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ и периодов элементарной ячейки при окислении стильпномелана

Уникальной особенностью стильпномелана является почти полный переход  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  без обычного для гетеровалентных замещений появления компенсирующих катионов, либо вакансий, либо изменения соотношения Si/Al.

Изменение межплоскостного расстояния  $d_{001}$  в зависимости от температуры и времени нагрева показаны на рис. 5 и при длительной выдержке оно в основном приходится на 1 стадию наиболее интенсивного окисления.

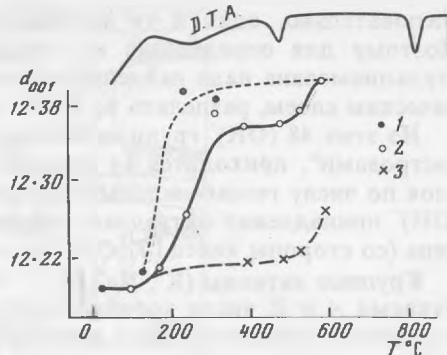


Рис. 6

Рис. 4. Зависимость между межплоскостным расстоянием  $d_{001}$  и периодом решетки  $a$  в ферро-(I), ферростильпномелане и парсеттенсите [1]

Рис. 5. Изменение формы шестичленного кольца и наклон образующих его тетраэдров при увеличении содержания  $Fe^{3+}$  в стильпномелане [6]

Рис. 6. Кривые ДТА и зависимости межплоскостного расстояния  $d_{001}$  от температуры для различного времени нагрева стильпномелана [6]

1—16 часов; 2—3 — 45 минут

Способность колец  $[T_{12}^{IV}O_{30}]$  изменять не только форму (от дитригональной до гексагональной), но и размеры (более заметно вдоль оси колец  $[001]$  и меньше в плоскости  $(001)$ ) за счет поворота боковых ребер тетраэдров кольца до положения почти параллельного его оси (рис. 6) позволяет объяснить уменьшение периода  $a$  и увеличение межплоскостного расстояния  $d_{001}$  по мере окисления стильпномелана и увеличения  $Fe^{3+}$  в его формуле (рис. 4).

### Поведение $K^+$ при окислении стильпномелана

Сравнение содержания  $K_2O$  в ферри- и ферростильпномеланах [10] показало, что в процессе его окисления имеет место выщелачивание калия при почти неизменяющихся соотношениях других компонентов, хотя в ряде случаев содержание  $K_2O$  при окислении до ферростильпномелана остается почти постоянным [16]. Возможность выщелачивания калия зависит от химической среды, в которой происходит окисление, и от присутствия циркулирующих подземных вод, необходимых для вымывания щелочи в зоне окисления.

Уменьшение связанности  $K^+$  в структуре вследствие увеличения положительного заряда при переходе  $Fe^{2+}-Fe^{3+}$  проявляется в повышении подвижности ионов  $K^+$  при облучении препарата электронным пучком [6].

Снижение содержания  $K_2O$  в ферростильпномелане в процессе его окисления, очевидно, также компенсирует возникающий дефицит  $(OH)^-$  групп в формуле путем замены  $K^+$  образующимися молекулами  $H_2O$ , так как в диоктаэдрических гидрослюдах экспериментально установлено замещение в межплоскостных позициях структуры ионов  $K^+$  водой [11]. Понижение  $(OH)^-$  по мере окисления стильпномелана подтверждается значительным уменьшением поглощения в области  $670\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах [1], так как в филосиликатах этот максимум поглощения обусловлен либрацией  $(OH)^-$  групп [12].

### АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

#### РАЗЛИЧНЫХ ПО СТРОЕНИЮ ФРАГМЕНТОВ СТРУКТУРЫ СТИЛЬПНОМЕЛАНА И ИХ УЧАСТИЕ В РАЗНЫХ СТАДИЯХ ЕГО ОКИСЛЕНИЯ

Можно предположить, что если химический процесс идет в несколько стадий без коренного изменения структуры, то промежуточные стабильные состояния, соответствующие разным стадиям процесса, связаны с изменением структуры и состава разных по строению фрагментов, различающихся и по химической активности.

Это предположение сделано по аналогии с особенностями сложных гетеролитических реакций в органической химии, обусловленных остаточным родством сближающихся атомов двух реагирующих групп, что снижает общую энергию без заметных деформаций активных фрагментов реагирующих молекул [13].

Для стильпномелана характерны следующие стабильные состояния в процессе его окисления (по изменению  $R^{3+}$  в его полной формуле):

- а) исходное, соответствующее почти идеальному ферростильпномелану ( $R^{3+} \leq 4$ );
- б) I стадия эндотермического окисления, наблюдаемая при нагреве от 20 до  $150^\circ\text{C}$  ( $R^{3+}$  в формуле увеличивается до 12);
- в) II стадия экзотермического окисления выше  $450^\circ\text{C}$  по реакции, соответствующей этой стадии:  $4Fe^{2+} + O_2 + 4OH^- \rightarrow 4Fe^{3+} + 4O^{2-} + 2H_2O$  [6], и увеличение  $R^{3+}$  в формуле от 24 до 30. Это состояние устойчиво до  $800-850^\circ\text{C}$ , когда начинается распад стильпномелана [6].

Следует особо отметить, что в интервале составов  $12-20 R^{3+}$  (в пересчете на полную формулу) стильпномелан нестабилен (рис. 7).

В структуре стильпномелана также можно выделить три различающихся по строению фрагмента.

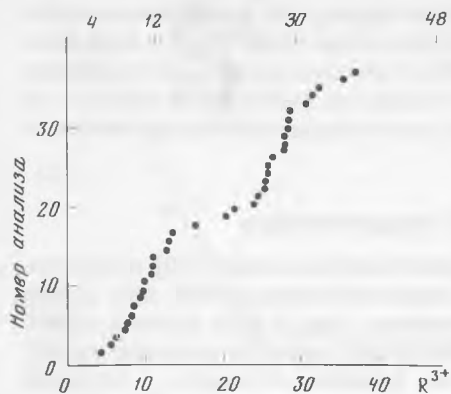


Рис. 7. Повторяемость анализов на  $R^{3+}$  в различных стильпномеланах (в пересчете на полную формулу) [6]

а) Миларитоподобные кольца  $[T_{12}^{IV}O_{30}]$ , не связанные с бруситовым слоем октаэдров, причем оси колец, расположенных с обеих сторон октаэдрического слоя, почти совпадают (см. рис. 1, 3). В силу сохранения локального баланса валентности, находящиеся под этими кольцами октаэдры должны иметь максимальное число вершин (4), занятых  $(OH^-)$  группами, если в них находятся ионы  $Fe^{2+}$ , поэтому I стадия более легкого окисления должна начаться именно в этом фрагменте структуры.

б) "Острова" из 24 тетраэдров, представляющие гексагональный фрагмент сетки радикала  $[T_4O_{10}]_{\infty}$ , характерного для филосиликатов. Можно предположить, что эта часть структуры наименее химически активна, так как она наиболее связана с октаэдрическим слоем, что и обеспечивает стабильность структуры стильпномелана при окислении от ферро- до феррисостояния вплоть до  $800^\circ C$ .

Локальный баланс валентности этих слюдоподобных фрагментов структуры стильпномелана в виде слоев  $(T-O-T)$  допускает стабильность ионов  $Fe^{2+}$ , особенно, в октаэдрах, приходящих на центральную часть "островов" при условии частичного размещения Al (наряду с Si) в тетраэдрах.

в) Области В (см. рис. 1) представляют собой границы между двумя "островными" фрагментами и образованы недостроенными гексагональными кольцами, составляющими слоистый радикал  $[T_4O_{10}]_{\infty}$ . В этих областях с незавершенными кольцами слоистого радикала должно быть достаточно много октаэдров, содержащих 3 и более вершины, занятые  $(OH^-)$  группами, тем более в структуре стильпномелана центры "островов" с обеих сторон октаэдрического слоя заметно смещены (см. рис. 2).

Таким образом, в структуре стильпномелана имеются 3 различных по строению фрагмента, обладающие различной химической активностью в следующей последовательности в порядке ее уменьшения: область А (кольца  $[T_{12}O_{30}]$ ), область В, "острова" радикала  $[T_4O_{10}]_{\infty}$  (рис. 1). Правильность указанной последовательности можно проверить по соответствию окисленных  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  (на формулу) на каждой стадии окисления и числа октаэдров в бруситовом слое, приходящихся на каждый фрагмент полного радикала  $[T_{12}^{IV}O_{168}]_{\infty}$  в стильпномелане. Зная величину стороны гексагонального миларитового кольца  $[T_{12}^{IV}O_{30}]$  (3, 13 Å) [14], можно определить площадь, которую он "закрывает" на октаэдрическом слое ( $3\sqrt{3} \times (3, 13)^2 : 2 = 25, 4 \text{ Å}^2$ ), а затем определить число октаэдров на нее приходящуюся ( $25, 4 : 8, 42 = 3, 01$ , где  $8, 42 \text{ Å}^2$  — площадь одного октаэдра в бруситовом слое). Всего на формулу приходится два миларитовых кольца, двумя своими сторонами, обращенные к бруситовому слою октаэдров. Следовательно, всего на области А приходится  $3 \times 2 \times 2 = 12$  октаэдров, "окисляющихся" до  $Fe^{3+}$  на I стадии, что соответствует изменению содержания  $Fe^{3+}$  в формуле на этой стадии ( $Fe_2O_3 / FeO + Fe_2O_3 < 0, 3$  [9]). Несколько труднее обстоит дело с определением числа "неактивных" октаэдров слоя, сопряженных с "островами", так как центры "островов", находящихся по обе стороны октаэдрического слоя, смещены (см. рис. 2), и строение этого фрагмента в центральной зоне и на периферии отличаются (рис. 1).

"Перекрывание" двух островов, расположенных сверху и снизу октаэдрического слоя и образующих "неактивный" слюдоподобный фрагмент структуры  $(T-O-T)$ , примерно приходится на круг диаметром не более двух периодов "идеализирован-

ной” пироксеновой цепочки (по 5,2 Å каждый [5]) (область перекрывания ”островов” верхнего и нижнего слоя в радикале  $[T_{72}^{IV}O_{168}]_{\infty}$  отчетливо видна на рис. 2, так как там изображен только тетраэдрический радикал).

На площадь 3-октаэдрического слюдоподобного фрагмента (T—O—T), равную ( $\pi R^2 = 3,14(5,2)^2 = 84,9 \text{ \AA}^2$ , приходится не более 10 октаэдров ( $84,9:8,42 = 10$ ), а так как на полную формулу приходится два таких фрагмента (T—O—T), то число ”неактивных” октаэдров в стильпномелане  $< 20$ . Таким образом, предельное содержание  $Fe^{3+}$  в формуле ферростильпномелана порядка 28—30, что вполне соответствует экспериментальным результатам (рис. 7).

Следовательно, 16—18 октаэдрических положений из 48 в полной структурной формуле стильпномелана приходится на области B, которых в элементарной ячейке 3 (рис. 1), что соответствует II стадии более трудного окисления при температуре  $> 450^\circ C$ .

### МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕСТРОЙКИ СТРУКТУРЫ СТИЛЬПНОМЕЛАНА НА РАЗНЫХ СТАДИЯХ ОКИСЛЕНИЯ

Установив, что все стадии окисления стильпномелана обусловлены изменениями конкретных фрагментов структуры, отличающихся по своей активности, можно перейти к заключительному и основному этапу этой работы — к анализу возможных структурных механизмов, соответствующих каждой стадии, и выяснению роли калия, алюминия и молекул конституционной воды в их реализации. Проверку моделей частичной перестройки структуры и соответствующих изменений составов ”активных” фрагментов можно проверить расчетами локального баланса валентности, так как этот фундаментальный принцип Полинга определяет достоверность структурной модели в кристаллохимии неорганических веществ [14].

### Исходное состояние, соответствующее почти идеальной структуре ферростильпномелана

В кольцах  $[T_{12}O_{30}]$  (область A на рис. 1) все образующие их тетраэдры заняты кремнием, так как их два этажа непосредственно связаны между собой через атомы кислорода. Большинство вершин 12 октаэдров в слое под ними заняты  $(OH)^-$  группами, а сами октаэдры — ионами  $Fe^{3+}$  ( $1/3 \times 3$ ).

В зоне контакта кольца с ”островами”  $[T_{24}O_{54}]$  все 12 тетраэдров по их периметрам связаны с октаэдрическим слоем. Рассмотрим локальный баланс валентности для двух случаев:

1) все три октаэдра заняты  $Fe^{2+}$ , а их общая вершина — ионом  $O^{2-}$ , как контактирующая с тетраэдром, в котором находится атом Si;

2) то же, но в контактирующем с октаэдрами тетраэдре находится Al.

Для первого случая сумма валентных усилий катионов равна 2 и полностью компенсирует заряд общей вершине октаэдров и тетраэдра ( $O^{2-}$ ), а во втором случае — только  $7/4$ , что явно мало для сохранения баланса. Но при частичной замене Si, на Al в тетраэдрах по периметру ”островов” (до  $1/3$ ) баланс сохраняется (1,917).

Вариант преимущественного распределения Al по 12 центральным и половине тетраэдров по периметру ”островов” ( $12:2 = 6$ ) весьма интересен по следующей причине. Все октаэдры в бруситовом слое под участком ”острова”, выделенным таким образом, могут быть заняты  $Fe^{2+}$ , причем все их вершины, контактирующие с тетраэдрами, заняты кислородом, а в общих вершинах октаэдрического слоя, соответствующих центрам гексагонов сетку тетраэдров ”острова”, находится  $(OH)^-$  группа. Отношение Si:Al в этих 18 тетраэдрах (12 в центре и 6 по периметру) равно

$(18-4,5)/4,5 = 3:1^1$ , что позволяет рассматривать эти фрагменты структуры стильпномелана, как весьма стабильные участки (типа радикалов) со структурой минерала группы биотита—сидерофилита  $K_xFe_3^{2+}[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ , в структуре которого  $K^+$  занимает межслоевое пространство [5].

Таким образом, хорошо объясняется характерное для стильпномеланов отношение  $Al:Si = 9:63$  (в полной формуле).

В исходной структуре почти идеального ферростильпномелана помимо распределения  $Al$  преимущественно в центральной части "островов", все 5 ионов  $K^+$  находятся в межслоевом пространстве между "островами, а группа  $(OH)^-$  распределены по общим вершинам октаэдров бруситового слоя, приходящимся на области  $A$ ,  $B$  и по центрам гексагонов сетки "островов" (см. рис. 1).

### Окисление стильпномелана в интервале температур до $150^\circ C$ (предельное содержание $R^{3+}$ в формуле равно 12)

Это область легкого окисления стильпномелана (эндотермический эффект при нагреве), а образцы, содержащие до 12  $R^{3+}$  относятся к ферростильпномеланам (рис. 4). Предварительный анализ показал, что все 12 октаэдров, в которых  $Fe^{2+}$  окисляется до  $Fe^{3+}$ , а  $(OH)^-$  группа в вершинах заменяются на  $O^{2-}$ , приходится на фрагменты слоя октаэдров под кольцами  $[T_{12}O_{30}]$  (обл.  $A$ ).

Для достижения локального баланса валентности в эти изменившиеся на I стадии фрагменты структуры нужно "переместить" по одному иону  $K^+$  из межслоевого пространства между "островами" ( $3/6 \times 3 + 1/3 = 11/6$ , что вполне допустимо).

Молекулы  $H_2O$ , образовавшиеся в результате окисления, занимают структурные позиции в межслоевом пространстве "островов" вместо ушедших оттуда ионов  $K^+$ , чтобы как-то компенсировать образовавшийся дефицит в локальном балансе.

Для сохранения стабильной радикалоподобной структуры в центральной части "островов" слюдоподобного типа состава  $Fe_3^{2+}[AlSi_3O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$  (подобна структуре вермикулита  $Mg_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$ ) можно предположить, что уже на I стадии окисления все ионы  $K^+$  перемещаются в уже "окислившиеся" области  $A$  и еще "неокисленные" области  $B$  (по одному в каждую, а их на формулу приходится 5).

### Поведение конституционной воды в процессе стадийного естественного и искусственного окисления стильпномелана

Окисление стильпномелана выше  $450^\circ C$  протекает с экзотермическим эффектом при нагреве по реакции:  $4Fe^{2+} + O_2 + 4(OH)^- \rightarrow 4Fe^{3+} + 4O^{2-} + 2H_2O$  [9], однако вследствие удаления образующихся молекул воды при искусственном нагреве при этих температурах наблюдается потеря веса эквивалентная замене 36  $(OH)^-$  групп по этой реакции в полной формуле [6].

Анализируя зависимость содержания молекул конституционной воды от числа  $(OH)^-$  групп в формуле неподвергавшихся искусственному нагреву образцов стильпномелана (рис. 8) в соответствии с установленным отношением  $(OH)^- = 48 - R^{3+}$  [9], что аналогично равенству  $(OH)^- = [R^{3+}]$ , можно установить различие в содержании конституционной воды в природных ферростильпномеланах и в образцах ферростильпномелана, окисленных путем их нагрева выше  $450^\circ C$ .

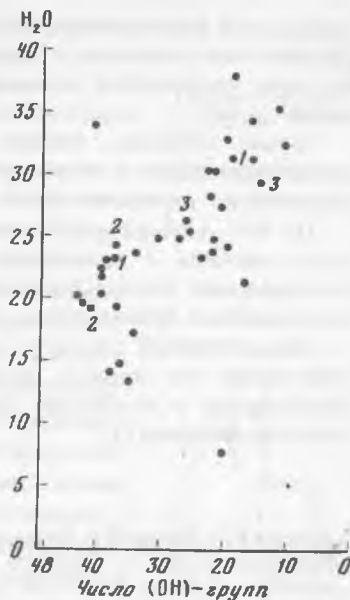
При дегидратации минералов с конституционной водой (например, в слюдах) на кривых нагревания и обезвоживания почти вся вода выделяется при температурной остановке, т.е. в узком температурном интервале [15] (в нашем случае в

<sup>1</sup>Из 9 атомов  $Al$ , входящих в тетраэдрический радикал  $[Al_9Si_3O_{168}]_{\infty}$  полной формулы, на один остров приходится только их половина.

Рис. 8. Зависимость числа  $(OH)^-$ -групп в полной формуле стильпномеланов от содержания в них молекул конституционной воды [6]

области  $\sim 500^\circ C$ , рис. 5). Поэтому природные ферри-стильпномеланы ( $R^{3+} = 28-36$ ) отличаются от искусственно окисленных ферростильпномеланов при нагреве выше  $450^\circ C$  почти полным отсутствием в их структуре конституционной воды, так как при нагреве с экзотермическим эффектом наблюдается потеря всех молекул воды [6]. В природные ферростильпномеланах дегидратации конституционной воды не происходит (рис. 8). Однако соответствие "продуктов" реакции окисления ( $R^{3+}$ , молекул  $H_2O$ ) группам  $(OH)^-$ , оставшимся в вершинах октаэдров, лучше выполняется для I стадии (до  $150^\circ C$ ), где удаляются только адсорбированные молекулы воды.

Наблюдаемое на этой стадии (для  $12 R^{3+}$ ) число молекул конституционной воды в формуле (24) находится в соответствии с предлагаемым структурным механизмом I стадии с образованием в центральной части "островов" вермикулитоподобной структуры с составом  $Fe_3^{2+} [AlSi_3O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$ , способный в идеальном случае содержать не более 4 молекулы воды [16]. В пересчете на полную формулу стильпномелана, межслоевое пространство этих фрагментов способно содержать около 20—24 молекул  $H_2O$  (рис. 8).



#### Механизм II стадии окисления стильпномелана при температурах выше $450^\circ C$

Граница между двумя "островами" (область  $B$  на рис. 1) после II стадии заполнена ферри-октаэдрами, причем только в трех общих вершинах, расположенных вдоль длинной диагонали области  $B$  сходятся по три октаэдра, занятых  $Fe^{3+}$  ионами. Для достижения локального баланса в этих трех вершинах достаточно одного иона  $K^+$ , мигрирующего между ними ( $3 \times 1/2 + 1/3 = 11/6$ ).

В других общих вершинах октаэдров области  $B$ , по которым они контактируют с тетраэдрами "островов", сходятся по два октаэдра, заполненных  $Fe^{3+}$ , и один с  $Fe^{2+}$ . Без перераспределения отношения атомов  $Al$  и  $Si$  в тетраэдрах "острова", соответствующего I стадии, локальный баланс в этих вершинах будет весьма неудовлетворительным ( $2 \times 1/2 + 1 \times 1/3 + \{[6 \times (13,5 \times 4 + 4,5 \times 3)] : 18 + 6 \times 4\} : (12 \times 4) = 1 + 0,33 + 0,969 = 2,3$ ). Полное "окисление" всех октаэдров, контактирующих с тетраэдрами, еще более ухудшит баланс ( $3 \times 1/2 + 0,969 = 2,469$ ).

Таким образом, частичное окисление октаэдров только в центральной части области  $B$ , имеющих вершины, неконтактирующие с тетраэдрами, все равно бы привело к заметному ухудшению локального баланса в других вершинах, контактирующих с тетраэдрами. Поэтому все октаэдры области  $B$  могут окисляться одновременно после соответствующего увеличения содержания  $Al$  в тетраэдрах по периметру "островов" для улучшения локального баланса. Очевидно, этим объясняется "разрыв" в интервале составов стильпномеланов (от 12 до 24  $R^{3+}$  в формуле) (см. рис. 4,7).

Структура центральной части "островов" вместе с находящимися между ними фрагментами октаэдрического слоя не принимают участия во II стадии окисления, что объясняет стабильность структуры стильпномелана после этой стадии.

Состав центральной части "островов" после перемещения всех атомов  $Al$  на их периферию становится  $Fe_3^{2+}[Si_4O_{10}](OH)_2$ , а структура этого фрагмента остается



стабильной будучи подобной структуре цинксилита —  $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$  [5]. Средний заряд катиона в тетраэдрах по периметру "островов" после перемещения в них всех имеющихся атомов Al равен  $(4,5 \times 3 + 7,5 \times 4) / 12 = 3,62$ , а его валентное усилие — 0,9.

Таким образом, баланс валентности в вершинах октаэдров области B, контактирующих с тетраэдрами по периферии "островов" и обогащенными Al, значительно улучшается ( $2 \times 1/2 + 1 \times 1/3 + 1 \times 0,9 = 2,23$ ).

По В.С. Соболеву [15], экзотермические эффекты на кривых нагревания могут быть связаны с полиморфным превращением монотропного характера, что подтверждает перераспределение Al и Si в тетраэдрах "острова", напоминающее полиморфное превращение, так как состав всего "острова" не меняется.

Монотропный характер превращений, сопровождающихся экзотермическими эффектами на кривых нагревания, объясняет отсутствие экспериментальных результатов о получении ферростильпномеланов путем восстановления ферри-стильпномеланов [1].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Eggleton R.A., Chappel B.W. The crystal structure of stilpnomelane. III. — Chemistry and physical properties. — Miner. Mag., 1978, vol. 42, N 323.
2. Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. Rock-forming minerals, 196. London, 1963, vol. 3. Sheet silicates.
3. Gruner J.W. The structure of stilpnomelane. — Amer. Miner., 1944, vol. 29, N 7—8.
4. Eggleton R.A., Bailey S.W. The crystal structure of stilpnomelane. I. The Subcell. — Clays Clay Miner., 1965, vol. 13, N. 17.
5. Костов И. Минералогия. М: Мир, 1971.
6. Eggleton R.A. The crystal structure of stilpnomelane. P II. The full cell. — Miner. Mag., 1972, vol. 38, N 298.
7. Eggleton R.A. Silicon tetrahedral sheet in stilpnomelane. — Nature, 1970, vol. 225, p. 625.
8. Бодырев А.К. Кристаллография. М., Л.: ОНТИ НКТП СССР 1934.
9. Hashimoto M. A note on stilpnomelane mineralogy. — Contr. Miner., Petr., 1969, vol. 23, p. 86.
10. Graham C.M. A note on some Dalradian stilpnomelanes and their oxidation. — Miner. Mag., 1976, vol. 40, N 313.
11. Rosenqvist J.T., Jorgensen P. Replacement in octahedral and interlayer position in Micas. — Nature, 1963, vol. 197, N 4866.
12. Farmer V.C. Mineral Soc., Monogr., 1974, vol. 4.
13. Коулсон Ч. Валентность. М.: Мир, 1965.
14. Белов Н.В., Тархова Т.Н. Кристаллическая структура миларита. — Тр. Института кристаллографии АН СССР. 1951, вып. 6.
15. Соболев В.С. Введение в минералогию силикатов. Львов.: изд-во Львовского ун-та, 1949.
16. Годовиков А.А. Минералогия. М.: Недра, 1975.

УДК 549. 086:553. 48

Р.А. ВИНОГРАДОВА, С.С. БОРИШАНСКАЯ

#### ТАБЛИЦА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛОВ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА В ОТРАЖЕННОМ СВЕТЕ

Перед работающими в области поисков, разведки, изучения и использования месторождений никель-кобальтовых руд одной из важнейших задач является определение минерального состава руд и минеральной формы нахождения Co и Ni в рудах.

Для диагностики минералов никеля и кобальта применяются разнообразные методы исследования. Надежная диагностика этих минералов возможна прежде всего по составу и рентгеновским характеристикам. Однако химический анализ по-прежнему трудоемок и требует достаточно большого объема вещества. Электронно-зондовый анализ и микрорентгеновская диагностика минералов из микрообъема вещества безусловно очень эффективны, но не всегда доступны. Между тем широко применяемые в практике минералогических исследований традиционные оптические методы, как показывает опыт, в большинстве случаев достаточно надежно обеспечивают диагностику минералов никеля и кобальта.

Ключ к таблице для определения минералов никеля и кобальта в отраженном свете

Группы минералов по твердости	Микротвердость ( $H$ , кгс/мм <sup>2</sup> ) и твердость по Моосу	Отражение ( $R$ ) в сравнении с эталонными минералами	Эффект поляризации	Номер подгруппы в таблице
Минералы низкой твердости	100 (1—3 по Моосу)	$R >$ пирита	Анизотропные	1
		$R <$ пирита, но $>$ галенита	Анизотропные	2
		$R <$ сфалерита	Анизотропные	3
Минералы средней твердости	100—500 (3—5 по Моосу)	$R >$ пирита	Изотропные	4
		$R <$ пирита, но $<$ галенита	Изотропные	6
		$R <$ галенита, но $>$ сфалерита	Анизотропные	7
		$R <$ галенита, но $>$ сфалерита	Изотропные	8
		$R <$ сфалерита	Анизотропные	9
		$R <$ сфалерита	Анизотропные	10
		$R >$ пирита	Анизотропные	10
Минералы высокой твердости	500 (5 по Моосу)	$R >$ пирита	Изотропные	11
		$R <$ пирита, но $>$ галенита	Анизотропные	12
		$R <$ пирита, но $>$ галенита	Изотропные	13
		$R <$ галенита, но $>$ сфалерита	Анизотропные	14
		$R <$ галенита, но $>$ сфалерита	Изотропные	15
		$R <$ сфалерита	Анизотропные	16
		$R <$ сфалерита	Анизотропные	17
Неполно охарактеризованные по $R$ и $H$ минералы			Изотропные	18
			Анизотропные	19

Необходимые для их диагностики сведения по составу, рентгеновским характеристикам и оптическим свойствам приведены в работах [1—4]. В дополнение предлагается таблица, которую можно использовать при изучении и диагностике минералов никеля и кобальта в отраженном свете.

В основу таблицы положены три главных свойства: твердость (микротвердость —  $H$ , кгс/мм<sup>2</sup>), отражение ( $R$  в % при  $\lambda = 589$  нм и эффект поляризации (изотропность-анизотропность). Количественное определение твердости осуществляется на приборе ПМТ-3. Качественно она может быть определена в аншлифе путем царапания полированной поверхности минерала медной или стальной иглой или по относительному рельефу исследуемого минерала в сравнении с хорошо известными минералами. Количественное измерение отражения производится на специальных приборах. Качественная оценка отражения исследуемого минерала может быть получена при визуальном сравнении его с отражением минерала-эталона в белом свете: пиритом ( $R = 54,5\%$ ), галенитом ( $R = 43\%$ ), сфалеритом ( $R = 18\%$ ) и шеелитом ( $R = 10\%$ ). По эффекту поляризации минералы подразделяются на изотропные и анизотропные, а среди последних выделяются минералы слабо анизотропные, отчетливо анизотропные и сильно анизотропные. Кроме этих важнейших свойств, у минералов в отраженном свете можно наблюдать и другие свойства: цвет, двуотражение, внутренние рефлексы, характерные формы минеральных индивидов и их агрегатов, отношение к диагностическому травлению. Все это учтено в предлагаемой таблице. Методика наблюдения всех особенностей и свойств минералов в отраженном свете и методы количественного измерения  $R$  и  $H$  изложены в ряде специальных работ [5—9] и здесь не рассматриваются. К таблице прилагается "ключ", который отражает схему построения таблицы и удобен при пользовании ею.

90 минералов никеля и кобальта разделены в таблице по твердости на три группы:



Т а б л и ц а

Определение минералов никеля и кобальта по микротвердости ( $H$ ), отражению ( $R$ ), эффекту поляризации и другим признакам


Минералы низкой твердости

Подгруппа 1.

Твердость низкая;  $R >$  пирита; анизотропные

<p><b>Мелонит</b> ++</p> <p><math>\text{NiTe}_2</math> 83-166 1-1,5</p>  <p>65,7-59 (<math>\Delta R</math>)</p> <p>светло-розовый</p>	<p><b>Гексастебиопаникалит</b> +</p> <p><math>(\text{Ni}, \text{Pd})_2\text{SbTe}</math> 75-10P</p>  <p>62-58 (<math>\Delta R</math>)</p> <p>желтый</p>
--	--

Подгруппа 2. Твердость низкая;  $R <$  пирита, но  $>$  галенита; анизотропные

<p><b>Макинит</b> +++</p> <p><math>(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_{1+x}\text{S}</math> 20-95</p>  <p>46-22 (<math>\Delta R</math>)</p> <p>серый желтый</p>
--

Подгруппа 3. Твердость низкая;  $R <$  сфалерита; анизотропные

<p><b>Гетерогенит</b> +++</p> <p><math>n\text{CoO} \cdot m\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot p\text{H}_2\text{O}</math> 10-300</p>  <p>9</p> <p>серый</p>	<p><b>Аннабергит</b> +++</p> <p><math>\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}</math> 60-120</p>  <p>6,5-7,5 (<math>\Delta R</math>)</p> <p>серый</p>	<p><b>Моренозит</b> ++</p> <p><math>\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}</math> 30-60</p>  <p>4</p> <p>серый</p>	<p><b>Биберит</b> ++</p> <p><math>\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}</math> 20-60</p>  <p>4</p> <p>серый</p>
---	---	--	--

Минералы средней твердости

Подгруппа 4. Твердость средняя;  $R >$  пирита; изотропные

<p>Аваруит ++</p> <p><math>NiFe</math> 209–420 5–5,5</p> <p>72 магн.</p> <p>зеленовато-белый</p>	<p>Никель самородный +</p> <p><math>\beta-Ni</math> 186–210</p> <p>64</p> <p>белый</p>	<p>Пентландит кобальтовый (сульфид кобальта) +</p> <p><math>Co_9S_8</math> 327–363 4–5</p> <p>55</p> <p>желтовато-белый</p>	<p>Кобальтпентландит ++</p> <p><math>(Co, Ni, Fe)_9S_8</math> 310–245 4–5</p> <p>55–54</p> <p>желтовато-белый</p>
--	--	---	---

Подгруппа 5. Твердость средняя;  $R >$  пирита; анизотропные

<p>Мелонит ++</p> <p><math>NiTe_2</math> 141–220 1,5–2</p> <p>65,7–59 (<math>\Delta R</math>)</p> <p>светло-розовый</p>	<p>Киткайт +</p> <p><math>NiTeSe</math> 109–119</p> <p>65</p> <p>бледно-желтый</p>	<p>Сейньяюкит +</p> <p><math>(Fe_{0,8}Ni_{0,2})_2(Sb_{1,7}As_{0,3})_2</math></p> <p>61</p> <p>розовато-серый</p>	<p>Нисбит +</p> <p><math>NiSb_2</math> 420–513</p> <p>60</p> <p>белый</p>	<p>Миллерит +++</p> <p><math>NiS</math> 153–317 3–3,5</p> <p>58–53 (<math>\Delta R</math>)</p> <p>светло-желтый</p>
<p>Хизлевудит ++</p> <p><math>Ni_3S_4</math> 221–274 4</p> <p>57 магн.</p> <p>светло-желтый</p>	<p>Никелин +++</p> <p><math>NiAs</math> 412–489 5–5,5</p> <p>55–50 (<math>\Delta R</math>)</p> <p>желтовато-розовый</p>	<p>Фребольдит +</p> <p><math>\gamma-CoSe</math> &lt; 4</p> <p>55?</p> <p>розовато-фиолетовый</p>		

Подгруппа 6. Твердость средняя;  $R <$  пирита, но  $\geq$  галенита; изотропные


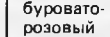

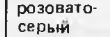

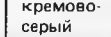



<p>Уайрауит +</p> <p><math>CoFe</math> 185–329 ~4,5</p> <p>54</p> <p>сильно магн.</p> <p>белый</p>	<p>Пентландит +++</p> <p><math>(Ni, Fe)_9S_8</math> 195–235 3,5–4</p> <p>54–47,2</p> <p>светло-желтый</p>	<p>Полидимит ++</p> <p><math>Ni_3S_4</math> 362–449 4,5–5,5</p> <p>47,3</p> <p>розовато-желтый</p>	<p>Коринит +</p> <p><math>Ni(As, Sb)_3S</math> 380–550 4–5</p> <p>47,3</p> <p>серовато-белый</p>	<p>Зигенит ++</p> <p><math>(Co, Ni)_3S_4</math> 437–514 5–5,5</p> <p>46,7</p> <p>розовато-белый</p>
<p>Флетчерит +</p> <p><math>Cu(Ni, Co)_3S_4</math> 446–464</p> <p>45,3</p> <p>кремово-белый</p>	<p>Тиррелит +</p> <p><math>Cu(Co, Ni)_3Se_4</math> 336–469 3,5</p> <p>44–40,6</p> <p>медно-бронзовый</p>	<p>Виоларит +++</p> <p><math>FeNi_3S_4</math> 458–331 4–5</p> <p>44–39</p> <p>фиолетово-белый</p>	<p>Карролит ++</p> <p><math>CuCo_2S_3</math> 351–566 5–5,5</p> <p>43</p> <p>розовато-белый</p>	<p>Дайингит +</p> <p><math>Cu(Co, Pt)_2S_4</math> 310</p> <p>42,8</p>

## Продолжение таблицы


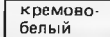
Подгруппа 7. Твердость средняя;  $R <$  пирита, но  $>$  галенита; анизотропные

<p>Имгрэит + </p> <p><math>NiTe</math> 210–220</p> <p>52,4 </p>	<p>Маттагамит + </p> <p><math>(Co, Fe)Te_2</math> 383–404</p> <p>51,7 </p>	<p>Годлевскит + </p> <p><math>Ni_7S_6</math> 382–418 5</p> <p>51 </p>	<p>Паркерит + </p> <p><math>Ni_3Bi_2S_2</math> 111–142 2.5</p> <p>48–44 (<math>\Delta R</math>)  </p> <p></p> <p>кремово-белый</p>	<p>Смайтит + </p> <p><math>(Fe, Ni)_9S_{11}</math> 338</p> <p>46–42 (<math>\Delta R</math>)  </p> <p>сильно магнит </p> <p>розовато-кремовый</p>
<p>Высоцкит + </p> <p><math>(Pd, Ni)S</math> 407–535 5</p> <p>45  </p> <p>голубовато-белый</p>				

Подгруппа 8. Твердость средняя;  $R <$  галенита, но  $>$  сфалерита; изотропные

<p>Аргентопентландит ++ </p> <p><math>Ag(Fe, Ni)_8S_8</math> 132–173 3,5</p> <p>35,9 </p>	<p>Пентландит медистый + </p> <p><math>(Fe, Ni, Cu)_9S_8</math> 118–153 3</p> <p>35,8 </p>	<p>Джерфшерит ++ </p> <p><math>K_6(Fe, Cu, Ni)_2S_2Cl</math> 132–258</p> <p>23,5–29,5 </p>	<p>Талфенисит + </p> <p><math>Tl_6(Fe, Ni, Cu)_2S_2Cl</math> 147</p> <p>27 </p> <p></p>
---	--	---	--

Подгруппа 9. Твердость средняя;  $R <$  галенита, но  $>$  сфалерита; анизотропные

<p>Моддерит + </p> <p><math>CoAs</math> 172–253</p> <p>39,6 </p>
--

Подгруппа 10. Твердость средняя;  $R <$  сфалерита; анизотропные

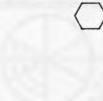


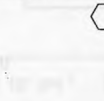
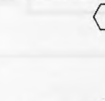



<p>Стениерит ++ </p> <p><math>HCoO_2 \cdot (Co_2O_3 \cdot H_2O)</math> <math>&gt; 300</math> 4–5</p> <p>9  </p> <p>светло-серый</p>	<p>Эритрин +++ </p> <p><math>Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O</math> 100–121</p> <p>6–10 (<math>\Delta R</math>) </p> <p>Серый</p>
---	--

Минералы высокой твердости

Подгруппа 11. Твердость высокая;  $R >$  пирита; изотропные

<p>Крутовит + ..... <math>NiAs_2</math> 624-719 5,5</p>  <p>65,7-61,6</p> <p>белый</p>	<p>Никельскуттерудит ++ ..... <math>NiAs_3</math> 527-560 5</p>  <p>57</p> <p>белый</p>	<p>Шмантин-хлоантит +++ ..... <math>(Co, Ni)As_3</math> 400-700 5-6</p>  <p>55,5</p> <p>белый</p>	<p>Скуттерудит +++ ..... <math>CoAs_3</math> 650-750 6</p>  <p>55</p> <p>белый</p>
---	--	---	---














Подгруппа 12. Твердость высокая;  $R >$  пирита; анизотропные

<p>Оргенит + ..... <math>Ni_2FeAs_2</math> 5</p>  <p>~65</p> <p>белый</p>	<p>Паррамельсбергит ++ ..... <math>NiAs_2</math> 762-803 5,5-6</p>  <p>61,3</p> <p>белый</p>	<p>Раммельсбергит + ..... <math>NiAs_2</math> 556-629 5,5-6</p>  <p>59,6-52,5 (<math>\Delta R</math>)</p> <p>белый</p>	<p>Баррингерит + ..... <math>(Fe, Ni)_2P</math> &gt; 7</p>  <p>&gt; 55</p> <p>белый</p>	<p>Маякит + ..... <math>PdNiAs</math> 520 ~5</p>  <p>55,4</p> <p>серовато-белый</p>
<p>Клиносафлорит ++ ..... <math>CoAs_2</math> 640-790 5-5,5</p>  <p>55</p> <p>белый</p>	<p>Шрейберзит + ..... <math>(Fe, Ni)_3P</math> 6,5-7</p>  <p>~55</p> <p>Сильно магн</p> <p>буровато-белый</p>	<p>Сафлорит +++ ..... <math>(Co, Fe)As_2</math> 430-751 4,5-5</p>  <p>54 (<math>\Delta R</math>)</p> <p>★</p> <p>голубовато-белый</p>		

Подгруппа 13. Твердость высокая;  $R <$  пирита, но  $>$  галенита; изотропные

<p>Гердсдорфит +++ ..... <math>NiAsS</math> 520-588 5-5,5</p>  <p>54-46</p> <p>розовато-белый</p>	<p>Бравойт +++ ..... <math>(Ni, Fe, Co)S_2</math> 668-861 5-6</p>  <p>54-31</p> <p>светло-коричнево-серый</p>	<p>Кобальтин +++ ..... <math>CoAsS</math> 886-1116 5,5-6</p>  <p>53</p> <p>розовый</p>	<p>Трогталит + ..... <math>CoSe_2</math> ~7</p>  <p>52?</p> <p>фиолетово-розовый</p>	<p>Виллиамит + ..... <math>(Co, Ni)SbS</math> 644-739 5-6</p>  <p>47,7</p> <p>кремово-белый</p>
<p>Линнеит +++ ..... <math>Co_3S_4</math> 508-554 5-5,5</p>  <p>47,7</p> <p>розовато-белый</p>	<p>Ульманнит +++ ..... <math>NiSbS</math> 498-542 5-5,5</p>  <p>45</p> <p>белый</p>			


Подгруппа 14. Твердость высокая;  $R <$  пирита, но  $>$  галенита; анизотропные

<p>Кобальтин +++ ..... <math>\text{CoAsS}</math> 886–1116 5,5–6</p>  <p>53 <input type="checkbox"/> розовый</p>	<p>Глаукоdot +++ <math>(\text{Co, Fe})\text{AsS}</math> 841–1166 5,5–6</p>  <p>51,8 розовато-белый</p>	<p>Брейтгауптит ++ <math>\text{NiSb}</math> 412–584 5–5,5</p>  <p>51,8–41,5 (<math>\Delta R</math>) фиолетово-розовый</p>	<p>Аллоклазит ++ ..... <math>\text{CoAsS}</math> 540–748 5,5–6</p>  <p>51,7 <input type="checkbox"/> розовато-белый</p>	<p>Маухерит ++ ..... <math>\text{Ni}_{11}\text{As}_8</math> 685–724 5–5,5</p>  <p>51,5 <input type="checkbox"/> розовато-белый</p>
<p>Вестервелдит + ..... <math>(\text{Fe, Ni, Co})\text{As}</math> 707–788 5–5,5</p>  <p>51,4–50,1 (<math>\Delta R</math>) буровато-белый</p>	<p>Паракостибит + ..... <math>\text{CoSbS}</math> 1069</p>  <p>48,4 зеленовато-белый</p>	<p>Лангисит + ..... <math>(\text{Co, Ni})\text{As}</math> 780–857</p>  <p>48,2 буровато-розовый</p>	<p>Герсдорфит +++ ..... <math>\text{NiAsS}</math> 520–588 5–5,5</p>  <p>46–54 розовато-белый</p>	<p>Гаухекорнит + ..... <math>\text{Ni}_3(\text{Bi, Sb})_2\text{S}_8</math> 447–655 5</p>  <p>46 <input type="checkbox"/> светло-желтый</p>
<p>Костибит + ..... <math>\text{CoSbS}</math> 781</p>  <p>45,5 <input type="checkbox"/> серовато-белый</p>	<p>Ульманнит ++ ..... <math>\text{NiSbS}</math> 498–542 5–5,5</p>  <p>45 <input type="checkbox"/> белый</p>	<p>Брэггит + ..... <math>(\text{Pt, Pd, Ni})\text{S}</math> 920–1129</p>  <p>44,8 <input type="checkbox"/> голубовато-белый</p>		


Подгруппа 15. Твердость высокая;  $R <$  галенита, но  $>$  сфалерита; изотропные

<p>Блокит + <math>\text{NiSe}_2</math> 407–550 4,5–5</p>  <p>~35 <input type="checkbox"/> кремово-белый</p>	<p>Каттерит + <math>\text{CoS}_2</math> 953–113</p>  <p>34 розовато-белый</p>	<p>Вазсит + <math>\text{NiS}_2</math> 773–856</p>  <p>31 <input type="checkbox"/> светло-серый</p>	<p>Вилламинит + ..... <math>(\text{Cu, Ni, Co, Fe}) (\text{S, Se})_2</math> 440–710 4,5</p>  <p>30–27 <input type="checkbox"/> серый</p>	<p>Треворит + <math>\text{NiFe}_2\text{O}_4</math> 5</p>  <p>19,1–24 <input type="checkbox"/> сильно магн. <input type="checkbox"/> серый</p>
--	--	--	---	--

Подгруппа 16. Твердость высокая;  $R <$  галенита, но  $>$  сфалерита; анизотропные

<p>Гетерогенит – 2H + <math>\text{CoO}(\text{OH})</math> 640</p>  <p>23,5–16,5 (<math>\Delta R</math>) <input type="checkbox"/> серый</p>
--

Подгруппа 17. Твердость высокая;  $R <$  сфалерита; анизотропные

<p>Бонаккордит + <math>\text{NiFe}(\text{BO}_3)_2\text{O}_2</math> 1200</p>  <p>17,6–14,2 (<math>\Delta R</math>) <input type="checkbox"/> буровато-серый</p>
--

Минералы неполно охарактеризованные

Подгруппа 18. Изотропные

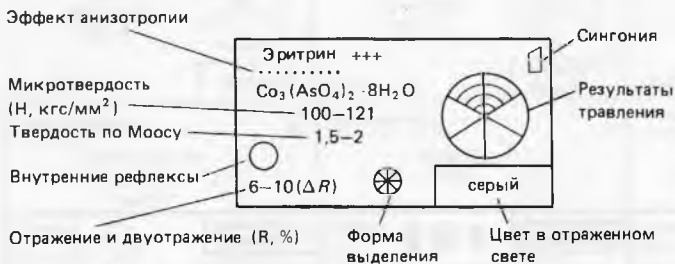
<p>Хаксонит + <input type="checkbox"/></p> <p><math>(\text{Fe, Ni})_{23}\text{C}_6</math></p> <p>?</p> <p>&gt; 63</p> <p>белый</p>	<p>Трюстедтит + <input type="checkbox"/></p> <p><math>\text{Ni}_3\text{Se}_4</math></p> <p>?</p> <p>&gt; 35</p> <p>желтый</p>	<p>Борнхардит + <input type="checkbox"/></p> <p><math>\text{Co}_3\text{Se}_4</math></p> <p>4–5</p> <p>?</p> <p>розовато-белый</p>
--	---	---

Подгруппа 19. Анизотропные

<p>Когенит ++ <input type="checkbox"/></p> <p><math>(\text{Fe, Ni, Co})_3\text{C}</math></p> <p>?</p> <p>&gt; 63 <input type="checkbox"/></p> <p>кремово-белый</p>	<p>Орселит + <input type="checkbox"/></p> <p><math>\text{Ni}_2\text{As}</math></p> <p>?</p> <p>54–52 (<math>\Delta R</math>)</p> <p>розовато-бронзовый</p>	<p>Вольфахит + <input type="checkbox"/></p> <p><math>\text{Ni}(\text{As, Sb})\text{S}</math></p> <p>?</p> <p>35,6</p> <p>светло-серый</p>	<p>Седрхольмит + <input type="checkbox"/></p> <p><math>\beta\text{-NiSe}</math></p> <p>?</p> <p>~ 35</p> <p>оранжево-желтый</p>	<p>Куллерудит + <input type="checkbox"/></p> <p><math>\text{NiSe}</math></p> <p>?</p> <p>? (<math>\Delta R</math>)</p> <p>кремово-белый</p>
<p>Мекиненит + <input type="checkbox"/></p> <p><math>\gamma\text{-NiSe}</math></p> <p>2–3</p> <p>? (<math>\Delta R</math>) <input type="checkbox"/></p> <p>оранжево-желтый</p>	<p>Хастит + <input type="checkbox"/></p> <p><math>\text{CoSe}_2</math></p> <p>~ 6</p> <p>? (<math>\Delta R</math>) <input type="checkbox"/></p> <p>коричневато-фиолетовый</p>	<p>Вилкманит + <input type="checkbox"/></p> <p><math>\text{Ni}_3\text{Se}_4</math></p> <p>?</p> <p>? (<math>\Delta R</math>)</p> <p>серо-желтый</p>	<p>Шандит + <input type="checkbox"/></p> <p><math>\text{N}_3\text{Pb}_2\text{S}_2</math></p> <p>~ 4–5</p> <p>? магн.</p> <p>кремово-белый</p>	<p>Хаапалаит + <input type="checkbox"/></p> <p><math>[(\text{Fe, Ni})_2\text{S}_2] \cdot 1,610 [(\text{Fe, Mg}) (\text{OH})_2]</math></p> <p>? (<math>\Delta R</math>) <input type="checkbox"/></p> <p>Коричневый</p>



## Окончание таблицы



## Диагностическое травление



## Условные обозначения

- +++ Распространенные минералы  
++ Мало распространенные минералы  
+ Редкие минералы

## Эффект явлений поляризации:







- ..... Слабо анизотропные  
----- Отчетливо анизотропные  
———— Сильно анизотропные

Изотропные минералы не подчеркнуты










Двуотражение: 6–10 ( $\Delta R$ )

Колебание отражения  
в зависимости от состава: 46–54

## Сингония

-  Кубическая  
 Тетрагональная  
 Гексагональная или тригональная  
 Ромбическая  
 Моноклиная  
 Аморфный

## Форма минеральных выделений

-  Кубическая  
 Октаэдрическая  
 Пластинчатая, таблитчатая  
 Ромбовидная  
 Игольчатая
-  Дендриты  
 Колломорфная  
 Радиально-лучистая  
 Пластинчатые двойники  
 Звездчатые сростки  
 Зональное строение

Алфавитный список минералов никеля и кобальта, приведенных в таблице

Минерал	Номер подгруппы в таблице	Распространенность	Минерал	Номер подгруппы в таблице	Распространенность
Аваруит	4	++	Маухерит	14	++
Аллоклазит	14	++	Маякит	12	+
Аннабергит	3	+++	Мекиненит	19	+
Аргентопентландит	8	++	Мелонит	1,5	++
Баррингерит	12	+	Миллерит	5	+++
Биберит	3	++	Моддерит	9	+
Блокит	15	+	Моренозит	3	++
Бонаккордит	17	+	Никелин	5	+++
Борнхардтит	18	+	Никель	4	+
Бравонит	13	+++	Никельскуттерудит	11	++
Брейтгауптит	14	++	Нисбит	5	+
Брэггит	14	+	Орегонит	12	+
Вазсит	15	+	Орселит	19	+
Вестервелдит	14	+	Паракостибит	14	+
Вилкманит	19	+	Парафраммельсбергит	12	++
Вилламанинит	15	+	Паркерит	7	++
Виллиамит	13	+	Пентландит	6	+++
Виоларит	6	+++	Пентландит кобальтовый	4	+
Вольфахит	19	+	("сульфид кобальта")		
Высоцкит	7	+	Пентландит медистый	8	+
Гаухекорнит	14	+	Полидимит	6	++
Гексастебиопаникелит	1	+	Раммельсбергит	12	+++
Герсдорфит	13,14	+++	Саффорит	12	+++
Гетерогенит	3	+++	Седрхольмит	19	+
Гетерогенит-2Н	16	+	Сейняюкит	5	+
Глаукоdot	14	+++	Скуттерудит	11	+++
Годлевскит	7	+	Смайтит	7	+
Дайннгит	6	+	Стениерит	10	++
Джерфишерит	8	++	Талфенисит	8	+
Зигенит	6	++	Тиррелит	6	+
Имгрэит	7	+	Треворит	15	+
Карролит	6	++	Тротталит	13	+
Каттьерит	15	+	Трюстедтит	18	+
Киткаит	5	+	Уайрауит	6	+
Клиносаффорит	12	++	Ульманнит	13,14	++
Кобальтин	13,14	+++	Флетчерит	6	+
Кобальтпентландит	4	++	Фребольдит	5	+
Когенит	19	++	Хаапалаит	19	+
Коринит	6	+	Хастит	19	+
Костибит	14	+	Хизлевудит	5	++
Крутовит	11	+	Хэксонит	18	+
Куллерудит	19	+	Шандит	19	+
Лангисит	14	+	Шмальтин-хлоантит	11	+++
Линнеит	13	+++	Шрейберзит	12	+
Макиनावит	2	+++	Эритрин	10	+++
Маттагамит	7	+			

Примечание. + — редкие минералы, ++ — малораспространенные, +++ — распространенные.

1) с низкой твердостью ( $H \leq 100$ , по Моосу 1—3, царапаются медной иглой); 2) со средней твердостью ( $H = 300—500$ , по Моосу 3—5, царапаются стальной иглой и не царапаются медной/; 3) с высокой твердостью ( $H > 500$ , по Моосу  $> 5$ , не царапаются или с большим трудом царапаются стальной иглой). Каждая из выделенных по твердости групп подразделяется на подгруппы с учетом отражения

минералов в сравнении с эталонами (пирит, галенит и сфалерит) и эффекта поляризации. Всего в таблице 19 подгрупп.

Имея в распоряжении данные по  $R$  и  $H$  (абсолютные или относительные) и учитывая эффект поляризации изучаемого минерала, сначала с помощью "ключа" следует отнести его к соответствующей группе и подгруппе таблицы, а затем путем сопоставления с минералами подгруппы по другим свойствам диагностировать его. В подгруппах 1—17 минералы располагаются по убыванию величины  $R$ ; при этом для каждого минерала взято максимальное ее значение при  $\lambda = 589$  нм. В подгруппах 18—19 из-за неполноты сведений о минералах этот принцип не выдерживается.

Для каждого минерала в таблице приведены название, формула, сингония, цвет в отраженном свете, эффект поляризации, коэффициент отражения и двуотражение, внутренние рефлексы, твердость по Моосу и пределы колебаний микротвердости, отношение к диагностическому травлению, морфологические особенности. Знаком крестик показана относительная распространенность минералов. Эффект анизотропии отображен различным подчеркиванием минералов в соответствии с силой этого эффекта. Минералы слабо анизотропные подчеркнуты точечным пунктиром, минералы отчетливо анизотропные — обычным пунктиром и резко анизотропные минералы подчеркнуты сплошной чертой. Минералы изотропные не подчеркнуты.

Некоторые минералы обладают хорошо заметным двуотражением, которое в таблице показано в виде  $\Delta R$ , а также и в числовом выражении. Для некоторых изотропных минералов приведены колебания значения  $R$ , что связано с колебанием состава. Внутренние рефлексы минералов изображены отдельным кружочком. Результаты диагностического травления показаны соответствующей штриховкой каждого из шести секторов, на которые разделен круг по числу реагентов, обычно применяемых в минераграфии. Если реагент не действует на минерал (травление ведется в течение 1 мин.), соответствующий сектор не заштриховывается. Если результаты травления неизвестны, такой кружок в таблице отсутствует. Морфологические особенности минералов и сингония изображены соответствующими знаками. Все сказанное отражено в условных обозначениях к таблице.

К таблице прилагается алфавитный список минералов никеля и кобальта с указанием номера подгруппы, где минерал можно найти. Такие минералы, как кобальтин, герсдорфит, ульманит и мелонит упоминаются в таблице дважды: первые три в связи с тем, что они могут быть как изотропными, так и слабо анизотропными, а мелонит — в связи с сильной анизотропией микротвердости.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Боришанская С.С., Виноградова Р.А., Крутов Г.А.* Минералы никеля и кобальта. М.: Изд-во МГУ, 1981.
2. *Боришанская С.С., Виноградова Р.А.* Диагностика минералов никеля и кобальта в отраженном свете (I). — В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 31. М.: Наука, 1984.
3. *Боришанская С.С., Виноградова Р.А.* Диагностика минералов никеля и кобальта в отраженном свете (II) — В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 30. М.: Наука, 1982.
4. *Виноградова Р.А.* Диагностика минералов никеля и кобальта в проходящем свете. — В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 31. М.: Наука, 1984.
5. *Безсмертная М.С.* и др. Определение рудных минералов в полированных шлифах по спектрам отражения и твердости. М.: Недра, 1973.
6. *Вяльсов Л.Н.* Спектры отражения рудных минералов (научно-методическое пособие). М.: ИГЕМ АН СССР, 1973.
7. *Вяльсов Л.Н.* Оптические методы диагностики рудных минералов. М.: Недра, 1976.
8. *Исаенко М.П., Боришанская С.С., Афанасьева Е.Л.* Определитель главнейших минералов руд в отраженном свете. М.: Недра, 1978.
9. *Лебедева С.И.* Микротвердость минералов. М.: Недра, 1977.

## СУЛЬФОСОЛИ ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЯКУТИИ

В последнее время исследователи рудных месторождений все большее внимание уделяют изучению сульфосолей. С одной стороны, это связано с возможностью использования микрозонда, а с другой, учитывая обширную информацию по экспериментальным данным этого класса минералов, с использованием их в качестве физико-химических индикаторов рудного процесса. В то же время среди литературы, освещающей минералогию сульфосолей, очень мало работ, посвященных сульфосолям золоторудных месторождений. В основном изучены сульфосоли золоторудных месторождений Забайкалья [1, 2] и Средней Азии [3—6]. Сведения о распространенности сульфосолей в золоторудных месторождениях Якутии и их взаимоотношениях известны из работ Г.Н. Гамянина [7, 8], Л.Н. Индолева и др. [8].

В настоящее время накоплены новые данные по составу и генетическим особенностям сульфосолей золоторудных месторождений<sup>1</sup> этого региона.

### РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ И ПОЛОЖЕНИЕ В РУДНЫХ ТЕЛАХ

Рассматриваются сульфосоли из месторождений малосульфидной золото-кварцевой формации, золото-сурьмяных и золото-серебро-полиметаллических полиформационных месторождений. Данные месторождения локализируются в терригенных породах верхоянского комплекса Верхоянско-Колымской складчатой системы, прорванных дайками кислого и среднего состава, штоками и интрузивными телами гранитоидов мелового возраста. Преимущественное развитие они имеют: а) в Инъяли-Дебинском мегасинклинии, примыкающем с северо-востока к поясу батолитических интрузий гранитоидов хр. Черского и сложенного верхнетриасовыми и ниже-среднеюрскими породами, смятыми в узкие линейные складки; б) в Адычанском брахиантиклинории с брахиформными коробчатыми складками триасовых пород, пересекаемых Адыча-Тарынского глубинным разломом; в) в Южно-Верхоянском мегасинклинии с моноклинальным залеганием верхнекаменноугольно-пермских пород в западной части мегасинклиния и линейными складками в его центральной части, где широко распространены также интрузии гранитоидов [10].

Рудные тела месторождений представлены двумя морфологическими типами: минерализованными зонами дробления и жилами. Первые располагаются в зонах глубинных или оперяющих их разломов, вторые — в межпластовых трещинах отслоения, в трещинах отрыва и скола осадочных и изверженных пород, образуя простые по строению жилы или системы ветвящихся линзовидных и лестничных жил.

Сульфосоли встречаются не во всех месторождениях, а, по нашим представлениям, лишь в наименее эродированных, сменяясь на глубине полиметаллической ассоциацией минералов [8]. Количественная роль их невелика и обычно не превышает нескольких десятых процента, возрастающая в полиформационных месторождениях. В табл. 1 приведена распространенность отдельных минералов относительно всей группы сульфоантимонитов. Из таблицы видно, что для месторождения Инъяли-Дебинского мегасинклиния характерно развитие более высокосурьмянистых сульфоантимонитов свинца. В месторождениях Адычанского брахиантиклинория более типоморфны сульфоантимониты железа и меди, а Южно-

<sup>1</sup>Термин "месторождение" понимается в геологическом, а не экономическом смысле.

Т а б л и ц а 1  
Распространенность сульфосолей в золоторудных месторождениях различных зон

Минерал	Иньяли-Де-бинский мегасинклиорий	Адычанский брахиантиклиорий	Южно-Верхоянский мегасинклиорий	Минерал	Иньяли-Де-бинский мегасинклиорий	Адычанский брахиантиклиорий	Южно-Верхоянский мегасинклиорий
Менегенит	+ х			Халькостибит	+ х	++ хх	+ х
Буланжерит	++ хх	+ хх	+++ х	Фаматинит	+ х	+ х	
Цинкениит	++ х	+ х		Бертьерит	+ х	+++ хх	
Джемсонит	+ х	+ х		Овихиит			+ х
Бурнонит	+ х	++ хх	++ хх	Миаргирит		+ х	
				Пираргирит			+ х

Примечание. + — редкие; ++ — заметная распространенность; +++ — преобладающая, х — в отдельных месторождениях, хх — в подавляющем большинстве месторождений.

Верхоянского мегасинклиория — свинцовистые и свинцовисто-серебряные сульфоантимониты.

Для сульфоантимонитов намечается тенденция приуроченности к скоплениям ранних сульфидов, к центральным друзовидным частям маломощных жил или фланговым частям минерализованных зон дробления. Как правило, они наблюдаются в виде мелких гнездообразных выделений игольчатых агрегатов, окружающих ранние сульфиды, или плейчатых обособлений волокнистого строения. Изредка встречаются линзовидные (до 10—15 см) мономинеральные скопления буланжерита или бертьерита.

В полиформационных золото-серебро-свинцовых месторождениях отмечались войлокоподобные или тонкоигольчатые скопления буланжерита, овихиита в друзовых пустотках прозрачного регенерированного кварца.

#### ВЗАИМООТНОШЕНИЯ С МИНЕРАЛАМИ

В ряду последовательности выделения минералов сульфосоли занимают одно из последних мест. Это определяет их отношение к более ранним минералам. Практически в каждом месторождении отмечается приуроченность сульфосолей к ранним выделениям пирита и арсенопирита. Если последние не катаклазированы, то они обычно обрастаются игольчатыми, пластинчатыми или мелкозернистыми агрегатами сульфосолей. В катаклазированных зернах пирита и арсенопирита фиксируются их прожилковидные выделения с незначительными явлениями коррозии. Отложения сульфосолей в кварце явно межзерновое, что и определяет форму их гнездовых обособлений. В участках кварцевых жил, подверженных внутрирудному дроблению, сульфосоли по отношению к кварцу играют цементующую роль. Весьма примечательно постоянное осветление молочно-белого кварца около выделений сульфосолей. В полиформационных месторождениях прозрачный регенерированный кварц в периферических частях кристаллов содержит включения сульфоантимонитов (буланжерит, овихиит). Причем иногда их иголки длинной сторбной ориентированы по зонам роста кристаллов кварца.

Более разнообразны взаимоотношения сульфосолей с поздними сульфидами — сфалеритом, халькопиритом, галенитом. Причем из всех сульфосолей наиболее часто в ассоциации с ними встречаются тетраэдрит, бурнонит и буланжерит. Достаточно характерны для них картины последовательного отложения. Например, сфалерит обрастает халькопиритом, вместе с которым включен в тетраэдрит или бурнонит. Гнезда галенита обычно заключены в спутанно-волокнистую оболочку из буланжерита.

Более интересны сростания тетраэдрита, бурнонита и галенита. Они несколько изменчивы в зависимости от преобладания того или иного минерала. В случае если

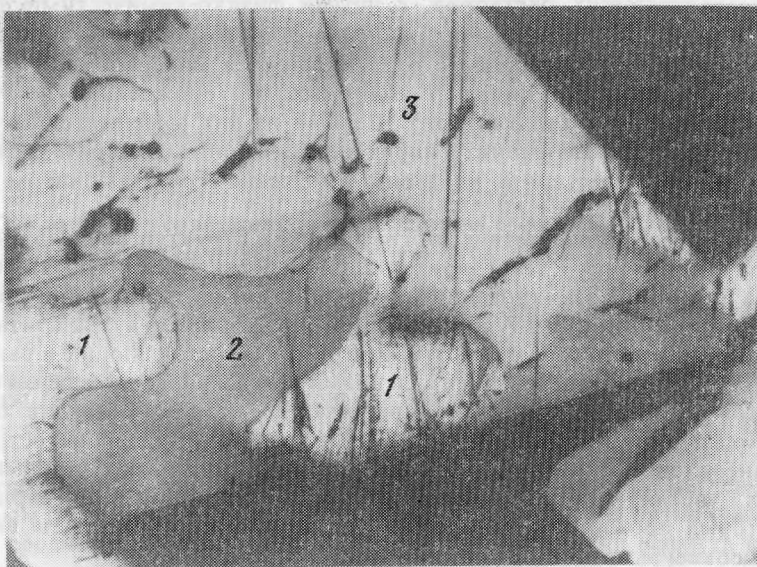


Рис. 1. Ассоциация золота (1), тетраэдрита (2), и бурнонита (3). Полир. шлиф. увел. 250

минералом-хозяином является галенит, то в нем обычно присутствуют овально-изометричные включения тетраэдрита и удлиненно-пластинчатые — бурнонита. При преобладании тетраэдрита аналогичные вростки свойственны галениту и бурнониту. В участках с равным количественным соотношением минералов выделения их характеризуются взаимопроникающими округло-плавными, заливообразными границами (рис. 1).

Такие сульфоантимониты как буланжерит, халькостибит, бертьерит по отношению к сульфидам полиметаллов, тетраэдриту и бурнониту являются более поздними, располагаются обычно по периферии их выделений, в межзерновых промежутках, а при последовательном выполнении пустот — в центральных частях последних. Лишь иногда их самые ранние выделения насыщают краевые зоны более ранних минералов. Удлиненный габитус поздних сульфоантимонитов накладывает отпечаток на характер их срastания, преимущественно в направлении вытянутости агрегатов. При этом редко встречающиеся сульфоантимониты локализуются среди доминирующего в самых различных участках, приспособляясь к структурным особенностям минерала-хозяина.

При близких оптических и физических свойствах обнаружение редких сульфоантимонитов представляет известную трудность. Наблюдения показывают, что обычно сульфоантимониты группируются по ведущему катиону, поэтому сульфоантимониты свинца, как правило, обособлены от сульфоантимонитов железа и меди, хотя последние между собой более близки. Бертьерит и халькостибит, например, нередко образуют чередующиеся пластинчатые сростки. Очень характерна ассоциация медных сульфоантимонитов-тетраэдра, халькостибита и фаматинита, отлагающихся в указанной последовательности.

Приведенные выше взаимоотношения сульфосолей обычны для моноформационных месторождений золото-кварцевой малосульфидной формации. В целом для них сохраняется описанный выше порядок кристаллизации, хотя в отдельных месторождениях или даже участках месторождения последовательность их отложения может варьировать в связи с изменчивостью активности тех или иных компонентов в процессе рудоотложения [10].

Несколько сложнее взаимоотношения сульфосолей с другими минералами в полиформационных месторождениях. Наложение на ранее отложенные ассоциации

новых минерализующих растворов, с иными физико-химическими свойствами, приводит к неустойчивости ранних минералов, в том числе и сульфосолей, их реакционным взаимоотношениям с отлагающимися минералами и регенерации. Так, в золото-сурьмяных полиформационных месторождениях неустойчивыми становятся бертьерит и халькостибит. Первый из них замещается ассоциациями антимонит + марказит, антимонит + пирит или антимонит + сидерит. За счет примеси меди, имеющейся в бертьерите, на фронте замещения его антимонитом образуется халькопирит.

Весьма интересно присутствие субграфических структур распада антимонит + халькопирит, антимонит + тетраэдрит. Общий пластинчатый облик таких структур наводит на мысль о возникновении их по халькостибиту. Присутствие сложных, иногда субграфических структур антимонита, халькопирита и сфалерита позволяет допустить возможность распада на эти минеральные составляющие и раннего цинк-тетраэдрита. Наряду с отмеченными явлениями интенсивного замещения бертьерита антимонитом, в ассоциации с ним встречается вторая генерация бертьерита. Границы между их выделениями ровные, некоррозионные, зернистость агрегатов обоих минералов равновелика. Вторая генерация бертьерита формируется во фланговых частях минерализованных зон в маломощных кварц-карбонат-антимонитовых прожилках, видимо, за счет взаимодействия железа вмещающих пород с высокосурьмянистыми растворами.

Отсутствие в существенно антимонитовых рудах полиформационных золото-сурьмяных месторождений сульфоантимонитов свинца, столь характерных для золото-кварцевых образований, связано, вероятно, с переработкой их сурьмяными растворами и рассеянием свинца в массе антимонита. В пользу этого предположения говорят данные о повышенных содержаниях свинца (2000 г/т) в локальных участках антимонита, не содержащих микроскопически минералов свинца. К тому же на флангах месторождений во вкрапленных антимонитовых рудах изредка встречаются изолированные от антимонита иголки сульфоантимонитов — буланжерита, цинкениита, джемсонита.

В полиформационных золото-серебро-полиметаллических месторождениях явления разложения и реакционные взаимоотношения менее характерны. Зато интенсивно проявлена регенерация. Она затрагивает все минералы: кварц, ранние и поздние сульфиды, сульфосоли, поэтому взаимоотношения регенерированных сульфосолей с другими минералами несколько иные, чем у ранних их генераций. Так, новообразованный фрейбергит резко корродирует ранний сфалерит и содержит иногда включения пираргирита. Иголки буланжерита насыщают переотложенные агрегаты маложелезистого сфалерита. Тот же буланжерит образует с галенитом субграфические структуры сростания или игольчато-линзовидные вроски по плоскостям спайности, нередко отмечаемые в серебро-полиметаллических месторождениях [25]. Появляющиеся необычные для золото-кварцевых месторождений овихиит и пираргирит в ряду последовательности кристаллизации переотложенных сульфосолей являются завершающими.

## СОСТАВ И СВОЙСТВА

Буланжерит один из наиболее распространенных сульфоантимонитов свинца и встречается во многих золоторудных месторождениях различных регионов Советского Союза. Тем не менее данных о его составе практически нет.

В золоторудных месторождениях Якутии с развитой сульфосольной ассоциацией он также является наиболее часто встречаемым минералом. Достаточно стабильные диагностические свойства: отчетливо выраженное двуотражение от серых до зеленоватых тонов, сильная анизотропия, стабильная микротвердость в пределах 120—140 кГ/мм<sup>2</sup>, с эффектами пластической деформации около пирамидок



вдавливания, стандартное отношение к диагностическому травлению, индивидуальность рентгенограммы — все это позволяет уверенно определить его при микроскопическом изучении руд. Эта стабильность свойств минерала, видимо, является отражением его относительного постоянства химического состава, что характерно и для буланжеритов из других месторождений, по данным Т.Н. Чвилевой [12].

В табл. 2 (ан. 1—9) приведены сведения о составе буланжерита из различных объектов. Отклонения в содержании составляющих его компонентов укладываются в доверительный интервал определения элементов. Данные анализа буланжерита соответствуют в целом формуле  $Pb_{5+x} Sb_{4+x} S_{11}$  [13]. Характерной особенностью изученных буланжеритов является недосыщенность серой (при расчете формулы не по сере, а по количеству атомов на ячейку). Кроме того, в месторождениях, локализующихся в дайковых породах Иньяли-Дебинского мегасинклиория, буланжериты (ан. 1—6) содержат примесь висмута. Впервые висмутсодержащую разновидность буланжерита (ан. 3) описал П.И. Скорняков [14], вслед за ним Т.Н. Чвилева [15]. По данным обоих исследователей, содержание висмута в буланжерите 4,5%. Микронзондовые исследования буланжерита из объекта изученного П.И. Скорняковым показали, что содержание его в различных зернах изменчиво — от 0,7 до 2,7%, в среднем составляя 1,3%. Колебаний в содержании висмута в пределах одного зерна не выявлено.

Разброс значений по содержанию висмута в зернах одного полированного шлифа свидетельствует о возможности находок буланжерита в других участках рудных тел с большим содержанием висмута. Изучение составов буланжерита (ан. 8,9) полиформационного золото-серебро-полиметаллического месторождения показало, что регенированные буланжериты—II менее сурьмянистые, чем ранние, относящиеся к золото-кварцевой малосульфидной формации. Кроме того, вследствие тесной пространственно-временной ассоциации регенированных буланжеритов с комплексом ранних и поздних сульфидов, фрейбергитом, овихитом в них постоянно отмечается присутствие в десятых долях процента меди, железа, цинка, серебра, мышьяка. Эти элементы присутствуют и в ранних буланжеритах, но количество их по данным спектрального анализа тысячные—первые сотые доли процента. Этот круг элементов улавливается практически со 100%-ой встречаемостью в буланжеритах всех месторождений. Изредка фиксируются тысячные доли процента олова.

Цинкениит относится к редко отмечающимся сульфоантимонитам в золоторудных месторождениях. К числу известных находок принадлежит цинкениит Дарасунского месторождения [2], диагностированный по данным рентгенограмм. Он более характерен, как считает Т.Н. Чвилева [12], для сурьмяных руд. Нами цинкениит обнаружен в одном из золоторудных объектов Иньяли-Дебинского мегасинклиория ранее [8], а в настоящее время получены данные по его составу. На месторождении существуют две генерации цинкениита. Первая образует мелкие (до 1—2) мм гнезда с зернистым агрегатом в центре и веером тончайших иголочек вокруг них. Такие гнезда либо мономинеральны, располагаясь среди молочно-белого кварца, либо содержат включения более ранних минералов — пирита, сфалерита, тетраэдрита, золота. Вторая генерация встречается в антимонитовых прожилках, рассекающих ранние минеральные ассоциации. Цинкениит образует в этом случае разобщенные иголочки, рассеянные в среднезернистом антимоните. Его положение в зернистом агрегате антимонита характеризуется как более раннее.

Мелкие выделения цинкениита в кварце не позволяют макроскопически провести его диагностику. Микроскопическая диагностика более затруднительна, но данные по величинам микротвердости (160—190 кг/мм<sup>2</sup>), при значительной хрупкости позволяют увереннее отличать его от схожих с ним сульфоантимонитов. Рентгенограмма обоих генераций цинкениита близка к эталонным. В виде единичных зерен цинкениит встречается изредка в месторождениях Адычанского брахиантиклиория [8].

Таблица 2  
Состав сульфоантимонитов

N пп	Минерал	Число анализов	Химический состав, вес %										
			Pb	Cu	Fe	Zn	Ag	Bi	Sb	As	S	Σ	
1	Буланжерит-Юг	2	56,6	—	—	—	—	—	0,3	24,6	—	18,2	99,7
2	Буланжерит-Шг	6	56,9	—	—	—	—	—	1,3	25,1	0,6	18,0	101,9
3	Буланжерит-Шт*	1	53,2	—	—	—	—	—	4,6	21,7	—	18,1	97,7
4	Буланжерит-Ут	17	56,9	—	—	—	—	—	0,7	23,8	—	17,9	99,3
5	Буланжерит-Тун	2	56,4	0,3	0,1	—	—	—	0,6	24,7	—	18,2	100,3
6	Буланжерит-Мит	3	56,6	0,3	0,1	—	—	0,1	0,9	24,7	0,1	18,8	100,6
7	Буланжерит-Лаз	2	55,9	—	—	—	0,2	—	—	23,6	0,8	18,7	99,2
8	Буланжерит-I-Неж	23	56,1	—	—	—	—	—	—	25,0	—	18,2	99,3
9	Буланжерит-II-Неж	14	56,9	0,1	0,1	0,4	—	0,1	—	24,2	0,1	18,5	100,4
10	Цинкениит-I-Тун	11	32,5	0,3	—	—	—	0,2	1,3	43,6	—	21,7	99,6
11	Цинкениит-II-Тун	3	33,5	0,2	—	—	—	0,3	—	43,3	—	22,5	99,8
12	Джемсонит-Ут	5	42,9	—	2,6	—	—	—	0,8	33,0	—	21,1	100,4
13	Джемсонит-Тун	2	41,8	0,3	2,4	—	—	—	0,6	33,6	—	22,2	100,9
14	Джемсонит-Мит	4	41,0	0,3	2,7	—	—	—	0,5	33,6	—	21,2	99,3
15	Джемсонит-Тоб	2	42,4	0,2	2,5	—	—	—	—	33,3	0,1	21,7	100,2
16	Джемсонит-Мал	3	40,4	—	2,6	0,5	—	—	—	34,0	0,1	21,4	99,0
17	Менегениит-Мит	2	60,0	1,1	0,1	—	—	—	0,9	17,9	—	18,2	98,2
18	Бурнонит-Сен	3	43,9	13,3	0,3	0,4	—	0,1	—	21,9	0,1	19,7	99,7
19	Бурнонит-Дж	3	44,2	13,0	0,2	—	—	—	—	22,3	—	19,4	99,1
20	Бурнонит-Неж	15	44,6	13,1	0,2	0,3	—	—	—	22,6	0,4	19,4	100,6
21	Халькостибит-Тун	4	—	25,4	—	—	—	—	2,8	46,9	—	25,2	100,3
22	Халькостибит-Сен	4	—	25,2	—	—	—	—	—	49,4	0,5	25,3	100,3
23	Халькостибит-Сар	6	—	25,6	—	—	—	—	—	48,7	0,6	25,4	100,3
24	Халькостибит-II-Мал	4	—	25,1	—	—	—	—	—	47,6	—	25,8	98,5
25	Халькостибит-Неж	2	—	25,3	—	—	—	—	—	48,9	0,2	25,1	99,5
26	Фаматинит-Тун	5	—	40,5	1,7	—	—	—	—	28,0	0,7	27,3	98,4
27	Фаматинит-Мал	2	—	40,8	—	—	—	0,2	—	26,9	1,0	27,7	96,6
28	Бертьерит-Гав	3	—	—	12,9	—	—	—	—	56,0	—	30,1	99,0
29	Бертьерит-I-Сар	6	—	—	11,3	—	—	—	—	58,3	—	29,7	99,3
30	Бертьерит-II-Сар	2	—	0,1	12,4	0,3	—	0,1	—	58,1	0,2	28,6	99,8
31	Бертьерит-I-Мал	4	—	—	11,7	—	—	—	—	58,0	—	29,6	99,3
32	Овихиит-Неж	4	46,7	0,5	—	0,1	—	5,3	—	27,1	2,4	18,8	100,9
33	Пираргирит-Неж	6	0,1	0,2	—	—	—	59,9	—	19,9	—	18,3	98,4
34	Миаргирит-Сен	2	—	0,5	—	—	—	33,4	—	43,9	0,5	24,0	102,3

N пп	Минерал	Число анализов	Формульные коэффициенты											
			Pb	Cu	Fe	Zn	Ag	Bi	Sb	As	S	ΣA/ΣB	ΣB/S	
1	Буланжерит-Юг	2	5,23	—	—	—	—	0,03	3,87	—	10,87	+1,35	-0,35	
2	Буланжерит-Шг	6	5,20	—	—	—	—	0,12	3,90	0,15	10,63	-1,24	+0,39	
3	Буланжерит-Шг*	1	5,03	—	—	—	—	0,43	3,49	—	11,05	+1,28	-0,35	
4	Буланжерит-Ут	17	5,32	—	—	—	—	0,07	3,79	—	10,82	+1,38	+0,37	
5	Буланжерит-Ут	2	5,17	0,08	0,03	—	—	0,06	3,86	—	10,80	+1,34	+0,36	
6	Буланжерит-Мит	3	5,02	0,09	0,04	—	—	0,02	0,07	3,79	0,02	10,95	+1,33	-0,35
7	Буланжерит-Лаз	2	5,09	—	—	0,06	—	—	—	3,64	0,21	11,00	+1,34	-0,35
8	Буланжерит-I-Неж	23	5,19	—	—	—	—	—	—	3,93	—	10,88	+1,32	+0,36
9	Буланжерит-II-Неж	14	5,17	0,03	0,03	0,12	0,02	—	3,74	0,02	10,87	+1,43	-0,35	
10	Цинкениит-I-Тун	11	0,91	0,03	—	—	—	0,01	0,04	2,08	—	3,93	-0,45	+0,54
11	Цинкениит-II-Тун	3	0,92	0,02	—	—	—	0,02	—	2,03	—	4,01	-0,47	+0,51
12	Джемсонит-Ут	5	4,36	—	0,98	—	—	—	0,08	5,76	—	13,82	+0,91	-0,42
13	Джемсонит-Тун	2	4,14	0,10	0,86	—	—	—	0,06	5,66	—	14,18	+0,89	-0,40
14	Джемсонит-Мит	4	4,16	0,11	1,00	—	—	—	0,04	5,80	—	13,89	+0,90	-0,42
15	Джемсонит-Тоб	2	4,26	0,06	0,92	—	—	—	—	5,69	0,02	14,05	+0,92	-0,41
16	Джемсонит-Мал	3	4,08	—	0,96	0,16	—	—	—	5,83	0,02	13,95	+0,89	-0,42
17	Менегениит-Мит	2	12,67	0,75	0,09	—	—	—	0,17	6,45	—	24,87	+2,04	-0,27
18	Бурнонит-Сен	3	1,02	0,99	0,02	0,03	0,01	—	0,87	0,01	2,97	+2,35	-0,29	
19	Бурнонит-Дж	3	1,05	0,99	0,01	—	—	—	0,89	—	2,94	+2,30	-0,30	
20	Бурнонит-Неж	15	1,08	1,00	0,01	0,02	—	—	0,90	0,03	2,95	+2,27	-0,31	
21	Халькостибит-Тун	4	—	1,01	—	—	—	—	0,03	0,97	—	1,99	+1,01	0,50
22	Халькостибит-Сен	4	—	1,00	—	—	—	—	—	1,01	0,02	1,97	-0,97	+0,52
23	Халькостибит-Сар	6	—	1,00	—	—	—	—	—	1,00	0,02	1,98	-0,98	+0,51
24	Халькостибит-II-Мал	4	—	0,99	—	—	—	—	—	0,98	—	2,03	+1,01	-0,48
25	Халькостибит-Неж	2	—	1,00	—	—	—	—	—	1,01	0,01	1,98	-0,98	+0,51
26	Фаматинит-Тун	5	—	2,90	0,14	—	—	—	0,1	1,05	0,04	3,86	-2,79	+0,28
27	Фаматинит-Мал	2	—	2,95	—	—	—	0,01	—	1,01	0,06	3,96	-2,74	+0,27
28	Бертьерит-Гав	3	—	—	0,99	—	—	—	—	1,98	—	4,03	0,50	-0,49
29	Бертьерит-I-Сар	6	—	—	0,90	—	—	—	—	2,07	—	4,03	-0,43	+0,51
30	Бертьерит-II-Сар	2	—	—	0,01	0,97	0,02	—	—	2,09	0,01	3,90	-0,48	+0,54
31	Бертьерит-I-Мал	4	—	—	0,91	—	—	—	—	2,07	—	4,02	-0,44	+0,51
32	Овихит-Неж	4	5,60	0,20	—	0,04	—	1,22	—	5,54	0,80	14,60	-1,11	-0,43
33	Пираргирит-Неж	6	—	0,02	—	—	—	3,01	—	0,88	—	3,09	+3,44	-0,28
34	Миаргирит-Сен	2	—	0,02	—	—	—	0,86	—	1,01	0,02	2,09	-0,85	-0,49

Примечание. 1) Анализ выполнен на приборе JXA-50A, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 60 нА. Эталоны: галенит, халькопирит, пирит, сфалерит, металлическое серебро, висмутин, антимонит, арсеницит. Аналитические линии: Pb, Bi—M<sub>α</sub>; Cu, Fe, Zn, S — K<sub>α</sub>; Ag, Sb, As — L<sub>α</sub>. 2) Анализы 1—6, 10—14, 17, 21, 26 из месторождений Иньяли — Дебинского мегасинклинория; 15, 16, 18, 19, 22, 24, 27—31, 34 из Адачанского

брахиантклинория; 7—9, 20, 25, 32, 33 из Южно-Верхоянского мегасинклинория. 3) ΣA—Pb+Cu+Fe+Zn+Ag; ΣB—Bi+Sb+As. 4) В графе отношения суммы металлов к полуметаллам и полуметаллов к сере знаком "+" показаны величины отношения выше теоретических, знаком "-" ниже теоретических.

Среди анализов цинкениита, приведенных Т.Н. Чвилевой [13], нет данных по составу цинкениитов из золоторудных месторождений. Анализы цинкениита, приведенные в табл. 2 (ан. 10, 11) показывают избыток сурьмы и недостаток свинца в составе обеих генераций. В то же время цинкениит-I содержит существенную примесь висмута (максимально до 1,5%) и характеризуется дефицитом серы. Различие в сернистости генераций цинкениитов связано, видимо, с более высоким потенциалом серы в период кристаллизации антимонита, с которым ассоциирует цинкениит-II.

Из других примесей в цинкениите по данным спектрального анализа отмечается в сотых долях мышьяк и в тысячных—олово.

*Джемсонит* чаще, чем цинкениит, встречается в золоторудных месторождениях. Находки его известны в Забайкалье [2] и Средней Азии [5]. В описываемом районе джемсонит встречается в золото-кварцевых и золото-сурьмяных полиформационных месторождениях Инъяли-Дебинского мегасинклиория и Адычанского брахиантиклиория. Его мелкие гнездообразные выделения или отдельные иголки, рассеянные в кварце, реже в карбонате, макроскопической диагностике не поддаются. Но при микроскопическом изучении за счет постоянно встречающихся тонких полисинтетических двойников, обычно с резким гребневидным окончанием их в любой части удлинённых зерен, и по положительной (хотя и слабой) реакции с 20% КОН, он диагностируется однозначно. К этому следует также добавить его наиболее низкую микротвердость из всех сульфантимонитов (70—140 кГ/мм<sup>2</sup>). Данные микронзондовых анализов джемсонита показывают их дефицитность в отношении железа и сурьмы и повышенную свинцовистость, по сравнению с приведенными в литературе [12]. Для джемсонитов месторождений Инъяли-Дебинского мегасинклиория весьма характерно присутствие висмута, максимальное количество которого достигает 2,1%. В джемсонитах Адычанского брахиантиклиория характерной примесью является медь (в среднем 0,2%). Кроме того, во всех джемсонитах устанавливается в сотых долях процента цинк, в тысячных — серебро. В отдельных образцах из месторождений Инъяли-Дебинского мегасинклиория фиксируется мышьяк в количестве 0,03—0,05% и олово (0,003—0,01%).

*Менегенит* в золоторудных месторождениях описан для месторождения Бестюбе [16]. Несмотря на утверждение Т.Н. Чвилевой [12] о его более широком распространении, новых сведений о его составе и находках нет. Нами менегенит обнаружен также только в одном месторождении, в виде мелких (0,05—0,08 мм) слабо удлинённых зерен среди агрегата джемсонита, после протравливания последнего 20% КОН. До травления он практически ничем не отличался от джемсонита. После повторной полировки выяснилось, что он обладает более высоким рельефом и нейтральными цветами анизотропии против довольно ярких синевато—розовых у джемсонита. Данные по микротвердости (120—140 кГ/мм<sup>2</sup>) из-за малых размеров выделений возможно недостоверны, но они во всяком случае свидетельствуют о его большей твердости, чем джемсонита. По составу описываемый менегенит (табл. 2, ан. 17) более всего соответствует менегениту из Забайкалья [11], характеризуясь дефицитом меди, сурьмы и избытком серы.

В менегените выше содержание висмута (0,9%), по сравнению с вмещающим его джемсонитом (0,3%).

*Бурнонит* широко развит практически во всех рудных месторождениях, в которых встречаются блеклые руды и сульфантимониты свинца. Не являются исключением в этом отношении и золоторудные месторождения. Он широко развит в месторождениях золота Средней Азии [5], Забайкалья [1], Северо-Востока СССР. Взаимоотношения с минералами полиметаллической и сульфантимонитовой ассоциации (рис. 2) свидетельствуют о его связующей, промежуточной по времени выделения роли между названными ассоциациями минералов. Несмотря на близкие значения величин отражения и цветовые оттенки бурнонита и тетраэдрита, он легко диагностируется благодаря постоянному наличию двойников и анизотропии. Однако характер анизотропии его в месторождениях может быть различен. В одних

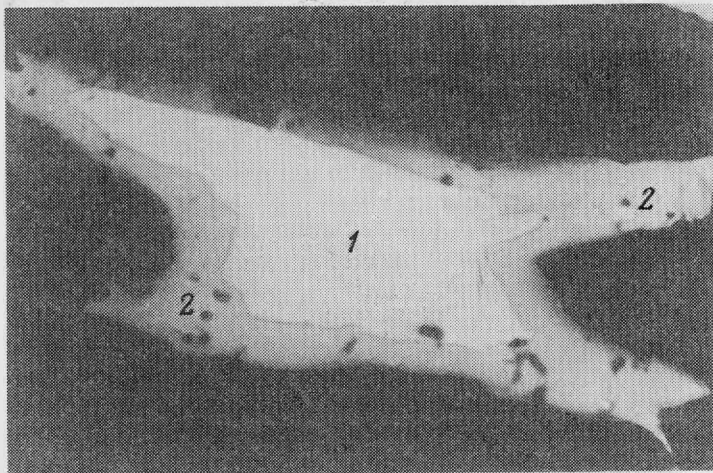


Рис. 2. Последовательное отложение бурнонита (1) и буланжерита (2) в кварцевой пустотке. Полир. шлиф, увел. 150

его анизотропия весьма отчетливая, со слабыми цветовыми оттенками, в других она едва заметна и тогда в изолированных выделениях при беглом просмотре полированных шлифов он может быть принят за тетраэдрит. В Якутии он редок лишь в месторождениях Инъяли-Дебинского мегасинклинария.

При столь широком распространении бурнонита в золоторудных месторождениях состав его изучен крайне слабо. Из данных табл. 2 (ан. 18—20) видно, что бурнонит характеризуется некоторым недостатком сурьмы и серы и избытком свинца. Во всех бурнонитах в качестве изоморфной примеси присутствуют железо и цинк, замещающие, видимо, медь, и мышьяк, изоморфный с сурьмой. Весьма тесные тонкие взаимопрорастания с тетраэдритом и галенитом не дают возможности изучить примесный состав чистого бурнонита.

*Халькостибит* из сульфоантимонитов меди наиболее распространенный минерал, отмечаемый в ртутно-сурьмяных [17, 18], полиметаллических [19] и золоторудных [1, 20, 21] месторождениях. В литературе приводятся сведения о его тесной ассоциации с блеклыми рудами, бурнонитом, сульфоантимонитами свинца и антимонитом. В золоторудных месторождениях Якутии халькостибит также достаточно распространен в подавляющем большинстве месторождений с ассоциацией сульфосолей. Как и сульфоантимониты свинца, он отражает эволюционную картину вертикальной зональности при смене снизу вверх отложений халькопирита халькостибитом. В рудных телах месторождений золото-кварцевой малосульфидной формации он отмечается как в виде мелких самостоятельных гнезд в кварце, так и в тесной ассоциации с тетраэдритом. С последним он образует самые различные сочетания, либо находясь в нем в виде удлиненно-линзовидных включений, либо в виде минерала-хозяина включает блоки тетраэдрита и кристаллы сфалерита.

В месторождениях с антимонитовой минерализацией в качестве "хвостов" золоторудного процесса наблюдаются ровные границы его сростаний с антимонитом, хотя халькостибит и является в этих случаях более ранним минералом. В полиформационных золото-сурьмяных месторождениях в мономинеральных антимонитовых рудах халькостибит становится неустойчивым и распадается на тетраэдрит и антимонит с образованием субграфических структур (рис. 3).

При замещении антимонитом халькостибита, ассоциирующего с бертьеритом, наряду с новообразованным мелкозернистым антимонитом появляются новообразования халькопирита и сурьмянистого пирита. В то же время в кварц-карбонатных



Рис. 3. Распад халькозибита на антимонит (1) и тетраэдрит (2) и бертьерита на антимонит (1) и сурьмянистый пирит (3). Полир. шлиф. увел. 500

прожилках фланговых частей месторождений с относительно невысоким содержанием антимонита, в последнем встречаются некорродированные, хотя и несколько более ранние, зерна халькозибита. Эти выделения, по-видимому, следует считать второй генерацией, кристаллизующейся в парагенезисе с антимонитом, как это наблюдалось для цинкениита-II.

В полированных шлифах в сростаниях с тетраэдритом он белый, по сравнению с антимонитом имеет розоватый оттенок, рельефнее (микротвердость 220—270  $\text{кГ/мм}^2$ ), с заметным двуотражением и ясной анизотропией в бледно-голубоватых—бледно-розоватых тонах. Четко диагностируется по данным рентгенограмм, имея пару интенсивных сближенных линий — 3,00—3,01 и 3,10—3,14 Å.

Состав халькозибита из различных месторождений (табл. 2, ан. 21—25) довольно стабилен и почти отвечает теоретической формуле с некоторым дефицитом серы. В то же время наблюдаются отличия по составу от высокомедистого халькозибита месторождений Дарасун [1] и высокосурьмянистого — из месторождения Кочбулак [21]. Халькозибит-II (ан. 24) характеризуется избытком серы. Из других примесей в халькозибите отмечается мышьяк (до 0,9%), а по данным спектрального анализа в сотых долях процента — свинец, железо и цинк.

*Фаматинит* один из редких сульфоантимонитов меди, тем не менее достаточно характерен для золоторудных месторождений Средней Азии (4,6), где он тесно ассоциирует с халькопиритом, сфалеритом, халькозибитом и тетраэдритом или приурочен к мелкозернистому бариту. В золоторудных месторождениях он отмечается в парагенетической ассоциации с антимонитом, развиваясь вместе с последним по тетраэдриту или замещая халькозибит. В одном из месторождений отмечались его своеобразные колломорфные образования около халькозибита (рис. 4). Изредка он находился непосредственно среди антимонита в виде изометричных зерен, а в одном случае — в сростании с халькозибитом-II.

Фаматинит довольно специфичен своим янорозовым оттенком, сильной анизотропией и повышенной (330—350  $\text{кГ/мм}^2$ ) микротвердостью.

Из приведенных в табл. 2 анализов фаматинита двух месторождений, видно их различие. Это связано с тем, что в одном случае (ан. 26) фаматинит развивается по железо-висмутсодержащему тетраэдриту (Bi — 0,7%, Fe — 3,1%) и потому содержит в

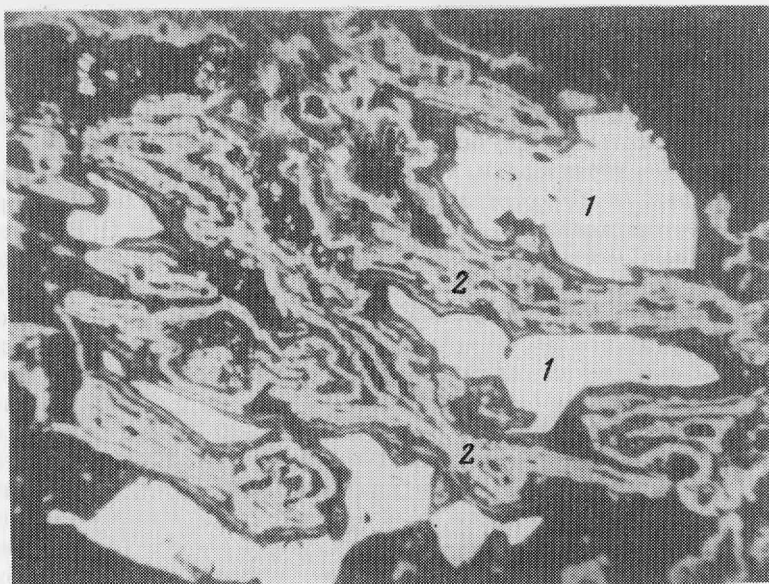


Рис. 4. Замещение халькозибита (1) зонально-колломорфным фаматинитом (2). Полир. шлиф, увел. 250

своим составе висмут (максимально 0,5%) и железо (максимально 3,1%). Причем содержание этих компонентов в нем весьма изменчиво. В другом случае фаматинит (ан. 27) развивается по халькозибиту и примесей, кроме серебра, не содержит. В то же время общим для фаматинитов обоих месторождений является присутствие мышьяка (0,5—1,1%) и дефицит в отношении серы. Резким недостатком серы данные фаматиниты отличаются от приводимых в литературе [4, 6].

*Бертьерит* довольно распространенный минерал сурьмяных и золото-сурьмяных месторождений мира, наблюдающийся в тесной ассоциации с антимонитом или другими сульфоантимонитами. В Якутии отмечается лишь в золоторудных месторождениях Адычанского брахиантиклинория, как в золото-кварцевых малосульфидных, так и в золото-сурьмяных полиформационных. В последних количественная роль его резко возрастает и местами он слагает мономинеральные обособления в кварц-карбонатных прожилках флангов рудных зон и внешнего ореола прожилкования. Подобно цинкениду и халькозибиту выделяются две его генерации. Первая, связанная с ранними ассоциациями сульфоантимонитов золото-кварцевого процесса, интенсивно корродируется антимонитом [8]. При замещении бертьерита антимонитом, протекающем обычно по спайности минерала, вместе с новообразованиями мелкозернистого антимонита возникает вначале мелкая сыпь пирита, укрупняющаяся с развитием процесса замещения. Новообразованный пирит содержит примесь сурьмы и никеля, варьирующую в широкие пределы (0,1—6,5% и 0,1—4,5% соответственно). Вместе с сурьмянистым пиритом иногда ассоциирует ульманнит. В такой ассоциации В.С. Груздевым и др. [22] описан стибнопирит (21,7% Sb). Вторая генерация бертьерита кристаллизуется в ассоциации с антимонитом, несколько опережая его по времени, и не испытывает с его стороны никакой коррозии.

В связи с тем, что бертьерит ассоциирует с антимонитом и сульфоантимонитами, не имеющими ясно выраженной окраски, он хорошо выделяется на их фоне своим бледно-розоватым оттенком. При длительном хранении полированных шлифов покрывается бурокоричневым, иногда иризирующим налетом. Характерно также травление КОН, но значительно более слабое, чем у антимонита, и варьирующая в разных месторождениях микротвердость, более высокая (240—290 кг/мм<sup>2</sup>), чем приводится в литературе [23].

Анализы бертьерита (табл. 2, ан. 28—31) всех месторождений характеризуются прежде всего некомпенсированностью катионной группы. Это касается и анализов, приводимых в литературе [24]. За исключением 2-й генерации бертьерита, в нем нет существенных примесей других элементов, которые устанавливаются спектральным анализом на уровне сотых—тысячных долей процента.

*Овихиит* является характерным минералом сереброносных полиметаллических руд и описан для ряда месторождений Забайкалья (25), Якутии (26), Приморья (27). В золоторудных месторождениях Узбекистана диагностирован Р.П. Бадаловой и др. (5). В золоторудных месторождениях восточной Якутии встречается лишь при наложении на них сереброносной полиметаллической минерализации. В этом случае в участках регенерированного прозрачного кварца в мелких друзовых пустотках в ассоциации с фрейбергитом, пираргиритом и буланжеритом наблюдаются тонкоигольчатые выделения овихиита. Изредка, вместе с буланжеритом в виде игольчатых метакристаллов он располагается в сфалерите. По своим оптическим характеристикам, микротвердости не отличаются от своих бедных серебром аналогов, известных в литературе [25, 26]. Имеющиеся анализы овихиита (табл. 2, ан. 32) по своим формульным коэффициентам значительно отличаются от известной формулы при расчете ее на 28 атомов. Если в расчете серебро принять за единицу, то полученная формула имеет несколько иной вид —  $AgPb_5Sb_5S_{12}$ . Учитывая новые находки еще более бедных серебром сульфоантимонитов свинца и серебра (28) — можно повидимому, выделить гомологический ряд овихиита с меняющимся соотношением компонентов.

**Пираргирит и миаргирит** для месторождений золото—кварцевой малосульфидной формации нехарактерны. Они встречены только в полиформационных месторождениях. Первый, уже упоминавшийся в ассоциации с комплексом регенерированных серебросодержащих минералов, проявляет наиболее тесную пространственную связь с фрейбергитом, хотя и выделяется позже него. Ассоциация минералов влияет на примесный состав пираргирита (ан. 33) в котором обнаруживается также медь (0,4%) и свинец (0,2%). Миаргирит (ан. 34) встречен в золото—сурьмяном месторождении, как продукт реакционных взаимоотношений золота средней пробыности с сурьмяноносными растворами. В результате этих взаимоотношений на золоте возникает реакционная кайма аурустибита, распадающегося в дальнейшем на высокопробное золото и антимонит, а избыток серебра связывается в миаргирит (рис. 5).

Изложенный материал свидетельствует о большом видовом разнообразии сульфоантимонитов в золоторудных месторождениях восточной Якутии. Наиболее широкий и необычный для месторождений чистой формационной линии набор минералов этого класса характеризует полиформационные месторождения. Такие сульфоантимониты являются индикаторами гетерогенного генезиса месторождений.

Распространенность сульфоантимонитов по месторождениям и рудным телам показывает, что наиболее тесны их ассоциации по ведущему катиону: сульфоантимониты свинца — буланжерит, цинкениит, джемсонит, менегенит, бурнонит; железа — бертьерит, джемсонит. Связующим звеном между выделенными ассоциациями являются сульфоантимониты меди — бурнонит, халькостибит, фаматинит. С другой стороны отмечается некоторая специфика в распространенности сульфоантимонитов месторождений различных структурно—тектонических зон. Так, для месторождений Иньяли—Дебинского мегасинклиория свойственно сочетание сульфоантимонитов свинца, меди и железа, при ведущей роли первых: для Южно—Верхоянского мегасинклиория — свинца и меди, с резко преобладающим развитием сульфоантимонитов свинца; для Адычанского брахиантклиория — основными являются сульфоантимониты железа, с угнетенным распространением сульфоантимонитов меди. Распространенность сульфоантимонитов свинца или меди может указывать на преобладание в глубоких частях месторождений в ассоциации поздних сульфидов галенита или халькопирита.



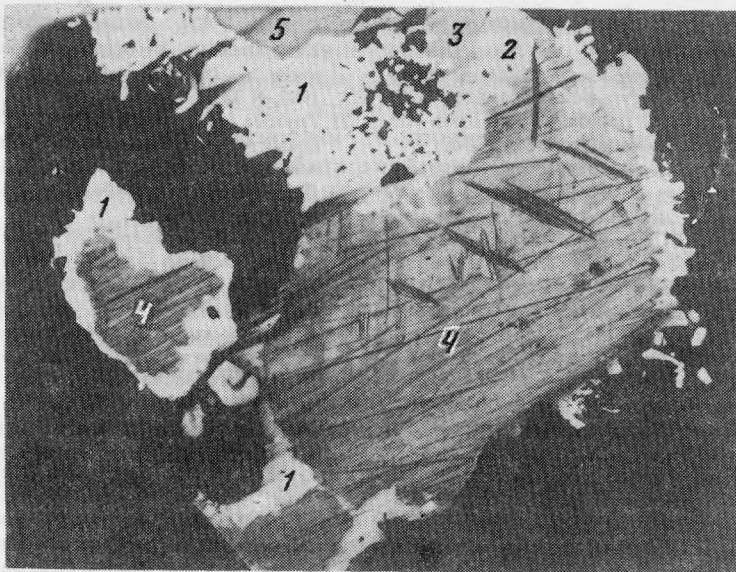


Рис. 5. Реакционная кайма аурустибита (1) с включениями халькоститита (2) и миаргирита (3) на золоте (4)

5 — антимонит, черное — кварц. Полир. шлиф. увел. 350

Состав сульфоантимонитов отражает условия их кристаллизации, которая происходит обычно в условиях недосыщенности серой, чем и объясняется дефицит ее в формулах большинства сульфоантимонитов. Для вторых генераций однотипных сульфоантимонитов, образующихся в полиформационных месторождениях и парагенных с антимонитом, характерен, напротив, избыток серы и сурьмы, при дефиците металлов катионной группы. В сульфоантимонитах месторождений Инъяли—Дебинского мегасинклиория присутствие висмута является следствием локализации в дайковых породах, комагматичных гранитоидам и характеризующимся повышенным геохимическим фоном висмута. Это является косвенным свидетельством связи золотого оруденения с гранитоидным магматизмом.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Сахарова М.С., Кривицкая Н.Н. О халькоститите Дарасунского золоторудного месторождения. Зап. Всес. минералог. об-ва, 1970, ч. 99, N 3.
- Филимонова А.А. Об ассоциациях сульфоантимонитов свинца в рудах Дарасунского месторождения. — Геология рудн. месторождений, 1967, т. 9; N 2.
- Андреев В.С., Бородаев Ю.С., Щибрик В.И. О геохроните из месторождений Бестюбе и Жайрем (центральный Казахстан). — Вестник МГУ. Геология, 1974, N 2.
- Успенская М.Е., Щибрик В.И. О фаматините в рудах месторождения Бестюбе (Центральный Казахстан). — Вестник МГУ. Геология, 1975, N 5.
- Бадалова Р.П., Агапова Г.Н., Юсупова Е.Н. О сульфосолях в золоторудных месторождениях Узбекистана. — Сб. науч. тр. Ташкент. ун-та 1977, N 541.
- Клемперт С.Я., Королева И.В., Рябева Е.Г., Дубакина Л.С. Фаматинит — первая находка в Узбекистане. — Докл. АН УзССР, 1980, N 3.
- Гамянин Г.Н. Минералого-геохимические особенности золотого оруденения. — В кн.: Гранитоиды Южного Верхоянья. М.: Наука, 1970.
- Гамянин Г.Н. Минеральные типы золоторудных месторождений. — В кн.: Позднемезозойский магматизм и золотое оруденение Верхне-Индигирского района. М.: Наука, 1971.
- Индолев Л.Н., Жданов Ю.Я., Суплецов В.М. Сурьмяное оруденение Верхояно-Колымской провинции. Новосибирск: Наука, 1980.
- Гусев Г.С. Складчатая структура и разломы Верхояно-Чукотской системы мезозоид. М.: Наука, 1979.
- Бородаев Ю.С. Минеральные ассоциации в системе Pb—Sb—S на месторождениях различных типов. — Геология рудн. месторождений, 1978, т. 20, N 1.
- Чвилева Т.Н. Минералогическая характеристика

- ка и диагностика сульфоантимонитов свинца. М.: Наука, 1973.
13. *Мозгова Н.Н., Бортников Н.С.* О нестехиометрии игольчатых сульфоантимонитов свинца. 26 сессия МГК, Париж, 1980. Докл. сов. геологов. Геохимия. минерал. М., 1980.
  14. *Скорняков П.И.* Висмутсодержащая разновидность буланжерита из Штурмовского месторождения. — В кн.: Материалы по геологии Северо-Востока СССР. 1949, N 5.
  15. *Чулева Т.Н., Новороссова Л.Е.* О висмутсодержащем буланжерите. — В кн.: Экспериментально-методические исследования рудных минералов. М.: Наука, 1965.
  16. *Успенская М.Е., Щибрик В.И.* О находке менегенита и последовательности образования сульфоантимонитов свинца в рудах месторождений Бестюбе (Центральный Казахстан). — Вестник МГУ. Геология, 1976, N 1.
  17. *Grundmann G., Hübner G.* Chalkostibit von Abfoltersbach und Nikolsdorf (Osttirol). — Karinthin, 1973, N 68.
  18. *Новикова Т.И.* Сульфосоли меди и особенности размещения их на площади Зеравшано-Гиссарского рудно-сурьмяного пояса. — Минералогия Таджикистана. Душанбе, 1979, N 4.
  19. *Бородаев Ю.С., Мозгова Н.Н., Сендерова В.М.* О халькостибите из Терекская (Киргизская ССР). — Докл. АН СССР, 1968, т. 178, N 3.
  20. *Гамянин Г.Н.* Параганезисы рудных минералов золоторудных месторождений Верхне-Индигирского района — Геология и геофизика, 1965, N 7.
  21. *Бадалова Р.П., Рябева Е.Г., Дубакина А.С.* Халькостибит — первая находка в Узбекистане. — Зап. Узб. отд. Всес. минерал. об-ва, 1980, N 33.
  22. *Груздев В.С., Прушинская Э.Я., Спиридонов Э.М.* и др. Сурьмянистый пирит. — Докл. АН СССР, 1982, т. 264, N 2.
  23. *Диагностические свойства рудных минералов.* М.: Недра, 1975.
  24. *Костов Р.* Бертьерит из Рибиново (Юго-Западные Родопы) — новый минерал Болгарии. — Списание БЪЛГ. геол. дружество, 1979, т. 40, N 3.
  25. *Тимофеевский Д.А.* О сульфоантимонитах свинца и серебра группы овихитов месторождений Восточного Забайкалья. — Зап. Всес. минералог. об-ва, 1967, ч. 96, N 1.
  26. *Индолев Л.Н., Невойса Г.Г., Паринова З.Ф.* Новые данные о сульфоантимонитах свинца и серебра из месторождений Западного Верхоянья. — В кн.: Минералогия эндоген. месторожд. Якутии. Новосибирск: Наука, 1974.
  27. *Свешникова О.Л.* О находке овихита в рудах месторождения Южное (Приморье). — В кн.: Новые данные о минералах СССР. вып. 28. М.: Наука, 1979.
  28. *Казаченко В.Т., Чубаров Н.М., Романенко И.М.* Новый сульфоантимонит свинца и серебра одного из полиметаллических месторождений Приморья. — В кн.: Геология окраин континентов. Владивосток, 1979.

УДК 549:549.623.5:553.3.064.34:546.78/79

*Т.И. ГЕТМАНСКАЯ, Н.В. ДОБРОВОЛЬСКАЯ, И.И. КУПРИЯНОВА, В.К. ПОЛИТОВ*

## ТИПОМОРФНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗИСТОСТИ СЛЮД ГРЕЙЗЕНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОЛЬФРАМА И БЕРИЛЛИЯ И МАГНЕТОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Слюды входят в качестве постоянной составной части в грейзены самых различных типов и характеризуются переменным составом, закономерно изменяющимся по мере развития постмагматического минералообразования [1]. Поэтому изучение вариаций их состава в разной обстановке может служить для распознавания генезиса грейзенов и сопутствующего им оруденения. Железистость слюд является информативным типоморфным свойством и для ее экспрессного определения разработан метод, основанный на измерении магнитной восприимчивости минералов.

### МАГНЕТОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ $\Sigma(\text{Fe} + \text{Mn})$ В СЛЮДАХ

Обычное для слюд содержание железа и марганца определяет их принадлежность к парамагнитным веществам. Лишь единичные разности с минимальным содержанием железа проявляют диамагнитные свойства. Литературные данные о магнитных свойствах слюд немногочисленные и проведены на небольшом количестве образцов. На примере 5 образцов [2] рассмотрена зависимость

магнитной восприимчивости слюд от содержания ионов — магнитофоров (железа, марганца) и проведено сопоставление измеренных и расчетных значений  $\chi$ . Отмечено, что магнитная восприимчивость исследованных слюд подчиняется закону Кюри—Вейсса, т.е.  $\chi = c/(T-\theta)$ , где  $\chi$  — магнитная восприимчивость,  $C$  — константа Кюри,  $T$  — абсолютная температура,  $\theta$  — постоянная Вейсса, определяемая обменным и спин-орбитальным взаимодействием в данной кристаллической структуре. Исследование магнитной восприимчивости триоктаэдрических слюд (флогопита, биотита, лепидомелана) показало, что  $\chi$  колеблется в пределах от  $0,64 \cdot 10^{-6}$  до  $78,8 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г [3]. В той же работе указано, что образцы с большим содержанием Fe<sup>2+</sup> характеризуются более высокими значениями магнитной восприимчивости, чем образцы с аналогичным содержанием Fe<sup>3+</sup>. Это противоречит общепринятым представлениям, поскольку ион Fe<sup>3+</sup>, имеющий пять неспаренных электронов, создает более высокий магнитный момент  $P_{эфф} = 5,92 \mu_B$ , чем йон Fe<sup>2+</sup> с четырьмя неспаренными электронами, для которого  $P_{эфф} = 4,9 \mu_B$  [4].

В работах [5, 6] показана возможность определения по магнитной восприимчивости суммарного содержания железа и марганца для магнезиально-железистых силикатов (биотитов, амфиболов, пироксенов) и других групп минералов. Однако при определении суммарного содержания FeO + MnO в минералах по  $\chi$  неизбежна ошибка, вызванная различием эффективных магнитных моментов для Fe<sup>2+</sup> ( $P_{эфф} = 4,9 \mu_B$ ) и для Mn<sup>2+</sup> ( $P_{эфф} = 5,92 \mu_B$ ).

В задачу наших исследований входило установление количественной зависимости между содержанием парамагнитных ионов (Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>) и величиной магнитной восприимчивости слюд.

Измерение удельной магнитной восприимчивости проводилось методом Фарадея на специальных магнитных весах чувствительностью  $2 \cdot 10^{-4}$  г, что позволяло работать с навесками 5—30 мг. Чувствительность метода —  $10^{-8}$  Cu [7]. Магнитная восприимчивость определялась при комнатной температуре в полях различной напряженности ( $H=5500, 8800, 13000, 14800$  эрстед). Это давало возможность обнаружить возможные в слюдах микроростки сильно магнитных фаз, так как у них, в отличие от парамагнетиков, наблюдается зависимость  $\chi$  от  $H$ . Для большей части образцов изученных слюд (флогопита, мусковита, фенгита, маргарита) зависимости  $\chi$  от  $H$  не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии в них включений сильномагнитных минералов и вхождении ионов железа и марганца в кристаллическую решетку слюд в таком количестве, что между ними отсутствует взаимодействие.

В табл. 1, 2 приведены средние значения,  $\chi$ , вычисленные из четырех измерений каждого образца, проведенных с точностью  $\pm 1$  отн.%. Для биотитов, у которых отмечается зависимость  $\chi$  от  $H$ , указаны интервалы колебаний магнитной восприимчивости от максимального значения при  $H=5500$  эрстед до минимального при  $H=14800$  эрстед. Магнитная восприимчивость изученных слюд (73 образца) колеблется в широких пределах от  $-0,32 \cdot 10^{-6}$  до  $93,5 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г. Отрицательное значение  $\chi = -0,32 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г у маргарита указывает на отсутствие или низкое содержание (ниже предела чувствительности метода 0,2%) в минерале парамагнитных ионов. Особенно высокие значения магнитной восприимчивости отмечены у биотитов, в которых содержание FeO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> превышает 15—20%.

Для сопоставления с экспериментальными данными магнитная восприимчивость изученных слюд рассчитана по формуле:

$$\chi = 423,6 \cdot 10^{-9} \cdot \sum \frac{C_i P_{iэфф}^2}{M_i} [8],$$

где  $C_i$  — концентрация парамагнитного иона,  $P_{iэфф}$  — его эффективный магнитный момент,  $M_i$  — атомная масса того же иона.

Для относительно маложелезистых разновидностей (флогопита, мусковита, фенгита, маргарита) экспериментальная магнитная восприимчивость хорошо

Таблица 1  
Расчет магнитной восприимчивости диоктаэдрических слюд по содержанию в них парамагнитных ионов

№ пп	Минерал, образец	$\chi \cdot 10^6$ расчетное	$\chi \cdot 10^6$ опытное	$\Sigma(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ в пересчете на FeO по $\chi$	$\Sigma(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ по $x/a$
Мусковит					
1	34-127	2,35	2,53	1,63	1,63
2	34-47	2,99	2,62	2,11	2,11
3	34-68	3,42	2,64	2,42	2,42
4	109-30	2,54	2,70	1,80	1,80
5	Сг33-48	3,07	2,86	1,47	1,70
6	С-273	3,09	3,13	1,40	1,67
7	34-55	3,57	3,21	2,52	2,52
8	34-556	3,71	3,24	2,48	2,58
9	МА-206	3,97	3,45	2,31	2,40
10	Б-179	3,86	3,47	1,32	2,03
11	Б-179	3,86	3,47	1,25	1,96
12	ВВ-5	4,51	4,35	2,63	2,78
13	С-2916	5,31	4,45	2,62	3,00
14	С-294	5,34	4,70	2,76	2,97
15	Квц-5	5,82	4,94	3,28	3,39
16	Сг-130-3	5,63	5,07	2,73	3,04
17	VI-II	6,08	6,25	4,30	4,37
18	Квс-3-3	7,22	6,78	3,92	4,12
19	Д-240	6,86	6,81	4,01	4,33
20	425-28	8,69	8,80	5,22	5,42
21	Ко-13	9,32	9,59	5,49	5,90
22	425-19	11,26	9,77	5,82	6,37
23	С-527	11,3	10,9	6,68	6,93
Фенгит					
24	427	5,49	4,76	2,63	2,97
25	Ш-703	11,9	11,0	6,67	7,07
26	Ш-568	13,4	13,2	7,79	8,39
Маргарит					
27	109-13	0,46	0,32	0,33	0,42
28	34-147	0,86	0,50	0,55	0,59

согласуется с расчетными значениями, вычисленными по данным содержания парамагнитных ионов, определенных химическим анализом. Расхождение не превышает  $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ , т.е.  $\pm 6$  отн. %. Таким образом, полученная нами хорошая согласованность расчетных и экспериментальных результатов для флогопита, мусковита, фенгита и маргарита указывает на линейную зависимость их магнитной восприимчивости от содержания парамагнитных ионов с учетом их различной парамагнитной природы.

Расхождение между  $\chi_{\text{экс}}$  и  $\chi_{\text{расч.}}$  до  $9,0 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$  (до  $\pm 15$  отн. %) в протолитионитах и биотитах можно объяснить возникновением обменного взаимодействия между парамагнитными ионами. Аналогичное явление отмечалось нами в турмалинах [9] при высоких значениях  $\chi = 25 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$  и при соответствующей концентрации парамагнитных ионов выше 15 вес. %. Следовательно, при высоких значениях  $\chi$  слюды уже нельзя рассматривать как магниторазбавленную систему, и при расчете магнитной восприимчивости необходимо принимать во внимание величину постоянной Вейсса каждого образца.

Поскольку во флогопитах содержание окиси марганца (0,09—0,48%), как правило, на порядок ниже содержания железа (3,04—13,54%), влияние марганца на магнитные свойства можно пренебречь, считая, что все вариации в значениях

Т а б л и ц а 2

Расчет магнитной восприимчивости триоктаэдрических слюд по содержанию в них парамагнитных ионов

№ пп	Минерал, образец	$\chi \cdot 10^6$ расчетное	$\chi \cdot 10^6$ опытное	$\Sigma(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ в пересчете на FeO по $\chi$	$\Sigma(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ по $x/a$
Флогопит					
1	Крб-17	5,03	5,18	3,04	3,12
2	34-6	5,70	6,15	3,56	3,60
3	Чр-26	6,23	6,43	4,03	4,05
4	34-116	7,73	8,47	5,05	5,11
5	34-55a	9,90	9,81	7,00	7,00
6	78-8	10,0	10,1	6,19	6,34
7	Крб-12	9,51	10,2	5,63	5,84
8	ВВ-12	10,1	10,5	6,67	6,77
9	78-4	10,0	10,6	6,17	6,34
10	ВВ-4	10,5	10,8	6,12	6,29
11	34-46	11,0	10,8	7,74	7,74
12	Квс-2	10,7	11,0	6,29	6,56
13	Квс-3-2	11,0	11,4	6,50	6,64
14	34-47a	11,6	11,5	7,62	7,62
15	ПМ-13	10,9	11,8	7,60	7,60
16	1—4	11,7	11,9	7,21	7,41
17	34-38	12,6	12,7	8,92	8,92
18	140-86	11,9	12,8	7,39	7,57
19	140-31	12,7	13,3	7,64	7,84
20	Кв-1	14,7	15,0	9,06	9,28
21	Эшт-28	15,9	16,6	9,95	10,19
22	Эшт-19	16,5	16,9	10,27	10,57
23	105-11	17,8	18,0	10,97	11,24
24	109-34	17,6	18,2	11,04	11,30
25	23-8	19,2	20,7	12,29	12,50
26	Эшт-9	22,2	22,7	13,54	13,89
27	Эшт-15	22,6	23,2	13,89	14,30
28	Ш-694	21,7	22,6		13,90
29	Сар-43	21,9	24,2		12,83
30	У20-20	22,0	25,3		13,82
Протолитионит					
31	Ш-497	23,4	25,5		15,33
32	186	24,7	27,4		13,46
33	Кт-16	24,5	27,9		15,58
34	У17-11	26,4	28,2		15,51
35	163	26,7	29,3		14,21
36	Ш-454	29,8	30,6		18,32
37	У18-79 зел.	30,3	32,5		17,17
38	У18-79 кор.	35,4	37,4		18,13
39	М-641	31,2	38,5		20,15
Биотит					
40	710	29,8	32,5		17,73
41	У1447	44,7	46,8		30,00
42	709	28,3	48,9—37,7		16,58
43	n-459	53,6	62,4		33,58
44	701	27,4	73,4—46,1		15,96
45	шч-58	41,9	93,5—63,8		26,63

магнитной восприимчивости флогопитов обусловлены, главным образом, различной концентрацией FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

На рис. 1 приведен график зависимости измеренной магнитной восприимчивости флогопита только от общего содержания железа в пересчете на FeO. Разброс точек на графике обусловлен в основном неточным определением общего железа

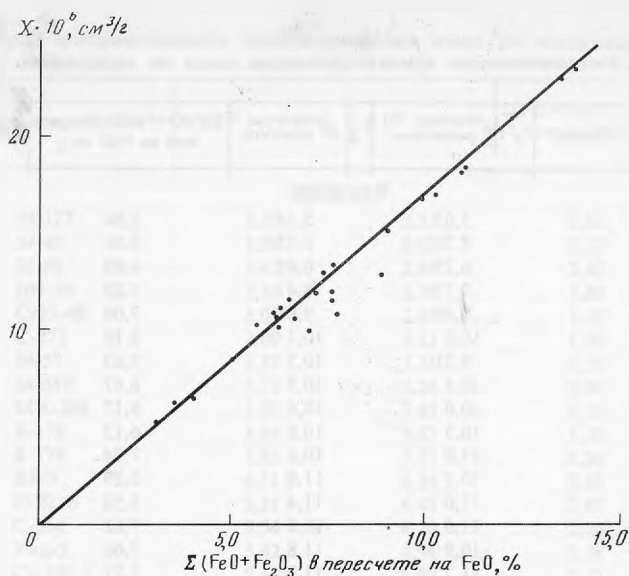


Рис. 1. Зависимость магнитной восприимчивости триоктаэдрических слюд от содержания в них парамагнитных ионов

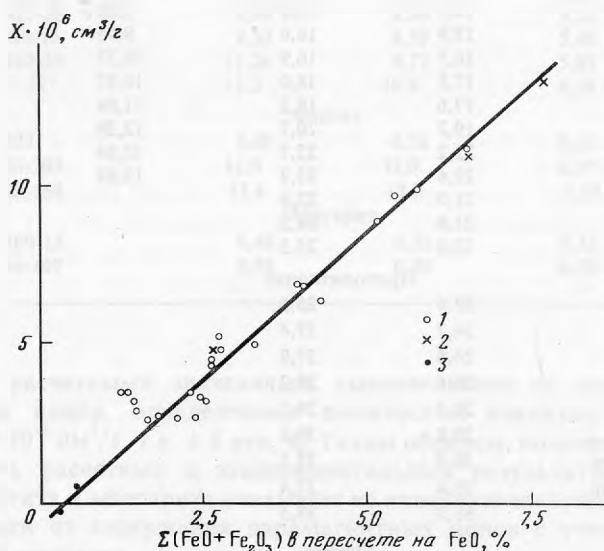


Рис. 2. Зависимость магнитной восприимчивости диоктаэдрических слюд от содержания в них парамагнитных ионов

1 — мусковит, 2 — фенит, 3 — маргарит

в флогопитах количественным спектральным анализом (обр. 34-38; 34-46; 34-47а, 34-55а, 34-127а, ПМ-13).

Для образцов мусковита, фенгита, маргарита также отмечается линейная зависимость магнитной восприимчивости от содержаний  $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  (в пересчете на  $\text{FeO}$ ) (рис. 2), но с большим разбросом точек, чем для флогопита в области малых значений  $\chi$ . Очевидно, для слюд этого ряда необходимо учитывать влияние на магнитные свойства и марганца, поскольку его содержание соизмеримо с содержанием железа.

Линейная зависимость между  $\chi$  и концентрацией железа в флогопите, мусковите, фенгите и маргарите дает возможность решать обратную задачу: по величине магнитной восприимчивости определять содержание железа в этих минералах. Для химически проанализированных образцов слюд (флогопита, мусковита, фенгита, маргарита) был рассчитан коэффициент корреляции ( $r$ ) между измеренными значениями магнитной восприимчивости и суммарным содержанием железа, пересчитанным на  $\text{FeO}$ . Для флогопита  $r = 0,98$  при доверительном интервале  $r = 0,99-0,96$ , уравнение регрессий имеет вид  $\chi = 1,67 \cdot 10^{-6} C_{\text{FeO}} - 0,27^{-6}$ , т.е. содержание железа равно:  $C_{\text{FeO}} = 0,60\chi \cdot 10^{-6} + 0,16$ . Коэффициент корреляции для мусковита, фенгита и маргарита  $r=0,98$  при доверительном интервале  $r=0,99-0,96$ ; уравнение регрессии имеет вид:  $\chi=1,72 \cdot 10^{-6}$ ,  $C_{\text{FeO}}=0,22^{-6}$ , и содержание железа определяется уравнением:  $C_{\text{FeO}}=0,58\chi \cdot 10^{-6} + 0,13$ .

По приведенным уравнениям в флогопите, мусковите, фенгите и маргарите можно определить суммарное содержание железа с точностью от 0,5 до 10% отн. %. Следует отметить, что магнетохимический метод определения содержаний железа в слюдах по величине магнитной восприимчивости чувствительнее количественного спектрального анализа и приближается по точности к химическому анализу. Преимуществом магнетохимического метода является маленькая (5—30 мг) навеска минерала для измерения  $\chi$ , сравнительно небольшая трудоемкость определений, а также возможность различать конституционные и механические примеси железа в слюдах.

#### ЭВОЛЮЦИЯ ЖЕЛЕЗИСТОСТИ СЛЮД В ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ АССОЦИАЦИЯХ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ОТДЕЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В задачу исследований входило проследить, как меняется железистость слюд во времени и в пространстве в различных типах грейзеновых месторождений. Было приведено изучение железистости слюд из последовательных минеральных ассоциаций на бериллиевых, вольфрамовых и комплексных месторождениях различных типов.

#### Месторождения стадии раннего отложения

Эволюцию состава слюд в ходе формирования отдельного месторождения можно проследить на примере одного из месторождений флогопит-маргарит-бериллового типа, которое относится к маргарит-плагиоклаз-флогопитовой фации грейзенов стадии раннего отложения [10, 11]. Оно залегает в боковом экзоконтакте крупного глубоко эродированного гранитного массива среди вмещающих пород ультраосновного и основного состава. Бериллиевое оруденение связано с двумя типами рудных тел: слюдитовыми зонами и берилл-мусковит-плагиоклазовыми жилами. Слюдитовые зоны сложены расланцованными и разлинзованными флюорит-флогопитовыми породами (слюдитами) с обломками (будинами) берилл-плагиоклазовых и берилл-мусковитовых жил и прожилков. Берилл-мусковит-плагиоклазовые жилы также сопровождаются ореолами флюорит-флогопитовых метасоматических пород, но относительно меньшей мощности.

Схематично последовательность формирования рудных тел представляется следующим образом. Взаимодействие рудообразующих растворов с ультраосновными вмещающими породами вызвало их оталькование и слабую флогопитизацию, а сами растворы при этом обогащались магнием и обеднялись кремнеземом и калием. В результате приоткрывавшиеся трещины были выполнены плагиоклазом с небольшим количеством кварца. В дальнейшем происходило образование мощных околосильных флогопитовых пород. Обусловленное этим изменение состава растворов привело к замещению плагиоклаза альбитом, а затем развитие берилл-

флюорит-мусковитовой минеральной ассоциации. На заключительной стадии минералообразования данного месторождения интенсивно проявились растворение берилла и замещение его рыхлыми агрегатами бертрандита с адуляром и фенгитом.

Морфология выделений флогопита определяется структурно-текстурными особенностями метасоматических пород. В нерассланцованных слюдитах флогопит обычно образует сноповидные и веерообразные сростки из пластинок длиной до 1 см, при рассланцевании размер пластинок уменьшается до 1—5 мм.

В берилл-мусковит-плаггиоклазовых и берилл-мусковитовых жилах мусковит встречается в виде пластинчатых выделений до 2—3 см в диаметре, часто образующих сноповидные сростки. В полостях и трещинах наблюдаются друзы тонкопластинчатых кристаллов. Кроме того, мелкочешуйчатые (1 мм и меньше) агрегаты мусковита слагают узкие (около 1 см) внутренние метасоматические зоны около жил среди диоритов и диоритовых порфиритов. Среди ультраосновных пород подобные внутренние зоны шириной 0,5—2 см сложены мелкочешуйчатым (0,01—0,02 мм) фукситом. Среди прилегающей флогопитовой зоны фуксит часто встречается в виде более крупных (до 0,5—1 см) пластинчатых или таблитчатых порфиробласт.

Мелкочешуйчатые агрегаты фенгита развиваются в пустотах и трещинах среди плаггиоклаза и мусковита, вблизи участков интенсивного выщелачивания и бертрандитизации берилла. Выделения фенгита часто имеют почковидную и сферолитовую форму.

Сопоставление содержания железа (особенно в сумме с магнием) в слюдах из трех последовательных минеральных ассоциаций показывает резкое его уменьшение от ранних ассоциаций к более поздним (рис. 3).

На Шумиловском Sn-W-месторождении выделяется три последовательные генерации слюд из метасоматических пород. Месторождение относится к кварц-протолитионит-топазовой фации грейзенов [12].

Шумиловский куполовидный выступ гранитоидов имеет изометричную форму, пологую кровлю и вскрыт на значительной площади порядка 20 км<sup>2</sup>. В апикальной зоне купола лейкократовые граниты основной фазы прорваны комплексом малых тел и даек мелкозернистых гранитов, аплитов, гранит-порфиров, обогащенных фтором, литием, рубидием. Основная грейзеновая зона месторождения вскрыта на глубине 90—100 м в зоне экзоконтакта гребневидного выступа мелкозернистых литий-фтористых гранитов. Зона имеет сложное зональное строение, обусловленное развитием нескольких фаций грейзенов, единичных кварц-топазовых жил и прожилков с вольфрамитом, касситеритом, висмутином. Установлена следующая метасоматическая зональность: гранит — кварц-микроклин-хлоритовая порода — слюдисто-кварцевый грейзен — слюдисто-топаз-кварцевый грейзен — кварц-топазовый грейзен. Эволюция метасоматического процесса отразилась на составе слюд.

Наиболее ранний протолитионит — мелкочешуйчатая слюда коричневого цвета с содержанием FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO — 14,2—19,95 вес. % и Li<sub>2</sub>O—1,82—2,13 вес. %. Наиболее железистая разновидность характерна для штокшайдера, где крупночешуйчатый протолитионит ассоциирует с кварцем и калиевым полевым шпатом.

Детальное изучение структуры протолитионита методом электронографии было проведено Б.Б. Звягиным и А.П. Жухлистым в лаборатории ИГЕМа. По их данным протолитиониты, несмотря на значительную вакантность октаэдров ( $Y = 2,61—2,81$ ), сохраняют все структурные особенности триоктаэдрических слюд и относятся к полиципной модификации 1M (3T). В протолитионитах из двух образцов выявлено наличие двух фаз: основной триоктаэдрической 1M(3T) и диоктаэдрической 2M<sub>1</sub>, что связано с зональным строением пластинок этих слюд вследствие замещения протолитионита более поздними генерациями слюд.

Параметр  $a_0$  в протолитионите колеблется от 9,19 до 9,16 Å. По мере увеличения интенсивности метасоматического замещения и повышения содержания топаза в грейзенах протолитионит замещается светло-серой слюдой, состав которой



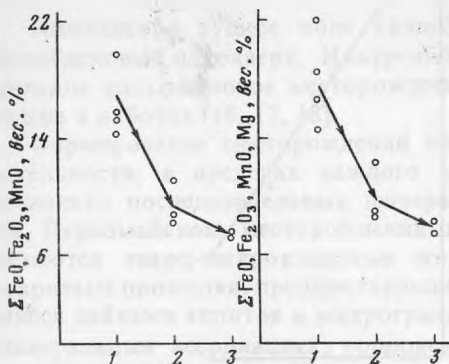


Рис. 3. Флогопит-маргарит-берилловый тип месторождений

1 — флогопиты из слюдитов с бериллом, 2 — мусковиты из мусковит-плагиоклазовых жил, 3 — фенгит из дуэляр-берtrandитовой ассоциации

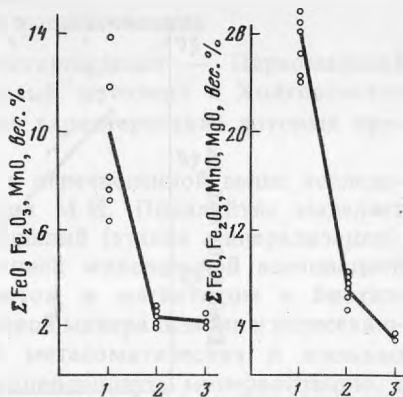


Рис. 4. Топаз-касситерит-вольфрамовый тип месторождений. Шумиловское месторождение

1 — протолитиониты из топаз-кварцевых грейзенов, 2 — литиево-железистые мусковиты из топаз-кварцевых грейзенов, 3 — фенгиты из слюдясто-кварцевых околожилных грейзенов

близок к известным составам литиевых мусковитов [13], но отличается от них высоким содержанием двухвалентных катионов и большей кремнеземистостью. Эти особенности состава явились основанием для выделения их в особую группу литиевых фенгит-мусковитов [14], интерпретируемых как изоморфные смеси диоктаэдрических мусковитового (80—40%), селадонитового (10—25%) и триоктаэдрического железо-литиевого (до 30—40%) компонентов. Слюды этого состава образуются при двух типах замещения: 1)  $2R^{3+} \rightarrow R^{2+} + \text{Si}$  — свойственный слюдам ряда мусковит-селадонит и 2)  $4R_{VI}^{2+} + 5\text{O}_{VI} = 6\text{Li} + 3R^{2+}$ ; частично замещение идет за счет заполнения октаэдрических позиций, поскольку количество октаэдрических катионов превышает  $2(2.03-2.46)$ , а количество двухвалентных катионов превышает таковое, необходимое для данного содержания кремния при вхождении селадонитового компонента. По структурным особенностям литиевые фенгиты относятся к слюдам диоктаэдрическим, с элементами триоктаэдричности,  $2M_1$  или представлены сочетанием двух модификаций  $2M_1$  и  $3T$  при преобладании  $2M_1$ . Содержание  $\text{Li}_2\text{O}$ —0,73—1,25%,  $\Sigma \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$  — 7,30—11,16%. Сопоставления химического состава последовательных генераций слюд свидетельствует о постепенном понижении содержания железа и одновременно лития, рубидия и фтора по мере понижения температуры (рис. 4). Эволюция состава сопровождается уменьшением параметров  $a_0$  кристаллической решетки слюд, степенью заполнения октаэдрических позиций и сменой их политипных модификаций [15].

#### Месторождения стадии кислотного выщелачивания

На Спокойнинском вольфрамовом месторождении, которое относится к мусковит-кварцевой фации грейзенов, выделено четыре генерации мусковита. Месторождение связано с лейкократовыми гранитами основной фазы стандартного геохимического типа. Апикальная зона куполовидного выступа интрузива сложена интенсивно грейзенизированными гранитами, содержащими пологие тела мусковит-кварцевых и кварцевых грейзенов. С удалением от кровли массива грейзены постепенно сменяются слабо грейзенизированными альбитизированными гранитами. Нижние горизонты массива сложены микроклинизированными гранитами с мусковитом. В верхних горизонтах месторождения среди мусковит-кварцевых грейзенов развиты маломощные зонки и жилковидные обособления грейзенов

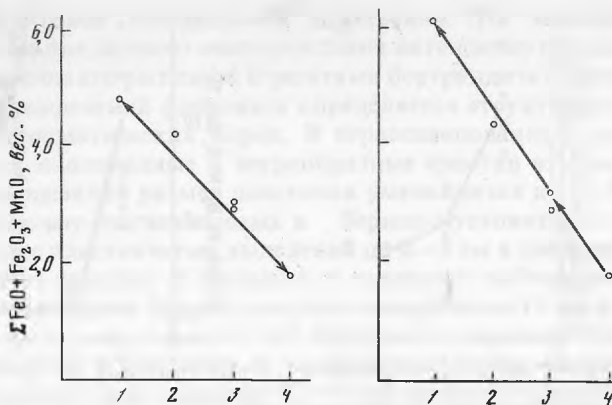


Рис. 5. Кварц-мусковит-вольфрамитовый тип. Спокойнинское месторождение

Мусковит из штокшейдера (1), из среднезернистого апогранита (2), из кварц-мусковитовых грейзенов (3), из слюдяного грейзена (4)

стадии сопряженного отложения мусковитового и полевошпат-мусковитового состава. На контакте гранитов с вмещающими породами локализовано крупное кварц-полевошпатовое пегматоидное тело — штокшейдер.

Мусковит I генерации образует мелкочешуйчатые агрегаты и единичные пластинки коричневатого-серого цвета в мелко-среднезернистых аляскитах II фазы, слагающей Спокойнинский гранитный купол. Как правило, мусковит I частично замещен менее железистой разновидностью мусковита II, отличающегося более светлой серой окраской; замещение начинается с краевых частей чешуек и постепенно распространяется к центру, образуя зональные разновидности. Интенсивность замещения в гранитах увеличивается по направлению к кровле массива, и в апикальной центральной и восточной его частях мусковит представлен II генерацией светло-серого цвета. В грейзенизированных гранитах и кварц-мусковитовых грейзенах развит мусковит II генерации с мелкими реликтами I и частичным замещением III — наиболее поздней генерацией мусковита яблочно-зеленого цвета. Интенсивность замещения мусковита II третьей генерацией усиливается в кварц-мусковитовых грейзенах. В грейзенах сопряженного отложения мусковитового, альбит-мусковитового состава развита только яблочно-зеленая III генерация мусковита.

Мусковит широко развит во всех последовательных минеральных ассоциациях, состав его эволюционирует от железистого в ранних ассоциациях до маложелезистого, близкого к теоретическому составу в наиболее поздних его генерациях (рис. 5). Высокие содержания железа (в меньшей мере магния) не сопровождаются замещением в тетраэдрическом слое и связаны, вероятно, с частичным заполнением вакансий в октаэдрической позиции ( $\gamma > 2$ ).

Размещение мусковитов нескольких генераций в пространстве подчиняется и согласуется с зональным размещением последовательных минеральных ассоциаций на месторождении. В нижних горизонтах купола и на его западном фланге развит наиболее железистый мусковит I генерации, в различной степени замещенный мусковитом II генерации. В средних горизонтах в гранитах — мусковит I—II, в грейзенах II—III с очень мелкими реликтами I генерации. В верхних горизонтах, центральной и восточной части купола развит преимущественно мусковит III с реликтами II генерации.

## Месторождения стадии позднего выщелачивания

Джидинское рудное поле включает три месторождения — Первомайский молибденовый штокверк, Инкурский вольфрамовый штокверк и Холтосонское жильное вольфрамовое месторождение, детальная характеристика которых приведена в работах [16, 17, 18].

Формирование месторождений происходило в перечисленной выше последовательности, в пределах каждого месторождения М.И. Повилайтис выделяет несколько последовательных минеральных ассоциаций (этапов минерализации). На Первомайском месторождении наиболее ранней минеральной ассоциацией являются кварц-микроклиновые жилы с биотитом и магнетитом и биотит-кварцевые прожилки, предшествующие молибденовой минерализации и пересекающиеся дайками аплитов и микрогранитов. В метасоматических и жильных минеральных ассоциациях, сопровождающих молибденовую минерализацию, а также в прожилках Инкурского и жилах Холтосонского месторождений развиты маложелезистые мусковиты, характерной особенностью их является необычно высокое содержание  $MnO$  (0,40—1,07%) и  $MgO$  (1,03—3,08%) (рис. 6).

### Постгрейзеновые месторождения

Изучение состава слюд из последовательных минеральных ассоциаций в более низкотемпературных постгрейзеновых месторождениях беризитовой формации показало обратную тенденцию их эволюции, а именно повышение железистости слюд по мере развития процесса. Состав слюды изучался на примере бериллиевого месторождения Сибири сульфидно-фенакит-берtrandитового типа [19]. Месторождение размещается далеко за пределами материнского интрузива и приурочено к толще нижнепалеозойских карбонатных пород, прорванных крупной дайкой гранит-порфиров, а также серией маломощных кулисообразно расположенных тел жильных гранитов.

Рудные прожилково-метасоматические зоны наследуют направление даек гранитов, зон разлинзования в доломитах и размещены вдоль контактов пород с различными физико-механическими свойствами. Эволюция метасоматического

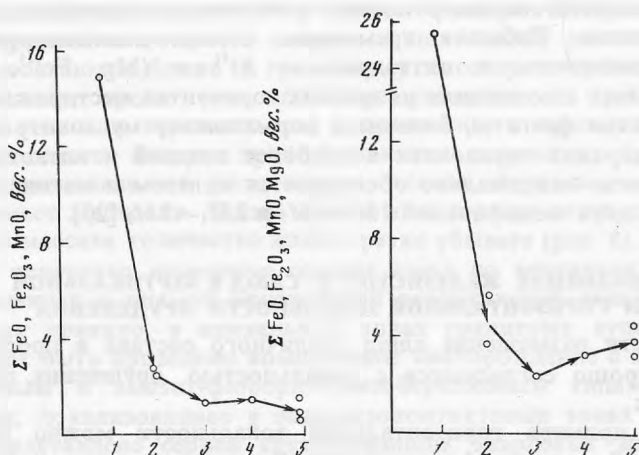


Рис. 6. Молибденит-гюбнеритовый тип месторождений. Джидинское рудное поле

1 — биотит из кварц-микроклин-молибденовых прожилков Первомайского месторождения, 2 — мусковит из мусковит-полевошпатовой околожильной породы Первомайского месторождения, 3 — мусковит из флюорит-мусковитового грейзена Первомайского месторождения, 4 — мусковит из слюдяного прожилка Инкурского месторождения, 5 — мусковит из кварц-гюбнеритовых и жил Холтосонского месторождения

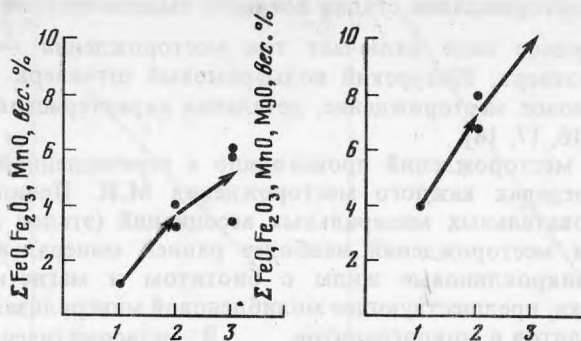


Рис. 7. Сульфидно-фенакит-берtrandитовый тип месторождений

Фенгит из флюорит-берилловых прожилков (1), флюорит-слюдистых зон (2) и хлорит-серицит-флюоритовых зон (3)

процесса и неоднородность вмещающих пород обусловили сложный минеральный состав руд и многообразии минеральных ассоциаций, в размещении которых устанавливается следующая закономерность: в диапазоне 300 м по вертикали прослеживается их смена от высокотемпературных к более низкотемпературным. На нижнем горизонте месторождения развиты прожилковые и метасоматические руды, состав которых варьирует в зависимости от характера вмещающей среды. Альбит-эпидот-флюоритовые руды с фенакитом и гельвином в известковых скарнах и диоритах; кварц-мусковит-флюоритовые и мусковит-флюоритовые с бериллом в дайках гранит-порфиров и участках чередования кварц-серицитовых сланцев и диоритов. На промежуточном горизонте в основном распространены турмалин-флюоритовые руды с фенакитом, хризобериллом и сульфидами (пиритом, арсенопиритом, сфалеритом и галенитом). В верхнем горизонте месторождения развиты хлорит-серицит-флюоритовые руды с берtrandитом, эвклазом, галенитом и буланжеритом. Околорудные изменения, сопутствующие берtrandит-фенакитовой минерализации, носят низкотемпературный характер и относятся к процессу березитизации.

Слюды широко развиты во всех минеральных ассоциациях и по особенностям химического состава относятся к высококремнистым разновидностям мусковита—фенгитам. Избыток кремнезема в них компенсируется широко проявленным замещением в октаэдрах —  $Al^{3+}$  —  $(Mg, Fe)^{2+}$ . В наиболее ранних минеральных ассоциациях на нижних горизонтах месторождения развиты наиболее железистые фенгиты, близкие к нормальному мусковиту модификации  $2M_1$  (рис. 7), в верхних горизонтах в наиболее поздней и низкотемпературной ассоциации фенгиты максимально обогащаются железом и магнием и представлены сочетанием двух модификаций  $1M-2M_1$  и  $2M_1-2M_2$  [20].

#### ИЗМЕНЕНИЕ ЖЕЛЕЗИСТОСТИ СЛЮД В ВЕРТИКАЛЬНОЙ И ГОРИЗОНТАЛЬНОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ ОРУДЕНЕНИЯ

Закономерности размещения слюд различного состава в пространстве подчиняются и хорошо согласуются с зональностью оруденения, проявленной на месторождении.

В качестве примера горизонтальной зональности можно привести одно из месторождений магнетит-флюорит-хризобериллового типа, грейзены которого относятся к флюорит-магнетит-протолитионитовой фации ранней стадии отложения [11, с. 48—54].

Месторождение расположено в экзоконтактовой части гранитного массива. В составе массива выделяются граниты главной фазы внедрения, подразделяемые на более глубинную и апикальную фации и граниты дополни-

тельной фазы. В составе слюд из разных фаз и фаций обнаруживаются существенные различия. Граниты главной интрузивной фазы относятся к лейкократовым разновидностям, от крупно- до среднезернистой структуры. Биотит представлен пластинчатыми выделениями длиной 2—3 мм в промежутках зерен полевых шпатов и кварца, в тесном прорастании со сфеном и другими акцессорными минералами. Граниты дополнительной интрузии представлены еще более лейкократовыми разновидностями мелко- и среднезернистой, часто порфиroidной структуры. В них главным темноцветным минералом является протолитионит, присутствующий в виде довольно редких мелких (0,5—2 мм) чешуек.

Рудные бериллиеносные тела месторождения связаны с залежами гранитвезувиановых скарнов и представлены темными магнетитсодержащими породами фестончато-полосчатой текстуры. Полосчатые породы подразделяются на несколько разновидностей, из которых наиболее распространенной и богатой бериллием является протолитионит-флюорит-магнетитовая порода с хризобериллом. Протолитионит образует мелкочешуйчатые агрегаты в тесной ассоциации с флюоритом, магнетитом, хризобериллом, турмалином. Чешуйки протолитионита обычно насыщены мелкими включениями флюорита (до ситовидной структуры).

В пределах этого же месторождения развиты полевошпатовые и кварцевые прожилки с бериллом и протолитионитом, которые сопровождаются ореолами грейзенизации вмещающих пород. Грейзены состоят из флогопита (во внутренних зонах — протолитионита), флюорита, полевых шпатов, кварца. В составе прожилков главными минералами являются калиевый полевой шпат и альбит, затем — протолитионит. Нередко встречаются также флюорит, эпидот, берилл, турмалин, кварц, топаз, мусковит.

Протолитионит образует в зальбандах прожилков сплошные оторочки шириной до 1—1,2 см, сложенные сноповидными сростками, которые расположены перпендикулярно контактам или ориентированы произвольно. Размер отдельных пластинок 0,5—1 см, обычно они имеют извилистые очертания с тесными взаимными прорастаниями и многочисленными включениями флюорита и полевого шпата. Встречаются также скелетные формы протолитионита среди агрегатов полевого шпата. Последовательность образования минералов в прожилках схематично представляется следующей: К—шпат—альбит—протолитионит (мусковит)—флюорит I—кварц-топаз—берилл—флюорит II. Пространственная зональность выражена в том, что скарны и полосчатые магнетитовые породы в целом располагаются ближе к гранитному массиву, а прожилковые зоны — несколько дальше; кроме того, по мере удаления от гранитного массива в горизонтальном или вертикальном направлении, в прожилках уменьшается количество полевого шпата, протолитионита, везувиана, граната, эпидота, аксинита, но увеличивается роль кварца, топаза, берилла, а место протолитионита занимает мусковит. Таким образом, в составе слюд по мере удаления от гранитного массива количество железа резко убывает (рис. 8).

Наиболее отчетливо изменение состава слюд по вертикали устанавливается на месторождениях с прямой контрастной вертикальной зональностью, расположенных, как правило, в апикальных зонах гранитных куполов. В качестве примера может быть приведено комплексное месторождение с кварц-касситерит-вольфрамитовым и амезит-флюорит-хризоберилловым типами оруденения в Средней Азии, локализованное в эндо-эзоконтактных зонах гранитного массива. Оно представлено серией крутопадающих кварцевых жил с вольфрамитом, касситеритом в апикальной зоне массива и метасоматическими телами слюдисто-флюоритового состава с бериллиевой минерализацией среди известняков и доломитов в экзоконтактной зоне массива. Кварцевые жилы вскрыты на глубину 400 м. В вертикальном разрезе устанавливаются следующие изме-

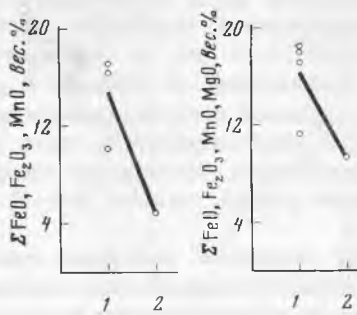


Рис. 8

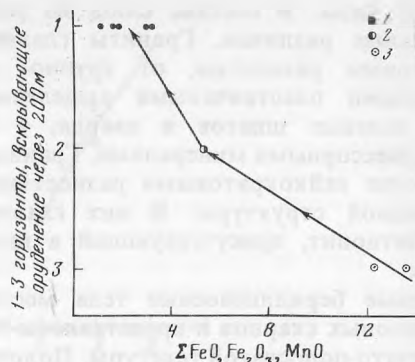


Рис. 9

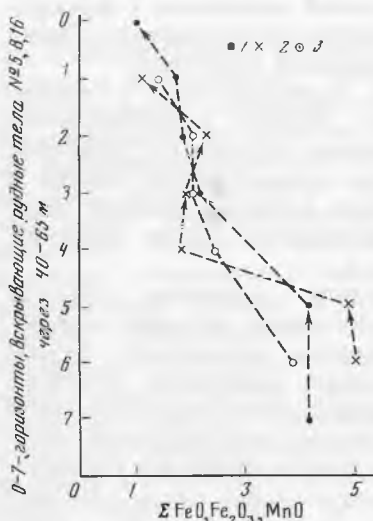


Рис. 10

Рис. 8. Магнетит-флюорит-хризоберилловый тип месторождений

1 — протолитиониты из магнетит-хризоберилловых тел, 2 — мусковиты из кварцевых прожилков с бериллом

Рис. 9. Комплексное месторождение с кварц-касситерит-вольфрамитовым и амезит-флюорит-хризоберилловым типами оруденения

1 — мусковит из мусковит-флюоритовых грейзенов с хризобериллом в породах кровли, 2 — мусковит из кварц-вольфрамовых жил в гранитах, 3 — ди-триоктаэдрическая слюда из околожильных слюдисто-топазных грейзенов в гранитах

Рис. 10. Кварц-касситерит-вольфрамитовый тип месторождений. Иультинское месторождение

Мусковит из рудных тел Водораздельной зоны (1), рудного тела 5 (2), рудного тела 16 (3)

нения состава рудных жил, околорудных и площадных метасоматических изменений.

В нижних горизонтах жилы сложены плотным серым кварцем с молибденитом, мелкозернистым гребенчатым кварцем с мелкопластинчатым вольфрамитом, ортоклазом, апатитом, арсенопиритом. Жилы сопровождаются оторочками грейзенов ортоклаз-слюдистого, кварц-слюдистого и слюдисто-топаз-кварцевого состава. Вмещающие граниты интенсивно микроклинизированы. Слюда в грейзеновых оторочках и жилах представлена высокожелезистой разновидностью промежуточного состава ряда биотит—мусковит, условно названной "ди-три"-слюдой (12—16 вес. % железа и 0,5—1 вес. % магния). Высокие содержания железа и в меньшей мере магния в этом случае сопровождаются слабыми замещениями в тетраэдрическом слое и связаны с частичным заполнением вакансий в октаэдрической позиции [15].

С уменьшением глубины в жилах исчезают такие минералы как ортоклаз, апатит, арсенопирит; сокращается распространенность топаза, "ди-три"-слюда сменяется светло-зеленым мелкочешуйчатым мусковитом с содержанием железа 5%. В околожильных оторочках развиты кварц-мусковитовые и кварц-мусковит-флюоритовые грейзены. Площадные изменения представлены широким развитием кварц-карбонат-серицитовых пород с флюоритом и пиритом.

В надинтрузивной зоне среди карбонатных пород развивается флюорит-бериллиевая минерализация. Наиболее распространены руды, залегающие среди известняков и доломитов. Подчиненным распространением пользуются мусковит-флюорит-эвклаз-хризоберилловые руды, развивающиеся по скарнам и флюорит-топаз-мусковит-фенакит-берилловые — по дайкам гранит-порфиоров. Мусковит во всех минеральных ассоциациях по химическому составу относится к мало-железистой разновидности. И так, от глубоких горизонтов к верхним наблюдается резкое уменьшение количества железа в составе слюд (рис. 9).

Закономерное изменение железистости мусковита по вертикали было установлено на Иульгинском оловянно-вольфрамовом месторождении, на котором зональность руд и сопровождающих минеральных ассоциаций проявлена довольно неотчетливо.

Месторождение приурочено к надкупольной зоне небольшого штока гранитов, осложняющего кровлю Иульгинского гратитного массива. Рудные кварц-касситерит-вольфрамитовые тела, залегающие в метаморфизованных песчаниках и песчано-глинистых породах, представляют собой мощные протяженные жилы, группирующиеся в несколько зон. Наиболее насыщена рудными телами Водораздельная зона северо-восточного простирания и в целом вертикального падения. Из этой зоны изучались слюды практически со всех горизонтов. В плоскости рудных тел расстояние от верхнего горизонта месторождения до кровли гранитов составляет 400 м. В этом направлении намечается увеличение содержания касситерита в жилах (по отношению к содержанию вольфрамит), увеличение содержаний Та и Nb в касситерите и вольфрамите, а также развитие таких минералов, как топаз и альбит — в основном в нижних горизонтах рудных тел, вблизи контакта гранитов.

Мусковит широко развит в виде линз и гнезд среди кварцевой жильной массы, а также в призальбандовых оторочках. Тесно ассоциирует с кварцем, топазом, иногда флюоритом и альбитом. Протяженность рудных тел по падению 250—400 м, содержание железа ( $FeO + Fe_2O_3 + MnO$ ) увеличивается от верхних к нижним горизонтам в 2,5 раза (от 1,5—2 вес.% до 4—5 вес.%).

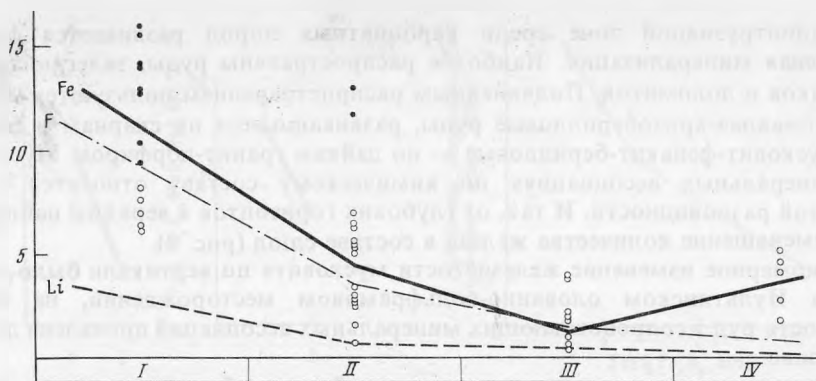
Установлено уменьшение железистости мусковита в образцах, отобранных с различных горизонтов из трех разных тел (рис. 10).

#### **ЖЕЛЕЗИСТОСТЬ СЛЮД КАК ПРИЗНАК ФОРМАЦИОННОЙ ПРИНАДЛЕЖНОСТИ ОРУДЕНЕНИЯ И ОЦЕНКИ ЭРОЗИОННОГО СРЕЗА РУДНЫХ ПОЛЕЙ И РУДНЫХ РАЙОНОВ**

В основу определения формационной принадлежности месторождений положено расчленение грейзенового процесса на три стадии: раннего отложения, кислотного выщелачивания и позднего отложения [21]. Каждой стадии грейзенизации соответствует определенный минеральный тип грейзенов, включающий некоторую группу фаций грейзенов. Последним можно сопоставить типы редкометалльных руд и месторождений.

Важность определения типа грейзенов для оценки эрозионного среза рудных полей и рудных районов связана с тем, что в расположении образований различных стадий грейзенизации наблюдается отчетливо выраженная пространственная зональность по отношению к гранитным интрузивам. Гипсометрически самое низкое место в боковых экзоконтактах занимают грейзеновые залежи стадии раннего отложения (например, флогопит-маргарит-берилловые или магнетит-флюорит-хризо-берилловые месторождения). При эрозионном срезе на уровне таких месторождений на глубину в данном рудном районе нельзя ожидать грейзеновых месторождений других типов.

Месторождения стадии кислотного выщелачивания чаще всего локализируются



**Рис. 11.** Содержание железа, лития и фтора в слюдах из месторождений различных типов I—IV — стадии грейзенизации. I — раннего отложения, II — кислотного выщелачивания, III — позднего отложения; IV — постгрейзеновые отложения. Типы месторождений соответствующих стадий: I — флогопит-маргарит-берилловый, магнетит-флюорит-хризоберилловый, топаз-касситерит-вольфрамитовый; II — кварц-касситерит-вольфрамитовый, кварц-мусковит-вольфрамитовый, висмутин-касситерит-берилл-вольфрамитовый; III — мусковит-флюорит-берилловый, аметит-флюорит-хризоберилловый, молибденит-гюбнеритовый; IV — флюорит-бертрандит-фенакитовый, сульфидно-фенакит-бертрандитовый, сульфидно-ферберит-шеелитовый

в апикальной части гранитных интрузивов или непосредственно в надинтрузивной зоне. Если такие месторождения обнаружены на вершинах возвышенностей, то в понижениях рельефа или в тектонически приподнятых блоках могут быть вскрыты месторождения стадии раннего отложения.

При наличии в рудном районе месторождений стадии позднего отложения в надинтрузивной зоне, с большой вероятностью, можно предсказать, что в нижележащем гранитном интрузиве будут находиться месторождения стадии кислотного выщелачивания с соответствующим комплексом полезных компонентов. Месторождения же ранней стадии отложения на доступной глубине, как правило, отсутствуют вовсе или невелики по масштабам.

В связи с изложенным понятна важная роль признаков, позволяющих определить формационную принадлежность месторождений. Одним из важных критериев в этом плане может служить состав слюд грейзенов и жильных образований. Как было показано, железистость мусковитов в ходе грейзенового процесса изменяется волнообразно: с минимальным содержанием в мусковитах из месторождений стадии позднего отложения и некоторым его повышением в постгрейзеновых месторождениях (березиты и т.п.). Если принять во внимание также относительную распространенность ди- и три-октаэдрических слюд в грейзенах разных стадий, эта закономерность проявится еще более отчетливо (рис. 11). В дополнение к этому следует учитывать, что содержания лития и фтора в слюдах убывают с понижением температуры рудообразования.

Помимо указанной общей закономерности, в эволюции состава слюд не менее важное значение имеет изменение состава слюд в ходе формирования конкретных (отдельных) месторождений.

Таким образом, железистость слюд является важным типоморфным свойством, закономерно изменяющимся по мере развития постмагматического минералообразования. Эта зависимость проявляется как при рассмотрении всех этапов постмагматического процесса, так и при анализе последовательности рудообразования каждого конкретного месторождения. При четко проявленной зональности отложения железистость слюд резко изменяется в вертикальном или горизонтальном направлении.

Вследствие этого железистость слюд в сочетании с другими их свойствами



позволяет судить о последовательности минералообразования в различных пространственно-временных масштабах, об эрозионном срезе рудных зон в пределах месторождения и конкретного рудного тела, а также об их формационной принадлежности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Куприянова И.И., Новикова М.И., Шацкая В.Т. Слюдь. — В кн.: Минералогия гидротермальных месторождений бериллия. М.: Недра, 1976, с. 149—162.
2. Gabenisch B., Babkine J. Contribution a l'etude des proprietes magnetiques de quatre familles de mineraux silikates: piroxenes, amphiboles, epidotes et phullites. — Bull. Acar. et Soc. Lorraines sci., 1969, vol. 8, N 2, p. 96—103.
3. Hood C., Custer Richard L.P. Mass magnetic susceptibilities of some fococtahedral micas. — Amer. Miner., 1967, vol. 52, N 11—12, p. 1643—1648.
4. Вонсовский С.В. Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро- и ферримангнетиков. М.: Наука, 1971.
5. Vernon R.H. Magnetic susceptibility as a measure of total Fe plus Mn in ferromagnesian silicates. — Amer. Miner., 1961, vol. 46, N. 9—10, p. 1141—1153.
6. Семенов Е.И., Андрус Ю.И., Максимюк И.Е. и др. Содержание железа и марганца в парамагнитных минералах и магнитная восприимчивость. — В кн.: Минералогические исследования, вып. 3. М.: ИМГРЭ, 1973.
7. Добровольская Н.В. Применение магнитных характеристик слабомагнитных минералов для решения ряда минералогических задач. Автореферат ... канд. геол.-мин. наук. Москва, 1972.
8. Дорфман Я.Г. Магнитные свойства и строение вещества. М.: Изд-во техн. теор. лит., 1965.
9. Кузьмин В.И., Добровольская Н.В., Солнцева Л.С. Турмалин и его использование в поисково-оценочных работах. М.: Недра, 1979, с. 176—198.
10. Куприянова И.И. Рудоотложение и околожильные изменения на некоторых бериллиевых месторождениях штокверкового типа. — В кн.: Метасоматизм и рудообразование. М.: Недра, 1975, с. 160—167.
11. Генетические типы гидротермальных месторождений бериллия. М.: Недра, 1975. 244 с./ Авт.: А.И. Гинзбург, Н.П. Заболотная, И.И. Куприянова, М.И. Новикова, В.Т. Шацкая, Е.П. Шпанов.
12. Гетманская Т.И., Чернов Б.С. Условия образования и критерии поисков промышленных вольфрамовых месторождений Забайкалья. М.: ВИМС, с. 68—132.
13. Foster M.D. Interpretation of the composition of lithium micas. — U.S. Geol. Surv. Prof. Papers, 354-E, 1960.
14. Коваленко В.И., Кузьмин М.И., Зоненшайн Л.П. и др. Редкометалльные гранитоиды Монголии. М.: Наука, 1971. 229 с.
15. Куприянова И.И., Звягин Б.Б., Гетманская Т.И. и др. Особенности состава и структуры слюд редкометалльных грейзеновых месторождений. В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 26. М.: Наука, 1977, с. 77—93.
16. Бесова М.В. Геология и минералогия Джидинского вольфрамового месторождения. — В кн.: Месторождения редких и малых металлов СССР. Ид-во АН СССР, т. 1, 1939.
17. Кушнарев И.П. Об этапах минерализации Джидинского молибдено-вольфрамового месторождения. — В кн.: Геология и горное дело, N 16. Металлургиздат, 1947.
18. Повилайтис М.М. Основные черты минералогии Джидинского молибдено-вольфрамового месторождения. — Тр. ИГЕМ, вып. 24, 1960.
19. Гетманская Т.И., Заболотная Н.П., Новикова М.И. и др. Бериллиевая минерализация в одном из полиметаллических рудных районов Сибири. — Геология руд. месторождений, 1970, N 4, с. 16—26.
20. Врублевская З.В., Гетманская Т.И., Звягин Б.Б. Политипные модификации фенгитов флюорит-бертрандит-фенакитового месторождения Сибири. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1974, N 8, с. 147—151.
21. Куприянова И.И. Особенности формирования бериллиевой минерализации, связанной с гранитами. — В кн.: Закономерности формирования гидротермальных месторождений бериллия. М.: Недра, 1977, с. 99—160.

## МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ ВСТРЕЧНОЕ (ЮЖНОЕ ПРИМОРЬЕ)

Оловянно-полиметаллическое месторождение Встречное расположено на площади Краснореченского рудного поля, находящегося вблизи сочленения Главного синклиория Сихотэ-Алиня с Прибрежным антиклинальным поднятием. В пределах рудного поля находятся также Смирновское оловянно-полиметаллическое и Южное серебро-свинцово-цинковое месторождение, в настоящее время эксплуатируемые. Изучение руд месторождения Встречное, в настоящее время полностью разведанного, имеет определенный интерес, поскольку позволяет выявить черты сходства и различия с рудами соседних эксплуатируемых месторождений и тем самым определить его значение в расширении перспектив Краснореченского рудного района.

### КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ГЕОЛОГИИ РАЙОНА И МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Площадь Краснореченского рудного поля сложена осадочными породами нижнего мела, представленными переслаивающимися толщами песчаников и алевролитов. В верхней толще алевролитов сосредоточены Смирновское и Встречное оловянно-полиметаллические месторождения и оловорудные месторождения восточной части соседнего Кавалеровского района. Изверженные породы в пределах рудного поля представлены дайками диоритовых и андезитовых порфиритов и Краснореченской скрытой интрузией, проявленной на поверхности небольшими штоками кварцевых диоритов, гранит-порфиров, биотитовых гранитов и зоной гидротермально-измененных пород. Оловорудные месторождения Краснореченского рудного поля контролируются Фурмановским региональным разломом северо-восточного направления. Более мелкие тектонические нарушения того же простирания вмещают рудные жилы и дайки Смирновского и главные рудные зоны Встречного месторождений. К тектоническим нарушениям субширотного простирания приурочены отдельные рудные тела Смирновского месторождения, а также Южное серебро-свинцово-цинковое месторождение.

Смирновское месторождение [1] является наиболее крупным объектом рудного поля. Месторождение Встречное, расположенное в 6 км к северо-востоку от Смирновского имеет с ним черты сходства. Оба месторождения приурочены к зоне Дождевого разлома, близки по морфологии рудных тел и вещественному составу руд.

Месторождение Встречное расположено в пределах крыла синклинальной складки северо-восточного простирания, сложенной алевролитами и песчаниками нижнего мела, в ядерной части которой проходит зона Дождевого разлома, представляющего собой систему разрывных нарушений нескольких направлений. Преобладающая часть рудных зон локализована в северо-восточных разрывах (рис. 1). На месторождении выделены пять главных рудных зон, расположенных кулисообразно и почти параллельно друг другу. Наиболее крупными рудными телами, приуроченными к зонам дробления, являются Голубка и Владимирская. Одна из зон имеет крутое залегание, другая — более пологое. Протяженность их на глубину, по данным бурения, значительная, примерно 1000 м. При общем выдержанном северо-восточном простирании основных рудных зон по азимуту 40—50°, на отдельных участках простирание зон меняется от 30 до 70°, при углах падения от 20 до 70° к северо-

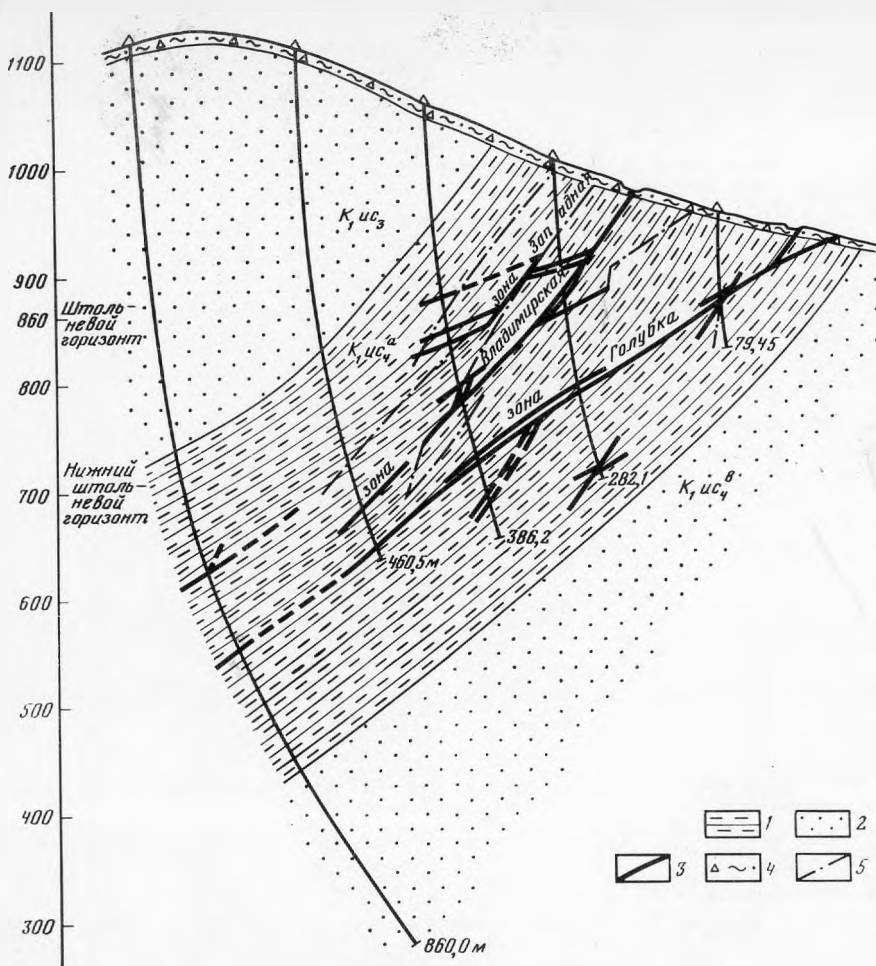


Рис. 1. Схематический разрез месторождения Встречное (по материалам ГРП)

Осадочные породы уктурской свиты: 1 — алевролиты, 2 — песчаники, 3 — рудные зоны, 4 — рассланцованные лимонитизированные алевролиты и песчаники, 5 — разрывные нарушения

западу. Морфологически рудные тела представляют собой прожилковые зоны и местами жилы выполнения с четкими контактами с вмещающими породами.

Изверженные породы на площади месторождения сосредоточены в северной его части и представлены несколькими дайками диоритовых порфиритов. Вмещающие алевролиты с маломощными прослоями песчаников несут следы низкотемпературной пропилитизации со следующим минеральным составом: серицит, хлорит, альбит, карбонаты, гидрослюда, цеолиты, пирит.

Рудные тела месторождения Встречное формировались длительно на фоне неспокойной тектонической обстановки. Изучение текстурно-структурных особенностей и минерального состава руд позволило выделить главные парагенетические ассоциации, указывающие на неоднократное отложение и переотложение минералов олова в рудах и установить стадии минералообразования.

По классификации Е.А. Радкевич [2], месторождение можно отнести к арсенопирит-пирротиновому типу касситерит-сульфидной формации.

Стадии, ассоциации Минералы	кварц-арсенопирит-касситеритовая	халькопирит-сфалерит-пирротиновая			кварц-карбонат-касситеритовая	
	кварц-пирит-арсенопирит-касситеритовая	кварц-пиритовая	халькопирит-сфалерит-пирротиновая	карбонат-станнин-галенитовая	кварц-арсенопиритовая	кварц-карбонат-касситеритовая
Кварц			▲			
Серицит	—					
Хлорит	—					
Касситерит	—		▲			
Арсенопирит	—				—	
Пирит	—		▲		—	
Сфалерит			▲		—	
Пирротин			▲		—	
Халькопирит			▲	—		
Макинавит			▲	—		
Станнин			▲	—		
Блеклая руда			▲	—		
Галенит			▲	—		
Сульфосоли свинца			▲	—		
Марказит			▲	—		
Мегнетит			▲	—		
Сидерит			▲	—		
Кальцит			▲	—		
Манганокальцит			▲	—		
Текстуры и структуры руд	Дробление, брекчирование, пересечение	Пересечения метаморфического преобразования	Полосчатые, прожилковые, цементации	Замещение, коррозии	Прожилковые, обрастания, метакристаллические	Прожилковидные выполненные трещины
Типоморфные элементы	Sn, As, Fe, Si	Fe, Si	Fe, Zn, Cu, Sn, Mn, Cd, In	Pb, Sb, Ag, Ca	Si, Fe, As	Sn, Ca, Mn

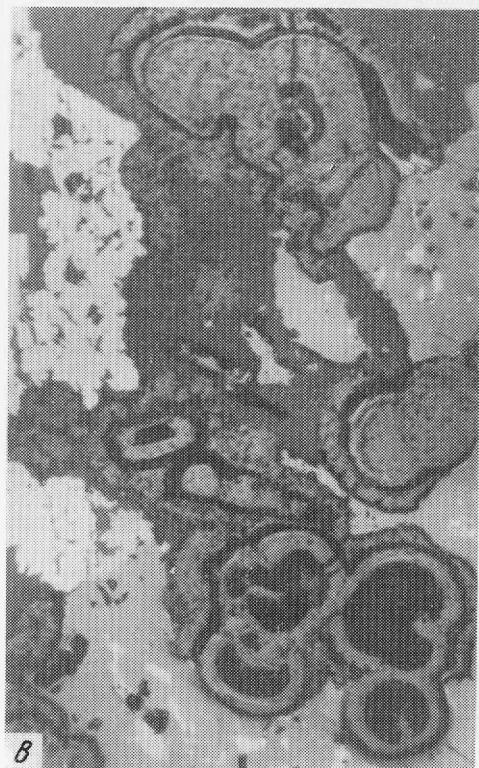
— 1.    - - - - 2.    - - - - 3.    ← 4.

Рис. 3. Схема последовательности минералообразования в рудах месторождения Встречное

1 — первичная кристаллизация минералов; 2 — образование минералов в результате перетолжения, разложения и распада твердого раствора; 3 — перерыв в отложении; 4 — внутрискладные подвижки

Рис. 4. Соотношение касситерита и различных по составу сульфидов в ранних и поздних минеральных парагенезисах. Полир. шлифы

*a* — агрегаты кристаллического касситерита (светло-серое) среди кварца (серое). Белое — зерна арсенопирита. Увел. 100; *b* — реликты округлых и неправильной формы выделений касситерита (темно-серое) среди галекита (белое), станинна (светло-серое), сфалерита (серое). Внизу — пирит-марказитовый агрегат по пирротину. Видно замещение касситерита станинном (в центре). Увел. 160; *в* — выделения колломорфного касситерита зонально-концентрического строения среди сфалерита (серое), содержащего включения халькопирита и пирротина. Справа — касситерит нарастает и замещает пирит-марказитовые агрегаты (белое). Увел. 160; *г* — соотношение колломорфного касситерита (темно-серое) с пирит-марказитовым агрегатом (белое), развивающимся по пирротину (светло-серое). В центре — сфалерит (серое). Увел. 160



Т а б л и ц а 1

Химический состав сфалерита и станнина по данным рентгено-спектрального анализа (в вес.%)

Элемент	Сфалерит		Станнин	
	1	2	3	4
Zn	52,11	53,49	1,91	1,37
Fe	11,01	9,27	11,23	11,37
Cu	0,06	0,13	27,68	28,62
Sn	0,05	0,11	28,58	28,86
Cd	0,20	0,28	—	—
Mn	1,15	0,78	0,04	0,02
In	—	—	—	0,03
S	36,49	33,87	32,41	30,88
Сумма	101,07	97,88	101,8	101,15

кадмий, молибден, кобальт и никель обнаружены в единичных анализах в тысячных и десятитысячных долях процента, за исключением мышьяка. Последний отмечается в одном анализе (0,1—0,3 %) и, по всей вероятности, связан с включениями арсенопирита. Появление цинка и железа в анализах галенита обусловлено загрязнением их сфалеритом, пиритом или пирротинном, которые замещаются галенитом.

Серебро и сурьма постоянно присутствуют в галените, но содержания их варьируют от сотых до десятых долей процента. Содержание сурьмы несколько выше (в среднем 0,4—0,6%), чем серебра (среднее 0,1—0,24%), но отмечается закономерное уменьшение количества сурьмы в тех образцах, где меньше содержание серебра. Корреляционные связи серебра и сурьмы позволяют предположить, что оба элемента находятся в галените в виде соединений Ag и Sb, возможно, образующих продукты распада твердого раствора. В тех анализах, где содержание сурьмы не коррелируется с содержанием серебра и существенно превышает, можно полагать, что такие высокие содержания сурьмы обусловлены микровключениями сульфоантимонитов свинца в галените.

Постоянное присутствие меди в галените (первые сотые и тысячные доли процента) даже в тех анализах, в которых отсутствует цинк, указывает на частичное изоморфное ее вхождение, а также на присутствие в галените субмикроскопических включений халькопирита или станнина.

Поведение олова (за исключением двух анализов) аналогично поведению меди в галените, но содержания его несколько выше (0,07—0,09%). Олово, как и медь, можно отнести к изоморфным примесям. Резко высокие содержания олова (4—6%), вероятно, связаны с микровключениями касситерита, или сульфостаннатов свинца, поскольку в этих анализах не установлены какие-либо элементы, взаимосвязанные с оловом, например медь и железо.

Примесь олова в галените отражает типоморфные особенности его состава из руд касситерит-сульфидных месторождений.

Изучение состава сфалерита и галенита позволяет говорить о перераспределении отдельных элементов в процессе отложения ранних и последующих минеральных парагенезисов, о заимствовании некоторых элементов поздними минералами вследствие замещения ранних, в частности, меди, олова, мышьяка и др.

Химический состав касситерита изучался с помощью рентгено-спектрального микроанализатора (Самеса MS-46). Поскольку касситерит встречается в виде мелких кристаллов или гетерогенных выделений, для анализа были пригодны единичные зерна раннего и позднего касситерита. Результаты анализов показали

Т а б л и ц а 2

Химический состав касситерита по данным рентгеноспектрального анализа (в вес. %)

Образец	SnO <sub>2</sub>	CuO	Fe общ	MnO	CdO	ZnO	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Сумма
1	98,3	He опр.	0,50	0,02	0,08	0,03	He опр.	1,49	0,02	100,44
2	93,0	0,08	6,17	0,1	—	0,31	0,09	He опр.	—	99,75
3	97,4	0,06	1,24	0,10	—	0,13	0,06	1,25	—	100,24
4	Зонально-концентрический									
1 зона	97,1	0,06	0,46	1,01	He опр.	0,07	0,13	1,29	0,08	100,19
2 зона	97,35	—	0,93	0,15	"	0,05	0,12	1,36	0,08	100,04
3 зона	97,59	0,04	0,86	0,24	"	0,03	0,14	1,16	—	100,06
5	Зонально-концентрический									
1 зона	99,6	0,04	1,10	0,12	He опр.	0,05	0,06	He опр.	—	101,0
2 зона*	79,48	0,01	2,85	0,12	"	0,04	0,04	"	—	82,7
3 зона	99,1	0,03	1,10	0,05	"	0,05	0,09	"	—	100,3
4 зона	100,0	0,01	1,01	0,13	"	0,09	0,08	—	—	101,0

\*В зоне занижено содержание SnO<sub>2</sub> вследствие ее тонкодисперсного строения и наличия существенного количества кремнезема, возможно Fe-содержащего минерала.

(табл. 2), что составы различных генераций касситерита, также как и составы зонально-концентрических его образований, в целом близки. Устанавливаются лишь незначительные различия в поведении некоторых примесей, главным образом, железа и марганца. Ранние генерации касситерита обогащены железом (до 6,17 вес. %), цинком (0,31%) и медью (0,08%). Поздние — марганцем (до 1,01 вес. %).

Колебания в содержании железа и марганца заметны в зонально-концентрических образованиях касситерита. Содержание индия, тантала и ниобия варьируют значительно, условно, исходя из точности аналитических определений, можно говорить о некотором обогащении раннего касситерита танталом, позднего — индием. Распределение этих элементов по зонам коллоидного касситерита практически одинаково, содержание тантала меняется (от 1,6 до 1,36 вес.%) от внешней зоны к внутренней, содержание индия соответственно 0,03—0,05%.

Содержанию микроэлементов в касситерите уделяется большое внимание в связи с изучением геохимической зональности в касситерит-сульфидных месторождениях [5, 6] и для решения отдельных генетических вопросов.

Сопоставляя данные по содержанию индия в касситеритах оловянно-сульфидных месторождений в Кавалеровском, Комсомольском рудных районах и месторождений В. Забайкалья, следует отметить, что изученные касситериты обогащены индием. Установленная ранее связь повышенных содержаний индия с железом в касситеритах [6] на примере изученных образцов не подтвердилась. Не выявилась связь различных концентраций индия в зависимости от содержания олова в касситерите. Повидимому, вслед за Н.Н. Никулиным [6] следует признать, что отсутствие функциональной связи между концентрациями железа и индия, олова и индия в касситерите свидетельствует о том, что какая-то часть индия могла находиться в минерале вне связи с этими элементами.

Отсутствие функциональной зависимости между содержаниями индия и железа, индия и олова в касситерите из месторождения Встречное может быть вызвано различными причинами. Во-первых, исходя из представлений о существовании закисных и окисных форм железа в касситерите [4], вполне вероятно только частичная связь индия с железом. Поскольку количественно такую связь определить невозможно, то и сказать, какая доля железа связана с индием пока трудно. Во-вторых, имеющиеся данные характеризуют состав различных генераций касси-

сходстве процессов рудообразования как на ряде оловорудных месторождений Краснореченского рудного района (Смирновское, Встречное), так и других месторождений (например, Лысогорское). Участие минералов олова в рудах ранней и поздних стадий минералообразования повышает ценность касситерит-сульфидных месторождений такого типа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Король Р.В., Бой Л.Г., Константинов А.П., Кузнецов Д.Н.* К вопросу о зональности и глубинности Смирновского оловянополиметаллического месторождения. — В кн.: Глубинность и зональность оруденения в Тихоокеанском рудном поясе. Владивосток, 1971, с. 27—30.
2. *Радкевич Е.А.* К вопросу о классификации оловорудных месторождений. — Изв. АН СССР, Сер. геол., 1956, N 6, с. 58—69.
3. *Канищева Л.И.* Геология оловорудных месторождений турмалинового типа Приморья. М.: Наука, 1977. 94 с.
4. *Иванов В.В.* Минералого-геохимические черты и индиенность оловорудных месторождений Якутии. М.: Наука, 1964, 251 с.
5. *Осотова Г.А.* Геохимический метод прогнозирования оловорудных месторождений. М.: Наука, 1980. 148 с.
6. *Никулин Н.Н.* О факторах концентрации индия в касситеритах. — В кн.: Вопросы металлогении и зональность месторождений Тихоокеанского рудного пояса. Владивосток, 1974, с. 241—246.
7. *Некрасов И.Я., Сорокин В.И., Осадчий Е.Г.* Распределение железа и цинка между сфалеритом и станнином при  $T=300—500^{\circ}\text{C}$  и  $P=1$  кбар. — Докл. АН СССР, 1900, т. 226, N 5, с. 1166—1168.
8. *Добровольская М.Г.* Парагенетические минеральные ассоциации и стадийность минералообразования (на примере двух месторождений Восточного Забайкалья). — Изв. АН СССР, Сер. геол., 1969, N 8.
9. *Nekrasov I.J., Sorokin V.I., Osadchii E.G.* Fe and Zn partitioning between stannite and sphalerite and its application in geothermometry. — In: Origin and distribution of the elements. 1979, p. 739—742.
10. *Кизгай И.Н.* Лифудзинское оловорудное месторождение и некоторые вопросы гидротермального минералообразования. М.: Наука, 1966.

УДК 549.623.5+546.791

*И.И. КУПРИЯНОВА, Л.А. БЕРЕЗИНА*

### О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ПРИМЕСНОГО УРАНА В СЛЮДАХ ГРЕЙЗЕНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БЕРИЛЛИЯ

Для грейзенового процесса накопление урана не характерно, поэтому поведение урана в этом процессе исследовано мало, хотя оно представляет интерес для общей картины геохимии грейзенизации. Для предварительного изучения этого вопроса была подобрана серия образцов из грейзенов различных минеральных типов, от наиболее высокотемпературных месторождений до низкотемпературных, приближающихся к месторождениям березитовой формации. Серия включает слюды различных видов: биотит, флогопит, протолиитонит, мусковит, отобранных из месторождений шести генетических типов, изученных ранее (табл.) [1].

На месторождении слюдисто-полевошпат-гентгельвинового типа формации бериллиеносных полевошпатовых метасоматитов образцы взяты из пород, принадлежащих к разным зонам метасоматической колонки, и из прожилков, приуроченных к внутренней зоне. Лепидомелан (обр. П-448) входит в состав альбит-кварц-микроклиновых пород гранитоподобного облика, вмещающих рудные зоны и относящихся, таким образом, к самым внешним зонам слабого, но широкого проявления метасоматоза. Сидерофиллит П-65 относится к внутренней зоне сидерофиллитовых пород, иногда называемых грейзенами. Другой образец сидерофиллита У-1447 принадлежит прожилку, секущему грейзены.

Месторождение флогопит-маргарит-бериллового типа (слюдисто-флюорит-берилловая формация) включает наиболее высокотемпературные и глубинные



Содержание урана в слюдах месторождений различных типов

Образец	Минерал	Содержание урана, г/т · 10 <sup>-2</sup>					Минеральное образование или порода
		Фоновое	В микро-включениях	В трещинах	В краях	Общее	
<b>I. Слюдисто-полевошпат-гельвиновый тип</b>							
П-448	Лепидомелан	1,8		62,9		56,0	Кварц-полевошпатовый метасоматит
П-65	Сидерофиллит	3,48			80,7	51,8	Сидерофиллитовый метасоматит
У-1447		0,6			4,1	1,5	Сидерофиллитовый метасоматит
<b>II. Флогопит-маргарит-берилловый тип</b>							
Квц-5	Мусковит	0,1(2)	10,1	3,3		0,1	а) Пегматит
Кв-СЗ-3		0,075(2)	8,1		0,7	0,925	То же
Кв-2	Флогопит	3,0(3)		48,6	47,9(2)	9,14	Околопегматитовый слюдит
34-153	Мусковит	0,2			11,0	2,5	б) Берилл-плагиоклазовая жила
140-31	Флогопит	0,33(3)	1,1		2,0	0,703	То же
109-13	Маргарит	0,125(4)	4,0(2)	6,07(3)		1,05	"
34-147		0,275(4)			1,57(3)	0,775	"
34-63	Мусковит	0,1	11,3			0,2	Будинированная жила в слюдите
ВВ-5		0,1	21,6			0,2	То же
34-127	Фуксит	0,057(3)	8,7(3)			0,143	в) Околожильный слюдит
34-55	Фуксит	0,08(3)	4,7			0,083	То же
34-116	Флогопит	1,67(3)				1,67	"
3 шт-9	Флогопит	0,43(3)	21,2	3,4	0,6	0,9	Аподиоритовый слюдит
34-47		0,2				0,2	Апогипербазитовый слюдит
Чр-24		0,2(2)				0,2	То же
<b>III. Магнетит-флюорит-хризоберилловый тип</b>							
710	Биотит	0,5(2)			5,6(2)	3,2	а) Биотитовый гранит
163	Протолитионит	2,15(4)		2,8(2)	8,4	3,45	Гранитная дайка
У-20-20		0,2				0,2	б) Берилл-полевошпатовый прожилок
Уз-4-5	Протолитионит+ мусковит	0,075(2)	14,08(2)			0,1	То же
<b>IV. Висмутин-касситерит-берилл-вольфрамитовый тип</b>							
425-58	Мусковит	0,053(3)			2,6(3)	0,8	Вольфрамит-кварцевая жила
425-19		1,68(4)	42,9	13,9	2,7	3,01	То же
КО-13		0,7(2)	23,3		3,3	1,05	Мусковитовый грейзен
<b>V. Топаз-флюорит-хризоберилловый тип</b>							
СГ-33-48	Мусковит	0,245(2)			1,8	0,6	Флюорит-мусковитовый грейзен
<b>VI. Мусковит-флюорит-берилловый тип</b>							
П-17	Мусковит	0,095(2)	11,24(2)			0,1	Мусковитовый прожилок в силикатной породе
292-9		0,7(3)			1,0(2)	0,36	Мусковитовый прожилок в известняке

Примечание. В скобках указано число определений, если оно больше одного. Под общим содержанием понимается весь уран, находящийся в данной слюде, т.е. его суммарное содержание в слюде, включающее уран рассеянный, уран в трещинах, уран в микровключениях

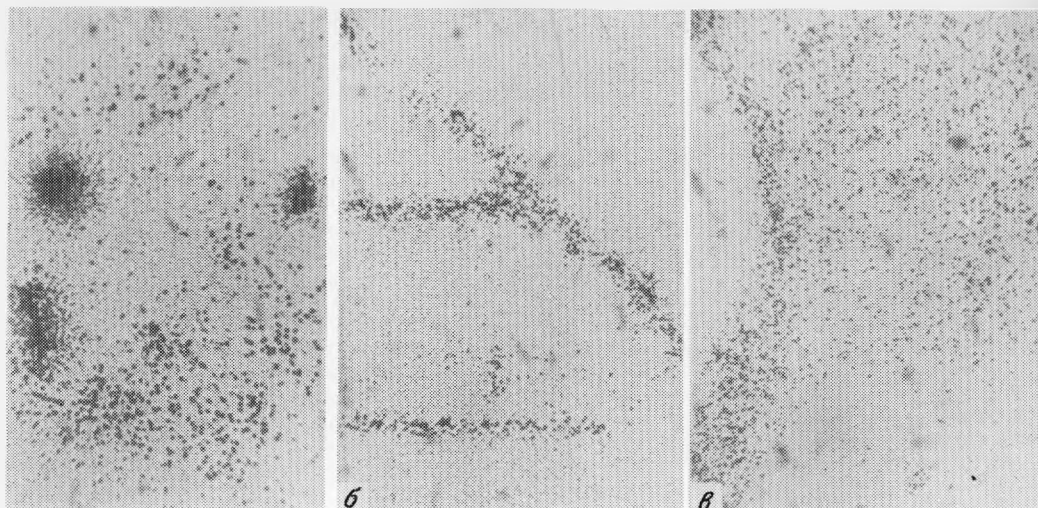


Рис. 1. Распределение урана в слюдах

Микровключения и концентрация урана по периферии листочка слюды (а) (протолитионит обр. 163), трещинам (б) и плоскости спайности (в) (мусковит обр. 34—153). Увел 240. Микрофотография лавсанового детектора

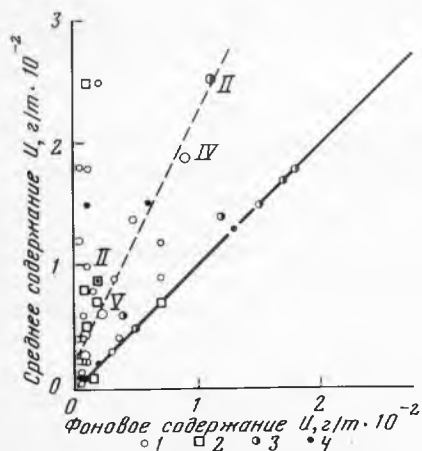


Рис. 2. Соотношение между общим и фоновым содержанием урана в слюдах

1 — мусковит, 2 — маргирит, 3 — флогопит, 4 — биотит, протолитионит

Мелкие знаки отвечают отдельным образцам; крупные — соответствующим содержаниям, усредненным по месторождениям, римские цифры означают номера генетических типов в табл. 1

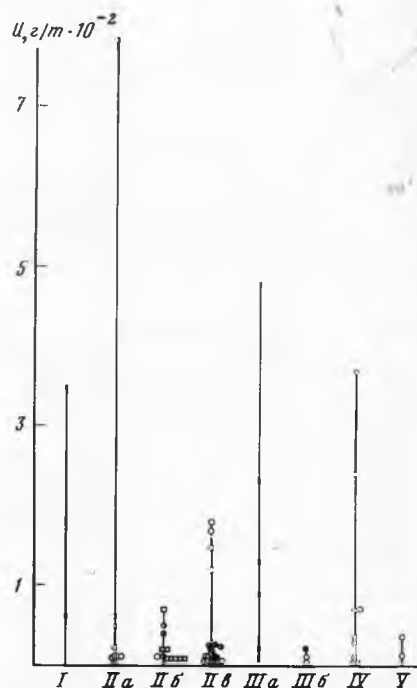


Рис. 3. Распределение фоновых содержаний урана в слюдах различных месторождений

доля сосредоточена в микровключениях и трещинах, поэтому средние содержания превышают фоновые в 2—25 раз.

В мусковитах также главная доля урана принадлежит микровключениям. По убыванию содержания фонового урана их можно расположить в следующий ряд: мусковит из крупной пологой альбитовой жилы (обр. 34-153) → мусковит из более мелких будинированных жил (обр. 34-63, ВВ-5) и, наконец, самые бедные — фукситы из метасоматических оторочек (обр. 34-127, 34-55), т.е. в целом отмечается такая закономерность — чем меньше жила и дальше удалена от источника рудоносных растворов, тем ниже содержание урана в слюде.

На месторождении магнетит-флюорит-хризобериллового типа формации бериллиносных шарнов изучены слюды не только из рудных тел, но также из материнских гранитов. Именно в них содержания урана наиболее высокие. В крупнозернистых гранитах ранней фазы биотит (обр. 710) имеет фоновое содержание урана 0,5 г/т, а среднее 3,2 г/т за счет присутствия наложенного урана. Еще выше количество рассеянного урана в протолитионите из гранита (обр. 163) дайковой фазы — 2,15 г/т, содержащем также и наложенный уран по трещинам.

В протолитионите из полевошпатовых прожилков (обр. У-20-20, Уз-4-5), соответствующих грейзеновой стадии постмагматического процесса, содержание урана резко снижается. При этом также наблюдается его уменьшение по мере удаления от контакта с гранитным массивом.

В мусковите (обр. 425-58, 425-19, КО-13) из комплексного кварцевожильного месторождения висмутин-касситерит-берилл-вольфрамитовой формации, залегающего внутри гранитного массива, отмечается наиболее высокий уровень примесей урана во всех трех формах по сравнению с другими мусковитами. Ниже содержание урана в мусковите из грейзена (обр. СГ-33-48) месторождения топаз-флюорит-хризобериллового типа. Самый низкий уровень примеси урана отмечен в мусковите (обр. П-17, 292-9) из мусковит-флюорит-бериллового месторождения.

Сопоставляя характер распределения урана в слюдах рассмотренных месторождений, можно сделать следующие выводы.

1. Характер пространственного распределения урана в слюдах из месторождений различных генетических типов остается сходным. Выявлено три формы его распределения — равномерно рассеянные атомы урана, сорбированные кристаллической решеткой минерала; уран, сконцентрированный в микрофазах одновременно с ростом минерала-матрицы, и, наложенные концентрации урана, захваченные по трещинам и другим деформационным дефектам, в результате более поздних, вторичных процессов.

При низких общих содержаниях (до 5 г/т) между фоновым и другими формами присутствия урана существует прямая корреляция (рис. 2). Более высокие общие содержания могут возникать лишь за счет двух других форм, так как сорбционная емкость кристаллической решетки слюд невелика.

2. Сравнение количества урана в разных минеральных видах показывает (рис. 3), что по убывающей способности поглощать уран слюды располагаются в ряд: биотит (протолитионит) → маргарит → мусковит, который определяется сочетанием структурных свойств и химического состава минеральной фазы [7].

3. В целом содержание урана в слюдах грейзеновых месторождений весьма низкое (ниже кларкового) [8], он присутствует в них как типичный рассеянный элемент. Более высокие концентрации возникают или в более высокотемпературных процессах щелочного типа (альбитизация и др.) или при низкотемпературных процессах. В условиях грейзенизации уран имеет подвижность и его отложение здесь минимально.

4. Источником урана на исследованных месторождениях, по всей видимости, служат постмагматические растворы, отделяющиеся от гранитной магмы. Подтверждением этому служит убывание количества урана от ранних генераций слюд к поздним, а также в ряду месторождений все более удаленных от гранитов.

Таблица 1

Распределение редкоземельных элементов и Th : U отношение в некоторых редкометалльных минералах из карбонатитов Черниговской зоны (по данным нейтронно-активационного анализа)

N	Минерал	La	Ce	Nd	Sm	Eu
1	Гатчеттолит	1	1,5	1,5	0,06	0,02
2	Пирохлор	1	1,9	0,8	0,06	0,02
3	Пирохлор	1	3,2	1,7	0,39	0,12
4	Эшинит	1	2,5	1,5	0,31	0,06
5	Ферсмит	1	3,1	1,7	0,34	0,08

Аналитик М.А. Татаркин, ВИМС.

отмечаются более крупные, до 1 мм в поперечнике, зерна с признаками скелетного роста, часто в значительной степени ферсмитизированные и колумбитизированные. Цвет неизмененного пирохлора густой красно-коричневый, медвокоричневый, черный; нередко отмечается неоднородность окраски, проявляющаяся в освещении периферийных частей зерен. Плотность неизмененных пирохлоров 4,00—4,17 г/см<sup>3</sup>, коэффициент отражения  $R = 11,0—12,8\%$ . Большая часть зерен пирохлора находится в кристаллическом состоянии ( $a_0 = 10,44—10,45 \text{ \AA}$ ), меньшая часть — в естественном состоянии рентгеноаморфны или слабо кристаллические и восстанавливают кубическую структуру после 30-минутного прокаливания при температуре 900°С ( $a_0 = 10,38—10,42 \text{ \AA}$ ). Для последних значение плотности на 0,3—0,4 г/см<sup>3</sup>, меньше, чем для кристаллических пирохлоров.

По данным нейтронно-активационного анализа пирохлор (2 образца) содержит 1,08—3,45%U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>; 0,47—1,66%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1,45—3,22%Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,76—1,37%Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,09—0,18%Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,04—0,06%Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,08—0,21%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,01—0,02%Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; < 0,01%Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,01%Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см. табл. 1). По данным полуколичественного спектрального анализа в пирохлоре, кроме того, содержится (в %): до 1,5 Ba, до 1 Mg, до 0,4 Pb, до 0,4 Zr, до 0,1 Sr, до 0,1 Zn.

Изученные пирохлоры отличаются от единственного, известного по литературе [3], химически проанализированного образца этого минерала из карбонатитов Черниговской зоны (см. табл. 2) резко повышенным содержанием титана, повышенными — урана и редких земель, пониженными — натрия и тантала, резко пониженными — фтора и кальция.

Из табл. 2 следует, что среди минералов группы пирохлора гатчеттолит характеризуется более низкими отношениями Nb: Ta, Th: U, Ce: La, чем собственно пирохлор. Увеличение указанных отношений для пирохлора свидетельствует [8—12] о его образовании в условиях пониженной щелочности по сравнению с условиями образования гатчеттолита. По данным [1], выделяются два этапа становления карбонатитов Черниговской зоны: ранний и поздний. Образование карбонатитов с гатчеттолитом и бадделентом относятся к раннему этапу, а карбонатитов с пирохлором — к позднему. С учетом упомянутых выше отношений для минералов группы пирохлора можно заключить, что ранний этап характеризуется более щелочными условиями минералообразования, чем поздний. Это согласуется с данными [1], полученными в результате изучения породообразующих минералов из тех же карбонатитов этой зоны.

В карбонатитах Черниговской зоны весьма распространено явление ферсмитизации и колумбитизации минералов группы пирохлора как с образованием псевдоморфоз, так и путем нарастания этих тантало-ниобатов на зерна пирохлора и гатчеттолита (рис. 3).

При образовании псевдоморфоз на начальной стадии этого процесса появляются характерные пористые агрегаты с сохранением формы исходного минерала

Gd	Tb	Yb	Lu	Sc	Th : U
0,03	0,01	0,01	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-5}$	0,002
0,05	0,004	0,003	$1,5 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-5}$	0,11
0,47	0,05	0,01	0,001	$1,1 \times 10^{-3}$	0,90
0,18	0,005	0,005	$2,4 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-4}$	0,34
0,20	0,008	0,008	$0,9 \times 10^{-3}$	$5,4 \times 10^{-4}$	0,27

группы пироклора (плотность подобных агрегатов  $\sim 4,7$  г/см<sup>3</sup>), на поздних стадиях — образуются мелкозернистые агрегаты кристалликов ферсмита и колумбита по минералу группы пироклора, в которых форма исходного минерала лишь угадывается (плотность  $\sim 5,1$  г/см<sup>3</sup>).

Явления ферсмитаизации и колумбитаизации минералов группы пироклора отмечались ранее для зон развития щелочных пород и карбонатитов [8, 9, 12—17] и, согласно последним, свидетельствуют о возрастании кислотности минералообразующих растворов [8, 13, 14]. Это, в частности, может быть подтверждено последовательным увеличением значений условных потенциалов ионизации в ряду пироклор—ферсмит—колумбит (181 ккал/моль — 193 ккал/моль — 200 ккал/моль соответственно: подсчитано по [18]).

Таблица 2

Химический состав некоторых редкометалльных минералов из карбонатитов Черниговской зоны (по литературным данным и данным автора)

Компонент вс. %	гатчеттолит			пироклор		бадделейт	
	1	2	3	4	5	6	7
K <sub>2</sub> O	Не опр.	Не опр.	0,65	Не опр.	0,72	0,38	Не опр.
Na <sub>2</sub> O	1,73	1,52	4,40	4,04	3,04	2,64	Не обн.
CaO	11,64	11,68	12,96	15,23	10,79	10,68	0,14
PbO	5,74	5,32	Не опр.	Не обн.	Не опр.	Не опр.	Не обн.
MnO	Не опр.	Не опр.	0,58	Не опр.	0,51	0,47	Не опр.
FeO	3,65	2,95	1,85	2,41	1,06	4,02	Не обн.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Не обн.	Не обн.	2,08	0,24	1,22	4,02	Не обн.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,10	Не обн.	Не обн.	Не обн.
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,46	10,80	1,45	4,11	8,18	7,00	0,23
ThO <sub>2</sub>	0,40	Не обн.	0,10	0,82	0,51	0,84	0,09
TiO <sub>2</sub>	7,96	7,45	7,40	0,60	6,38	3,22	0,11
ZrO <sub>2</sub>	Не обн.	Не обн.	Не опр.	Не обн.	Не опр.	Не опр.	99,33
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	34,00	34,26	44,20	63,46	63,05	64,94	0,17
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9,33	8,74	5,78	2,50	0,98	0,47	0,01
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	10,50	11,98	13,92	0,47	3,45	1,08	0,03
H <sub>2</sub> O*	4,60	4,95	4,63	3,35	Не обн.	Не обн.	Не обн.
F	Не обн.	Не обн.	Не обн.	1,86	0,23	0,28	Не обн.
Сумма	100,01	99,65	100,00	99,19	100,12	100,04	100,11
Nb : Ta	3,64	3,92	7,65	25,38	64,34	138,2	17,0
Th : U	0,038		0,007	1,74	0,15	0,78	3,0
Ge : La			1,50		1,94	3,08	

Примечание: Образцы 1, 2, 4 и 7 из доломито-кальцитовых карбонатитов, по [3]; обр. 3 из кальцито-доломитовых карбонатитов, обр. 5 и 6 из кальцитовых карбонатитов — по данным автора (аналитик К.Г. Федотова, ВИМС). Образцы предоставлены доктором геол.-минер. наук Л.К. Пожарицкой.

Сравнение химического состава минералов группы пирохлора, изучение их взаимоотношений друг с другом и другими минералами однозначно указывает, во-первых, на более позднее образование пирохлора по сравнению с гатчеттолитом в карбонатитах Черниговской зоны и, во-вторых, на менее щелочные условия его образования.

*Ферсмит* встречается в кальцитовых карбонатитах с амфиболом, а также в других минеральных разновидностях карбонатитов Черниговской зоны, где он образует псевдоморфозы по гатчеттолиту и пирохлору. Ферсмит часто совместно с колумбитом нарастает на гатчеттолит в виде удлиненных пластинчатых кристаллов (рис. 3). Кроме того, этот минерал образует и отдельные уплощенные зерна. Размер кристаллов и зерен не превышает 0,5 мм. Цвет ферсмита темный красно-коричневый, чайно-коричневый. Окраска зерен однородная, но кристаллы нередко окрашены неравномерно: видны полосы разной интенсивности окраски, ориентированные вдоль удлинения.

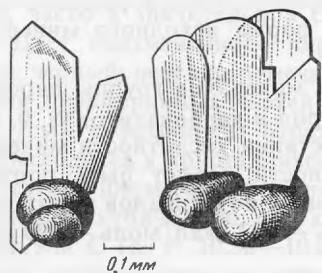


Рис. 3. Нарастание удлиненных пластинчатых кристаллов ферсмита на округленные зерна гатчеттолита

Отдельные участки внутри пластинчатых кристаллов ферсмита представляют собой поликристаллические агрегаты мельчайших хаотически ориентированных зерен. Размер таких участков достигает 0,1—0,2 мм. Кристаллы ферсмита с большим количеством подобных участков оказываются и менее совершенными по степени кристалличности. Причиной появления этих участков в ферсмите, видимо, является рекристаллизация первично метамиктного минерала.

По данным нейтронно-активационного анализа ферсмит содержит: 0,22%  $U_3O_8$ ; 0,06%  $ThO_2$ ; 4,54%  $Ta_2O_5$ ; 1,29%  $La_2O_3$ ; 3,97%  $Ce_2O_3$ ; 2,19%  $Nd_2O_3$ ; 0,44%  $Sm_2O_3$ ; 0,09%  $Eu_2O_3$ ; 0,24%  $Gd_2O_3$ ; 0,01%  $Tb_2O_3$ ; 0,01%  $Yb_2O_3$ ; 0,01%  $Lu_2O_3$ ; 0,91%  $Na_2O$ ; 1,10%  $FeO$  (см. табл. 1). Судя по отношениям  $Th : U Nb : Ta$  и  $Ce : La$ , а также по условным потенциалам ионизации, можно заключить, что ферсмит характеризуется менее щелочными условиями образования, чем минералы группы пирохлора.

*Эшинит* обнаружен в кальцитовых карбонатитах с амфиболом. Он образует призматические кристаллы красно-коричневого и темно буро-коричневого цвета, удлиненные по  $c$  и уплощенные по  $a$ . Красно-коричневая разновидность эшинита распространена более широко, чем темная буро-коричневая. Ниже приводятся аналитические данные для первой разновидности.

Размер кристаллов эшинита достигает 1—2 мм по длинной оси. Гониометрически идентифицированы следующие простые формы:  $\{010\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{130\}$  (аналитик Г.И. Дорохова, МГУ, гониометр ГД-1, среднее из измерений пяти кристаллов). На гранях вертикального пояса отмечается грубая продольная штриховка. Плотность — 5,02 г/см<sup>3</sup> (для темной буро-коричневой разновидности — 4,49 г/см<sup>3</sup>). Коэффициент отражения  $R = 10,2\%$ . Эшинит оптически изотропен или слабо анизотропен, в этом случае, для него характерно прямое угасание. Минерал в естественном состоянии кристаллический (10 четких отражений); качество рентгенограммы улучшается после получасового прокалывания при температуре 900°С — появляются дополнительно к 10 еще 16 четких отражений (табл. 3).

Таблица 3

Результаты рентгенометрического изучения двух образцов эшинита из карбонатов Черниговской зоны

Черниговская зона, образцы прокалены при 900° С в воздухе				[19], прокален при 1000° С в воздухе			Ильменские горы [20], прокален при 1000° С в Ag		Синтетический [21], не прокален	
<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
5,54	1	5,53	2	020	5,41	1	5,49	20		
							4,82	6		
4,45	1	4,44	2	101	4,33	3	4,44	17		
4,37	<1	4,37	<1				4,36	6		
4,06	1	4,04	1				4,05	10		
3,75	2	3,76	1	002	3,67	3	3,83	1		
3,34	<1	3,34	<1				3,42	3		
		3,27	1	112	3,22	5				
3,10	3	3,10	3	022	3,11	4	3,10	30	3,11	3
3,03	9	3,03	8	130	3,00	8	3,03	55	3,03	8
2,97	10	2,95	10	112	2,93	10	2,97	100	2,98	10
2,81	1	2,80	1	131	2,77	3	2,805	17	2,81	3
							2,742	<1	2,745	1
2,67	2	2,66	2	200,122	2,66	5	2,678	17	2,71	5
2,59	1	2,58	1	041?	2,58	2	2,575	9	2,58	2
		2,52	1				2,455	2		
2,46	1	2,45	1	140	2,43	3	2,442	3	2,45	2
							2,402	<1		
				103,221	2,38	4	2,362	1		
2,29	1	2,28	1				2,289	4	2,31	2
2,27	1						2,270	2		
2,22	1	2,22	1	222β	2,21	4	2,220	5	2,22	2
2,16	1	2,16	<1	230	2,15	3	2,159	3	2,18	2
							2,096	<1		
2,07	1	2,07	<1	004β,231	2,07	3	2,076	3	2,086	2
2,04	1	2,03	1						2,038	6
2,03	1	2,02	1	222,150	2,01	6	2,024	13		
1,970	1	1,965	1	151	1,958	4	1,960	9	1,962	5
1,920	1	1,920	1	133,240	1,917	3	1,926	4	1,933	4ш
1,877	2	1,876	1	004	1,877	6	1,878	11	1,888	6
1,856	<1	1,853	1	043,241	1,846	3	1,850	5	1,868	3
									1,829	1
				060,213	1,800	1	Далее еще			
1,785	<1	1,782	1	061	1,775	2	15 линий		1,778	3
									1,753	3
1,730	<1	1,735	1	143	1,729	3				
1,710	1	1,705	1	242	1,694	7			1,716	7
									1,670	3
1,656	<1			251	1,645	1			1,646	2
									1,614	3
1,594	2			330,134	1,596	9			1,601	9
									1,580	3
									1,557	4
1,545	1			204	1,540	8			1,549	5
				Далее еще					Далее еще	
				22 линии					3 линии	

Параметры ромбической элементарной ячейки  $a_0 = 5,32-5,36 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 10,94-11,00 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 7,49-7,50 \text{ \AA}$  (аналитик Т.В. Коленкина, ВИМС). Условия съемки: ДРОН-2,0,  $\text{CuK}_\alpha$  = излучение, напряжение 35 кВ, сила тока 37  $\mu\text{A}$ , внутренний стандарт Si. Соотношение  $a:b:c = 0,4867:1:0,6832$ .

По данным нейтронно-активационного анализа эшинит содержит: 0,37%  $\text{U}_3\text{O}_8$ ; 0,12%  $\text{ThO}_2$ ; 8,10%  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ; 4,32%  $\text{La}_2\text{O}_3$ ; 10,72%  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ; 6,58%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ; 1,32%

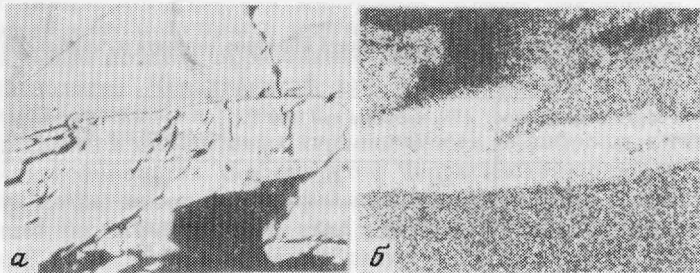


Рис. 4. Электронно-зондовая картина эшинита и включения в нем редкоземельного минерала вытянутой формы. Увел. 150

*a* — в обратно-рассеянных электронах; *б* — в характеристическом излучении

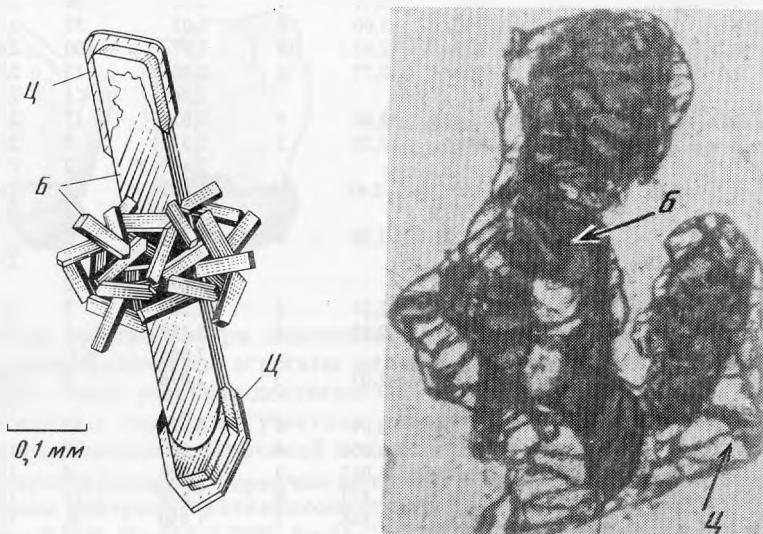


Рис. 5. "Шапки" циркона на головках удлиненных таблитчатых кристаллов бадделейта

Рис. 6. Псевдоморфоза циркона по бадделейту. Искусственный шлиф, увел. 160, николи параллельны, бадделейт — темное

$\text{Sm}_2\text{O}_3$ ; 0,26%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; 0,76%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ; 0,02%  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ; 0,02%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ; 0,01%  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ; 0,09%  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 1,95%  $\text{FeO}$  (см. табл. 1). По содержанию  $\text{ThO}_2$  изученный минерал попадает в линдокиты (по классификации, предложенной в [10]), но по рентгенометрическим данным, приводимым теми же авторами [19], он соответствует структуре эшинита.

Эшинит исследован на микроанализаторе JXA-50A (аналитик В.К. Гаранин, МГУ). В режиме качественного анализа в образце обнаружены вытянутые включения редкоземельного минерала (рис. 4). Присутствие линий монацита в наборе отражений, полученных от непрокаленного образца эшинита, позволяет предположить, что отмеченные включения принадлежат монациту.

*Бадделейт* встречается исключительно в оливино-флогопитовых доломито-кальцитовых карбонатах Черниговской зоны в ассоциации с гатчеттолитом. Он образует мелкие округленные таблитчатые кристаллы серовато-коричневого цвета либо их агрегаты, представляющие собой крестообразные или более сложные сростки — "ежики" (рис. 5, центральная часть). Размер отдельных кристаллов 0,1 мм, редко — 0,5—1,0 мм. Размер сростков чаще всего не превышает 0,2—0,3 мм.



Кристаллы таблитчатого габитуса в различной степени удлинены по  $c$ , головки — притуплены. Блеск бадделеита стеклянный, излом неровный, цвет в порошке светло-серый. Плотность —  $5,36 \text{ г/см}^3$ .

Часто бадделит замещается с периферии тонким прозрачным слоем циркона, напояющим пленку (рис. 6), а на головках удлинённых кристаллов последний нередко образует подобие шапок (рис. 5). Пленка циркона на бадделеите часто настолько тонка и прозрачна, что без специальных исследований весьма трудно бывает ее обнаружить, хотя встречаются зерна бадделеита, почти нацело замещённые новообразованным цирконом, который, в этих случаях, уже приобретает идиоморфные очертания (рис. 6).

Видимо, наличие трудноотделяемой плёнки циркона на зёрнах бадделеита является причиной несколько пониженной его плотности.

Развитие циркона по бадделеиту свидетельствует о смене более щелочных условий минералообразования менее щелочными, о чём говорит уже сравнение значений их условных потенциалов ионизации:  $180 \text{ ккал/моль}$  у бадделеита и  $203 \text{ ккал/моль}$  у циркона.

### ВЫВОДЫ

Впервые для эшинита из карбонатитов Черниговской зоны приводятся физические и химические характеристики (плотность, отражательная способность, рентгеноструктурные данные, морфологические свойства, распределение редкоземельных элементов и др.).

Приведены новые по сравнению с известными [2—5] для карбонатитов Черниговской зоны физические и химические данные для гатчеттолита, пирохлора, ферсмита и бадделеита. Особенностью химического состава изученного гатчеттолита является высокое содержание  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  и низкое содержание  $\text{TR}_2\text{O}_3$ , пирохлора — высокое содержание  $\text{TR}_2\text{O}_3$ , пониженное —  $\text{CaO}$  и  $\text{F}$ .

К особенностям морфологии гатчеттолита и пирохлора относятся округленность форм их более мелких зерен; для относительно более крупных часто отмечаются скелетные формы.

Для кристаллов ферсмита характерно наличие поликристаллических участков; при увеличении доли занимаемого ими пространства в кристаллах степень кристалличности последних уменьшается.

Выявлены закономерные сростки бадделеита и циркона; причем, последний нередко покрывает округленные зерна бадделеита сплошной тонкой пленкой, а на головках удлинённых таблитчатых кристаллов образует подобие шапок.

На основании изучения особенностей химического состава и взаимоотношений некоторых редкометаллических минералов из карбонатитов Черниговской зоны можно сделать вывод об эволюции редкометаллической минерализации, отражающей тенденцию развития физико-химических условий карбонатитообразования от ранней более щелочной к поздней более кислотной стадии. Об этом, в частности, свидетельствуют широкое развитие тантало-ниобатов со слоистой структурой вместо кубических, а также образование псевдоморфоз ферсмита и колумбита по минералам группы пирохлора, циркона по бадделеиту, характерное для позднего этапа карбонатитообразования в Черниговской зоне. В целом аналогичная ситуация отмечалась ранее для некоторых массивов ультраосновных-щелочных пород и карбонатитов СССР [8, 9, 13, 14] и мира [11, 15, 16, 17]. Судя по литературным данным, эволюция условий карбонатитообразования от ранней, более щелочной, к поздней, более кислотной, стадии отвечает последовательному снижению температур минералообразования от стадии к стадии [8, 9, 11, 12]. Не исключено, что и в карбонатитах Черниговской зоны причиной смены более щелочных минеральных парагенезисов менее щелочными является снижение температуры.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вилькович Р.В., Пожарицкая Л.К. Элементы-примеси в кальцитах и апатитах из карбонатов Черниговской зоны. — Геохимия, 1982, N 3.
2. Глеवासский Е.Б., Кривдик С.Г. Ультраосновные и щелочные породы докембрийского карбонатитового комплекса Приазовья. — Геол. журн, 1977, т. 37, вып. 6.
3. Капустин Ю.Л., Лапицкий Э.М., Погребной В.Т. и др. Карбонатитовая зона Украинского щита. — Сов. геология, 1977, N 9.
4. Крочук В.М. Кристалломорфологические особенности некоторых минералов карбонатитов Приазовья. — Докл. АН УССР. Сер. Б, 1978, N 9.
5. Минералогия Приазовья. Киев: Наук. думка, 1981.
6. Чашка А.И., Марченко Е.Я. О новом редкоземельном ниобате из карбонатитов. — Геол. и геофиз., 1976, N 4.
7. Шафрановский И.И., Мокиевский В.А. Условия роста, геометрия и симметрия скелетных кристаллов. — Зап. Всесоюз. минер. об-ва, 1956, т. 85.
8. Гинзбург А.И., Эпштейн Е.М. Карбонатитовые месторождения. — В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений. М.: Недра, 1968.
9. Здорик Т.Б. Эволюция редкоземельной минерализации в карбонатитах на примере одного из месторождений Восточной Сибири. — В кн.: Геология месторождений редких элементов, 1966, N 1.
10. Горжевская С.А., Сидоренко Г.А., Гинзбург А.И. Титано-тантало-ниобаты М.: Недра, 1974.
11. Карбонатиты. М.: Мир, 1969.
12. Пожарицкая Л.К., Эпштейн Е.М. О физико-химических условиях образования карбонатитов. — В кн.: Геохимия, редких элементов в изверженных горных породах. М.: Наука, 1964.
13. Гайдукова В.С. Процессы изменения пирохлора в карбонатитовых месторождениях. — В кн.: Минеральное сырье, 1960, вып. 1.
14. Жабин А.Г., Гайдукова В.С. Взаимоотношения ниобатов — пирохлора, ферсмита и колумбита в щелочных сиенитовых и карбонатитовых комплексах. — Геология рудн. месторождений, 1962, N 1.
15. Hess H.D., Trumpour H.J. A Second Occurrence of Fersmite. — Amer. Miner., 1959, vol. 44, N 1, 2.
16. Sörum H. Contribution to the Mineralogy of the Söve Deposit II, X-ray and Thermal Studies of the Niobium Minerals. — Det Konglige Norske Videnskabers For handlinger, Bd. 28, 1955, nr. 23.
17. Veen A.H., Van der. The Alteration of Pyrochlore to Fersmite in the Mbeya Carbonatite. — Geol. en mijnbouw, 1960, vol. 39, N 10.
18. Жариков В.А. Кислотно-основные характеристики минералов. — Геология рудн. месторождений, 1967, N 5, т. 9.
19. Горжевская С.А., Сидоренко Г.А. Особенности минералов структурного типа эшинита. — В кн.: Минеральное сырье, 1963, вып. 8.
20. Horne H.D., Butler J.R. A Second Occurrence of Lindochite. — Miner. Mag., 1965, v. 34.
21. Комков А.И. Рентгенометрическое исследование эшинитов. — Минералогический сборник/Труды Всес. н.-и. Геол. ин-та. Нов. сер., 1963, т. 96.

УДК 549.282

М.С. САХАРОВА, И.А. БРЫЗГАЛОВ, А.В. ЕФИМОВ

### МИНЕРАЛОГИЯ СЕРЕБРА ГАЛЕНИТ-СФАЛЕРИТОВЫХ ЖИЛ ОХОТСКО-ЧУКОТСКОГО ВУЛКАНОГЕННОГО ПОЯСА

В западной части Охотско-Чукотского вулканогенного пояса развиты серебряносные галенит-сфалеритовые рудные тела, содержащие большую группу минералов серебра. Особенности минерального состава позволяют рассматривать эти рудопроявления как новый тип серебряного оруденения в вулканогенном поясе.

Серебряносные рудные тела расположены в пределах крупного грабена, ответвляющегося от пояса в субмеридиональном направлении и наложенного на мезозойды Яно-Колымской складчатой области. Грабен заполнен вулканогенно-осадочной толщей мелового возраста, прорванной интрузивными и субвулканическими образованиями преимущественно кислого состава. В пределах грабена развиты вулcano-тектонические структуры: купола и депрессии, как правило, размещенные на пересечении региональных разломов. Оруденение обычно приурочено к вулcano-тектоническим структурам.

Рудные тела локализованы в кислых эффузивах верхнемелового возраста или в зоне контакта эффузивов с подстилающей терригенно-осадочной толщей нижнего мела и контролируются крутопадающими субмеридиональными разрывными нарушениями или пологими трещинами отслоения северо-восточного про-

Таблица 1

Минеральный состав сереброносных галенит-сфалеритовых жил  
Охотско-Чукотского вулканогенного пояса

Минерал	Широко распространенные	Средней распространенности	Редкие
Занние	Кварц, сфалерит, галенит	Хлорит, арсенопирит, халькопирит,  пирит, марказит, буланжерит, пирротин, гудмундит станнин	Карбонаты, валерит, Sb—люцит- фаматинит(?)
Минералы серебра	Фрейбергит, пираргирит, стефанит	Диафорит, миаргирит, акантит	Полибазит, самородное серебро, алларгентум
Гипергенные минералы		Гидроокислы железа, халькозин, ковеллин	Акантит, самородное серебро

стирания, образовавшимися на границе двух разнородных в физико-механическом отношении толщ. Рудные тела представляют собой минерализованные зоны дробления, в которых кулисообразно расположены стержневые кварц-сульфидные жилы мощностью до одного метра. Выделяются полосчатые метасоматические тела и асимметричные жилы выполнения с брекчиевидными, прожилковыми, коррозионными и массивными текстурами.

Сульфидная минерализация в рудных телах распределена неравномерно, образует струи, линзы и гнезда; количество сульфидов составляет в среднем до 20—30%, уменьшаясь в пережимах и увеличиваясь в раздувах рудных тел. Гидротермальные жилы сопровождаются ореолом интенсивно окварцованных, аргиллизированных, серицитизированных и хлоритизированных вмещающих пород. Среди рудных минералов преобладают сфалерит и галенит. Подчиненную роль играют арсенопирит, халькопирит, пирит, марказит, пирротин, буланжерит и станнин. Жильные минералы представлены кварцем, хлоритом и карбонатом. Среди серебряных минералов широко распространены фрейбергит, пираргирит и стефанит (табл. 1). Важнейшие минералы представлены несколькими генерациями, связанными со стадийностью процесса минералообразования, который подразделяется на три стадии, включающих по несколько парагенетических минеральных ассоциаций. Наиболее ранней из них является *кварц-хлорит-сульфидная стадия*, представленная следующими парагенетическими ассоциациями: кварц-пирит-арсенопиритовой с незначительным количеством пирротина; кварц-хлорит-сфалеритовой с подчиненным количеством халькопирита; пирротин-арсенопиритовой с гудмундитом.

В течение следующей — ранней сереброносной *халькопирит-галенит-сфалеритовой* стадии происходила последовательная кристаллизация халькопирита, сфалерита, галенита с подчиненными количествами буланжерита, фрейбергита и пираргирита.

Среди минералов, относящихся к ранним стадиям минерализации, наибольший интерес представляют сереброносный галенит и сфалерит, являющиеся главными минералами рудных тел, а также гудмундит, способствующий оценке физико-химических условий минералоотложения. Минералы, образовавшиеся во вторую стадию, формируют пирротин-халькопиритовый, станнин-сфалеритовый и буланжерит-галенит-сфалеритовый парагенезисы. Сфалерит и галенит представлены

обычно несколькими генерациями, из которых наиболее широко распространена первая, отличающаяся высокой сереброносностью.

Процесс минералообразования завершается стадией *сульфосолей серебра*, характеризующейся последовательной кристаллизацией минералов серебра, главными из которых являются серебряно-сурьмяные сульфосоли, фрейбергит, пираргирит и стефанит. Наряду с ними встречены более редкие: миаргирит, диафорит, минералы группы полибазита и алларгентум (табл. 1). Акантит и самородное серебро являются более поздними по времени кристаллизации относительно Ag-Sb сульфосолей и встречены в незначительных количествах. По времени отложения минералы серебра сближены между собой.

### ВАЖНЕЙШИЕ СУЛЬФИДНЫЕ МИНЕРАЛЫ

Ниже приводится характеристика важнейших рудных минералов.

*Галенит* относится к широко распространенным рудным минералам. Важнейшей особенностью галенита является высокая сереброносность, связанная главным образом с первой генерацией минерала. Галенит второй генерации, образующий структуры распада твердого раствора с диафоритом, и, в особенности, галенит третьей генерации, образующийся при замещении диафорита пираргиритом, пользуются весьма ограниченной распространенностью. Пространственно галенит ассоциирует со сфалеритом, цементируя его раздробленные агрегаты.

Содержание серебра в галенитах варьирует в широких пределах — от 1400 до 6800 г/т (в одном образце — свыше 10 кг/т), составляя в среднем 3660 г/т (табл. 2). Детальное изучение образцов высокосеребристого галенита под микроскопом показало, что они постоянно содержат округлые или удлинённые выделения минералов серебра размером 3—6 мкм, среди которых обычно преобладают фрейбергит и пираргирит. К аналогичному выводу можно прийти, проанализировав соотношение серебра и сурьмы в тех же образцах галенита.

Параметр элементарной ячейки высокосеребристых галенитов (14 определений) оказался одинаковым у всех образцов и равным параметру спектрально чистого синтезированного сульфида свинца [9]. Все изложенное позволяет сделать заключение о преимущественно минеральной форме примеси серебра в галените, что находится в соответствии с результатами многих исследований.

*Сфалерит* является наиболее распространенным в жилах рудным минералом. Он представлен четырьмя генерациями, из которых преобладает сфалерит-1. Сфалерит-1 развит в виде скоплений тетраэдрических кристаллов буровато-черного

Таблица 2

Содержание элементов-примесей (мас. %) в галенитах и сфалеритах (по данным количественного спектрального анализа)

Содержание	Ag	Sb	As	Bi	Fe
Галениты					
Минимальное	0,10	0,16	Не обн.	Не обн.	0,33
Максимальное	0,68	0,86	0,95	0,080	1,35
Среднее из 11 определений	0,37	0,51	0,35	0,012	0,56
Сфалериты					
Минимальное	0,002			0,0004	1,24
Максимальное	0,1			0,020	12,0
Среднее из 7 определений				0,006	9,16
Чувствительность определений	0,0005	0,01	0,01	0,0005	0,1
Анализы выполнены на квантометре ДФС-36 (ИМГРЭ), аналитик З.А. Байкова.					

цвета, раздробленных и сцементированных арсенопиритом-2. Сфалерит-2 кристаллизовался после халькопирита-2, о чем свидетельствует наличие его кайм вокруг халькопирита и цементация раздробленных агрегатов последнего. Сфалерит-3 выделился после галенита-1, он заполняет в нем микротрещины, либо обрастает зерна галенита. С помощью структурного травления установлено полисинтетическое двойникование, также и зональное строение зерен сфалерита-3. Сфалерит-4 встречен в скоплениях сульфосолей серебра и морфологически отличается от ранних генераций. Он образует одиночные сростки радиально-лучистого строения в пираргирите. Ядро сферолитов обычно сложено бурым сфалеритом, а внешние зоны роста — медово-желтым клейофаном.

По данным количественного спектрального анализа основными элементами-примесями в сфалерите является железо, марганец и кадмий. Содержание серебра изменяется от 20 до 1000 г/т (табл. 2). Поскольку значительные количества железа в сфалерите связаны с минеральными формами вхождения (халькопирит, пирротин, валериит), содержание изоморфного железа было определено по параметру элементарной ячейки после введения поправок на содержание кадмия и марганца по уравнению регрессии Н. П. Юшкина и А. Б. Макеева [8]. Параметр  $a_0$  сфалерита-1 колеблется от 5,416 до 5,419 Å, что свидетельствует о незначительных вариациях железистости минерала (в пределах 1—2 мас. %) и сопоставимо с результатами, вычисленными по уравнению регрессии.

В изученных образцах установлены также прямые корреляционные связи между концентрациями Co — Mn, Ge — In, Sn — Ga.

*Халькопирит* является постоянным компонентом руд, хотя в количественном отношении заметно уступает галениту и сфалериту. Выделяется 4 генерации халькопирита, из которых первая и третья представляют собой эмульсионную вкрапленность в сфалерите, а четвертая образуется при замещении фрейбергита пираргиритом и является мало распространенной. Наибольшее количество халькопирита представлено второй генерацией, которая образовалась после вторых генераций пирротина и арсенопирита, поскольку халькопирит цементирует раздробленные агрегаты последнего и содержит реликты пирротина в виде включений. В свою очередь, зерна халькопирита-2 обрастают сфалеритом второй генерации, о чем упоминалось выше.

Выделения халькопирита-2 представляют собой тонкозернистый агрегат пластинчато-сдвойникованных зерен, местами со следами дробления. Иногда в халькопирите наблюдаются "звездочки" сфалерита.

*Гудмундит* впервые обнаружен в сереброносных галенит-сфалеритовых жилах. Этот сравнительно редкий минерал образует небольшие гнездовые скопления

Sn	Ga	Co	Mn	Ge	In	Cd
Галениты						
0,065			0,017	0,0004		0,015
0,21	He обн.	He обн.	0,035	0,0013	He обн.	0,050
0,103			0,026	0,0008		0,032
Сфалериты						
0,0014	0,0004	0,0016	0,13	0,003	He обн.	0,3
0,038	0,0035	0,011	0,22	0,0097	0,16	0,5
0,0183	0,0018	0,0059	0,16	0,0065	0,0661	0,4
0,001	0,0003	0,0003	0,005	0,0003	0,0003	0,005

Таблица 3

Параметры элементарной ячейки гудмундита из серебросфалерит-галенитовых жил Охотско-Чукотского вулканогенного пояса

Параметры элементарной ячейки, Å	AS TMN8-104
$a_0$ 10,28±0,07	10,04
$b_0$ 5,89±0,02	5,95
$c_0$ 6,77±0,01	6,74
90°47±00°52'	90°

короткопризматических кристаллов, морфологических сходны с кристаллами арсенипирита. Размеры их обычно колеблются в пределах десятых долей миллиметра. При структурном травлении у зерен гудмундита выявляется тонкая ритмичная зональность. Кристаллы гудмундита нередко раздроблены, обломки сцементированы и частично корродируются более поздними по времени выделения галенитом и сульфосолями серебра. Верхняя возрастная граница минерала остается неопределенной.

Минерал диагностирован под микроскопом по характерным оптическим свойствам и особенностям морфологии зерен. С помощью лазерного микроспектрального анализа в его составе, помимо основных компонентов, установлена примесь висмута и кобальта.

Диагностика минерала подтверждена рентгеноструктурно. Межплоскостные расстояния гудмундита и параметры его элементарной ячейки (табл. 3) оказались близки к приводимым в справочной литературе [9]. Основные линии на рентгенограмме: 4.04(20), 2.98(23), 2.79(40), 2.67(26), 2.61(20), 2.54(100), 1.704(25), 1.612(23).

Минеральные ассоциации с гудмундитом более характерны для золото-сурьмяных месторождений, где они образуются при повышенном химическом потенциале железа, в восстановительной обстановке и низкотемпературных условиях [5]. С учетом этого можно предположить, что в данном случае гудмундит образовался в конце кварц-хлорит-сульфидной стадии, одновременно или несколько позже пирротин-арсенипиритовой парагенетической ассоциации.

#### МИНЕРАЛЫ СЕРЕБРА

Минералы серебра описаны в последовательности их образования.

*Фрейбергит* является основным серебряным минералом изученных руд, он представлен тремя генерациями, отличающимися содержанием серебра и парагенезисами.

Фрейбергит-1 образует хаотично расположенные округлые или удлиненные включения в галените размером до 10 мкм. Фрейбергит-2 наблюдается в галените в виде прямолинейных вростков, кристаллизуясь по системе трещин кубической спайности минерала-матрицы. В сфалерите фрейбергит-2 выполняет извилистые волосовидные трещины, беспорядочно пересекающие агрегаты зерен минерала. Фрейбергит-3 образует в блеклой руде второй разновидности систему извилистых волосовидных прожилков мощностью 4—6 мкм, которые под микроскопом отличаются от минерала—матрицы голубоватой окраской, повышенной хрупкостью при полировке и склонностью к выкрашиванию.

Количественные соотношения между фрейбергитом второй и третьей генерации сильно варьируют: от появления единичных микропрожилков фрейбергита-3 до практически полного замещения им минерала второй генерации. В последнем случае сохраняются мелкие реликтовые выделения фрейбергита-2. Вторая и третья

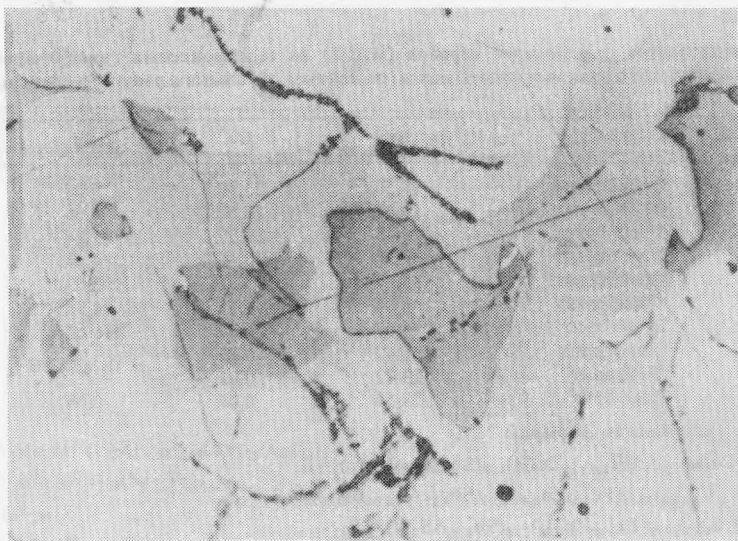


Рис. 1. Гетерогенный фрейбергит в сростании с диафоритом (белое). Полир. шлиф, без анализатора, масляная иммерсия, увел. 380

генерации фрейбергита избирательно подвергаются светотравлению вследствие особенностей химического состава. Закономерностей в распределении выявленных генераций минерала в пределах изучавшихся интервалов рудных жил не установлено. В одной из рудных жил встречен фрейбергит, обнаруживающий гетерогенное строение, заключающееся в сростании двух разновидностей минерала: светлой и темной. Светлая разность наблюдается в виде реакционной каймы на контакте темной с диафоритом (рис. 1). Отличия в окраске минерала обусловлены повышением содержания серебра и уменьшением меди в светлой разновидности по сравнению с темной.

Важнейшей особенностью химического состава фрейбергита изученных рудных жил являются высокие содержания серебра, варьирующие от 18,5 до 46,0 мас.% (табл. 4). По степени серебристости выделяются две группы образцов — с содержанием Ag 18,5—19,5 мас.%, что соответствует трем формульным единицам, и группа высокосеребристых образцов (26,45 — 46,04 мас.% Ag), характеризующихся высокой степенью замещения меди серебром. Особого интереса заслуживают данные о фрейбергите, содержащем 46,04 мас.% Ag (или 9 формульных единиц). Подобные содержания в образцах из месторождений СССР ранее не отмечались и известны лишь в единичных находках за рубежом.

Среди других особенностей химического состава фрейбергитов отметим, что изученные образцы представлены практически чисто сурьмяными разновидностями, в которых железо резко преобладает над цинком (табл.4).

Сопоставляя полученные результаты с литературными данными [2, 11 и др.], можно констатировать, что гетерогенное строение у высокосеребристых фрейбергитов наблюдается во многих случаях. Гетерогенность может быть обусловлена не только направленным изменением состава минерала в процессе его кристаллизации или диффузионным перераспределением в твердофазовом состоянии химических элементов [3], но и неравновесными условиями кристаллизации, а также более сложными, чем предполагаются в настоящее время, схемами изоморфизма в фрейбергитах.

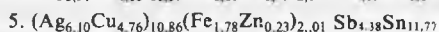
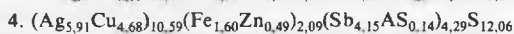
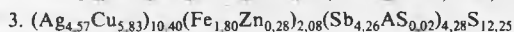
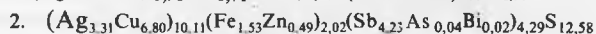
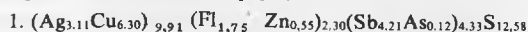
*Диафорит* развит локально только в одной из жил, где образует небольшие гнездовидные скопления размером до 3—4 мм. Минерал встречен в тесных сроста-

Таблица 4

Химический состав сульфосолей серебра (мас.%) из сереброносных галенит-сфалеритовых жил Охотско-Чукотского вулканогенного пояса (по данным локального рентгено-спектрального анализа)

N	Минерал	Ag	Cu	Fe	Zn
1	Фрейбергит	18,50	23,83	5,38	1,99
2	Фрейбергит	19,41	23,50	4,66	1,76
3	Фрейбергит	26,45	19,27	5,24	1,15
4	Фрейбергит	32,50	15,16	4,54	1,62
5	Фрейбергит	33,37	15,32	5,03	0,77
6	Фрейбергит	46,04	4,35	4,94	0,71
7	Полибазит	76,67	4,32	Не обн.	0,02
8	Миаргирит	36,47	0,02	"	Не обн.
9	Диафорит	23,72	0,01	"	"
10	Диафорит	28,54	0,07	0,05	"

Кристаллохимические формулы:



Анализы: 1—4, 6, 10 выполнены А. И. Цепиным (ИГЕМ АН СССР); 5, 7—9 В. И. Сапиным (ДВГИ).

ниях с фрейбергитом, миаргиритом и пираргиритом, к которым он близок по времени кристаллизации.

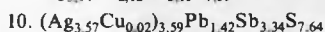
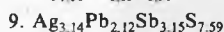
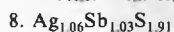
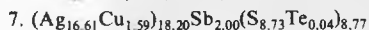
Обычно диафорит образует аллотриоморфнозернистые агрегаты, индивиды как правило полисинтетически сдвойникованы и содержат микровключения галенита, форма которых изменяется в зависимости от ориентировки сечения от пластинчатой (продольное сечение) до червеобразной, изогнутой — поперечное сечение зерна диафорита (рис. 2, а). Неизменность ориентировки востков и приблизительно постоянное количественное соотношение между этими минералами позволяют рассматривать их как продукт распада твердого раствора или следствие фазового разложения минерала, оказавшегося нестабильным в изменившихся физико-химических условиях. В системе  $Ag_2S—PbS—Sb_2S_3$  (рис. 3) такой фазой является, по всей видимости, фрей-слебенит ( $AgPbSbS_3$ ), поскольку при его разложении на диафорит и галенит должна образовываться смесь, состоящая по объему на 88% из диафорита и на 12% из галенита, что достаточно близко к наблюдаемым на рис. 2, а соотношениям. В ряде случаев наблюдалась перекристаллизация диафорита. Вдоль микротрещин образуются полисинтетически сдвойникованные зерна меньшего размера округлой изометричной формы, лишенные включений галенита. Вероятно в этом случае процесс перекристаллизации сопровождался частичным выносом свинца. Не исключено, что "перекристаллизованный диафорит" представляет собой вторую генерацию минерала.

Химический состав минерала близок к теоретическому и удовлетворительно пересчитывается на кристаллохимическую формулу  $Ag_3Pb_2Sb_3S_8$ . Отклонения от стехиометрии обусловлены по всей вероятности погрешностями анализа. Диафорит изучен рентгенометрически. Главные линии минерала на рентгенограмме: 3,28(10); 2,81(10); 2,03(5); 1,704(5); 1,648(5); 1,471(5). Параметры элементарной ячейки диафорита оказались равными:  $a_0 = 15,58$ ;  $b_0 = 32,79$ ;  $c_0 = 5,96$  и близки к справочным данным [9].

Миаргирит пространственно тяготеет к диафориту, часто образует с ним тесные сростания типа мирмекитов (рис. 4, а). Взаимоотношения между этими мине-



Pb	Bi	Sb	As	S	Te	Сумма
He обн.	He опр.	28,27	He обн.	22,22	He опр.	100,19
"	He обн.	27,99	0,16	21,92	"	99,66
"	He опр.	27,29	0,08	20,89	"	100,37
"	He обн.	25,78	0,52	19,71	"	99,82
0,20	"	27,02	Сл.	19,13	He обн.	100,84
He обн.	"	24,98	0,15	18,90	"	100,08
Сл.	"	10,44	Сл.	11,99	0,23	103,67
0,09	0,05	39,92	0,01	19,50	0,01	96,07
30,61	He обн.	26,88	0,01	16,83	Сл.	98,38
21,90	"	30,20	He обн.	18,16	He опр.	98,92



алами свидетельствуют о возможности частичном замещении диафорита миаргиритом.

Химический состав минерала по данным локального рентгеноспектрального анализа (табл. 4) близок к теоретическому. Из элементов-примесей в нем установлены Cu, Pb, Bi, As, Te. Межплоскостные расстояния миаргирита удовлетворительно согласуются со справочными данными [9]. Главные линии на рентгенограмме: 3,40(10); 2,89(10); 2,75(8); 2,01(5); 1,965(5); 1,804(6).

*Пираргирит* в описываемых гидротермальных жилах является одним из главных минералов серебра. Он образует примазки, тончайшие прожилки и гнезда размером до нескольких сантиметров в поперечнике, локализованные как в самих рудных жилах, так и в измененных вмещающих породах. На основании минералогических исследований выделено две генерации минерала.

Пираргирит-1 совместно с фрейбергитом-1 образует отмеченные выше микро-включения округлой или удлиненной формы в серебросодержащем галените, являясь одним из основных минералов-носителей серебра в сульфиде свинца.

Пираргирит-2 количественно преобладает над ранней генерацией минерала и вследствие широкой распространенности ассоциирует со многими рудными минералами. Микропрожилки пираргирита-2 пересекают мелкокристаллические агрегаты сфалерита и галенита. Нередко метакристаллы пираргирита-2 содержат многочисленные округлые включения галенита, являющиеся реликтами, сохранившимися в процессе его замещения (рис. 4,б). Подобные соотношения установлены также между фрейбергитом-2 и пираргиритом-2, причем избыток железа и меди, образующийся в процессе замещения, частично фиксируется в виде тончайшей вкрапленности халькопирита-2 в пираргирите. При замещении диафорита пираргиритом-2 вдоль микротрещин свинец частично фиксируется в виде мелких зерен галенита-3 (см. рис. 2,б).

Минерал диагностирован по характерным оптическим свойствам и рентгенометрически. Качественный анализ на рентгеноспектральном микроанализаторе

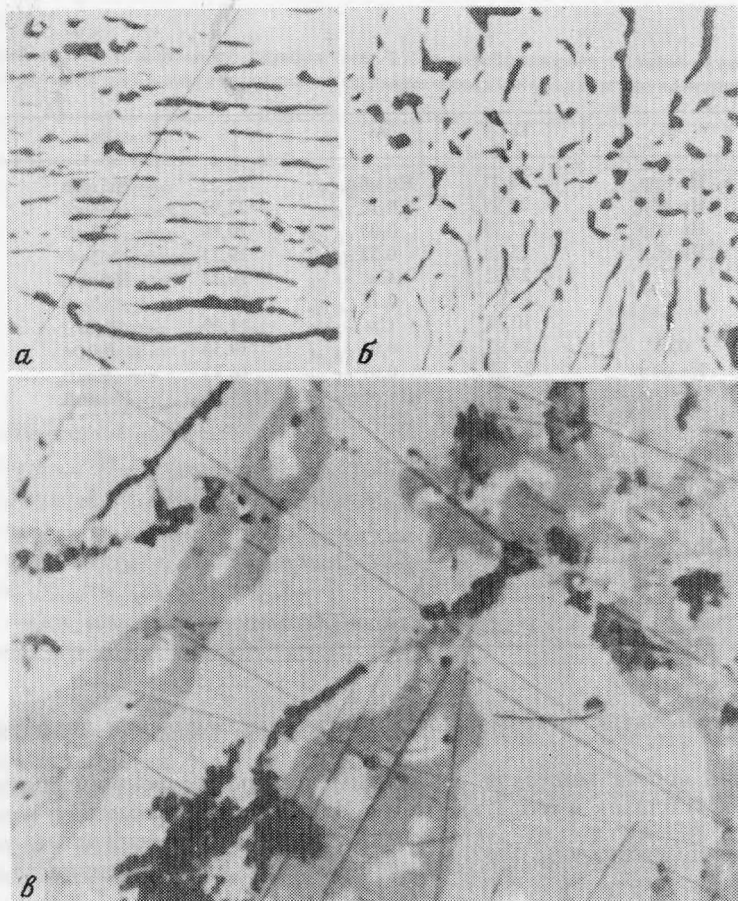


Рис. 2. Соотношение между галенитом (черное) и диафоритом (белое) — (а), диафоритом (светло-серое) и пираргиритом (темно-серое) — (б). Полир. шлиф, без анализатора, масляная иммерсия. а — протравлено, увел. 220, б — увел. 350

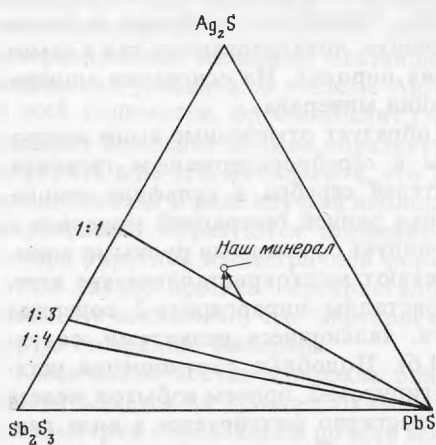
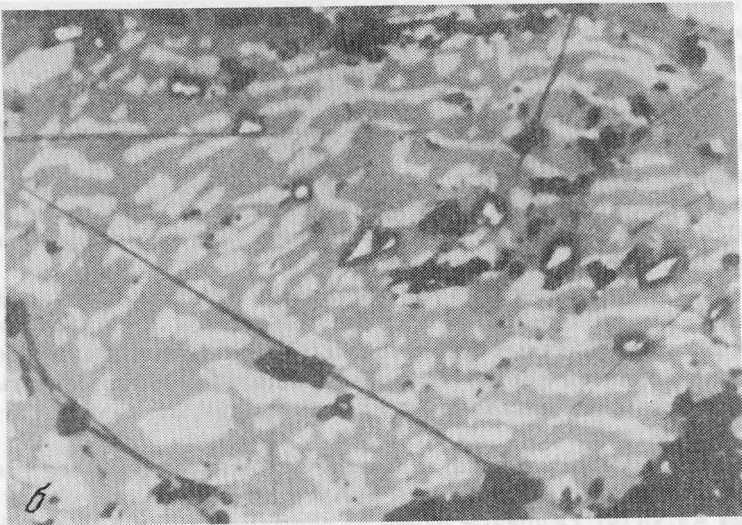
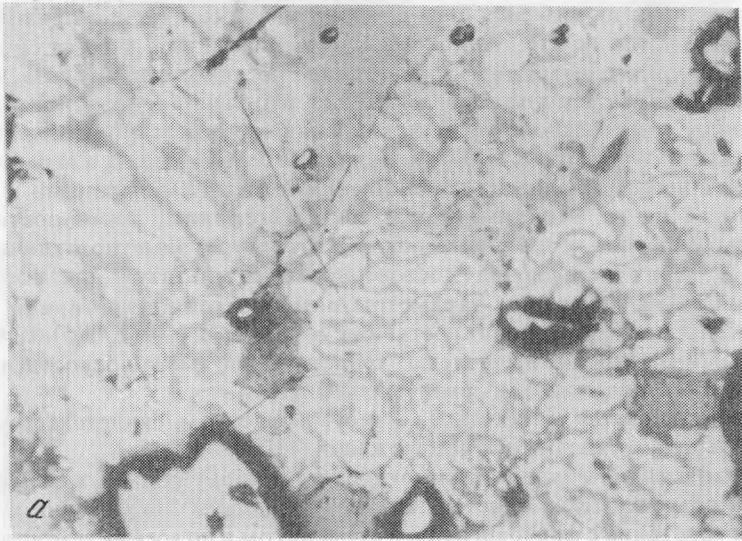


Рис. 3. Фазовый состав системы  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$  (по литературным данным)

подтвердил наличие в минерале серебра, сурьмы, серы и небольших количеств мышьяка.

Межплоскостные расстояния и параметры гексагональной элементарной ячейки минерала ( $a_0 = 11,05$ ,  $c_0 = 8,72\text{\AA}$ ) близки к справочным данным [9], что также свидетельствует о незначительном количестве изоморфных примесей меди и мышьяка в его составе.



**Рис. 4. Мирмекитовые сростания**

*a* — миаргирита (светлое) и диафорита (темное); *б* — галенита (белое) и пираргирита (светло-серое). Полированный шлиф, масляная иммерсия. *a* — николи скрещены, увел. 300, *б* — без анализатора, увел. 300

*Стефанит* относится к распространенным минералам серебра изученных рудных жил, хотя и не образует крупных скоплений. Наиболее тесно он ассоциирует с пираргиритом, совместно с которым образует тончайшие примазки, прожилки и небольшие гнездообразные скопления в минералах ранних ассоциаций. Иногда стефанит наблюдается в виде полисинтетически sdвойникованных кристаллов призматического габитуса длиной до 5 мм, образованных комбинацией гексагональной призмы с несколькими пирамидами и пинакоидом (001). Кристаллы стефанита уплощенного габитуса описаны в литературе [1] на одном из рудопроявлений Арманской вулканоструктуры.

Минерал представлен в рудах одной генерацией. Подобно пираргириту-2,

он образует пластинчатые вроски в галените и волосовидные прожилки прихотливой формы в сфалерите. Аллотриоморфно-зернистый агрегат зерен стефанита нарастает на мелкие щетки тетраэдрических кристаллов фрейбергита, минерал также выполняет микротрещины, пересекающие скопления пираргирита. В одной из изучавшихся жил гнездообразные скопления стефанита, пираргирита и фрейбергита в результате перекристаллизации часто преобразованы в агрегат полигональных зерен с неопределенными соотношениями между минералами.

Несмотря на то, что химический состав стефанита почти постоянен, рентгенограммы минерала, опубликованные в литературе, заметно отличаются одна от другой. В целях повышения достоверности результатов для всех измеренных отражений были вычислены параметры ромбической элементарной ячейки минерала, которые после усреднения составили:  $a_0 = 7,72(3)$ ,  $b_0 = 12,43(5)$ ,  $c_0 = 8,53(6)$  Å. По этим величинам были вычислены теоретические межплоскостные расстояния, оказавшиеся достаточно близкими к измеренным.

Стефанит является минералом — геотермометром, свидетельствующим о низкотемпературных условиях рудоотложения [4].

Минералы группы полибазита относятся к числу редких в описываемом типе жил. Они встречаются в виде мелких полигональных включений в пираргирите, образуют сростания с фрейбергитом и стефанитом и по всей видимости близки к ним по времени выделения. По оптическим свойствам предварительно было выделено три минерала этой группы, установленные различия между ними подтверждены на рентгеновском микроанализаторе JXA-5A. Содержание серебра в двух из них составили соответственно 76,67 мас. % и 72,65 мас. %. Химический анализ первого минерала приведен в табл. 4. Все эти минералы не содержат в пределах точности измерений мышьяка и могут лишь предварительно отнесены к полибазитам. В силу сложности и недостаточности изученности минералов группы полибазита их систематика до настоящего времени остается недостаточно разработанной.

Алларгентум распространен локально в одной из жил. По времени образования он сопоставим с самородным серебром, но выделялся несколько раньше, поскольку последнее образует оторочки по периферии выделений алларгентума. Совместно с самородным серебром и акантитом алларгентум образует пленки и заполняет интерстиции между кристаллами кварца.

В полированных сечениях для минерала характерно высокое отражение, в отличие от самородного серебра — желтоватый оттенок и сильная анизотропия с цветным эффектом в блеклых буровато-синих тонах. Пластинчатые и изометричные скопления прихотливой формы образованы аллотриоморфнозернистым агрегатом полисинтетически сдвойникованных зерен алларгентума, размер которых не превышает 140 мкм (рис. 5).

Межплоскостные расстояния алларгентума и параметры его гексагональной элементарной ячейки ( $a_0 = 2,95$ ,  $c_0 = 4,79$  Å) тождественны таковым синтетического соединения  $Ag_6Sb$  [9]. Основные линии на рентгенограмме: 2,55(3), 2,38(3), 2,24(10), 1,467(4), 1,233(3).

Акантит встречается в рудах в незначительных количествах и представлен как первичными, так и гипергенными образованиями. Пространственно гипогенный акантит связан с пираргиритом, стефанитом и самородным серебром, он образует в них волосовидные микропрожилки прихотливой формы мощностью 3—6 мкм, хаотично пересекающие границы зерен минералов. В тесном сростании с самородным серебром акантит кристаллизуется в мелких полостях внутри кристаллов пираргирита. Единичные выделения акантита в виде агрегатов округлой изометричной формы нарастают на грани кристаллов пираргирита и стефанита, местами слабо их корродируя (рис. 6).

Акантит диагностирован по оптическим свойствам, подтвержден рентгенометрически. Основные линии на рентгенограмме: 3,09(30); 2,67(37); 2,61(80); 2,59(70); 2,45(90); 2,43(82); 2,39(100); 2,22(30).

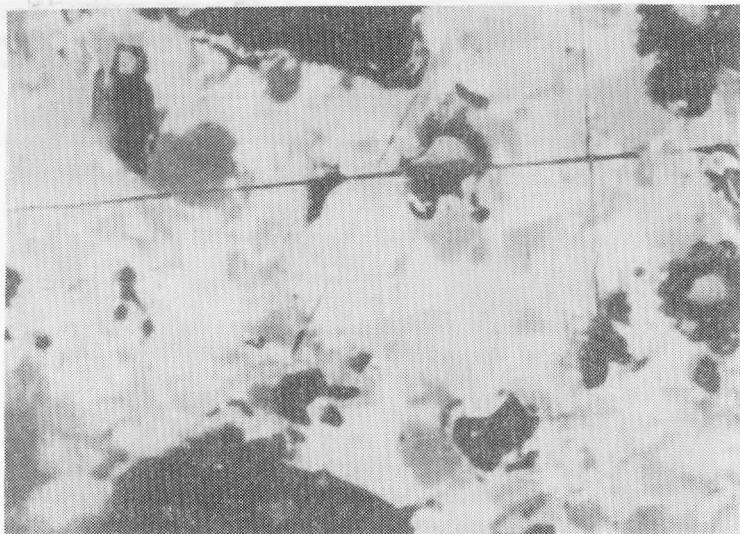


Рис. 5. Тонкозернистый агрегат зерен алларгентума. Полир. шлиф, протравлено, николи неполностью скрещены, масляная иммерсия, увел. 500

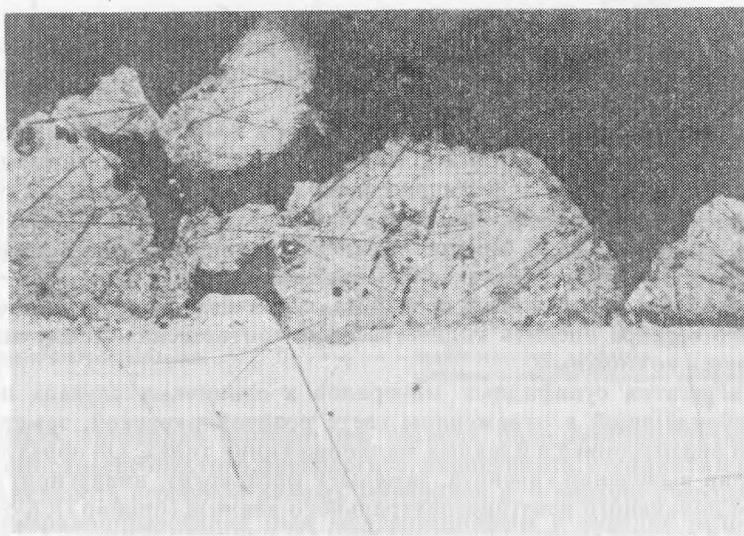


Рис. 6. Нарастание акантита (темно-серое) на грань кристалла стефанита (светло-серое). Полир. шлиф, николи неполностью скрещены, масляная иммерсия, увел. 250

Гипергенный акантит образует среди гидроокислов железа комковатые скопления неправильной формы, тончайшие пленки и субмикроскопические каплевидные выделения. Гипогенные рудные минералы в подобных агрегатах отсутствуют.

*Самородное серебро* распространено в жилах локально и встречается обычно в первичных рудах в сростании с пираргиритом, стефанитом, алларгентумом и акантитом. Серебро образует единичные округлые микровключения во фрейбергите, пираргирите и стефаните, наблюдается в виде оторочек по периферии зерен стефанита или микропрожилков, пересекающих его в произвольных направлениях. Взаимоотношения самородного серебра и акантита свидетельствуют о близости времени их кристаллизации, поскольку местами серебро каймами обростает выделения акантита, либо акантит частично замещает обособления

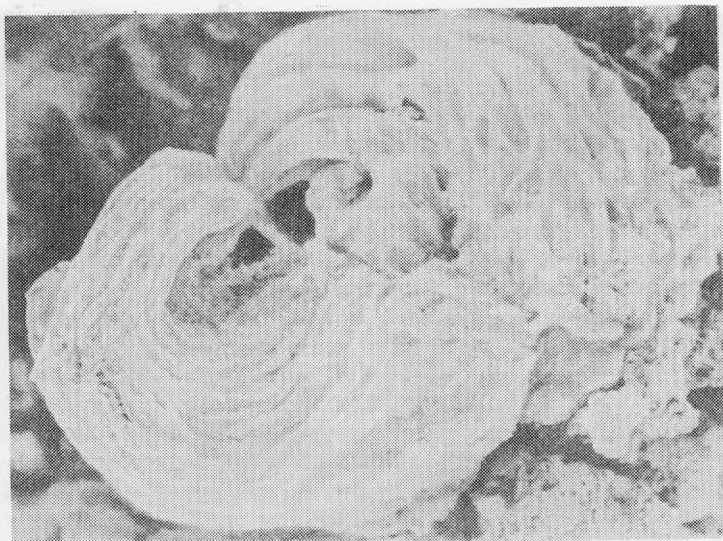


Рис. 7. Скрученный агрегат нитевидных кристаллов самородного серебра. Сканирующий микроскоп, увел. 25

самородного серебра. В единичных случаях в небольших полостях встречены агрегаты нитевидных спиральноизогнутых кристаллов самородного серебра (рис. 7). Структурным травлением в серебре выявлена однороднозернистая субструктура без признаков зональности.

Гипергенное самородное серебро встречается во вторичном акантите в виде каплевидных и гнездовидных обособлений. Такие же его выделения наблюдаются среди гидроокислов железа. В гипергенном серебре, в отличие от гипогенного, микровключения серебряных минералов отсутствуют. Структурным травлением в гипергенном самородном серебре выявлена однороднозернистая субструктура, подобная наблюдаемой в первичном самородном серебре.

Ввиду сходства морфологии и свойств первичных и вторичных акантита и самородного серебра оценить количественные соотношения между ними пока не представляется возможным.

Среди агрегатов сульфидных минералов в единичных случаях наблюдается минерал, обладающий в отраженном свете розовой окраской, заметным двуотражением и анизотропией в блеклых малиново-синих тонах. Он образует оторочки по периферии выделений галенита, замещает фрейбергит, пираргирит и стефанит. По данным локального рентгеноспектрального анализа (прибор JXA-5A, оператор В.И. Сапин) в составе минерала установлены следующие элементы: Cu 40,88 мас. %, Sb 26,82 мас. %, S 25,71 мас. %. Анализ пересчитывается на кристаллохимическую формулу  $Cu_3SbS_4$ , что позволяет считать данный минерал Sb-люцитом или фаматинитом.

#### СТАДИЙНОСТЬ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

По геологической позиции и минералого-геохимическим особенностям серебряносные галенит-сфалеритовые жилы представляют собой, самостоятельный (в пределах вулканогенного пояса) тип серебряного оруденения, характеризующегося широким набором элементов, среди которых важнейшая роль принадлежит Ag, Pb, Zn, Fe, Cu, Sb. В ряде случаев присутствует Sn. Руды имеют кварц-сульфидный состав, отличаются доминирующей ролью сфалерита и галенита и содержат

Таблица 5

Схема последовательности минералообразования сереброносных галенит-сфалеритовых жил

Минералы	Стадии		
	кварц-хлорит-сульфидная	халькопирит-галенит-сфалеритовая	сульфосолей серебра
Кварц	1 2		3
Пирит	1		3 ?
Арсенопирит	1		
Пирротин	1	?	
Хлорит			
Сфалерит	1	2	3 4
Халькопирит	1	2	3 4
Гудмундит		?	
Станнин			
Галенит			1 2 3
Буланжерит			
Фрейбергит		1	2+3
Пираргирит		1	2
Карбонат			
Диафорит			
Миаргирит			
Стефанит			
Полибазит			
Алларгентум			
Акантит			
Серебро самор.			

■ — широко распространенные

■ — ограниченно распространенные

— — локально распространенные

— — внутростадийное дробление, цифрами показаны генерации минералов

сложный набор минералов серебра при главной роли серебро-сурьмяных сульфосолей — высокосеребристого фрейбергита, пираргирита, стефанита и др. Типична общая зараженность серебром рудных минералов и, в первую очередь, галенита. Процесс минералообразования был многостадийным и нередко осложнялся периодами внутростадийного дробления, сопровождающегося появлением генераций ряда минералов. Подавляющее большинство рудных минералов кристаллизовалось из истинных растворов при подчиненной роли явлений метасоматоза и перекристаллизации в твердом состоянии. В процессе формирования жил выделены три стадии минерализации (табл. 5):

1) кварц-хлорит-сульфидная; 2) халькопирит-галенит-сфалеритовая; 3) стадия сульфосолей серебра.

*Кварц-хлорит-сульфидная стадия* началась с отложения кварца первой генерации, цементирующего обломки гидротермально измененных вмещающих пород. Жилы молочно-белого кварца с убогой вкрапленностью пирита, арсенопирита и пирротина были брекчированы и сцементированы полупрозрачным кварцем-2 с гнездами хлорита и ассоциирующим с ним сфалеритом-1. Позднее сфалерита-1 выделялись железосодержащие сульфиды — пирротин, арсенопирит, пирит. Предположительно в конце стадии отлагался гудмундит. О температурных условиях

первой стадии минералообразования можно судить по данным гомогенизации газовой-жидких первичных включений в кварце-1 и -2, которые соответственно составляют 300—290°С (кварц-1) и 280—260°С (кварц-2). Этим данным не противоречит появление гудмундита, верхний температурный предел устойчивости которого составляет 260—280°С [10].

*Халькопирит-сфалерит-галенитовая* стадия минерализации началась с отложения халькопирита, цементирующего обломки кварца и рудных минералов предыдущей стадии. Обломки халькопирита в свою очередь цементируются сфалеритом и стanniном. Эти минералы испытали внутривластидное дробление, после чего кристаллизовался сереброносный галенит-1. В конце стадии отлагались буланжерит и первые генерации фрейбергита и пираргирита с незначительным количеством сфалерита-3. В ходе второй стадии наиболее отчетливо проявилось последовательное уменьшение активности меди, цинка и свинца в растворе, вплоть до появления серебро-сурьмяных минералов. Кристаллизация сереброносного галенита с включениями серебряных минералов могла происходить в нейтральной-слабощелочной среде ( $pH = 6,5$ ) при повышенных значениях Eh [7].

*Стадия сульфосолей серебра.* Минеральные ассоциации сульфосолей серебра были наложены на ранее сформированные гидротермальные руды, используя для локализации преимущественно межзерновые пространства и тонкие извилистые трещины отрыва, секущие жилы и прослеживающиеся во вмещающих породах на некотором удалении от рудных тел. Стадия сульфосолей серебра началась с отложения фрейбергита-2 и закончилась выделением акантита и самородного серебра. Минералы серебра образуют ряд парагенетических ассоциаций, имеющих индикаторное значение не только для определения физико-химических условий минералообразования, но и при оценке продуктивности оруденения подобного типа. К их числу относятся парагенезисы фрейбергита с диафоритом и фрейбергита с миаргиритом, отлагавшиеся при 300—200°С в условиях повышенных относительных парциальных давлений серы ( $f_{S_2} > 10^{-14}$  атм) и кислорода ( $f_{O_2} > 10^{-33}$  атм). В конце стадии отлагался пираргирит-стефанитовый парагенезис при температурах до 150°С в условиях повышенного относительного парциального давления серы ( $f_{S_2} > 10^{-20}$  атм) и пониженного — кислорода ( $f_{O_2} < 10^{-50}$  атм), в восстановительной обстановке из слабощелочных растворов [6].

В обобщенном виде процесс рудообразования характеризуется последовательной сменой во времени сульфидов железа сульфидами меди, затем цинка и далее свинца, которые в свою очередь сменяются сульфосолями. В отложении последних также прослеживается определенная последовательность, заключающаяся в кристаллизации первоначально свинцово-сурьмяных, далее медно-сурьмяных серебро-содержащих, затем — свинцово-серебро-сурьмяных и, наконец, серебро-сурьмяных соединений. Завершается процесс отложением алларгентума, сульфида серебра (акантита) и самородного серебра. Характерной особенностью процесса рудоотложения является также отчетливое преобладание в жилах сурьмяных серебро-содержащих минералов при почти полном отсутствии мышьяковых и повышение в составе минералов концентрации серебра от ранних к поздним вплоть до появления самородного серебра.

В целом для серебро-галенит-сфалеритового типа оруденения к концу стадии характерна более восстановительная обстановка, чем в начале, более низкое относительное парциальное давление кислорода, более высокие значения pH среды. Это проявляется в отложении сложных сульфосолей серебра в начале стадии и появлении самородного серебра и акантита — в ее конце.

К важнейшим отличиям минерального состава оруденения серебро-галенит-сфалеритового типа от месторождений золото-серебряной формации относится повышенное содержание в рудах сульфидов и, в первую очередь, полиметаллов и отсутствие в них самородного золота. В то же время они сопоставимы по набору минералов серебра, среди которых преобладают его сульфоантимониты.



По своим минералого-генетическим особенностям описываемые жилы характеризуются известным сходством с серебро-свинцовыми месторождениями Якутии [2]. Вместе с тем они близки по геологическому положению и минеральному составу руд к серебро-полиметаллическим месторождениям Восточного Карамара (Средняя Азия).

#### ВЫВОДЫ

1. В Охотско-Чукотском вулканогенном поясе развиты сереброносные галенит-сфалеритовые жилы, являющиеся самостоятельным типом серебряного оруденения, в составе которых выявлена группа минералов серебра — высокосеребристый фрейбергит, пираргирит, стефанит, а также более редкие диафорит, миаргирит, полибазит, алларгентум, акантит и самородное серебро.

2. Получены новые данные об особенностях химического состава, определены межплоскостные расстояния и параметры элементарной ячейки большинства серебряных минералов.

3. Выявлены фрейбергиты, содержание серебра в которых колеблется в широких пределах — от 18,50 до 46,04 мас. %, и установлена фазовая неоднородность высокосеребристых разновидностей фрейбергита.

4. Выявлены типоморфные парагенетические ассоциации минералов (фрейбергит-диафоритовая, фрейбергит-миаргиритовая, пираргирит-миаргиритовая, пираргирит-стефанитовая), которые имеют индикаторное значение как для оценки физико-химических условий минералообразования, так и для установления продуктивности оруденения данного типа.

5. Установлена стадийность процесса минералообразования, характеризующегося последовательной сменой во времени сульфидов железа сульфидами меди, цинка, свинца, а последних — сульфосолями свинца, меди и серебра.

6. Полученные данные показывают, что процесс минералообразования происходил на фоне постепенного падения температуры (от 300 до 150°С и ниже), а также понижения парциального относительного давления кислорода и характеризовался при завершении более восстановительной обстановкой и повышением щелочности растворов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бабкин П. В., Еремин Р. А., Тренина Т. И. Стефанит из золото-серебряного рудопроявления на Северо-Востоке СССР. — Докл. АН СССР, 1969, т. 186, N 4, с. 908—910.
2. Индолев Л. Н., Невойса Г. Г. Серебро-свинцовые месторождения Якутии. Новосибирск, 1974. 220 с.
3. Мозгова Н. Н., Цепин А. И. Блеклые руды (Особенности химического состава и свойств). М.: Наука, 1983. 279 с.
4. Некрасов И. Я., Чевычелов В. Ю. Парагенезисы серебро-сурьмяных минералов и экспериментальное изучение системы Ag—Sb—S в сухих и гидротермальных условиях при 110—400°С. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии, вып. IX. М.: Наука, 1980.
5. Некрасов И. Я., Сорокин В. И., Конюшок А. А. Физико-химический анализ минеральных парагенезисов сурьмяных и золото-сурьмяных месторождений. — Сов. геология, 1981, N 6, с. 113—122.
6. Сахарова М. С., Брызгалов И. А., Чевычелов В. Ю. Парагенезисы минералов серебра в вулканогенных гидротермальных образованиях/Тез. докл. XIII конгресса ММА. Болгария, 1982.
7. Геохимия серебра сульфидных месторождений Центрального Казахстана и Рудного Алтая. Алма-Ата: Наука, 1975. 295 с.
8. Юшкин Н. П., Макеев А. Б. Типоморфизм сфалерита Пайхойско-Новоземельской провинции. — В кн.: Научные основы и практическое использование типоморфизма минералов/Материалы XI съезда ММА. Новосибирск, 1978. Москва, 1980, с. 245—255.
9. American Society for Testing Materials. Philadelphia, 1972.
10. Clark H. A. Heating Experiments on Gudmundite. — Miner. Mag., 1966, vol. 35, N 276, p. 1123—1125.
11. Riley J. F. The Tetrahedrite-Freibergite Series with Reference to the Mount Isa Orebody. — Miner. Dep., 1974, N 9, p. 117-124.

## НОВЫЙ ТИП СЕРЕБРЯНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В ПРИМОРЬЕ

В металлогенической специализации Приморья первостепенная роль принадлежит оловорудным, золоторудным и полиметаллическим месторождениям. Некоторые из этих месторождений существенно обогащены серебром. Собственно серебряных месторождений на территории Приморья пока не обнаружено. Однако в последние годы приморскими геологами выявлен ряд рудопроявлений, не имеющих промышленного значения, но характеризующихся очень интересной серебряной минерализацией.

Одно из таких рудопроявлений обнаружено в пределах рудного поля скарново-полиметаллических месторождений Приморья. Здесь в гранитах и габбро-диоритах, расположенных среди измененных эффузивов верхнего мела, прослеживается зона дробления северо-восточного простирания. Внутри зоны обособляется кварц-сульфидная жила, получившая название Серебряной. Падение жилы крутое — 80—90° на северо-запад. Породы на контакте с зоной дробления сильно изменены, окварцованы, серицитизированы, хлоритизированы.

Жила преимущественно сложена кварцем различной степени зернистости от тонко- до среднезернистого, местами переходящего в рисовидный. Рудные минералы образуют в кварце мелкую, неравномерно рассеянную вкрапленность, в отдельных участках довольно густую, вследствие чего кварц приобретает серую и темносерую окраску. Иногда среди такого кварца наблюдаются гнезда, прожилки и полосы сплошных сульфидов, мощность которых редко превышает 5—6 мм. По минеральному составу в жиле выделяются и пространственно обособляются 2 типа руд: полиметаллический и сульфоантимонитовый. Главными рудными минералами полиметаллических руд являются арсенопирит, сфалерит, галенит, в значительно меньшей степени пираргирит. Сульфиды составляют около 50—60% от общей массы жилы. Среди жильных минералов наряду с кварцем заметную роль играют карбонаты, из которых количественно преобладает родохрозит.

Доля рудных минералов в сульфоантимонитовых рудах значительно меньше, чем в полиметаллических и, как правило, не превышает 30%. Характер распределения весьма неравномерный. Главными рудными минералами сульфоантимонитовых руд являются андорит, джемсонит и пираргирит. Значительно уменьшается роль сфалерита и арсенопирита, полностью исчезает галенит, но при этом появляется антимонит.

Выделенные типы руд различаются и в текстурном отношении. Для сульфоантимонитовых руд характерны исключительно вкрапленные текстуры, среди полиметаллических наряду с вкрапленными часто наблюдаются полосчатые текстуры. Асимметрично-полосчатое строение жилы обусловлено наложением последующих стадий минерализации на первую вследствие повторного приоткрывания одной и той же трещины. Количество и состав полос в различных участках жилы различны. Так, в одних случаях вдоль одного из зальбандов жилы тянется полоса буланжерит-галенитового состава, в то время, как остальная часть жилы, отделенная от галенитовой полосы глиной притирания, сложена кварцем с гнездами арсенопирита и вкрапленностью пирита.

В других участках жилы обособлены три полосы различного состава: кварц-арсенопиритовая, родохрозитовая (с вкрапленностью сфалерита) и пираргирит-джемсонитовая. Пираргирит-джемсонитовая полоса обычно наблюдается в центре жилы. Контакт ее с кварц-арсенопиритовой полосой всегда резкий, с родохрозитовой — порой нечеткий, с явными признаками замещения родохрозита минералами пираргирит-джемсонитовой стадии. При этом в сторону родохрозита отходят

Т а б л и ц а 1  
**Минеральный состав различных типов руд**

Руды	Полиметаллические руды	Сульфоантимонитовые руды
Преобладающие (более 40%)	Кварц	Кварц
Главные (более 10%)	Родохрозит, арсенопирит, сфалерит	
Второстепенные (от 1 до 10%)	Галенит, пираргирит*, жемсонит*, буланжерит, кальцит	Андорит, жемсонит, пираргирит, миаргирит, арсенопирит кальцит
Редкие (менее 1%)	Фрейбергит, халькопирит, диафорит, овихит, миаргирит*	Пирит, фрейбергит марказит, антимонит

\*Минералы наложенной сульфоантимонитовой стадии.

довольно многочисленные волосовидные прожилки жемсонитового и пиритового (пирит II) состава.

Отмеченное выше обособление в пространстве руд различного состава, по-видимому, можно рассматривать как проявление горизонтальной зональности месторождения. Детальное изучение состава руд показало, что наложение последующих стадий минерализации порой затушевывает картину зональности, но тем не менее основные черты её проявлены четко и свидетельствуют об определенной последовательности развития процессов минералообразования.

Общий список минералов жилы Серебряной приведен в табл. 1. Ниже дается описание лишь некоторых из них, в основном различных сульфосолей, представляющих наибольший минералогический интерес. Широкое развитие сульфосолей является одной из особенностей минерального состава жилы Серебряной. Наиболее высок их удельный вес в сульфоантимонитовых рудах. Все сульфосоли на месторождении представлены исключительно сурьмяными разновидностями. Среди них различаются сульфосоли меди: тетраэдрит, свинцовые сульфосоли: буланжерит и жемсонит; серебро-свинцовые: диафорит, овихит, андорит и серебряные сульфосоли: миаргирит и пираргирит.

Основная масса сульфосолей рассеяна в кварце в виде мельчайшей (доли миллиметра) вкрапленности. Для андорита, а нередко и для пираргирита характерны более крупные вкрапленные зерна. Буланжерит вместе с галенитом образует в призальбандовой части жилы полосу массивного сложения. В многочисленных мелких полостях, наблюдающихся между кристаллами рисовидного кварца, а также в более крупных друзовых пустотках часты одиночные кристаллики сульфосолей: андорита, овихита, пираргирита и жемсонита. Последний нередко образует в этих пустотах своеобразные войлокоподобные скопления. Размеры кристаллов сульфосолей невелики, в основном 1—3 мм в длину.

В ряду последовательности выделения минералов сульфосоли следуют за простыми сульфидами: пиритом, арсенопиритом, сфалеритом, что и определяет их взаимоотношения с этими минералами. В то время как названные сульфиды

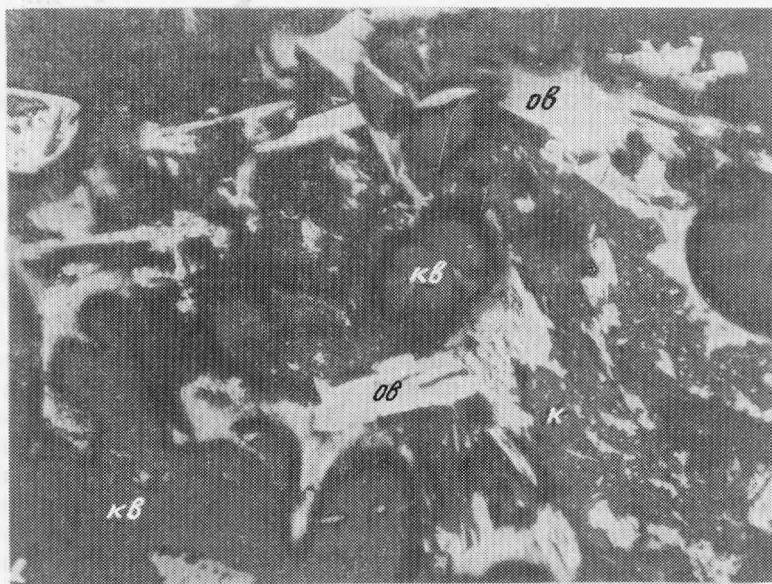


Рис. 1. Приуроченность выделений овихита (ов) и кальцита (к) к интерстициям между кристаллами кварца (кв). Аншлиф, увел. 300

приурочены к раннему кварцу, по отношению к которому в той или иной степени идиоморфны, сульфосоли всегда выполняют пространство между зернами этого кварца, что и определяет форму их гнездовых обособлений (рис. 1). В отличие от ранних сульфидов, связанных с кварцем, отложение большинства сульфосолей, за исключением андорита, сопровождалось карбонатами.

*Блеклая руда* встречается в рудах сравнительно редко, причем в сульфоантимонитовых рудах заметно реже, чем в полиметаллических. Она наблюдается как в виде самостоятельных зерен, так и в виде мелких включений в сфалерите и галените.

С образованием блеклой руды связано начало выделения сульфосолей на месторождении. Кристаллизуясь непосредственно после галенита, с которым она иногда образует мирмекитовые сростания, блеклая руда замещается большинством известных в жиле сульфосолей: буланжеритом, диафоритом, пирагиритом и джемсонитом. Согласно данным рентгено-спектрального анализа блеклая руда жилы Серебряной представлена серебросодержащим тетраэдритом или фрейбергитом<sup>1</sup> (табл. 2). Содержание серебра во фрейбергитах из различных ассоциаций, а также в разных зернах минерала из одной и той же ассоциации неодинаково и колеблется в интервале от 25,23 до 39,04% (табл. 2). Наименьшее количество серебра установлено во фрейбергитах, ассоциирующих с галенитом и буланжеритом (обр. 502). Более богаты серебром фрейбергиты из ассоциации с диафоритом, овихитом и пирагиритом) (обр. 501, 509, 805). Фрейбергиты, как правило, однородны. Лишь в одном из образцов при исследовании поверхности в поглощенных электронах в виде мелких выделений наблюдалась вторая фаза фрейбергита, состав которой определить не удалось.

Все проанализированные фрейбергиты происходят из полиметаллического типа руд. Но в то время, как ассоциация: фрейбергит — галенит — буланжерит характерна

<sup>1</sup> В вопросе о номенклатуре блеклых руд до сих пор много спорного. Рили [1] предлагает относить к фрейбергитам тетраэдрит с содержанием серебра более 20%. Э.М. Спиридонов, руководствуясь рекомендациями Международной минералогической ассоциации, считает, что количество серебра во фрейбергитах должно составлять не менее 5 формульных единиц, т.е. 28,5% [2].

Т а б л и ц а 2

Химический состав сульфосолей свинца, меди и серебра (в вес. %)

Элемент	Джемсонит	Фрейбергиты			
		обр. 502	обр. 509	обр. 805	обр. 501
Pb	40,27				
Fe	2,63	4,70	4,40	4,77	Не опр.
Cu	—	21,96	13,95	14,25	15,36
Ag	—	25,23	31,42	33,54	39,04
Zn	—	0,95	1,88	—	Не опр.
Sb	35,07	26,39	25,52	25,16	24,56
S	21,46	22,56	21,33	21,85	20,84
Сумма	99,43	101,79	98,50	99,57	99,80

Формулы минералов:

джемсонит —  $Pb_{4,05}Fe_{0,98}Sb_{6,01}S_{13,97}$ 

фрейбергиты:

обр. 502 —  $(Cu_{6,27}Ag_{4,25}Fe_{1,53}Zn_{0,95})_{12,31}Sb_{3,93}S_{12,77}$ обр. 509 —  $(Cu_{4,26}Ag_{5,66}Fe_{1,53}Zn_{0,56})_{12,01}Sb_{4,07}S_{12,92}$ обр. 805 —  $(Cu_{4,31}Ag_{5,98}Fe_{1,64})_{11,93}Sb_{3,97}S_{13,10}$ обр. 501 —  $(Cu_{4,81}Ag_{7,21})_{12,02}Sb_{4,01}S_{12,94}$ 

П р и м е ч а н и е. Условия съемки на микроанализаторе (здесь и табл. 4): ускоряющее напряжение — 30 кВ, сила тока — 50 нА.

Аналитические линии: —  $AgL_{\alpha_1}$ ;  $PbL_{\alpha_1}$ ;  $SbL_{\alpha_1}$ ;  $SK_{\alpha}$ ;  $FeK_{\alpha_1}$ ;  $ZnK_{\alpha}$ ;  $CuK_{\alpha}$ . Эталоны: для Ag, Cu, Zn, Fe и Sb — чистые металлы, для Pb и S — PbS (синтетический).

для чисто полиметаллических руд, ассоциация: фрейбергит — диафорит — пираргирит появляется в полиметаллических рудах лишь при наложении на них более поздних растворов. С воздействием этих растворов на ранний фрейбергит и связано, по-видимому, возникновение высокосеребристых разностей блеклых руд.

### Сульфосоли свинца

В ряду последовательности выделения минералов представители этой группы сульфосолей: *буланжерит* и *джемсонит* — разорваны во времени и как следствие этого, в значительной степени разобщены в пространстве. Если кристаллизация буланжерита, происходившая вслед за тетраэдритом, по существу открывает процесс отложения сульфосолей на месторождении, то джемсонит — завершает его. В то время как буланжерит встречается исключительно в полиметаллических рудах, джемсонит характерен для сульфоантимонитовых руд, в которых является ведущим рудным минералом. Встречается он в подчиненном количестве и в полиметаллических рудах, но лишь при наложении на ранние минеральные комплексы более поздней серебро-сульфоантимонитовой минерализации. В своих выделениях буланжерит тяготеет к галениту, вместе с которым слагает призматическую полосу шириной в 5—6 мм в полосчатой жиле. Для джемсонита характерна приуроченность к интерстициям в кварце, а также скопления волосовидных кристаллов в друзовых пустотах и мелких полостях между кристаллами рисовидного кварца. Наиболее крупные кристаллы джемсонита достигают 1 см в длину.

Как известно, сульфоантимониты свинца обладают чрезвычайно близкими физическими свойствами, делающими порой невозможным выделение среди них отдельных минеральных видов. Однако некоторые различия все-таки можно уловить. Так, джемсонит и буланжерит в жиле Серебряной отличаются друг от друга



Рис. 2. Замещение диафорита (df) (сдвойникован) тонконгольчатый агрегатом джемсонита (дж). Аншлиф, с анализатором, увел. 200

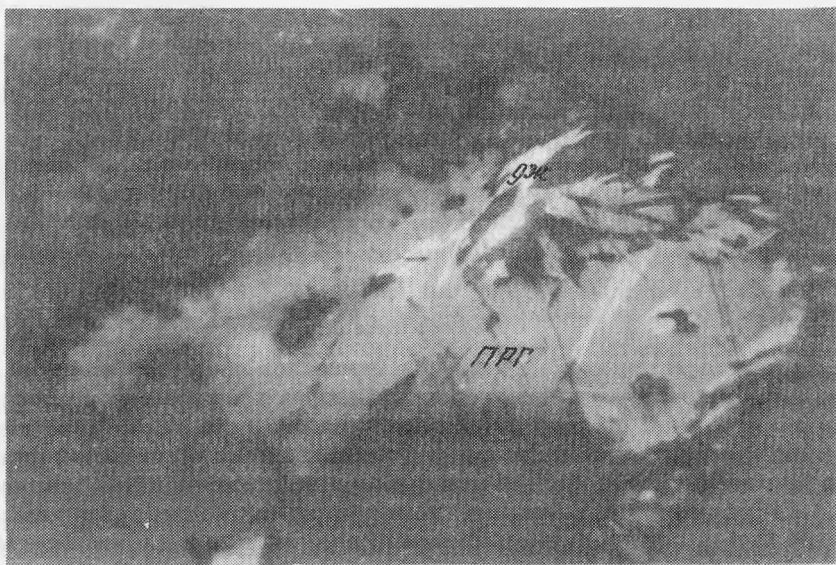


Рис. 3. Замещение пираргирита (prg) игольчатым джемсонитом (дж). Аншлиф, увел. 125

прежде всего формой выделения. Плотные массы буланжерита обнаруживают под микроскопом тонковолокнистое строение, причем волокна буланжерита значительно мельче и короче, чем у джемсонита. Игольчатые кристаллы джемсонита обычно сильно вытянуты и дают в продольных и поперечных сечениях форму ромба и различного рода прямоугольников.

Цвет кристаллов джемсонита железо-черный с синеватой побежалостью и сильным металлическим блеском. Буланжерит свинцово-серый и по сравнению с галенитом, с которым находится в сростании, более светлый и тусклый.

В полированных шлифах в отраженном свете оба минерала — белые, но у

буланжерита ярче выражен зеленоватый по сравнению с галенитом оттенок. Двухотражение у обеих сульфосолей слабое, анизотропия отчетливая, у джемсонита — более сильная.

Минералы уверенно диагностируются на основе данных порошкограмм. При диагностике джемсонита из микровключений в других минералах пришлось прибегать к определению состава минерала с помощью микрозонда. Результаты определения состава джемсонита приведены в табл. 2.

Как уже отмечалось, кристаллизация буланжерита связана с ранними стадиями минерализации и следовала за галенитом и тетраэдритом. Зерна этих минералов интенсивно, нередко почти нацело, замещаются волокнистым агрегатом буланжерита. Из более ранних минералов буланжеритом замещается также сфалерит.

Джемсонит по существу завершает процесс рудообразования на месторождении. Лишь небольшое количество антимонита, по-видимому, выделилось уже после джемсонита. Джемсонит замещает практически все более ранние минералы: арсенопирит, сфалерит, галенит, тетраэдрит, диафорит, марказит, андорит, миаргирит и пираргирит. В зернах этих минералов часты идиоморфные включения джемсонита в виде ромбов и прямоугольников, являющиеся результатом прорастания этих минералов игольчатыми кристаллами джемсонита. Столь позднее выделение джемсонита нетипично для серебро-полиметаллических месторождений. В этих месторождениях кристаллизация свинцовых сульфосолей обычно предшествует отложению свинцово-серебряных сульфосолей, завершают же процесс минералообразования, как правило, сульфосоли серебра. Иной порядок кристаллизации сульфосолей в жиле Серебряной хотя и необычен, но не вызывает сомнений. О более позднем выделении джемсонита по отношению к свинцово-серебряной сульфосоли диафориту свидетельствует факт пересечения полисинтетических двойников диафорита иглами джемсонита (рис. 2). Замещение сульфосолей серебра (миаргирита и пираргирита) игольчатым агрегатом джемсонита также выражено отчетливо и обычно происходит с краев зерен к центру (рис. 3).

### СУЛЬФОСОЛИ СВИНЦА И СЕРЕБРА

*Андорит* характерен только для сульфоантимонитовых руд, в которых является главным рудным минералом. Он представлен преимущественно удлиненно призматическими, реже линзовидными или неправильными зернами, размер которых значительно превышает размер выделений остальных сульфидов. Обычно размер зерен андорита составляет 6—8 мм в длину. Распределение в жиле неравномерное. Основная масса андоритовых зерен сосредоточена в приальбандовых частях жил, где концентрация их весьма высока. В центральной части жилы, где сосредоточена основная масса сульфосолей, количество вкрапленных зерен андорита невелико. Наблюдается определенная приуроченность выделений андорита к участкам развития белого кварца в теле жилы. В сером кварце, к которому приурочены джемсонит и пираргирит, андорит встречается редко.

Андорит характеризуется стально-серым цветом и сильным металлическим блеском. В зоне окисления поверхность многих зерен андорита тускнеет и становится свинцово-серой.

В полированных шлифах в отраженном свете андорит — белый, сходен с галенитом, но отличается от него слабой анизотропией. Значения отражательной способности андорита, измеренные для всей видимой длины волны, даны в табл. 3.

Андорит жилы Серебряной в отличие от андорита ряда других месторождений (Оуро в Боливии; Бая Сприя в СРР) характеризуется однородностью состава. Как показали наши более ранние исследования, природные андориты часто неоднородны и представляют собой сростания двух различных, но близких по составу фаз [1].

Результаты микрозондового анализа андорита из жилы Серебряной приведены в табл. 4. Пересчет данных анализа приводит к формуле  $Ag_{1,06}Pb_{0,97}Sb_{2,93}S_{6,03}$ , что

Т а б л и ц а 3

Дисперсия отражательной способности свинцово-серебряных сульфосолой

$\lambda$ , нм	Диафорит		Овихиит		Андорит	
	$R_g'$	$R_p'$	$R_g'$	$R_p'$	$R_g'$	$R_p'$
420	39,8	37,0	43,0	39,4	40,4	35,5
440	39,8	37,0	43,1	39,4	40,7	35,7
460	39,8	37,0	43,1	39,3	40,8	35,9
480	39,7	36,9	43,0	39,0	40,8	35,9
500	39,5	36,5	42,6	38,6	40,7	35,6
520	39,2	36,2	42,4	38,3	40,6	35,5
540	39,0	36,0	42,1	38,0	40,3	35,1
560	38,8	35,6	42,0	37,8	40,0	35,0
580	38,6	35,3	41,8	37,5	39,8	34,8
600	38,3	35,0	41,4	37,3	39,3	34,5
620	38,0	34,7	40,7	37,0	39,0	34,2
640	37,7	34,3	40,2	36,5	38,4	33,8
660	37,3	33,9	39,6	36,1	37,8	33,4
680	37,0	33,6	38,8	35,6	37,0	32,9
700	36,7	33,2	38,1	35,2	36,7	32,6

П р и м е ч а н и е. Отражательная способность свинцово-серебряных сульфосолой измерялась Л.И. Бочек (ЦНИГРИ) на микроспектрофотометре МРМ 01 фирмы Ортоп. Объектив 40× 0,85, зонд 6 мкм.

Т а б л и ц а 4

Химический состав сульфосолой серебра (в вес. %)

Элементы	Овихиит	Диафорит	Андорит	Миаргирит	Пираргирит
Ag	6,55	23,16	13,04	36,24	59,25
Pb	44,37	31,62	22,87	—	—
Sb	29,92	26,75	40,72	41,68	21,76
S	19,75	18,81	22,05	21,87	17,44
Сумма	100,59	100,34	98,68	99,79	98,45

отвечает крайнему члену гомологической серии андорита. Недавними исследованиями Н.Н. Мозговой было показано, что андорит вместе с андоритоподобными минералами, к которым относятся физелиит, рамдорит, сундити наказеит, образует единую гомологическую серию, члены которой представляют собой сверхструктуры, различающиеся величиной параметра  $c:2c'$ ;  $6c'$ ;  $24c'$ , где  $c' = 0,429$  нм [2]. Согласно нашим определениям, выполненным на основе монокристалльной съемки, параметр  $c_0$  элементарной ячейки андорита из жилы Серебряной равен  $25,11 \text{ \AA}$ , что составляет  $6c'$ . Дебаграмма андорита приведена в табл. 5.

Андорит, по-видимому, единственный из сульфосолой минерал, кристаллизация которого сопровождалась кварцем. Его выделения всегда приурочены только к кварцу, преимущественно к белому. Основная масса зерен андорита идиоморфна по отношению к кварцу. Однако некоторые, обычно более мелкие, зерна андорита наблюдаются и в интерстициях между его кристаллами. Возможно, они представляют собой более поздние выделения андорита.

Будучи, по-видимому, оторванным по времени кристаллизации от остальных сульфосолой, андорит несколько обособлен от них в жиле и пространственно. Он практически не дает сростаний с другими минералами. Случаи замещения его более поздними минералами достаточно редки. Среди них нужно отметить замещение



Таблица 5

## Межплоскостные расстояния сульфоантимонитов свинца и серебра

Андорит		Диафорит		Овихит	
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
0,5	3,87			1	3,90
		8	3,29		
2	3,73	3	2,95	2	3,68
		2	2,88	5	3,59
5	3,42	10	2,81	8	3,47
		0,5	2,24	6	3,36
6	3,30	1	2,08	10	3,24
0,5	3,25	5	2,03	4	3,12
1	3,20	2	1,994	2	3,02
2	3,00			6	2,94
10	2,89	0,5	1,839	6	2,84
6	2,75	0,5	1,791	1	2,76
1	2,27	2	1,759	2	2,63
1	2,13	2	1,706	2	2,40
1	2,09	2	1,698	3	2,23
3	2,07	1	1,655	8	2,23
3	2,01	1	1,462	6	2,12
2	1,973	2	1,403	8	2,05
2	1,923			3	2,01
1	1,895			1	1,950
1	1,824			1	1,917
1	1,791			4	1,868
1	1,723			1	1,817
2	1,692			3	1,780
1	1,654				

Условия съемки:  $\lambda$  — Си; 35 кВ, 12мА; камера РКД-57,3 мм; образец  $d = 0,3$  мм.

пираргиритом, и, кроме того, включения джемсонита и антимонита, являющиеся результатом "прорастания" зерен андорита игольчатыми кристаллами этих минералов. В зоне окисления андорит весьма неустойчив, замещается акантитом, различными охрами и гидрогетитом.

*Диафорит* — редкий минерал как в полиметаллических, так и в сульфоантимонитовых рудах. Зерна его неправильной формы, размером в доли миллиметра, приурочены к интерстициям в кварце. Иногда это мономинеральные зерна, но значительно чаще сростания с другими минералами. В полиметаллических рудах диафорит обычно развивается по тетраэдриту и галениту. В последнем случае при этом возникают своеобразные миремкитоподобные структуры. Нередко зерна диафорита замещены пираргиритом и джемсонитом (рис. 2).

Диагностика диафорита достаточно сложна. В полированных шлифах в отраженном свете диафорит белый со слабым зеленоватым оттенком, который улавливается лишь в непосредственном контакте с галенитом. Результаты измерения отражательной способности диафорита даны в табл. 3. Диафорит слабо анизотропен, может быть даже принят за изотропный. Выявлению анизотропии помогают полисинтетические двойники, нередко наблюдающиеся в зернах диафорита.

Микрозондовый анализ диафорита (табл. 4) отвечает формуле  $Ag_{2,93}Pb_{2,08}Sb_{3,0}S_{8,0}$ . Однако, как известно, химический состав диафорита очень близок составу

фрейслебенита, за диморфную разность которого долгие годы принимали диафорит. Поэтому для уверенной диагностики диафорита необходимы данные его порошкограммы (табл. 5).

*Овихиит* установлен лишь в нескольких аншлифах полиметаллических руд, где его тонкоигольчатые выделения размером в доли мм приурочены к карбонату, выполняющему интерстиции в кварце (рис. 2). Кроме того, в друзовых пустотках среди кварца иногда встречаются скопления волосовидных кристалликов овихиита черного (за счет побежалости) цвета.

Под микроскопом в отраженном свете овихиит серовато-белый с отчетливым двуотражением и сильной анизотропией. Величины отражательной способности  $R$  овихиита, измеренной для всей видимой области спектра, приведены в табл. 3.

По данным рентгено-спектрального анализа (табл. 4) овихиит в жиле Серебряной представлен близкой по составу к теремковиту разновидностью. Пересчет анализа приводит к формуле  $Ag_{1.98}Pb_{6.97}Sb_{8.00}S_{20.00}$ . Овихиит с подобным соотношением Ag и Pb ранее был установлен нами в месторождении Южное [4], кроме того, находки его известны в ряде месторождений Восточного Забайкалья и Якутии [5, 6], а также за рубежом [9]. Дебаграмма этого малосеребристого овихиита близка эталонной, полученной для овихиита состава  $Ag_2Pb_5Sb_6S_{15}$  (табл. 5) (10).

#### СУЛЬФОСОЛИ СЕРЕБРА

Эта группа сульфосолей представлена двумя минералами: *миаргиритом* и *пираргиритом*. Оба минерала широко и, по-видимому, в равной степени распространены в рудах месторождения.

Минералы обладают близкими физическими свойствами и в мелких выделениях на глаз практически не различимы. Пираргирит связан с заключительной стадией минералообразования на месторождении. В сульфоантимонитовых рудах вкрапленность пираргирита всегда приурочена к интерстициям между кристаллами кварца, где тесно ассоциирует с наиболее поздними минералами — миаргиритом, джемсонитом и антимонитом. В полиметаллических рудах пираргирит вместе с арсенопиритом II, джемсонитом и поздним кварцем нередко обособляется в виде самостоятельных полос или прожилков, секущих более ранние минеральные комплексы.

Размер вкрапленных зерен пираргирита варьирует в широких пределах от долей до 6—7 мм. Зерна размером в 1—2 мм достаточно часты. Обладая свинцово-серым цветом, пираргирит отчетливо выделяется на общем сером фоне кварц-сульфидной массы благодаря сильному алмазному блеску зерен. Кристаллы пираргирита из друзовых пустот обычно обладают железо-черным цветом и пурпурно-красной чертой.

В отраженном свете в полированных шлифах пираргирит — белый с синевато-серым оттенком, отчетливым двуотражением, сильной анизотропией и кармино-красными внутренними рефлексами. Миаргирит по своим оптическим свойствам близок к пираргириту, отличаясь от него более высокой отражательной способностью, очень слабым голубоватым (а не синеватым) оттенком и отсутствием внутренних рефлексов (они наблюдаются у миаргирита лишь в иммерсии).

Порошкограммы пираргирита и миаргирита в достаточной степени индивидуализированы и легко позволяют провести различие между этими минералами. Составы пираргирита и миаргирита согласно данным рентгено-спектрального анализа (табл. 4), близки к теоретическим.

Миаргирит и пираргирит часто образуют сростания друг с другом. Границы сростаний довольно ровные и вопрос о возрастных взаимоотношениях этих минералов решается в достаточной степени условно. Скорее всего, что миаргирит, выделения которого иногда полностью заключены в пираргирите, кристаллизовался раньше. Взаимоотношения пираргирита с остальными минералами жилы достаточ-

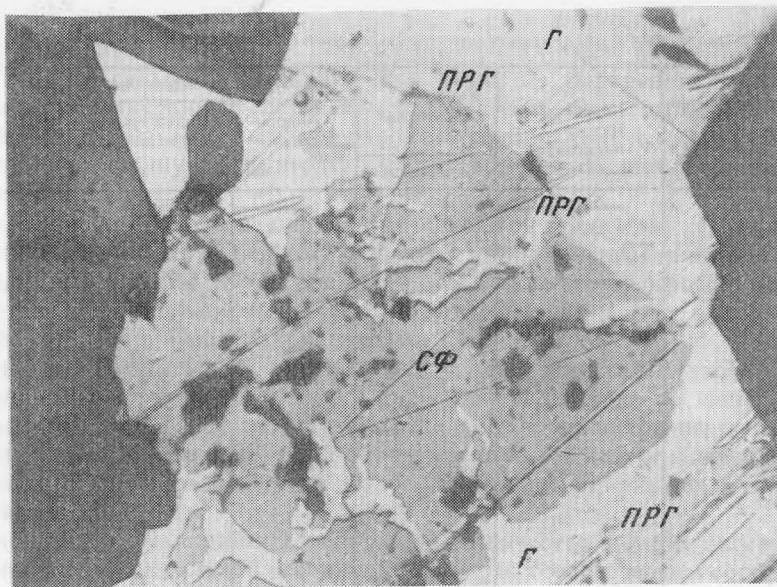


Рис. 4. Замещение галенита (г) и сфалерита (сф) пираргиритом (прг). Аншлиф, увел. 250

но определены и свидетельствуют о его позднем выделении. Прожилки пираргирита наблюдаются в раннем арсенипирите, сфалерите, фрейбергите. Он замещает такие минералы, как галенит (рис. 4), диафорит, андорит, марказит. При замещении им галенита иногда возникают мирмекитовые структуры. Будучи связан с заключительной стадией минералообразования, пираргирит тем не менее не завершает ее, как это часто наблюдается в подобных месторождениях. Кристаллизация его сменяется выделением джемсонита, за которым следует антимонит. Хотя характер развития джемсонита по пираргириту, как уже говорилось, свидетельствует о более позднем выделении джемсонита, наблюдающаяся иногда коррозия его кристаллов может служить указанием на существование некоторого периода совместной кристаллизации пираргирита и джемсонита.

Все описанные выше сульфосоли серебра являются носителями серебра в рудах. Из них ведущая роль принадлежит андориту и пираргириту. Вклад галенита в сереброносность руд невелик. Хотя содержания серебра в галените достаточно высоки (0,6—0,8%), распространенность его в рудах весьма ограничена. В окисленных рудах в качестве носителя серебра выступает также акантит, развивающийся по андориту.

#### СТАДИИ МИНЕРАЛИЗАЦИИ И МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ

Изучение текстурно-структурных особенностей и минерального состава руд позволило выделить на месторождении четыре минеральные ассоциации и соответствующие им стадии минерализации: кварц-арсенипиритовую, карбонат-галенитовую, сульфоантимонитовую и антимонитовую. Названные минеральные ассоциации в одних случаях пространственно обособлены, в других, напротив, совмещены, образуя сложные по составу руды.

Описанная выше горизонтальная зональность в пространственном размещении руд различного типа является по своему характеру стадийной зональностью и выражается в пространственном размежевании минеральных ассоциаций. Заметим, что стадийная зональность, на наш взгляд, не связана с импульсной подачей изначально новых растворов из магматического источника, а является проявлением

Таблица 6

Стадии минерализации и последовательность выделения гипогенных минералов в жиле Серебряной

Стадия минерализации Минералы	Кварц-арсенопиритовая	Карбонат галенитовая		Сульфоантимонитовая		Антимонитовая
		2 подстадии	Андоритовая	подстадии		
				Пираргирит-жемсонитовая		
Кварц	—		—	—		
Пирит	—		—			
Арсенопирит	—		—			
Сфалерит	—		—			
Галенит		—				
Родохрозит		—				
Кальцит		—				—
Фрейбергит		—				
Халькопирит		—				
Буланжерит		—				
Овихиит		—				
Диафорит		—				
Андорит			—			
Марказит				?		
Миаргирит					—	
Пираргирит					—	
Жемсонит					—	
Антимонит						—

закономерно развивающихся тектонических рудовмещающих структур на фоне эволюции единого раствора по пути его движения к месту разгрузки.

Самой ранней минеральной ассоциацией на месторождении является кварц-арсенопиритовая. К ней также относятся пирит и сфалерит, количественно уступающие арсенопириту. Этот ранний минеральный комплекс широко развит в полиметаллических рудах, где порой слагает большую часть жилы.

В полосчатых участках жилы минералы этой стадии оказываются обособленными от более поздних минеральных комплексов.

Многочисленные прожилки, наблюдавшиеся в пределах рудной зоны в удалении от жилы Серебряной, сложены минералами ранней минеральной ассоциации (табл. 6).

Следующая по времени выделения карбонат-галенитовая ассоциация уступает по распространенности кварц-арсенопиритовой и сульфоантимонитовой минеральным ассоциациям. Главные минералы этой ассоциации представлены галенитом, буланжеритом и фрейбергитом. Резко подчиненную роль играют сфалерит и свинцово-серебряные сульфосоли: овихиит и диафорит, тесно ассоциирующие с галенитом. Очень широко развиты карбонаты родохрозит и кальцит.

Внутри этой стадии можно выделить две подстадии. С первой, более ранней, связано образование сфалерита и родохрозита, со второй — кальцита, галенита и более поздних сульфосолей. Благодаря внутрирудным подвижкам минералы этих подстадий иногда оказываются пространственно обособленными — в виде самостоятельных прожилков или полос в сложной полосчатой жиле.

Значительной интенсивностью проявления в жиле пользуется сульфоантимонитовая минеральная ассоциация. С ней связано образование наиболее распространенных в жиле сульфосолей, таких как андорит, пираргирит и джемсонит. Второстепенные минералы представлены миаргиритом, пиритом II, арсенопиритом I и марказитом. Среди жильных минералов ассоциации количественно преобладает кварц; резко подчиненную роль играет кальцит, всегда выполняющий пространство между зернами кварца.

Среди минералов, образовавшихся в течение этой стадии, можно выделить два минеральных комплекса. К первому относятся андорит, кристаллизация которого сопровождалась кварцем. Ко второму — все остальные сульфосоли, выделение которых связано с кальцитом, вместе с которым они всегда используются для отложения интерстиции между кристаллами кварца.

В сульфоантимонитовых рудах развиты все минералы этой стадии. В полиметаллических рудах встречаются лишь минералы более позднего минерального комплекса, которые в виде самостоятельных прожилков пересекают более ранние минеральные ассоциации или образуют полосу в центре жилы в результате приоткрывания ее вдоль контакта полос кварц-арсенопиритового и сфалерит-родохрозитового состава.

Антимонит, встречающийся в небольшом количестве в жиле, отнесен нами к самостоятельной минеральной ассоциации по чисто теоретическим соображениям. Парагенезис антимонита с сульфоантимонитами невозможен, поскольку в силу амфотерности сурьмы она при pH ниже 8 фигурирует как катион, выделяясь в антимоните, а при pH выше 8 образует комплексные анионы с серой, давая начало сульфоантимонитам. Антимонит пространственно не обособлен от более ранних минералов сульфоантимонитовой стадии и использует так же, как они, для своего отложения интерстиции между кристаллами кварца.

Сопоставление минеральных ассоциаций позволяет наметить ход процесса рудообразования на месторождении. Он характеризуется последовательной сменой во времени сульфидов железа сульфидами цинка, а затем свинца, которые в свою очередь сменяются сульфосолями, представленными исключительно сурьмяными озерностями. Завершается процесс кристаллизацией антимонита. В отложении сульфосолей также прослеживается определенная последовательность. Первыми выделяются сульфосоли меди, далее следуют свинцовые, затем серебряно-свинцовые сульфосоли и, наконец, сульфосоли серебра.

Подобная последовательность в отложении сульфосолей весьма характерна для серебряно-свинцовых месторождений и установлена в ряде как зарубежных, так и отечественных месторождений подобного типа. Однако между жилой Серебряной и этими месторождениями, и, в частности, серебряно-свинцовыми месторождениями Якутии [6] и Охотско-Чукотского вулканогенного пояса [7], существуют принципиальные различия. На смену сульфосолям серебра в этих месторождениях, как правило, приходят сульфид серебра (акантит) и самородное серебро, которые завершают процесс рудоотложения. В жиле Серебряной за кристаллизацией сульфосолей серебра вновь следует отложение свинцовых сульфосолей, а завершается процесс образованием сульфида сурьмы (антимонита). При общем сходстве минерального состава месторождений в развитии тех или иных сульфосолей наблюдаются характерные особенности. Так, в месторождениях Якутии и Охотско-Чукотского вулканогенного пояса развиты исключительно малосурьмянистые сульфосоли, где отношение металлов к сурьме ( $RS:Sb_2S_3$ ) обычно превышает 2. Серебряно-свинцовые сульфосоли в этих месторождениях представлены диафоритом и овихиитом, а из свинцовых сульфосолей широко развит буланжерит.

Подобный парагенезис сульфосолей наблюдается и в жиле Серебряной. Образование его связано с карбонат-галенитовой стадией минерализации. На этой стадии по существу и заканчивается сходство минерального состава жилы Серебряной с рассматриваемыми серебряно-свинцовыми месторождениями. В

дальнейшем эволюция растворов, формировавших жилу Серебряную, проходила в направлении увеличения содержания сурьмы, роста концентрации или активности сурьмяных комплексов-ионов и уменьшения рН среды, что привело к образованию высокосурьмянистых сульфосолей — андорита и джемсонита ( $RS:Sb_2S_3 < 2$ ) и в конечном итоге к кристаллизации антимонита. Образование последнего указывает на снижение рН растворов ниже 8 и возрастание парциального давления кислорода (8).

Таким образом, щелочной характер растворов к концу процесса минералообразования сменился на кислый.

Следует отметить, что установленный для жилы Серебряной характер эволюции растворов наблюдается обычно при формировании золоторудных и золото-сурьмяных месторождений, что и определяет сходный с жилой Серебряной порядок кристаллизации сульфосолей, а также их состав. В этих месторождениях минералы представлены более сурьмянистыми соединениями типа андорита и миаргирита в ассоциации с джемсонитом и цинкенимом. На конечных этапах в таких месторождениях появляется также антимонит.

Из всего сказанного выше ясно следует, что комплекс минералов, слагающих руды жилы Серебряной, весьма специфичен и не находит аналогов в других рудных провинциях СССР, да и за рубежом родственные им месторождения весьма редки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ryley J.F. The tetrahedrite-freibergite series with Reference to the Mount Isa Pb-Zn-Ag Orebody. — *Miner. Depos.*, 1974, vol. 9, N 2.
2. Спиридонов Э.М. О разновидностях блеклых руд и рациональном их наименовании и условиях их образования. — В кн.: Новые данные о минералах, вып. 32. М.: Наука, 1985.
3. Мозгова Н.Н., Бортников Н.С., Органова Н.И. и др. Новые данные о гомологической серии андорита. — *Минерал. журн.*, 1983, т. 5, N 1.
4. Свешникова О.Л. О находке свихита в рудах месторождения Южное (Приморье). — В кн.: Новые данные о минералах, вып. 28. М.: Наука, 1979.
5. Свешникова О.Л. Овихит из Дарасунского рудного поля (Восточное Забайкалье). — *Докл. АН СССР*, 1965, N 5.
6. Индолев Л.Н., Невойса Г.Г. Серебро-свинцовые месторождения Якутии. Новосибирск: Наука, 1974.
7. Сахарова М.С., Брызгалов И.А. Минералогия серебра галенит-сфалеритовых жил Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. — В кн.: Новые данные о минералах, вып. 32. М.: Наука, 1985.
8. Григорян Г.О. О некоторых закономерностях и условиях образования свинцово-сурьмяных руд. — *Геохимия*, 1960, N 1.
9. Moelo Y. Contribution a l'etude des conditions naturelles de formation des sulfures complexes d'antimoine et plomb (sulfosels de Pb/Sb). Signification metallogenique. — *Serie Documents du BRGM*, 1983, N 55. Orleans Cedex.
10. Berry L.G., Thomson R.M. X-ray powder data for ore minerals: the Peacock atlas. Mem. 85. — *Geol. Soc. of America*, New-York, 1962.

## К ОНТОГЕНИИ КРИСТАЛЛИКТИТОВЫХ И ГЕЛИКТИТОВЫХ АГРЕГАТОВ КАЛЬЦИТА И АРАГОНИТА ИЗ КАРСТОВЫХ ПЕЩЕР ЮЖНОЙ ФЕРГАНЫ

Анализ строения и выявление условий зарождения, роста и растворения минеральных агрегатов карстовых пещер приобретает особый интерес в виду того, что процесс минералообразования в пещерах отчасти продолжается непосредственно на наших глазах, так что продукты кристаллизации могут быть исследованы одновременно с условиями, в которых эта кристаллизация осуществляется. Особенно ценные результаты дает изучение роли силы тяжести при кристаллизации в карстовых пещерах, влияние этого фактора здесь на редкость разнообразно, велико и заслуживает особого внимания.

Для пещер можно выделить три основных типа сред кристаллизации: 1) застойные пещерные озёра, 2) стекающие под действием силы тяжести водные струи и капли, 3) капиллярные плёнки влаги, покрывающей стенки умеренно обводненных участков пещер. Особое место занимают геликтиты, у которых имеется собственный "внутренний" источник питания в виде центрального осевого капилляра.

В литературе содержатся многочисленные данные относительно продуктов кристаллизации в пещерных озёрах [1] и из свободно стекающих (гравитационных) растворов, объединенных В.И. Степановым под названием "сталактит — сталагмитовая кора" [2]. Агрегаты, формирующиеся в капиллярной пленке раствора, изучены гораздо меньше, они привлекли к себе внимание минералогов в последние годы. За ними укрепилось название кристалликтитовая (кораллитовая) кора. На особенностях этих образований остановимся подробнее.

### КРИСТАЛЛИКТИТОВАЯ (КОРАЛЛИТОВАЯ) КОРА КАЛЬЦИТА

Сюда относятся продукты кристаллизации из неподвижных капиллярных плёнок, покрывающих стенки пещер выше горизонтального уровня водоемов. Такие продукты могут быть в одних случаях агрегатами кристаллов и кристаллических дендритов (кристалликтиты), в других — представлять собой агрегаты, сложенные дисимметричными сфералитами и их агрегатами — сфероидолитами и сфероидолитовыми дендритами<sup>1</sup> (кораллиты) (рис. 1). По-видимому, сюда же должны относиться агрегаты дендритов льда, возникающие за счет непосредственной конденсации  $H_2O$  из воздуха. Эти агрегаты по своим структурно-текстурным признакам ничем не отличаются от кристалликтитовых агрегатов кальцита.

Термин "кораллит" и "кристалликтит" впервые предложены М. Шербан, М. Фриман и Д. Каман [5]. В.В. Морозкиным [6] на основе изучения агрегатов кальцита хайдарканских пещер, а также обширного экспериментального материала, показано, что рост кристалликтитовых агрегатов происходит путем кристаллизации вещества из тонкой капиллярной пленки раствора при испарении растворителя или удалении углекислого газа, образующегося при распаде бикарбоната. Такие пленки имеют конденсационное происхождение или возникают за счет медленного растекания воды под очень слабой каплейю [2].

Вопрос о структуре и текстуре кристалликтитовых агрегатов специально рассмотрен в работе [6].

Структура коровых агрегатов проявляется во взаимной пространственной

<sup>1</sup> Термин предложен Ю.М. Дымковым [3] и В.И. Степановым [4].

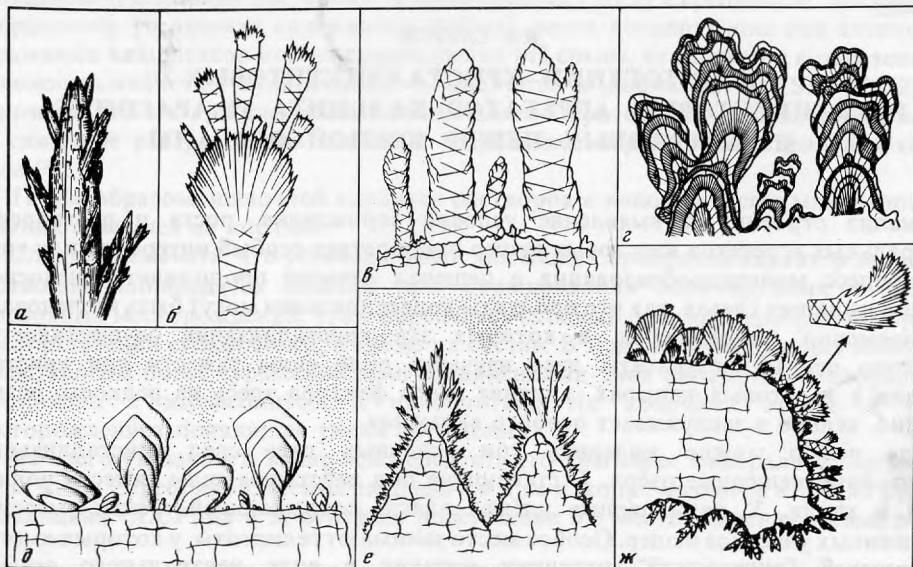


Рис. 1. Строение кристаллитовых и кораллитовых агрегатов кальцита (детали)

*a* — скаленоромбоздрический дендритный кристалл, *б* — расщепление скаленоромбоздрического кристалла, *в* — промежуточные формы "кристаллитит-кораллит", *г* — кораллиты, *д* — схема геометрического отбора на начальной стадии роста кристаллититовой коры, *е* — характерное строение кристаллититовой коры, *ж* — зарисовка участка кристаллититовой коры с ярко выраженной гравитационной текстурой

ориентировке слагающих индивидов и в способе их нарастания на субстрат. Характернейшей структурной особенностью кристаллитовых и кораллитовых агрегатов является тенденция к обособленному росту несрастающихся отдельных ветвей дендритов и их "кустов": между соседними "кустами" обычно остается зазор. Объясняется это тем, что при сближении растущих индивидов резко замедляется испарение растворителя (отдача  $\text{CO}_2$ ) с поверхности покрывающей их капиллярной пленки вследствие того, что оторвавшись от одной поверхности, молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  либо  $\text{CO}_2$  тотчас попадают на другую. Поэтому рост кристаллов прекращается до их соприкосновения.

Второй особенностью структуры агрегатов кристаллитового типа является своеобразное проявление в них закона геометрического отбора, реализующегося здесь без непосредственного соприкосновения индивидов. Первоначально кристаллы зарождаются на субстрате в произвольной ориентировке. Однако при дальнейшем росте в несомненном преимуществе оказываются те из них, для которых направление наиболее быстрого роста кристалла совпадает с направлением наиболее интенсивного массопереноса, т.е. с направлением, обычно перпендикулярным поверхности субстрата. Наиболее выступающие над субстратом кристаллы (части кристалла) находятся в наиболее выгодных условиях массообмена с окружающей средой и растут быстрее. Поэтому в кристаллитовых агрегатах перерастают в крупные дендриты и кусты только кристаллы, ориентированные осью  $L_3$  (для скаленоромбоздрических кристаллов кальцита, преобладающих в пещерах, это направление их вытянутости и, соответственно, наибольшей скорости роста) перпендикулярно субстрату.

Кристаллы, ориентированные удлинением перпендикулярно субстрату, растут с существенным опережением, вследствие чего их "сферы питания"<sup>1</sup> перекрывают,

<sup>1</sup> Или "сферы массоудаления", что в данном случае равнозначно. Представляет интерес тот факт, что сферидолитовые дендриты настурана, никелина и других минералов в гидротермальных рудных жилах развиваются аналогично и так же не соприкасаются друг с другом [7].



захватывают "сферы питания" соседних кристаллов, и те прекращают свой рост. Более того, при этом наблюдается резкое искажение формы кристаллов. В пределах каждого кристалла те из пирамид нарастания, грань — основание которых попадает в "перекрытую" область питания, прекращают или существенно замедляют свой рост. В этом отношении показательна зональность кристаллов на начальной стадии роста. Она показывает, что рост каждого кристалла идет только в направлении непокрытых соседями "сфер питания" (рис. 1, д). В случаях, когда кристаллы кальцита зарождаются поодиночке на значительном расстоянии друг от друга (2—3 см), наблюдается равномерный рост как "стоячих", так и "лежачих" кристаллов. Многочисленные наблюдения указывают на непостоянство критического расстояния между кристаллами, необходимого для взаимного подавления их роста.

В связи с изложенным невозможно согласиться с утверждением В.В. Морошкина [6] об изначально нормальном нарастании кристаллов кристаллититовой коры на субстрат.

В текстуре агрегатов кристаллититового типа проявляется их положение относительно выступающих элементов субстрата относительно рельефа субстрата и относительно направления силы тяжести.

Резкое увеличение мощности кристаллититовой коры на различного рода выступах субстрата является наиболее характерной её особенностью. В углублениях, в небольших ямках и трещинах мощность кристаллититовой коры минимальна. Эта закономерность проявляется независимо от положения кристаллититов (кораллитов) на стенках, своде или поде пещер. Она является, с одной стороны, следствием различной интенсивности испарения растворителя с поверхности переменной кривизны. На выступах процесс испарения, а следовательно, и процесс кристаллизации, идёт наиболее интенсивно.

С другой стороны, существенными оказываются элементарные преимущества роста агрегата на выступающих вперед участках подложки, так как здесь массообмен с окружающей средой идёт интенсивнее. Сферы массообмена выступающих участков агрегата перекрывают сферы массообмена соседних кристаллититов в углублениях, рост последних подавляется (рис. 1, е).

Отмеченная особенность текстуры кристаллититовой коры не противоречит и возможности конденсационного механизма её отложения. Убедительным свидетельством тому могут служить, к примеру, конденсационные агрегаты дендритов льда (иней), имеющие аналогичную текстуру. При быстрой кристаллизации как за счет испарения растворителя ( $\text{CO}_2$ ) с поверхности капиллярной плёнки, так и за счет конденсации из газовой фазы, положение кристаллов на выступах субстрата оказывается наиболее выгодным в отношении массообмена с окружающей средой.

Влияние силы тяжести на строение кристаллититовых агрегатов и соответственно роль гравитационного массопереноса при их росте, до сих пор не были отмечены. Тем не менее в большинстве пещер Хайдаркана кристаллититовая кора обладает явно выраженной гравитационной диссимметрией. При рассмотрении отдельно взятого небольшого участка поверхности пещеры, гравитационная текстура<sup>1</sup> часто не устанавливается, обращает внимание на себя только резкая неравномерность развития кристаллититов на выступах и в углублениях субстрата. Однако мощность и строение кристаллититовой коры на своде и поде пещеры в целом оказываются различными.

Для карстовых полостей в виде крутопадающих щелей или труб характерна локализация кристаллититовой коры в самых нижних частях пещеры (рис. 2, а). На рис. 2, б показана схематическая зарисовка небольшой пещеры с кристаллититовой корой характерного строения.

<sup>1</sup> Термин по [3]. Общая классификация гравитационных текстур дана А.Г. Жабиным [8].

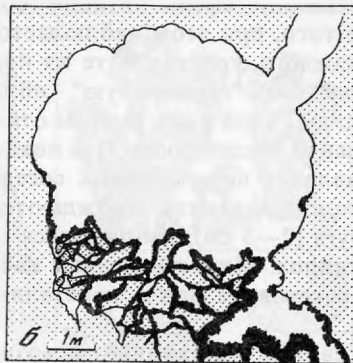
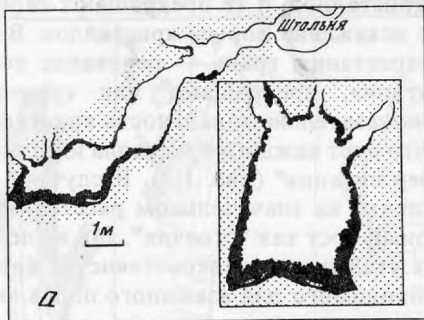


Рис. 2. Карстовые пещеры с кристаллитивной корой. Хайдаркан, штольня Капитальная

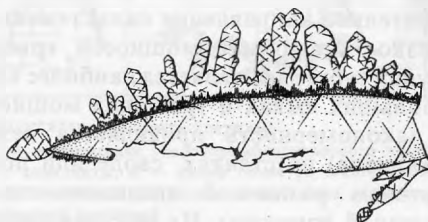
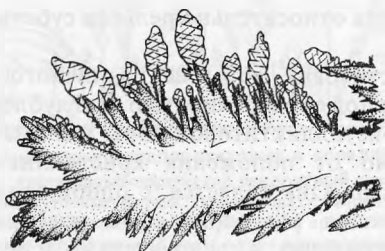


Рис. 3. Гравитационная текстура кристаллитивов

Обращает на себя внимание закономерное изменение мощности коры. Наибольшей величины она достигает на поверхности пола пещеры. Вверх по стенам мощность коры уменьшается, а поверхность свода пещеры лишена кристаллитивных образований. На обращенных кверху поверхностях глыб и выступов стенок пещеры кристаллитивная кора плотнее (гуще) и толще, чем на обращенных книзу. Растущие вверх участки коры часто сложены агрегатами интенсивно расщепленных кристаллов, дающих переходные формы к шаровидным сфероидолитам (кораллиты), в то время как участки коры, продолжающиеся на обращенных книзу поверхностях, сложены отдельными, более совершенными, менее расщепленными кристаллами (рис. 1, ж). На обращенных кверху участках поверхности кристаллитивной коры систематически наблюдаются присыпки в виде агрегатов мельчайших беспорядочно сросшихся кристаллов кальцита.

В целом на выступах стенок при переходе от их нижней поверхности к верхней намечается следующая тенденция в изменении строения коры: агрегаты отдельных кристаллов — агрегаты расщепленных кристаллов — сфероидолитовые агрегаты — сфероидолиты с присыпками кристаллов, дающими начало новым зарождениям сфероидолитов и интенсивному ветвлению старых. Таким образом, кристаллитивной коре присуща гравитационная текстура, проявленная тем интенсивнее, чем в большем масштабе ведется ее рассмотрение.

Местами гравитационная текстура наблюдается и на отдельных кристаллитивных "кустах" вследствие преимущественного роста кристаллов кальцита по направлению вверх (рис. 3). Такие кристаллитивы характерны для пещеры "Розовая".

Среди кристаллитивных образований выделяются аномальные кристаллитивы в виде кристаллов кальцита, аномально интенсивно разросшихся в направлении главной оси кристалла независимо от направления силы тяжести.

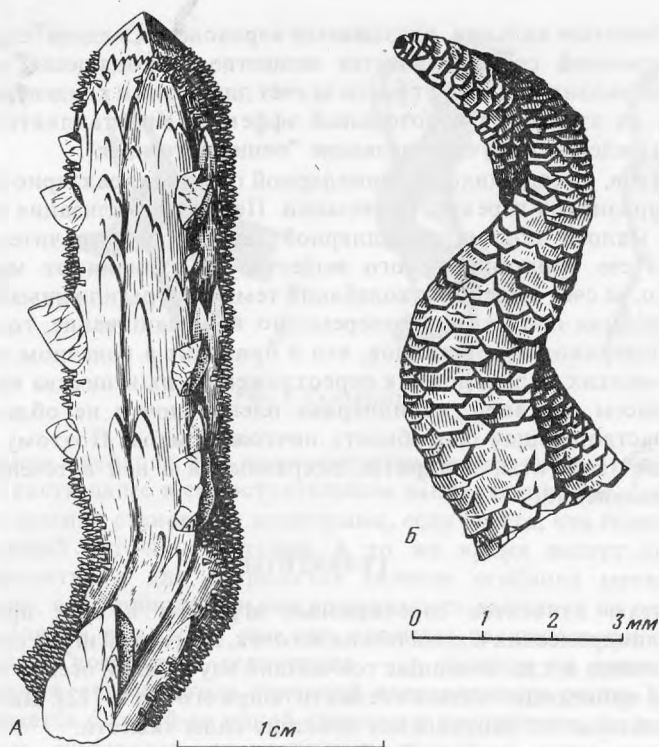


Рис. 4. "Аномальные" кристалликти

В пещере "Тачка" такие образования в изобилии покрывают потолок и местами стенки полости. Это сильно вытянутые (до 15—20 см в длину при толщине 4—8 мм) призматические кристаллы с ромбоздрическими головками. Наблюдаются переходные формы от монокристаллов к закономерным дендритам (рис. 4,а). Внутреннее строение кристаллов грубоблочное. За счет неравномерной разупорядоченности субиндивидов рост блочных кристаллов местами приводил к произвольному искривлению кристалла в пространстве. Часто наблюдается ветвление аномальных кристалликтитов вследствие зарождения и роста на основном кристалле паразитических кристаллов иной ориентировки.

Встречаются винтообразно закрученные аномальные кристалликтиты (рис. 4,б). Предполагается, что закручивание связано с выходом винтовой дислокации.

Аномальные кристалликтиты следует отличать от геликтитов, имеющих центральный осевой капилляр и растущих за счет поступления раствора по этому капилляру к кончику геликтита. Причина возникновения аномальных кристалликтитов, очевидно, аналогична причине роста кристаллов — "усов" в растворах [9, 10]. Если существуют причины, тормозящие тангенциальное движение слоёв роста (обычно это примеси в растворе), то происходит накопление макроскопических ступеней вблизи источника слоёв. Когда скорость нарастания существенно превышает скорость разрастания слоёв, образуется крутой конус роста, а затем аномально вытянутый в этом направлении кристалл.

Ф. Черно и Л. Муча [11] экспериментальными физико-химическими исследованиями показали возможность осаждения кальцита из воздуха пещер, что также может вызвать рост кристалликтитов, в особенности их аномальных форм. Воздух с относительной влажностью 90—95%, перенасыщенный мельчайшими капельками

воды и бикарбонатом кальция, оказывается аэрозолем. Следовательно, в условиях, когда дисперсионной средой является вещество, находящееся в газообразном состоянии, кристаллиты могут расти за счёт диффузии и конденсации вещества из окружающего их аэрозоля ("аэрозольный эффект"). Кристаллитовые агрегаты такого происхождения получили название "пещерного инея".

Для агрегатов, находящихся в капиллярной пленке, характерно отсутствие даже мельчайших признаков перекристаллизации. Перекристаллизация не происходит в виду крайне малого объёма капиллярной плёнки при значительной площади покрываемого ею кристаллического вещества (в отличие от массы раствора). Действительно, за счет малейших колебаний температуры или иных параметров при перекристаллизации происходит попеременно то наращивание, то незначительное растворение поверхности кристаллов, что и приводит в конечном счёте к полному растворению мелких индивидов и к перетолжению их вещества на крупные. Но в отличие от массы раствора, капиллярная пленка почти не обладает "массоемкостью", ее растворяющая способность ничтожно мала. Поэтому даже наиболее "неравновесные" агрегаты, дендриты, сохраняются в ней в течение длительного времени без изменений.

### ГЕЛИКТИТЫ

К геликтитам относятся своеобразные агрегаты в виде причудливо изгибающихся цилиндрических и конических веточек, изогнутой иглы, сложной спирали, скрученного эллипса и т. д., имеющие тончайший внутренний осевой капилляр. Через этот капилляр происходит питание геликтита при его росте [12]. Направление роста геликтита не зависит от направления действия силы тяжести.

Геликтиты встречаются в слабообводненных участках пещер и располагаются группами, протягивающимися вдоль трещин подстилающей породы. В Хайдаркане геликтиты наиболее широко развиты в пещере "Зеленая", где совместно находятся кальцитовые геликтиты (более ранние) и геликтиты, сложенные голубым арагонитом (более поздние, развиваются поверх кальцитовых геликтитов).

Геликтиты арагонита представляют собой необычные эксцентрические сферолитовые образования, сложенные тонкоигльчатыми расщепляющимися кристаллами. По оси геликтита эти кристаллы собраны параллельно друг другу и поверхности капилляра, по мере разрастания геликтита вширь происходит их отклонение от этого направления в стороны вследствие расщепления, на поверхности геликтита иголки находятся под некоторым углом к оси геликтита. Осевой капилляр обычно имеет в перпендикулярном сечении форму линзы или (реже) равнобедренного треугольника. Ширина капилляра у разных геликтитов почти одинакова и не зависит от их непостоянного внешнего диаметра, она составляет примерно  $1 \times 0,1$  мм. Капилляр выходит на поверхность на конце геликтита, образуя небольшую, но, как правило, визуальную наблюдаемую целевидную ложбинку. Встречаются разветвленные геликтиты, причем для арагонитовых геликтитов очень характерно разветвление в одной плоскости, а именно в той плоскости, в которой уплощён канал данного геликтита. Таким образом, в основе ветвления геликтитов лежит образование перемычек в щёлке канала, приводящее к его разделению на части.

Специфичны взаимоотношения геликтитов арагонита с препятствиями, встречаемыми ими в процессе роста. В качестве препятствий обычно выступают более ранние геликтиты кальцита. Многочисленные проявления таких взаимоотношений сводятся к четырем вариантам: 1) прекращение роста геликтита, упершегося вершиной в препятствие (имеет место при столкновении с препятствием под углом, близким к прямому); 2) изменение направления роста, "отражение" геликтита от препятствия (рис. 5,а); 3) огибание препятствия (рис. 5,б); 4) прирастание геликтита к препятствию, после столкновения геликтит продвигается по поверхности пре-

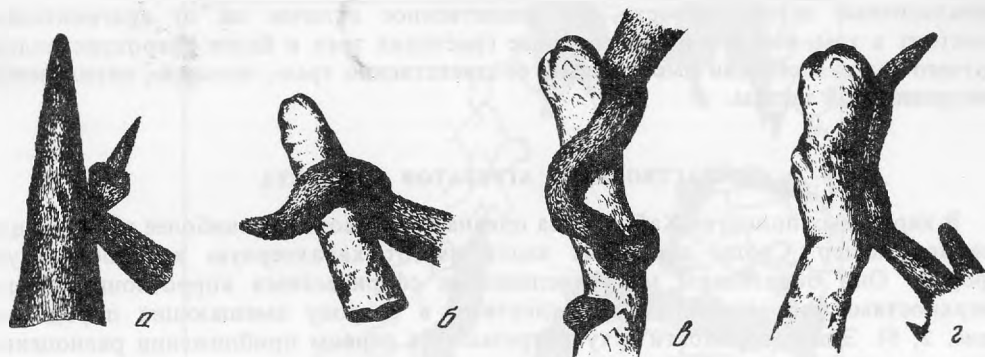


Рис. 5. Геликтиты

платвения прильнув к ней (рис. 5, в), но впоследствии может вновь отклониться от этой поверхности и расти далее в самостоятельном направлении (рис. 5, г).

Описанные явления становятся понятными, если учесть, что геликтиты, имея на конце собственный источник питания, в то же время растут как радиально-лучистые сферолиты, а для сферолитов явление огибания механических препятствий обычно, его принципиальная возможность вытекает из основной детали строения сферолитов, т.е. того, что они сложены расщепляющимися при росте волокнами [13]. Своеобразие геликтитов — в наличии на конце собственного источника питания, являющегося причиной направленного роста. Когда вершина геликтита упирается с какой-то одной стороны в препятствие, то рост слагающих ее волокнистых индивидов прекращается только в этом направлении, но одновременно становится более интенсивным на противоположной стороне вершины геликтита, и он изменяет направление своего роста. Продвигается ли геликтит далее по поверхности препятствия или растет в новом самостоятельном направлении, связано, по-видимому, с характером смачиваемости поверхности препятствия, либо с ориентацией по отношению к ней плоскости капилляра.

Принципиальное строение кальцитовых геликтитов аналогично строению арагонитовых, но им свойственна менее определенная форма как осевого капилляра, так и всего геликтита в целом.

К геликтитовым следует отнести также образования в виде сильно вытянутых по поверхности свода пещеры бугорков (арAGONитовых, реже кальцитовых), более или менее пологих, шириной у основания от 1 до 10 см. На их поверхности вдоль вершины обычно имеется визуально наблюдаемая ложбинка, протягивающаяся по всей длине поверхности. Исследование внутреннего строения этих образований обнаруживает их сферолитовую радиально-лучистую структуру. Наблюдаемая ложбинка оказывается ничем иным, как выходом наружу совокупности капилляров, расположенных один за другим на почти постоянном расстоянии друг от друга и имеющих форму и размеры, отвечающие таковым для описанных выше геликтитов. При своем развитии эти бугорки — "хребтики" часто распадаются на части, перерастая в вытянутые в одной плоскости группы конических геликтитов (наподобие ладони руки с расставленными пальцами).

Опираясь на приведенные наблюдения, по-видимому, геликтит следует рассматривать как срастание двух сферолитовых пучков арагонита. Щелевидный канал находится в плоскости этого срастания и образован за счёт неплотного соединения пучков. Это подтверждается наличием менее распространенных геликтитов, у которых канал имеет в сечении форму равнобедренного треугольника со слабо вогнутыми сторонами, что соответствует срастанию уже трех сферолитовых пучков. В строении кальцитовых геликтитов прослеживаются

аналогичные закономерности, но существенное отличие их от арагонитовых состоит в том, что это более сложные сростания трех и более сферокристаллов, отчего канал в сечении имеет форму соответственно трех-, четырех-, пятилучевой неправильной звезды.

### РАСТВОРЕНИЕ АГРЕГАТОВ КАЛЬЦИТА

В карстовых полостях Хайдаркана признаки растворения наиболее типичны для сводов пещер. Своды пещерных задов имеют характерную куполообразную форму. Они образованы многочисленными сферическими коррозионными поверхностями, обращенными выпуклостями в сторону вмещающих пород (см. рис. 2, б). Эти поверхности секут, "срезают" в первом приближении равноценно агрегаты кальцита любого строения и зернистости (известняк, оникс, сталактитовая кора). При более детальном рассмотрении они оказываются шероховатыми и занозистыми, образованными сильно изъеденными реликтами зерен кальцита.

Растворение интенсивно проявлено и на обращенных книзу поверхностях выступов стенок пещер. Растворение отдельных кристаллитов (кораллитов) также отчетливее всего проявляется в их нижней части. Более того, наблюдаются случаи интенсивной коррозии обращенных книзу граней кристаллов одновременно с интенсивной кристаллизацией на гранях, обращенных кверху (рис. 3, б).

Признаки растворения наблюдаются и на сталактитовых агрегатах. Интересно, что не только рост, но и само существование сталактитов на корродирующемся своде пещер продолжается только до тех пор, пока по поверхности сталактита струится вытекающий из трещины в своде раствор. Стоит прекратиться притоку раствора, как осушенный сталактит тотчас начинает растворяться. Растворение идет до тех пор, пока место, где был сталактит, не сравняется с общим коррозионным фронтом. Наблюдаются случаи осушения только одной стороны сталактита, в то время как по противоположной его стороне продолжает слабо струиться раствор. Это приводит к коррозии осушенной стороны сталактита одновременно с наращиванием противоположной. В результате образуются своеобразные формы сталактитов в виде раздутых парусов с коррозионной, изъеденной вогнутой поверхностью.

Проведенные наблюдения противоречат утвердившемуся мнению о строгой последовательности процессов растворения с образованием самих пещер и процессов кристаллизации в них [1]. В пещерах Хайдаркана и прилегающих районов растворение свода (т.е. становление, развитие самой полости) сингенетично отложению кальцита. Обращает на себя внимание также закономерная избирательность процессов растворения в пещерах зависимо от направления силы тяжести, закономерное соотношение растворения в верхних частях полостей с кристаллизационной аккумуляцией в нижних.

Допуская единую причину гравитационной диссимметрии процессов растворения свода пещер и отложения кристаллитовой коры, и учитывая данные [1] о механизме кристаллизации кальцита из аэрозоля, целесообразно предположить направленный гравитационный массоперенос карбоната кальция через воздух пещер. Кальцит, растворенный в своде пещеры, может таким путем переотлагаться в ее нижних частях.

Такой механизм массопереноса, по-видимому, играет существенную роль в геологических процессах, проявляясь как в газовой, так и в жидкой среде. Преимущественная приуроченность следов растворения к обращенным вниз граням кристаллов кальцита наряду с преимущественным ростом граней, обращенных кверху, неоднократно наблюдалась нами в погребках исландского шпата, распространенных в районе Хайдарканского рудника. Механизм гравитационного искажения формы кристаллов в растворах детально рассмотрен

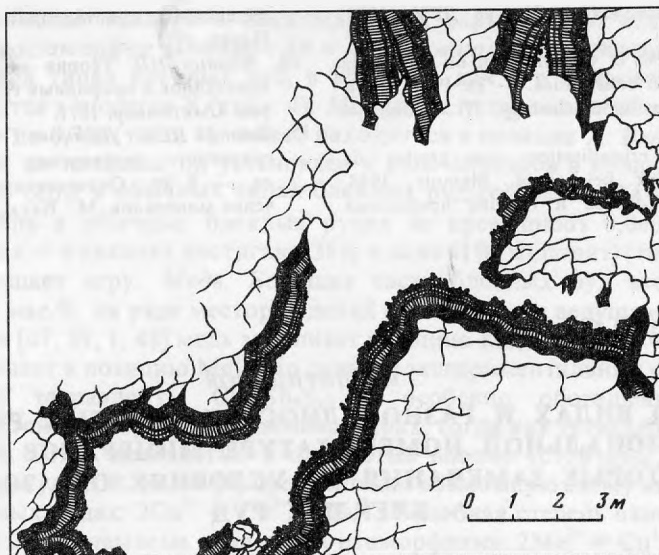


Рис. 6. Строение пещеры Красная с характерным развитием карста по гидротермальной карбонатной жиле. Уч-Кургон

Н.П. Юшкиным [14]. Влияние силы тяжести на локализацию растворения в полостях пегматитов отмечено Ю.М. и Г.А. Дымковыми [15]. Многочисленные факты такого рода указывают на существенную роль гравитационного опускания частиц минерального вещества, отрывающихся от обращенных книзу поверхностей кристаллов при коррозии последних, и на участие этих частиц в питании обращенных кверху поверхностей агрегатов и верхних граней отдельных кристаллов.

В заключение уместно вспомнить и об аналогичных гравитационных элементах в строении агрегатов минералов в гидротермальных жилах, возникающих за счет направленного поступления вещества под действием силы тяжести в гетерогенном растворе [3]. Это сходство еще раз указывает на общность законов формирования агрегатов различных минералов как в эндогенных, так и в экзогенных условиях и позволяет использовать визуально наблюдаемую кристаллизацию в пещерах в качестве модели образования ряда агрегатов и текстур в эндогенных месторождениях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Чикишев А.Г. Пещеры на территории СССР. М.: Наука, 1973.
2. Степанов В.И. Периодичность процессов кристаллизации в карстовых пещерах. — Тр. Минералогического музея АН СССР, вып. 20. М.: Наука, 1971.
3. Дымков Ю.М., Казанцев В.В., Любченко В.А. Крустификационные карбонатные жилы уран-арсенидного месторождения. — В кн.: Месторождения урана. Зональность и парагенезис. М.: Атомиздат, 1970.
4. Соколова Е.А. и др. Текстура и структура стратиформных тодорокитовых марганцевых руд формации Эль-Кобре (Куба). — Геология руд. месторождений, 1971, N 1.
5. Шербан М., Фиман М., Коман Д. Пещеры Румынии. Бухарест: Меридианы, 1961.
6. Морошкин В.В. О генезисе агрегатов кристаллититового типа. — В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 25. М.: Наука, 1976.
7. Дымков Ю.М. Природа урановой смоляной руды. М.: Атомиздат, 1973.
8. Жабин А.Г. Онтогенез минералов (агрегаты). М.: Наука, 1979.
9. Бережкова Г.В. Нитевидные кристаллы. М.: Наука, 1969.
10. Пунин Ю.О., Ульянова Т.П., Петров Т.Г. Образование микроблочности в кристаллах КС1 при малых пересыщениях. — Кристал-

- логр. и кристаллохим. Изд-во ЛГУ, 1973, вып. 2.
11. Cser F., Maucha L. Contribution on the origin of the excentric concretions. — In: Proc. 4-th Intern. Congress of Speleology, III. Lyubljana, 1968.
  12. Princ W. Les cristallisation des grottes de Belgique. — Soc. belge geol., Memoir., 1958.
  13. Малеев М. Свойства и генезис природных нитевидных кристаллов и их агрегатов. М.: Наука, 1971.
  14. Юшкин НП. Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах. Сыктывкар, 1971.
  15. Дымков Ю.М., Дымкова Г.А. Признаки многократного растворения кристаллов берилла. — В кн.: Онтогенетические методы изучения минералов. М.: Наука, 1970.

УДК 549.355 + 553.252.1

Э.М. СПИРИДОНОВ

## О ВИДАХ И РАЗНОВИДНОСТЯХ БЛЕКЛЫХ РУД И РАЦИОНАЛЬНОЙ НОМЕНКЛАТУРЕ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ. НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ ОБ УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ БЛЕКЛЫХ РУД

Минералы групп блеклых руд отличаются сложностью состава, широко распространены в месторождениях различных типов, в ряде месторождений они являются ведущим носителем полезных ископаемых — ртути, серебра и др.

Вопрос о составе и классификации блеклых руд широко обсуждался в литературе, выделено несколько десятков разновидностей [8], выделяются новые [4, 5, 10, 31, 38, 52]. Одни исследователи доказывают наличие разрывов в изоморфных сериях, другие показывают их непрерывность, по разному понимаются пределы вариаций состава блеклых руд, роль в их составе теллура, золота, других элементов, неоднозначно решается вопрос о стехиометрии состава блеклых руд.

Благодаря применению электронно-зондового микроанализа появилось значительное число высококачественных анализов блеклых руд из широкого круга месторождений, достаточное для решения ряда проблем минералогии блеклых руд. Этим вопросам и посвящена статья.

Общий вид формулы блеклых руд, по Ф. Махачки и данным работ [39, 1, 48, 45, 46, 49, 29, 42, 25, 41, 17]  $Me_{10}^{1+} Me_2^{2+} X_4^{3+} Y_{13}^{2-}$ , где Y = S, Se; X = As, Sb, Bi, Te;  $Me^{1+}$  = Cu, Ag;  $Me^{2+}$  = Fe, Zn, Cu, Hg и др. Этот вид формулы подтвержден результатами сотен высокоточных микрозондовых анализов. Следует отметить, что впервые правильные формулы были предложены еще в 1888 г. Г. Чермаком [47]:

- |                         |   |
|-------------------------|---|
| 1. Обычная блеклая руда | $3Cu_3SbS_3 + CuZn_2SbS_4 = Cu_{10}Zn_2Sb_4S_{13}$    |
| 2. Спаниолит            | $3Cu_3SbS_3 + CuHg_2SbS_4 = Cu_{10}Hg_2Sb_4S_{13}$    |
| 3. Фрейбергит           | $3Ag_3SbS_3 + CuFe_2SbS_4 = (Ag_9Cu)_0Fe_2Sb_4S_{13}$ |
| 4. Теннантит            | $3Cu_3AsS_3 + CuFe_2AsS_4 = Cu_{10}Fe_2As_4S_{13}$    |

### О КОМПОНЕНТАХ БЛЕКЛЫХ РУД

*Мышьяк.* Содержания мышьяка колеблются от следов до 21% вес. *Сурьма.* Содержания сурьмы составляют от следов до 29%. *Висмут.* Содержания висмута в блеклых рудах составляет от следов до 18—20% [13,4]. Висмут в блеклых рудах помещен в позицию X в работе [36].



*Теллур.* Количество теллура в блеклых рудах варьирует от следов до 24% [16, 11, 34, 28]; Те изоморфно замещает Sb и As. *Германий* в количестве до 1,1% отмечен в некоторых типах блеклых руд, в которых, как и в колусите, германий, очевидно, находится в позиции X (табл. 4). *Молибден*, установленный в ряде образцов в количестве до 0,7% (табл. 4), может находиться в позиции X. *Ванадий* может находиться в той же позиции; он установлен в ряде образцов в количестве 0,0n%. *Сера.* Количество серы в обычных типах блеклых руд составляет 24—28%. *Селен.* Содержания селена в обычных блеклых рудах не превышают 0,0n%, в исключительных случаях — в хакитах достигают 38% и даже 41% (жиродит) (табл. 4). Селен изоморфно замещает серу. *Медь.* Большая часть блеклых руд весьма богата медью — 40—50 мас.%, на ряде месторождений они являются ведущим минералом меди. По данным [47, 39, 1, 48] медь заполняет позицию  $Me_{10}^{1+}$ , нередко частично или полностью заполняет и позицию  $Me_{2}^{2+}$ . По данным экспериментальных работ [46, 43] чисто медистые тетраэдриты  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$  и особенно обогащенные медью тетраэдриты неустойчивы при низких температурах, тогда как тетраэдриты состава  $Cu_{11.5}Fe_{0.5}Sb_4S_{13}$  и более железистые и цинкистые вполне устойчивы в широком диапазоне температур. Н.В. Белов [1] предположил возможную схему изоморфизма для меди в блеклых рудах:  $2Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu^{1+} + Cu^{3+}$ ; подобная степень окисления меди маловероятна. Более приемлема иная схема изоморфизма:  $2Me_{2}^{2+} \rightleftharpoons Cu^{1+} + Fe^{3+}$  [30], хотя наличие  $Fe^{3+}$  в структуре блеклых руд точными методами не доказано. *Серебро.* Содержание Ag в блеклых рудах колеблется от следов до 50 мас.% [37], Ag изоморфно замещает медь в позиции  $Me^{1+}$ . *Золото.* В ряде блеклых руд установлены небольшие 0,0n—0,n% содержания Au, по-видимому, занимающего позицию  $Me^{1+}$ . Вопрос о блеклых рудах, богатых золотом [10], обсуждается ниже. *Таллий.* В позиции  $Me^{1+}$  может находиться и таллий, содержания которого достигают 2,6% (табл. 4). *Железо, цинк.* Содержания железа и цинка широко колеблются — от следов до ~ 2 ф.е.<sup>1</sup>. Прецизионные анализы блеклых руд в [44, 29, 41, 25, 14, 18, 7] и многие другие не показывают содержаний Fe и Zn, превышающих заметно 2 ф.е. Данные о блеклых рудах, содержащих до 4 ф.е. Fe (14% мас.) [10] обсуждены ниже. *Ртуть.* Блеклые руды являются концентратом ртути на многих рудных месторождениях. Ртуть в блеклых рудах занимает позицию  $Me^{2+}$  [47, 39, 1, 2], хотя данные неорганической химии свидетельствуют, что устойчивы соединения  $Hg^{1+}$ . *Кадмий.* Содержания кадмия в тетраэдритах колеблются от следов до 11,5%, [38], что отвечает ~ 2 ф.е. В теннантитах Cd не концентрируется. *Марганец.* Количество марганца обычно составляет 0,0n%, изредка до 1,5%, по Дельтеру, и до 5,7% [50]. Марганец занимает позицию  $Me^{2+}$ . *Никель, кобальт.* Указывались тетраэдриты, содержащие до 4% Co и до 3,5% Ni (фригидит) — анализы 29 и 28 из [8]. Как показывают пересчеты, эти химические анализы отвечают смесям минералов. Современными методами пока не установлены блеклые руды, обогащенные Ni или Co. *Свинец.* По данным электронно-микронного анализа в большинстве случаев блеклые руды не содержат Pb. В очень редких случаях содержания Pb достигают 4,6 мас.% [51], что соответствует 0,35 ф.е. Свинец, вероятно, занимает позицию  $Me^{2+}$ . *Олово.* Количество олова изредка составляет 0,0n%, в исключительных случаях до 3 мас.% [16]. Олово может занимать позицию  $Me^{2+}$ , а может замещать As и Sb, как в колусите  $Cu_{26}V_2(As, Sb, Sn, Ge)_6S_{32}$  и иных сложных сульфосолях. *Индий, галлий.* Следы этих элементов изредка присутствуют в составе блеклых руд.

#### О СТЕХИОМЕТРИИ СОСТАВА БЛЕКЛЫХ РУД

По данным большинства исследователей, состав природных блеклых руд весьма близок к стехиометрическому [44, 45, 49, 29, 42, 25, 41, 48, 6]; иные представления развиваются в работах [14, 15]. Экспериментальные исследования [46] показали, что тетраэдрит в системе Cu—Fe—Sb—S во всем интервале температур является

<sup>1</sup> Здесь и далее ф.е. — формульные единицы.

стехиометрической фазой с формулой  $Cu_{12-x}Fe_xSb_4S_{13}$  ( $x \leq 2$ ). Экспериментальные исследования [35, 43] систем  $Cu-Sb-S$  и  $Cu-As-S$  показали, что с понижением температуры синтеза до  $300^\circ C$  состав синтетических медистых тетраэдрита и теннантита вплотную приближается к стехиометрическому  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$  и  $Cu_{12}As_4S_{13}$ , например, для тетраэдрита  $Cu_{12,11}Sb_{4,00}S_{12,89}$  [43]. Блеклые руды, как правило, входят в состав поздних гидротермальных ассоциаций, температура образования которых обычно около  $250-200^\circ C$ , практически всегда в их составе есть железо. Таким образом, понятно имеющее место соответствие составов природных блеклых руд и блеклых руд, синтезированных при пониженных температурах, — те и другие имеют стехиометрический состав.

### О КЛАССИФИКАЦИИ БЛЕКЛЫХ РУД

Классификация блеклых руд намечена ниже в соответствии с рекомендациями Международной минералогической ассоциации. В развитие рациональных предложений по номенклатуре блеклых руд, высказанных в [17, 12, 19], классификация блеклых руд проводится прежде всего по преобладающему элементу в позиции X. Выделяются следующие виды:

$Sb > As, Bi, Te$  — тетраэдриты;  $As > Sb, Bi, Te$  — теннантиты;

$Bi > Sb, As, Te$  — анниты;  $Te > Sb, As, Bi$  — голдфилдиты.

Поскольку изоморфных компонентов четыре на 4 ф.е., то встречаются случаи, когда к тетраэдриту (теннантиту...) относятся образцы, содержащие лишь немногим более 1 ф.е.  $Sb$  (1 ф.е.  $As$  ...).

В отношении  $As$  и  $Sb$  — подразделение общеизвестное.  $Sb-As$  блеклые руды образуют непрерывный изоморфный ряд, важной характеристикой его членов явля-

Таблица 1  
Химический состав сурьмянистых блеклых руд, мас. %

N пп	Минерал	Cu	Ag	Fe	Zn	Mn	Hg	Cd	Pb
1	Cu-тетраэдрит	45,39	—	1,32	—	—	—	—	0,11
2	Zn-Cu-тетраэдрит	41,55	—	1,02	2,63	—	—	—	0,62
3	Sn-Fe-Cu-тетраэдрит	43,65	0,18	2,39	0,13	—	—	—	—
4	Fe-тетраэдрит	39,63	0,47	6,67	0,29	0,06	0	0	0
5	Sn-Cu-Fe-тетраэдрит	42,99	0,20	4,01	0,23	—	—	—	—
6	Zn-Fe-тетраэдрит	38,56	0,21	4,88	2,80	0,05	0	0,08	0
7	Hg-Zn-Fe-тетраэдрит	37,52	0,26	3,04	2,20	—	5,81	0,04	—
8	Zn-Ag-Fe-тетраэдрит	35,54	6,20	3,86	3,31	—	—	—	—
9	Zn-тетраэдрит	38,52	0,08	0,94	7,05	—	—	—	—
10	Fe-Zn-тетраэдрит	40,91	0,23	2,57	4,85	—	0,80	—	—
11	Mn-Ag-Zn-тетраэдрит	37,22	1,51	0,80	6,59	0,69	—	—	0,33
12	Hg-Zn-тетраэдрит	37,4	0,21	0	4,57	—	8,51	—	—
13	Hg-тетраэдрит	34,3	0,32	0,25	0,38	—	20,5	—	—
14	Hg-тетраэдрит	35,16	0,08	0,85	0,32	—	18,29	0	—
15	Hg-тетраэдрит	34,65	0,21	0,86	0,75	—	16,47	0	—
16	Cu-Hg-тетраэдрит	35,12	—	1,14	—	—	12,15	—	—
17	Zn-Hg-тетраэдрит	33,97	0,06	1,38	2,34	—	11,18	0	—
18	Ag-Cd-тетраэдрит	30,41	6,00	0,34	0,07	—	—	11,70	—
19	Cu-Fe-Ag-тетраэдрит	30,56	15,26	3,51	Сл.	0,05	—	—	—
20	Zn-Fe-Ag-тетраэдрит	27,99	14,12	3,81	2,65	0	0,58	0	0
21	Zn-Cd-Ag-тетраэдрит	23,78	17,05	1,03	2,67	—	—	5,13	—
22	Hg-Ag-тетраэдрит	22,7	16,0	—	0,55	—	18,7	—	—
23	Se-Zn-Ag-тетраэдрит	24,51	19,52	1,53	5,62	0	0	0	0

Примечание. Кроме того: \* — н.о. 3,92%; <sup>2</sup>\* — прочие 0,38%; <sup>3</sup>\* — Au 0,12%; <sup>4</sup>\* — Se 0,88%; + — данные автора.

ется их сурьмянистость  $Sb_{ф.е.}/As_{ф.е.} + Sb_{ф.е.}\%$ , иначе номер блеклой руды по [19] (табл. 1—5). Коэффициент сурьмянистости удобно приводить за названием минерала, например, железистый теннантит  $Sb_{4,2}$ . В табл. 1 приведены химические составы разновидностей тетраэдрита. Известны медистые тетраэдриты, содержащие 1—2 ф.е.  $Cu^{2+}$  (ан. 1—3, 19), тетраэдриты со значительными содержаниями ртути до 1,9 ф.е. (20,5 мас.%, ан. 13), кадмия до 1,91 ф.е. (11,7%, ан. 18), серебра и других элементов-примесей. В табл. 2 приведены составы разновидностей теннантита. Известны медистые теннантиты, содержащие 1,5—2 ф.е.  $Cu^{2+}$  (ан. 24, 25), теннантиты со значительными содержаниями ртути до 1,91 ф.е. (21,4 мас.%), серебра и других элементов.

В табл. 3 приведены составы висмутсодержащих блеклых руд. Для висмутистых блеклых руд по традиции используется название аннивита [17, 13]. Предлагается применять его для блеклых руд с  $Bi > Sb, As, Te$  — ан. 35 (табл. 3), все прочие именовать висмутсодержащими (ан. 36—43, 47—50, 52, 54, 56). Интересно отметить, что установлены весьма богатые висмутом (12—20%) и теннантиты (ан. 37, 38) и тетраэдриты (ан. 36). Поэтому "общая" тенденция эволюции состава блеклых руд по [18] представляет частный случай.

Составы разновидностей теллуристых блеклых руд приведены в табл. 4. Изоморфный ряд теллуристый тетраэдрит — сурьмянистый голдфилдит наиболее полно охарактеризован в [16]. Кроме того, существуют мышьяковистые голдфилдиты и теллуристые теннантиты (табл. 4). Описаны [21] мышьяковистые тетраэдриты, примерно в равной степени обогащенные  $Te$  и  $Bi$ . Итак, для блеклых руд характерен широкий изоморфизм  $Sb-As-Bi-Te$ , к голдфилдитам принадлежат те из них, где  $Te > Sb, As, Bi$ . Характернейшей особенностью голдфилдитов и теллуристых тетраэдритов является обилие в их составе  $Cu^{2+} = 1,2—2$  ф.е. (ан. 45—55), и ничтожное количество железа. Поэтому вызывает сомнение интерпретация данных в работе [10], где описан обычный голдфилдит без  $Fe$  и

Sn	As	Sb	Bi	Te	Ge	S	Сумма	Месторождение	Литературн. источник
—	—	28,85	—	—	—	24,48	100,15	Бур д'Уазан	8
—	—	28,32	0,83	—	—	24,33	99,30	Хорхаузен	8
2,95	7,43	19,25	—	0,69	—	25,72	102,38	Кочбулак	16
—	4,92	23,14	0	0	—	26,04	101,22	Аксу	+
1,58	7,24	19,95	—	0,07	—	26,12	102,4	Кочбулак	16
0,02	3,30	23,98	0,36	0	0,03	25,27	99,54	Кайрагач	21
—	0,80	29,19	0,25	—	—	24,19	103,30	Воси	14
—	5,54	20,38	—	—	—	25,63	100,46	Зменногорское	17
—	2,69	25,26	—	—	—	25,22	99,76	Дилленбург	8
—	9,03	15,77	—	—	—	26,34	100,50	Брикслегг	8
—	0,38	26,61	—	—	—	25,16	99,29	Ботес	8
—	7,40	16,4	0,45	—	—	24,6	99,5	Хайдаркан	18
—	4,99	18,3	—	—	—	22,1	101,1	Терлигхая	6
—	4,88	18,69	0,62	—	—	22,25	101,11	Рудняна	14
—	1,60	24,66	0	—	—	22,67	101,86	Якуба-Фоча	14
—	—	25,65	—	—	—	21,61	99,59*	Альсосайо	8
—	0	28,04	0	—	—	22,52	99,48	Сахалинское	14
—	1,12	27,14	—	—	—	22,42	99,58**	Гиндрам	38
—	сл.	27,73	—	—	—	23,15	100,26	Вольфах	8
0	0,64	26,81	0	0	0	23,76	100,48**	Кварцитовые Горки	+
—	0,06	27,10	—	—	—	22,44	99,74	Гиндрам	38
—	2,57	20,8	—	—	—	21,20	102,52	Чипровци	24
0	5,31	19,05	0	0	0	22,95	99,37**	Кварцитовые Горки	+

Таблица 1 (окончание)

Формульные единицы в расчете на 29 атомов

N пп	Минерал	Cu <sup>1+</sup>	Ag	Сумма	Cu <sup>2+</sup>	Fe	Zn	Mn	Hg	Cd
1	Cu-тетраэдрит	10,00	—	10	2,06	0,04	—	—	—	—
2	Zn-Cu-тетраэдрит	10,00	—	10	1,08	0,31	0,68	—	—	—
3	Sn-Fe-Cu-тетраэдрит	9,97	0,03	10	0,96	0,67	0,03	—	—	—
4	Fe-тетраэдрит	9,93	0,07	10	—	1,90	0,07	0,02	—	—
5	Sn-Cu-Fe-тетраэдрит	9,97	0,03	10	0,68	1,13	0,05	—	—	—
6	Zn-Fe-тетраэдрит	9,93	0,03	9,96	—	1,43	0,70	0,01	—	0,01
7	Hg-Zn-Fe-тетраэдрит	9,96	0,04	10	0,02	0,92	0,57	—	0,49	0,01
8	Zn-Ag-Fe-тетраэдрит	9,07	0,93	10	0,01	1,13	0,82	—	—	—
9	Zn-тетраэдрит	9,98	0,01	9,99	—	0,27	1,78	—	—	—
10	Fe-Zn-тетраэдрит	9,97	0,03	10	0,17	0,72	1,17	—	0,06	—
11	Mn-Ag-Zn-тетраэдрит	9,77	0,23	10	0,01	0,24	1,68	0,21	—	—
12	Hg-Zn-тетраэдрит	9,97	0,03	10	0,04	—	1,19	—	0,72	—
13	Hg-тетраэдрит	9,94	0,03	10	0,09	0,08	0,11	—	1,90	—
14	Hg-тетраэдрит	9,99	0,01	10	0,16	0,28	0,09	—	1,67	—
15	Hg-тетраэдрит	9,96	0,03	9,99	—	0,28	0,21	—	1,51	—
16	Cu-Hg-тетраэдрит	10,00	—	10	0,56	0,39	—	—	1,16	—
17	Zn-Hg-тетраэдрит	9,79	0,01	9,80	—	0,45	0,66	—	1,02	—
18	Ag-Cd-тетраэдрит	8,77	1,02	9,79	—	0,11	0,02	—	—	1,91
19	Cu-Fe-Ag-тетраэдрит	7,49	2,51	10	1,04	1,12	—	—	—	—
20	Zn-Fe-Ag-тетраэдрит	7,69	2,30	10*	0,03	1,20	0,71	—	0,05	—
21	Zn-Cd-Ag-тетраэдрит	6,96	2,94	9,90	—	0,34	0,76	—	—	0,85
22	Hg-Ag-тетраэдрит	7,03	2,92	9,95	—	—	0,17	—	1,83	—
23	Zn-Ag-тетраэдрит	6,79	3,21	10	0,06	0,48	1,52	—	—	—

Примечание. Кроме того: \* — Au 0,01; 2\* — Se 0,20.

ассоциирующей с ним голдфилдит, содержащий до 13,5 мас.% Fe (4,3 ф.е. !!) и одновременно до 11% Au (!), очень богатый и теллуrom и серой. Можно утверждать, что необычайно богатый железом и золотом "голдфилдит" не однородная фаза, а тонкая минеральная смесь, так как: а) в земных минералах не известен Fe<sup>1+</sup> (тем более совместно с Cu<sup>2+</sup>); б) о неоднородности свидетельствуют рентгенометрические данные; в) анализы этого "минерала" удовлетворительно пересчитываются на смесь голдфилдита, дисульфида железа и калаверита, например, анализ 2Б из [10] = 45% голдфилдита + 30% FeS<sub>2</sub> + 25% AuTe<sub>2</sub>. Итак, достоверные данные о существовании богатого золотом голдфилдита пока не получены.

Недавно выделен селенистый член группы блеклых руд — хакит [31]. Наряду с известными сурьмянистыми хакитами установлены и Hg, Ag, Tl, Mo, Ge-содержащие хакиты (табл. 4). К хакиту весьма близок вновь выделенный жироидит [52], в котором As > Sb и мало Hg. Представляется целесообразным рассматривать жироидит как мышьяковистую разновидность хакита. Классификация блеклых руд по преобладающему элементу в позиции У выглядит так: Se ≥ S, т.е. Se ≥ ≥ 6,5 ф.е. — хакиты; S > Se — селенсодержащие блеклые руды. К настоящему времени известны ртутистые, серебряно-ртутистые (ан. 59), таллий-серебряно-ртутистые (ан. 60, 61), серебряно-медисто-цинкистые хакиты (ан. 62), селен-

Pb	Sn	Сумма	As	Sb	Bi	Te	Gc	Сумма	S	Sb/(As+Sb)
0,01	—	2,11	—	4,00	—	—	—	4,00	12,89	100
0,05	—	2,12	—	3,94	0,07	—	—	4,01	12,86	100
—	0,40	2,06	1,58	2,51	—	0,09	—	4,18	12,76	61,4
—	—	1,99	1,04	3,03	—	—	—	4,07	12,94	74,3
—	0,21	2,07	1,52	2,58	—	0,01	—	4,11	12,82	62,9
—	—	2,15	0,72	3,22	0,03	—	0,01	3,98	12,91	81,7
—	—	2,01	0,18	4,04	0,02	—	—	4,24	12,75	95,7
—	—	1,95	1,20	2,72	—	—	—	3,92	13,02	69,4
—	—	2,05	0,59	3,42	—	—	—	4,01	12,95	85,3
—	—	2,12	1,90	2,04	—	—	—	3,94	12,94	51,8
0,03	—	2,17	0,09	3,65	—	—	—	3,74	13,10	97,7
—	—	1,95	1,68	2,29	0,04	—	—	4,01	13,04	57,7
—	—	2,18	1,24	2,78	—	—	—	4,02	12,80	69,2
—	—	2,20	1,19	2,82	0,06	—	—	4,07	12,73	70,2
—	—	2,00	0,39	3,70	—	—	—	4,09	12,92	90,4
—	—	2,10	—	4,02	—	—	—	4,02	12,87	100
—	—	2,13	—	4,21	—	—	—	4,21	12,86	100
—	—	2,04	0,27	4,08	—	—	—	4,35	12,82	99,6
—	—	2,16	—	4,04	—	—	—	4,04	12,80	100
—	—	1,99	0,15	3,86	—	—	—	4,01	12,99	96,3
—	—	1,95	0,01	4,13	—	—	—	4,14	13,01	99,6
—	—	2,00	0,68	3,36	—	—	—	4,04	13,01	83,2
—	—	2,06	1,26	2,78	—	—	—	4,04	12,90*	68,8

содержащие тетраэдриты (ан. 55, 58, 64), теннантиты (ан. 63) и голфилдиты (ан. 46, 47, 49, 50, 52, 53).

От обычных тетраэдритов и блеклых руд промежуточного теннантит-тетраэдритового состава существует непрерывный ряд до весьма богатых серебром блеклых руд [8, 40, 3, 37]. По [40], с ростом содержаний серебра параметр решетки тетраэдрита растет до 20 мас.% Ag, при дальнейшем росте Ag параметр решетки снижается. Это послужило основой для проведения границы между тетраэдритом и фрейбергитом, который отвечает богатой Ag разновидности тетраэдрита. Однако, согласно [42], во всем диапазоне составов до 24% Ag, а по [53] вплоть до 36 мас. % Ag параметр решетки тетраэдрита возрастает линейно. Очевидно необходимость дальнейших рентгенометрических исследований блеклых руд, богатых Ag. Установлены сурьмянистые блеклые руды, в которых серебро преобладает над медью. Представляется целесообразным для этих блеклых руд применить название аргентотетраэдрит, тем более, что обнаружены и мышьяковистые блеклые руды с преобладанием серебра над медью — аргентотеннантиты (табл. 5). Классификация серебросодержащих блеклых руд должна проводиться по преобладающему компоненту в позиции  $Me^{2+}$ :  $Ag \geq Cu$ , т.е.  $Ag \geq 5$  ф.е. (более 28,5 — 29,5 мас.% Ag) — аргентотетраэдриты ( $Sb > As$ ) или аргентотеннантиты ( $As > Sb$ );  $Cu > Ag$  — серебросодержащие блеклые

Таблица 2

Химический состав мышьяковистых блеклых руд, мас. %

№ пп	Минерал	Cu	Ag	Fe	Zn	Hg	Cd
24	Fe-Cu-теннантит	48,50	0,23	2,77	—	—	—
25	Ag-Cu-теннантит	49,83	1,87	1,11	—	—	—
26	Fe-теннантит	42,73	0,09	7,56	0,16	0	—
27	Zn-Fe-теннантит	42,80	0,27	4,80	3,31	0,24	0,04
28	Zn-теннантит	41,80	0,07	1,11	7,81	—	—
29	Ag-Zn-теннантит	42,03	1,24	0,62	7,76	—	—
30	Hg-Zn-теннантит	37,30	—	0,10	7,14	7,56	0,23
31	Hg-теннантит	35,6	—	0,40	0,31	20,9	—
32	Hg-теннантит	35,1	0,58	0,14	0,25	21,4	—
33	Hg-Ag-Zn-теннантит	36,14	4,40	1,56	4,67	3,86	0
34	Hg-Ag-Zn-теннантит	34,34	4,79	1,07	5,39	6,80	0

Таблица 2 (окончание)

Формульные единицы в расчете на 29 атомов

№пп	Минерал	Cu <sup>1+</sup>	Ag	Сумма	Cu <sup>2+</sup>	Fe	Zn
24	Fe-Cu-теннантит	9,97	0,03	10	1,50	0,75	—
25	Ag-Cu-теннантит	9,74	0,26	10	2,00	0,30	—
26	Fe-теннантит	9,91	0,01	9,92	—	2,00	0,04
27	Zn-Fe-теннантит	9,93	0,04	9,97	—	1,27	0,75
28	Zn-теннантит	9,82	0,01	9,83	—	0,30	1,78
29	Ag-Zn-теннантит	9,83	0,17	10	0,04	0,17	1,77
30	Hg-Zn-теннантит	9,54	—	9,54	—	0,03	1,77
31	Hg-теннантит	10,00	—	10	—	0,13	0,08
32	Hg-теннантит	9,87	0,10	9,97	—	0,04	0,07
33	Hg-Ag-Zn-теннантит	9,32	0,68	10	0,11	0,46	1,18
34	Hg-Ag-Zn-теннантит	8,97	0,73	9,70	—	0,33	1,36

Таблица 3

Химический состав висмутсодержащих блеклых руд, мас. %

№ пп	Минерал	Cu	Ag	Fe	Zn	Mn	Hg	Cd
35	Ag-Zn-аннивит	32,04	5,69	0	6,39	—	—	—
36	Bi-Zn-тетраэдрит	35,9	—	—	7,3	—	—	—
37	Bi-Zn-теннантит	37,80	0,50	1,13	6,33	—	—	—
38	Bi-Fe-теннантит	37,5	0	4,79	1,90	—	1,38	—
39	Bi-Ag-Zn-тетраэдрит	31,9	6,9	0	6,5	—	—	—
40	Bi-Ag-Zn-тетраэдрит	32,09	6,67	0	6,85	—	—	—
41	Ag-Bi-Zn-Fe-тетраэдрит	39,2	1,59	3,48	2,82	—	—	—
42	Bi-Zn-теннантит	40,73	0	0,65	8,62	—	—	—
43	Bi-Hg-тетраэдрит	32,19	—	1,41	0,10	—	17,32	—
44	Cu-Zn-Fe-тетраэдрит	41,33	0,15	2,75	2,84	0,06	0	0,06

	Pb	As	Sb	Bi	S	Сумма	Месторождение	Литературный источник
—	18,82	2,44	—	—	27,04	99,80	Купферберг	8
0,17	19,04	—	—	—	27,60	99,62	Бинненталь	8
0,25	20,93	0,06	Сл.	—	28,05	99,84	Гал-Хая	7
0	20,38	0,47	0	—	28,06	100,37	Северный Аксу	+
0,38	19,89	0,62	0,02	—	27,95	100,11	Березовское	17
—	19,80	—	—	—	28,08	99,53	Бинненталь	8
0,12	13,64	7,71	—	—	25,67	99,47	Хайдаркан	23
—	12,8	6,48	—	—	23,2	99,7	Чазадыр	6
—	10,5	10,4	—	—	23,3	101,7	Тютё	6
0	10,11	12,93	0	—	24,98	98,65	Кварцитовые Горки	+
0	11,00	11,40	0	—	25,20	99,99		+

+ — данные автора

	Hg	Cd	Pb	Сумма	As	Sb	Сумма	S	Sb/(As + Sb)
—	—	—	—	2,25	3,78	0,30	4,08	12,68	8,0
—	—	0,01	—	2,31	3,80	—	3,80	12,89	0,0
—	—	0,02	—	2,06	4,11	0,01	4,12	12,90	0,2
0,02	0,01	—	—	2,05	4,01	0,06	4,07	12,91	1,5
—	—	0,03	—	2,11	3,96	0,08	4,04	13,02	1,9
—	—	—	—	1,98	3,95	—	3,95	13,07	0,0
0,61	0,03	0,01	—	2,45	2,96	1,03	3,99	13,02	25,8
1,86	—	—	—	2,07	3,05	0,95	4,00	12,92	23,8
1,91	—	—	—	2,02	2,50	1,53	4,03	12,98	37,9
0,32	—	—	—	2,07	2,24	1,76	4,00	12,92	44,0
0,56	—	—	—	2,25	2,44	1,56	4,00	13,05	39,0

	Co	As	Sb	Bi	Ge	SnS	Сумма	Месторождения	Литературный источник
—	5,94	8,18	18,23	—	—	—22,28	98,75	Тары-Экан	13
—	—	16,7	19,7	—	—	—22,7	102,3	Перевальное	4
—	13,16	2,0	16,74	—	—	—25,23	100,89	Снегирихинское	20
—	7,45	11,7	11,6	—	—	—25,4	100,7	Хову-Аксы	18
—	1,7	20,9	6,7	—	—	—22,8	97,4	Тары-Экан	13
—	1,89	22,32	6,38	—	—	—22,68	98,87		13
—	7,62	15,4	5,33	—	—	—25,5	100,9	Хайдаркан	18
—	16,95	3,10	3,62	—	—	—27,02	100,7	Снегирихинское	20
0,23	0,31	23,45	1,57	—	—	—21,90	98,48	Мошельландсберг	8
0	3,17	23,92	0,30	0,04	0,06	25,52	100,15	Кайрагач	21

Таблица 3 (окончание)

Формульные единицы в расчете на 29 атомов

№ пп	Минерал	Cu <sup>+</sup>	Ag	Сумма	Cu <sup>2+</sup>	Fe	Zn	Mn	Hg
35	Ag-Zn-аннивит	9,04	0,96	10	0,19	—	1,79	—	—
36	Bi-Zn-тетраэдрит	10,0	—	10	0,14	—	2,00	—	—
37	Bi-Zn-теннантит	9,92	0,08	10	0,15	0,34	1,64	—	—
38	Bi-Fe-теннантит	9,73	—	9,73	—	1,42	0,48	—	0,03
39	Bi-Ag-Zn-тетраэдрит	8,84	1,16	10	0,25	—	1,80	—	—
40	Bi-Ag-Zn-тетраэдрит	8,89	1,11	10	0,16	—	1,88	—	—
41	Ag-Bi-Zn-Fe-тетраэдрит	9,76	0,24	10	0,26	0,99	0,70	—	—
42	Bi-Zn-теннантит	9,80	—	9,80	—	0,18	2,02	—	—
43	Bi-Hg-тетраэдрит	9,73	—	9,73	—	0,48	0,03	—	1,66
44	Cu-Zn-Fe-тетраэдрит	9,98	0,02	10	0,59	0,80	0,71	0,02	—

Таблица 4

Химический состав теллуродержащих и селенодержащих блеклых руд, мас.%

№ пп	Минерал	Cu	Ag	Au	Tl
45	Ag-Cu-голдфилдит	44,51	1,49	—	—
46	Ag-Se-Cu-голдфилдит	42,32	4,37	0	0
47	Bi-Se-Cu-голдфилдит	43,68	0	0	0
48	Bi-Cu-голдфилдит	44,90	—	—	—
49	Bi-Se-Cu-голдфилдит	43,17	0,25	0	0
50	Bi-Cu-Se-голдфилдит	42,40	0,18	0	0
51	Cu-голдфилдит	47,10	—	—	—
52	Cu-Se-голдфилдит	45,06	0	0	0
53	Cu-голдфилдит	43,93	0,49	0	0
54	Ag-Bi-Fe-Te-Cu-тетраэдрит	42,18	1,90	0	0
55	Ag-Se-Zn-Te-Cu-тетраэдрит	42,70	0,94	0	0
56	Ag-Bi-Te-Cu-Fe-тетраэдрит	42,13	1,32	0	0
57	Te-Zn-Fe-тетраэдрит	38,83	0,12	0	—
58	Cd-Te-Zn-тетраэдрит	39,49	0,63	0	0
59	Ag-Hg-хакит	20,21	8,56	0	0
60	Mo-Ge-Tl-Ag-Hg-хакит	20,95	5,58	0	2,56
61	Mo-Ge-Tl-Ag-Hg-хакит	21,02	6,96	0	1,44
62	Ag-Cu-Zn-хакит (жиродит)	30,06	3,45	—	Сл.
63	Zn-Fe-Se-теннантит	40,85	0,21	0	0,30
64	Se-Zn-Fe-тетраэдрит	38,85	0,11	—	0,13

руды. Наиболее обычны аргентотетраэдриты железистые (табл. 5), более редки цинкистые (ан. 65, 66); аргентотеннантиты — цинкистые (ан. 73, 74). Интересно, что максимально богатый серебром, по [37], аргентотетраэдрит отвечает не теоретическому составу  $Ag_{10}$ , а предположенному для "фрейбергита" еще в 1888 г. (!) Г. Чермаком —  $Ag_9Cu_1$  (ан. 65). Не исключена возможность существования в природе аргентохакиита.



	Cd	Co	Сумма	As	Sb	Bi	Ge	Сумма	S	Sb/(As+Sb)
—	—	—	1,98	1,45	1,23	1,60	—	4,48	12,74	45,9
—	—	—	2,14	—	2,46	1,69	—	4,15	12,71	100
—	—	—	2,13	2,97	0,28	1,36	—	4,61	12,27	3,5
—	—	—	1,93	1,65	1,59	0,92	—	4,16	13,13	49,2
—	—	—	2,05	0,40	3,11	0,58	—	4,09	12,86	88,6
—	—	—	2,04	0,45	3,28	0,54	—	4,27	12,69	87,9
—	—	—	1,95	1,65	2,06	0,41	—	4,12	12,92	55,4
—	—	—	2,20	3,46	0,39	0,26	—	4,11	12,89	10,1
—	0,07	—	2,24	0,08	3,70	0,14	—	3,92	13,11	97,9
0,01	—	—	2,13	0,69	3,20	0,02	0,01	3,92	12,95	82,3

	Fe	Zn	Hg	Cd	Mn	Pb	Co	As
0,45	—	0	—	—	—	—	—	2,21
0,15	—	0,19	0	0	0,04	0	0	2,59
0,09	—	0,92	0	0	—	0	0	0,65
—	—	—	—	—	—	0	0	2,40
0,09	—	0	0	0	0	0	0	0,94
0,83	—	0	0	0	0	0	0	4,61
0,30	—	—	—	—	—	—	—	3,00
Сл.	—	0	0	0	0	0	0	6,08
0,03	—	0,48	0	0,07	0	0	0	3,36
2,04	—	0,49	0	0	Сл.	0	0	4,12
0,02	—	2,27	0	0	0,01	0	0	3,87
3,77	—	0,72	0	—	—	—	—	5,53
3,85	—	3,21	0	0	—	—	—	0
0,14	—	6,06	0	0,77	0	0	0	4,25
Сл.	—	0,02	15,75	0,20	0,07	0	0	0,99
0,01	—	0,09	16,04	0,38	0	0,06	0	1,83
0,01	—	0,17	15,79	0,24	0	0	0,02	2,45
0,08	—	3,64	0,85	—	—	—	—	7,72
4,64	—	2,56	0	0	Сл.	0	0	14,52
4,48	—	2,75	0	—	—	—	—	4,59

Итак, виды блеклых руд — это тетраэдрит, теннантит, аннивит, голдфиллит, хакит, аргентотетраэдрит, аргентотеннантит. Все прочие собственные названия блеклых руд — зандбергерит, биннит, спаниолит, швацит, малиновскит, фригидит и многочисленные другие относятся уже к разновидностям блеклых руд и поэтому представляются излишними.

В [12] предложено выделять разновидности блеклых руд при содержании

Таблица 4 (продолжение)  
 Формульные единицы в расчете на 29 атомов

№ пп	Минерал	Sb	Bi	Te	Ge
45	Ag-Cu-голдфилдит	5,40	—	24,09	—
46	Ag-Se-Cu-голдфилдит	3,15	0	22,63	0
47	Bi-Se-Cu-голдфилдит	5,04	1,88	22,51	0
48	Bi-Cu-голдфилдит	7,40	2,80	16,60	—
49	Bi-Se-Cu-голдфилдит	5,64	6,58	17,89	0
50	Bi-Cu-Se-голдфилдит	3,60	2,49	15,76	0
51	Cu-голдфилдит	9,90	—	15,20	—
52	Cu-Se-голдфилдит	4,82	1,11	14,73	0
53	Cu-голдфилдит	11,66	0	12,91	0
54	Ag-Bi-Fe-Te-Cu-тетраэдрит	12,39	5,24	7,27	0,18
55	Ag-Se-Zn-Te-Cu-тетраэдрит	15,99	0	6,77	0
56	Ag-Bi-Te-Cu-Fe-тетраэдрит	13,94	3,96	5,39	0,14
57	Te-Zn-Fe-тетраэдрит	27,36	0	2,61	—
58	Cd-Te-Zn-тетраэдрит	21,59	0	0,94	0
59	Ag-Hg-хакит	17,15	0	0	0
60	Mo-Ge-Tl-Ag-Hg-хакит	13,56	0	Сл.	1,09
61	Mo-Ge-Tl-Ag-Hg-хакит	13,12	0	"	1,08
62	Ag-Cu-Zn-хакит (жиродит)	10,05	—	—	—
63	Zn-Fe-Se-теннантит	8,47	0	0	0
64	Se-Zn-Fe-тетраэдрит	23,71	—	—	—

+ — данные автора.

Таблица 4 (продолжение)  
 Формульные единицы в расчете на 29 атомов

№ пп	Минерал	Cu <sup>1*</sup>	Ag	Tl	Сумма
45	Ag-Cu-голдфилдит	9,77	0,23	—	10
46	Ag-Se-Cu-голдфилдит	9,32	0,68	—	10
47	Bi-Se-Cu-голдфилдит	10	—	—	
48	Bi-Cu-голдфилдит	10	—	—	
49	Bi-Se-Cu-голдфилдит	9,96	0,04	—	10
50	Bi-Cu-Se-голдфилдит	9,97	0,03	—	10
51	Cu-голдфилдит	10	—	—	
52	Cu-Se-голдфилдит	10	—	—	
53	Cu-голдфилдит	9,92	0,08	—	10
54	Ag-Bi-Fe-Te-Cu-тетраэдрит	9,71	0,29	—	10
55	Ag-Se-Zn-Te-Cu-тетраэдрит	9,85	0,15	—	10
56	Ag-Bi-Te-Cu-Fe-тетраэдрит	9,80	0,20	—	10
57	Te-Zn-Fe-тетраэдрит	9,98	0,02	—	10
58	Cd-Te-Zn-тетраэдрит	9,91	0,09	—	10
59	Ag-Hg-хакит	7,99	2,01	—	10
60	Mo-Ge-Tl-Ag-Hg-хакит	8,31	1,30	0,33	9,94
61	Mo-Ge-Tl-Ag-Hg-хакит	8,21	1,60	0,17	9,98
62	Ag-Cu-Zn-хакит (жиродит)	9,32	0,68	—	10
63	Zn-Fe-Se-теннантит	9,95	0,03	0,02	10
64	Se-Zn-Fe-тетраэдрит	9,86	0,02	0,01	9,89

Примечание. Кроме того, \*Pb 0,01, \*\*Co 0,01.

Sn	Mo	S	Se		Месторождение	Литературный источник
—	—	24,41	—	102,55	Кочбулак	16
0	0	23,27	4,66	103,37	Озерновское	+
0	0	22,07	5,00	101,84		+
—	—	25,00	—	99,80	Голдфилд	34
0	0	20,99	7,18	102,73	Озерновское	+
0	0	18,88	12,01	100,76		+
—	—	25,90	—	101,40	Калабора	28
0	0	20,12	10,93	102,85	Озерновское	+
0	0	22,70	4,10	99,73		+
0,16	0	25,51	0	101,48	Кайрагач	21
0	0	24,17	2,04	98,78	Озерновское	+
0,15	0	25,64	0	102,69	Кайрагач	21
—	0	25,51	0	101,15	Пионерское	22
0	0	25,49	0,44	99,80	Озерновское	+
0	0	0,85	38,37	102,17	Бржедборжице	+
0	0,54	1,58	36,70	101,07		+
0	0,74	1,90	36,35	101,29		+
—	—	3,01	41,00	99,86	Шамеан	52
0	0	25,52	3,15	100,22	Буков	+
—	—	25,55	0,78	100,95	Шамеан	+

Cu <sup>2+</sup>	Fe	Zn	Hg	Cd	Mn	Сумма	As
1,86	0,13	—	—	—	—	1,99	0,49
1,81	0,05	0,05	—	—	0,01	1,92	0,58
1,98	0,03	0,24	—	—	—	2,07	0,15
1,90	—	—	—	—	—	1,90	0,54
1,91	0,03	—	—	—	—	1,94	0,22
1,75	0,26	—	—	—	—	2,01	1,08
1,98	0,09	—	—	—	—	2,07	0,65
1,98	—	—	—	—	—	1,98	1,37
1,83	0,01	0,12	—	0,01	—	1,97	0,76
1,20	0,61	0,12	—	—	—	1,98	0,90
1,40	0,01	0,58	—	—	—	1,99	0,87
0,85	1,08	0,18	—	—	—	2,11	1,18
0,02	1,13	0,80	—	—	—	1,95	—
0,26	0,04	1,53	—	0,11	—	1,94	0,93
0,06	—	0,01	1,99	0,04	0,03	2,13	0,33
—	—	0,03	2,02	0,09	—	2,15*	0,62
—	—	0,06	1,95	0,05	—	2,07**	0,81
0,72	0,04	1,16	0,08	—	—	2,00	2,20
0,03	1,29	0,61	—	—	—	1,93	3,01
1,29	0,68	—	—	—	—	1,97	0,99

Таблица 4 (окончание)

Формульные единицы в расчете на 29 атомов

N пп	Минерал	Sb	Bi	Te	Ge
45	Ag-Cu-голдфилдит	0,74	—	3,14	—
46	Ag-Se-Cu-голдфилдит	0,43	—	2,96	—
47	Bi-Se-Cu-голдфилдит	0,71	0,15	3,02	—
48	Bi-Cu-голдфилдит	1,02	0,23	2,19	—
49	Bi-Se-Cu-голдфилдит	0,81	0,55	2,45	—
50	Bi-Cu-Se-голдфилдит	0,52	0,21	2,17	—
51	Cu-голдфилдит	1,31	—	1,92	—
52	Cu-Se-голдфилдит	0,67	0,09	1,95	—
53	Cu-голдфилдит	1,63	—	1,72	—
54	Ag-Bi-Fe-Te-Cu-тетраэдрит	1,68	0,41	0,94	0,04
55	Ag-Se-Zn-Te-Cu-тетраэдрит	2,20	—	0,89	—
56	Ag-Bi-Te-Cu-Fe-тетраэдрит	1,84	0,30	0,68	0,03
57	Te-Zn-Fe-тетраэдрит	3,68	—	0,33	—
58	Cd-Te-Zn-тетраэдрит	2,90	—	0,12	—
59	Ag-Hg-хакит	3,57	—	—	—
60	Mo-Ge-Tl-Ag-Hg-хакит	2,81	—	—	0,38
61	Mo-Ge-Tl-Ag-Hg-хакит	2,67	—	—	0,37
62	Ag-Cu-Zn-хакит (жиродит)	1,76	—	—	—
63	Zn-Fe-Se-теннантит	1,08	—	—	—
64	Se-Zn-Fe-тетраэдрит	3,14	—	—	—

\*Кроме того: Pb 0,01; \*\* Co 0,01.

Таблица 5

Химический состав высокосеребристых блеклых руд, мас.%

N пп	Минерал	Cu	Ag	Fe	Zn	Hg	Cd
65	Zn-аргентотетраэдрит	3,12	49,32	0,27	6,11	—	—
66	Zn-аргентотетраэдрит	11,64	38,86	1,08	5,81	0	0,12
67	Fe-аргентотетраэдрит	12,40	36,00	4,10	0,60	—	—
68	Cu-Fe-аргентотетраэдрит	13,81	34,89	5,36	0	0	—
69	Zn-Fe-аргентотетраэдрит	16,48	30,74	3,89	2,24	0,06	—
70	Fe-аргентотетраэдрит	16,90	29,50	5,30	0,50	—	—
71	Cd-Fe-аргентотетраэдрит	16,22	29,11	4,08	0,67	—	2,31
72	Zn-Ag-тетраэдрит	17,81	29,37	1,21	5,93	0	0,11
73	Zn-аргентотеннантит	15,60	33,54	1,13	5,44	0	0,10
74	Zn-аргентотеннантит	17,21	30,87	1,21	5,93	0	0,11

\* данные автора.

Таблица 5 (окончание)

Формульные единицы в расчете на 29 атомов

N пп	Минерал	Cu <sup>1+</sup>	Ag	Сумма	Cu <sup>2+</sup>	Fe	Zn
65	Zn-аргентотетраэдрит	0,70	9,30	10	0,30	0,10	1,90
66	Zn-аргентотетраэдрит	3,26	6,74	10	0,16	0,36	1,66
67	Fe-аргентотетраэдрит	3,56	6,44	10	0,21	1,42	0,15
68	Cu-Fe-аргентотетраэдрит	3,70	6,30	10	0,52	1,87	—
69	Zn-Fe-аргентотетраэдрит	4,65	5,35	10	0,22	1,31	0,64
70	Fe-аргентотетраэдрит	4,84	5,16	10	0,18	1,79	0,14
71	Cd-Fe-аргентотетраэдрит	4,80	5,20	10	0,11	1,41	0,20
72	Zn-Ag-тетраэдрит	5,07	4,93	10	—	0,39	1,64
73	Zn-аргентотеннантит	4,33	5,67	10	0,15	0,37	1,52
74	Zn-аргентотеннантит	4,84	5,16	10	0,04	0,39	1,63

Sn	Mo	Сумма	S	Se	Сумма	Sb/(As+Sb)
—	—	4,37	12,64	—	12,64	60,2
—	—	3,97	12,12	0,99	13,11	42,8
—	—	4,03	11,81	1,09	12,90	82,6
—	—	3,98	13,12	—	13,12	65,5
—	—	4,03	11,44	1,59	13,03	78,7
—	—	3,98	10,34	2,67	13,01	32,4
—	—	3,88	13,05	—	13,05	66,8
—	—	4,08	10,60	2,34	12,94	32,8
—	—	4,11	12,04	0,88	12,92	73,4
0,02	—	3,99	13,08	—	13,08	64,9
—	—	3,96	12,62	0,43	13,05	71,7
0,02	—	4,05	12,84	—	12,84	60,8
—	—	4,01	13,04	—	13,04	100
—	—	3,95	13,02	0,09	13,11	75,8
—	—	3,90	0,67	12,30	12,97	91,4
—	0,14	3,95	1,24	11,72	12,96	82,0
—	0,19	4,04	1,48	11,43	12,91	76,7
—	—	3,96	2,00	11,04	13,04	44,4
—	—	4,09	12,36	0,62	12,98	26,4
—	—	4,13	12,85	0,16	13,01	76,1

Mn	Pb	As	Sb	S	Сумма	Месторождение	Литературный источник
—	—	0,74	20,95	20,49	101,00	Хохтор	37
0,06	0	6,89	14,83	21,92	101,21	Кварцитовые Горки	+
—	—	0,50	25,10	21,80	100,50	Маунт-Айза	40
—	—	0	24,71	20,85	99,61	Утесное	3
—	—	0,06	25,15	22,10	100,72	Хаканджа	3
—	—	0,60	24,80	21,90	99,50	Маунт-Айза	40
—	—	0	26,95	21,04	100,25	Тиндрам	38
0,04	0	8,22	13,64	22,87	99,20	Кварцитовые Горки	+
0	0,18	8,80	12,59	22,66	100,04	То же	+
0,04	0,12	9,02	12,64	22,87	100,02	"	+

Hg	Cd	Mn	Pb	Сумма	As	Sb	Сумма	S	Sb/(As+Sb)
—	—	—	—	2,30	0,20	3,50	3,70	13,00	94,6
—	0,02	0,02	—	2,22	1,72	2,28	4,00	12,78	57,0
—	—	—	—	1,78	0,13	3,98	4,11	13,12	96,8
—	—	—	—	2,39	—	3,95	3,95	12,66	100
0,01	—	—	—	2,18	0,02	3,88	3,90	12,93	99,6
—	—	—	—	2,11	0,15	3,84	3,99	12,90	96,2
—	0,40	—	—	2,12	—	4,25	4,25	12,63	100
—	0,02	0,01	—	2,06	1,99	2,03	4,02	12,92	50,5
—	0,015	—	0,015	2,07	2,14	1,89	4,03	12,90	46,9
—	0,02	0,01	0,01	2,10	2,17	1,87	4,04	12,86	46,3

катиона  $Me^{2+}$  более 1 ф.е. Так как сумма  $Me^{2+}$  всего 2 ф.е., то, видимо, целесообразно снизить этот порог до 0,5 ф.е. для главных катионов — Fe, Zn, Cu. Это позволит полнее отобразить особенности состава блеклых руд.

Установлено, что примесь ртути заметно влияет на оптические свойства при содержаниях 1,5—2 мас.%, т.е. около 0,1 ф.е. [23], такие содержания имеют уже и промышленное значение. Следовательно, ртутистые блеклые руды целесообразно выделить начиная с 0,1 ф.е. Hg. Этот же пороговый уровень разумно использовать для выявления таких редких разновидностей блеклых руд, как Cd-, Mn-, Pb-, Sn-, Co-, Ni-содержащих. Такой же порог хорошо использовать и для серебра, поскольку это важный промышленный элемент, а его влияние на оптические свойства столь же существенно [23], как и влияние ртути. Тот же порог использован и для других редких элементов-примесей — Bi, Te, Se, Tl и др. Полученные, таким образом, данные применяются как прилагательные к видовому названию блеклой руды — ртутистый теннантит или Hg-теннантит и т.п. Порядок расположения элементов в прилагательных — общепринятый в минералогической и петрографической практике, начиная от меньшего к большему, элемент с наибольшей величиной формульных единиц ставится непосредственно перед наименованием блеклой руды (табл. 1—5).

#### РЯДЫ БЛЕКЛЫХ РУД

К настоящему времени установлены следующие ряды блеклых руд: теннантит—тетраэдрит (непрерывный), теннантит—аннивит (неполный), теннантит—голдфилдит (неполный), теннантит—аргентотеннантит (непрерывный ?); тетраэдрит—аннивит (неполный), тетраэдрит—голдфилдит (непрерывный), тетраэдрит—аргентотетраэдрит (непрерывный); аргентотеннантит—аргентотетраэдрит (непрерывный?); аннивит—голдфилдит (неполный); голдфилдит—хакит (неполный). Не исключена возможность существования рядов тетраэдрит—хакит и теннантит—хакит.

#### ЗАМЕЧАНИЯ О СВЯЗИ СОСТАВА И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БЛЕКЛЫХ РУД

Связи состава и оптических свойств обычных блеклых руд рассмотрены в [23]. В [7] показано, что спектры отражения теннантита без сурьмы и теннантита с 1% Sb разнятся больше, чем спектры последнего и тетраэдрита с 28 мас. % Sb. Сходная зависимость установлена для теллуристых блеклых руд: влияние на оптические свойства первых 2 мас. % Te сильнее, чем последующих 20% Te. Блеклые руды уже при содержании 2,5 мас. % Te имеют "голдфилдитовый" профиль спектров отражения — практически горизонтальная линия в видимой области. Повышенные количества таких различных (но крупных !) катионов, как Ag, Hg, Te, Bi влияют на оптические свойства блеклых руд почти однотипно: спектры их отражения в видимой области приближаются к горизонтальной линии.

Общеизвестно снижение микротвердости от теннантита к тетраэдриту, понижена твердость у фрейбергитов, ртутистых, теллуристых и селенистых блеклых руд. Интересно, что изоморфное замещение двухвалентной меди железом или цинком практически не влияет на отражение, но вызывает увеличение микротвердости [23, 29, 46].

Наиболее полные данные о зависимости параметра элементарной ячейки от состава блеклых руд приведены в [25,14]. Правда, в уравнение зависимости в [14] введен коэффициент  $\Sigma Me/S$ , фиксирующий прежде всего ошибки микронзондовых анализов. Ниже приведено сравнение измеренных и рассчитанных параметров элементарной ячейки блеклых руд по литературным данным (табл. 6).

Таблица 6

Анализ, ссылка в таблицах	Ag, %	Hg, %	$a_0$ , А, измер.	$a_0$ , А, рассчитанный	
				по [25]	по [14]
4	0,47	0	10,344	10,349	10,349
14	0,21	16,47	10,463	10,460	10,473
16	0,06	11,18	10,453	10,446	10,458
21	16,0	18,7	10,646	10,629	10,635
[14]	0,08	18,29	10,429	10,437	10,458
[14]	0,11	20,43	10,431	10,435	10,452
25	0,09	0	10,203	10,227	10,225
27	0,07	—	10,24	10,232	10,229
32	4,40	3,86	10,355	10,352	10,346
33	4,79	6,80	10,365	10,364	10,364
Среднее отклонение,		$n = 10$		0,008	0,012
34 (Bi 18,2 %)	5,69	—	10,47	—	10,512

Видно, что рассчитанные величины параметра э.я. хорошо совпадают, меньшие отклонения от измеренных величин получены по формуле из работы [25]:  $a_0 \text{ \AA} = 10,386 + 0,056 (\text{Ag ф.е.}) + 0,058 (\text{Hg}) - 0,031 (\text{Cu}^{2+}) - 0,039 (\text{As})$ .

Зависимость для висмутсодержащих блеклых руд ненадежна.

#### ОБ УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ РАЗНОВИДНОСТЕЙ БЛЕКЛЫХ РУД

Появление и широкое распространение блеклых руд в противоположность халькопириту свидетельствует прежде всего об относительно восстановительных условиях рудообразования — низком окислительном потенциале, так как железо в блеклых рудах находится в форме  $\text{Fe}^{2+}$ , а в халькопирите —  $\text{Fe}^{3+}$ . Это коррелируется с тем, что блеклые руды часто ассоциируют с самородными золотом, серебром, с ауристибитом.

Условия появления мышьяковистых или сурьмянистых блеклых руд рассмотрены в [19]. Согласно экспериментальным данным [27] при снижении температуры синтеза растет сурьмянистость блеклых руд:  $500^\circ \text{C} - \text{Sb}_{30}$ ,  $400^\circ - \text{Sb}_{44}$ , менее  $400^\circ - \text{Sb}_{50-100}$  (в ассоциации с энаргитом-фаматинитом). Теннантиты (как относительно более высокотемпературные образования) особо характерны для вулканогенных ксенотермальных месторождений, колчеданных месторождений, представляют ранние генерации блеклых руд плутоногенных месторождений. Тетраздриты (как относительно более низкотемпературные образования) слагают, как правило, блеклые руды поздних генераций и в силу этого чаще и в большей степени, чем теннантиты, концентрируют серебро, ртуть, кадмий, марганец, теллур, селен.

Для блеклых руд плутоногенных месторождений, формирующихся в "упорядоченных" условиях, типичен постепенный рост содержаний сурьмы и серебра от ранних к поздним генерациям. Особый интерес с точки зрения рудообразования имеет ртуть в блеклых рудах. Ртуть в них охотно концентрируется, а благодаря своей летучести насыщает примерно в равной степени все блеклые руды одной минеральной ассоциации. Существенно различающиеся содержания ртути в блеклых рудах в пределах одного месторождения являются надежным индикатором многоэтапности его образования. На это впервые обратил внимание В.С. Груздев. Уровень содержаний ртути в блеклых рудах является характерным признаком рудных формаций [14]. Так, в плутоногенных золото-антимонитовых месторождениях в блеклой руде до 7% ртути (ан. 33, 34).

Установлено [41], что соотношение Zn/Fe в блеклых рудах сильно зависит от фугитивности кислорода в участках минералообразования; величина Zn/Fe максимальна в блеклых рудах в ассоциации с сульфатами — баритом, гипсом, ангидритом. Эта зависимость естественна, так как в более окислительной обстановке часть железа связывается в окислах, силикатах, халькопирите. В относительно более окислительной обстановке формируются и блеклые руды, обогащенные двухвалентной медью, — как правило, в медных месторождениях с энаргитом, лазаревичитом, фаматинитом.

Редкие висмутовые блеклые руды известны в месторождениях собственно висмутовых и пятиэлементной формации, отмечены в вулканогенных месторождениях золота (ан. 44). Редчайшие селеновые блеклые руды известны только в уран-селенидных и вулканогенных золото-селенидных и золото-селенидно-теллуридных месторождениях. Значительный интерес представляют голдфилдит и теллур—тетраэдрит — типоморфные минералы вулканогенных месторождений золота. В отличие от теллуридов с  $Te^{2-}$ , в голдфилдите теллур занимает позицию  $X^{3+}$ , т.е. находится в окисленном состоянии, как и медь — позиция  $Me^{2+}$  в этих минералах почти полностью занята  $Cu^{2+}$ . Таким образом, голдфилдит возникает в обстановке с существенно повышенным (относительно обычных блеклых руд) окислительным потенциалом, что отмечено и в [11]. Не случайно в золотых рудах с голдфилдитом развит гидротермальный самородный теллур. Все эти данные свидетельствуют против "высоко- и крайневысокожелезистых голдфилдитов", — т.е. тех, в которых описаны значительные содержания золота (см. выше). Возможно, голдфилдит не столь уж редкий минерал и в медно-колчеданных месторождениях с энаргит-люционитовой ассоциацией ( $As^+ Sb^{5+}$ !), как показали исследования месторождения Калабора [28], где голдфилдит (ан. 50) является единственным минералом теллура.

В заключение небольшие замечания об анализах блеклых руд. Для этих минералов характерен широкий спектр элементов, поэтому корректный анализ должен включать определение Cu, Ag, Fe, Zn, Hg, Cd, Sb, As, Bi, Te, S, Se. Желательно определять и Tl, Au, Sn, Pb, Mn, Ni, Co, Ge, V, In, Ga. При анализе с помощью электронного микронзонда наибольшие ошибки обычны для серы при использовании в качестве эталонов пирита, пирротина, галенита, гринокита. Наилучшие результаты дает использование анализированной блеклой руды или халькостибита, состав которого стехиометричен. Халькостибит пригоден как эталон и для меди, и для сурьмы, и для серы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. 105. Шпигованная структура блеклых руд. — Минералог. сб. Львов. ун-та, 1965, N 19, вып. 1, 3—9.
2. Белов Н. В., Годовиков А. А., Бакакин В. В. Очерки по теоретической минералогии. М.: Наука, 1982. 206 с.
3. Берман Ю. С., Ботова М. М., Сандомирская С. М. Блеклые руды кайнозойского золото-серебряного месторождения. — Тр. ЦНИГРИ, 1979, N 149, с. 43—49.
4. Болдырева М. М., Бородаев Ю. С. Микровключения висмутовых минералов в галените из месторождения Перевальное (Западный Карамазар). — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов гидротермальных месторождений. Л.: Наука, 1974, с. 93—100.
5. Бродин Б. В., Осипов Б. С., Качаловская В. М. и др. О серебросодержащем хаките. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 1979, ч. 108, N 5, 587—590.
6. Васильев В. И., Лаврентьев Ю. Г. Блеклые руды ртутных месторождений. — Геология и геофизика, 1977, N 3, с. 56—63.
7. Груздев В. С., Спирidonов Э. М., Чвилева Т. Н. Железистый теннантит месторождения Гал-Хая, Якутия. — В кн.: Диагностика и диагностические свойства минералов. М.: Наука, 1981, с. 84—87.
8. Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч. и др. Система минералогии. Т. 1, 1 полутом. М.: Изд-во иностр. лит., 1951. 607 с.
9. Индолев Л. Н., Невойса Г. Г., Брызгалов И. А. Новые данные о составе сурьмяных блеклых руд и изоморфизме меди и серебра. — Докл. АН СССР, 1971, т. 199, N 5, с. 1146—1149.
10. Коваленкер В. А., Тронева И. В. О золотосодержащей блеклой руде. — В кн.: Сульфосоли, платиновые минералы и рудная микроскопия. М.: Наука, 1980, с. 75—83.
11. Коваленкер В. А., Тронева И. В., Доброничен-



- ко В.В. Особенности состава главных рудообразующих минералов трубообразных тел месторождения Кочбулак. — В кн.: Методы иссл. рудообразующих сульфидов и их парагенезисов. М.: Наука, 1980, с. 140—164.
12. Лазаренко Е.К. О блеклых рудах. — Минерал. сб. Львов, геол. об-ва, 1956, N 10, с. 171—211.
  13. Лурье Л.М., Цепин А.И., Вьясов Л.Н. Особенности состава блеклых руд месторождения Тары-Экан (Восточный Карамазар, Средняя Азия). — Геология рудн. месторождений, 1974, N 6, с. 65—70.
  14. Мозгова Н.Н., Цепин А.И. и др. Ртутьсодержащие блеклые руды. — Зап. Всес. минер. об-ва, 1979, ч. 108, вып. 4, с. 437—453.
  15. Мозгова Н.Н. Новая схема изоморфизма двухвалентных металлов в блеклых рудах. — Докл. АН СССР, 1982, т. 265, N 3, 712—716.
  16. Новгородова М.И., Цепин А.И., Дмитриева М.Т. Новый изоморфный ряд в группе блеклых руд. — Зап. Всес. минер. об-ва, 1978, ч. 107, вып. 1, с. 100—110.
  17. Радкевич Е.А. Группа блеклых руд. — В кн.: Минералы СССР, т. II. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1940, с. 497—528.
  18. Рудашевский Н.С., Григорьев Д.П., Иоффе П.А. О природе неоднородности химического состава блеклых руд. — Докл. АН СССР, 1978, т. 243, N 6, 1542—1545.
  19. Сахарова М.С. Основные вопросы изоморфизма и генезиса блеклых руд. — Геология рудн. месторождений, 1966, N 1, с. 23—41.
  20. Сергеева Нат.Е., Шатазин Н.Н. О висмутовой минерализации на Юбилейно-Снегирихинском месторождении (Рудный Алтай). — Докл. АН СССР, 1980, т. 252, N 4, с. 959—962.
  21. Спиридонов Э.М., Бадалов А.С. Эволюция состава блеклых руд вулканогенного месторождения Кайрагач в Восточном Узбекистане. — Геология рудн. месторождений, 1983, N 4.
  22. Спиридонов Э.М., Чуилева Т.Н. Сульфидный библинскит (вторая находка библинскита). — Докл. АН СССР, 1982, т. 265, N 5, с. 1243—1247.
  23. Чуилева Т.Н. Влияние примесей на оптические и некоторые другие свойства блеклых руд. — В кн.: Исследования в области рудной минералогии. М.: Наука, 1973, 67—76.
  24. Atanasov V.A. Argentinian mercurian tetrahedrite, a new variety from the Chiprovtsi ore deposit, Western Stara-Planina mountains, Bulgaria. — Miner. Mag., vol. 40, p. 233—237.
  25. Charlat M., Levy C. Substitutions multiples dans la serie tennantite — tetrahedrite. — Bull. soc. franc. mineral. cristallogr., 1974, vol. 97, N 2—3, p. 152—158, 241—249.
  26. Charlat M., Levy C. Influence des principales substitutions sur le parametre cristallin dans le serie tennantite-tetrahedrite. — Bull. soc. franc. mineral. cristallogr., 1975, vol. 98, N 2—3, p. 152—158.
  27. Feiss P.G. Reconnaissance of the tetrahedrite-tennantite enargite-famatinite phase relations as a possible geothermometer. — Econ. Geol., 1974, vol. 69, N 3, p. 383—390.
  28. Frencell G., Otteman I., Al-Tabaqchali M., Nuber B. The calabara copper ore deposit of Alghero, Sardinia. — N. Jb. Mineral. Abh., 1975, N 2, p. 107—155.
  29. Hall A.J. Substitution of Cu by Zn, Fe and Ag in synthetic tetrahedrite,  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ . — Bull. soc. franc. mineral. cristallogr., 1972, vol. 95, N 5, p. 583—594.
  30. Hall A.J., Cervelle B., Levy C. The effect of substitution of Cu by Zn, Fe and Ag on the optical properties of synthetic tetrahedrite,  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ . — Bull. soc. franc. mineral. cristallogr., 1974, vol. 97, N 1, p. 18—26.
  31. Johan Z., Kvacek M. La Hakite un nouveau mineral du group de la tetrahedrite. — Bull. soc. franc. min. crist., 1971, vol. 94, N 1.
  32. Kvacek M., Novak F., Drabek M. Canfieldite and silverrich tetrahedrite from the Kutna Hora ore district. — N. Jb. Mineral. Monat., 1975, N 4, p. 171—179.
  33. Kvacek M. Selenium-bearing tetrahedrite from Bucov. — Acta univ. Carol. geol., 1977, N 3—4, p. 233—237.
  34. Levy C. Contribution a la mineralogie des sulfures de cuivre du type  $Cu_xX_4$ . — Mem. Bur. rech. geol. minier., 1967, N 54, p. 1—178.
  35. Maske S., Skinner B.J. Studies of the sulfosalts of copper. I. Phases and phase relations in the system Cu—As—S. — Econ. Geol., 1971, vol. 66, p. 901—918.
  36. Nikitiin W.W. Parallele Vermachungen des Fahlerze und seine chemische Konstitution. — Ztschr. Krist., 1929, vol. 69.
  37. Paar W.H., Chen T.T., Gunther W. Extrem silberreicher Freibergite in Pb—Zn—Cu—Erzen des Bergbaues "Knappenstube", Hochtort, Salzburg. — Carintia II, 1978, vol. 168, p. 35—42.
  38. Patrick R.A.D. Microprobe analyses of cadmium-rich tetrahedrite from Tyndrum, Perthshire, Scotland. — Miner. Mag., 1978, vol. 42, p. 286—288.
  39. Pauling L., Neuman E.W. The crystal structure of binnite  $(Cu, Fe)_{12}As_4S_{13}$ , and the chemical composition and structure of mineral of the tetrahedrite group. — Ztschr. Krist., 1934, vol. 88, p. 54—62.
  40. Riley J.F. The tetrahedrite-freibergite series, with reference of the Mount Isa Pb—Zn—Ag orebody. — Miner. Dep., 1974, vol. 9, N 2, p. 117—124.
  41. Shikasono N., Kouda R. Chemical composition of tetrahedrite-tennantite minerals and the chemical environments of some Japahase ore deposits. — Mining Geol., 1979, vol. 29, N 1, p. 33—41.
  42. Shimada N., Hirowatari F. Argentinian tetrahedrites from the Taishu—Shigekuma mine, Tsuchima Island, Japan. — Miner. J., 1972, vol. 7, p. 77—87.
  43. Skinner B.J., Luce F.D., Macovicky E. Studies of the sulfosalts of copper. III. Phases and phase relations in the system Cu—Sb—S. — Econ. Geol., 1972, vol. 67, p. 924—938.

44. Springer G. Electronprobe analyses of tetrahedrite. — N. Jb. Miner. Monat., 1969, 1, p. 24—32.
45. Takeuchi Y., Sadanaga R. Structural principles and classification of sulfosalts. — Ztschr. Krist., 1969, vol. 130, p. 346—368.
46. Tatsuka K., Morimoto N. Tetrahedrite stability relations in the Cu—Fe—Sb—S system. — Amer. Miner., 1977, vol. 62, p. 1101—1109.
47. Tschermak G. Lenrbuch der Mineralogie. 1888, Viena, 379 p.
48. Wuensch B.S., Takeuchi Y., Nowacki W. Refinement of the crystal structure of binnite,  $Cu_{12}As_4S_{13}$ . — Ztschr. Krist., 1966, vol. 123, p. 1—20.
49. Yui S. Heterogeneity within a single grain of minerals of the tennantite-tetrahedrite series. — Geoch. and Crystal. sulfide miner. Hydrotherm. dep. Tokyo, 1971, p. 22—29.
50. Basy K., Bortnikov N.S., Mookherjee A. et al. Rare minerals from Rajpura—Dariba, Rajasthan, India. Y: the first recorder occurrence of a manganooan fehlore. — (N. Jb. Miner. Abh., 1984, vol. 149, 105—112.
51. Bishop A.C., Criddle A.I., Clark A.M. Plumbian tennantite from Sark, Channel, Island. — (Miner. Mag., 1977, vol. 41, 59—63.
52. Johan Z., Picot P., Ruhlman F. Evolution paragenetique de la mineralisation uranifere de Chameane giraudite; trois seleniures nouveaux de Cu, Fe, Ag et As. TMPM — (Tschermaks Miner., Petr. Mitt, 1982, vol. 29, 151—167.
53. Patrick R.A.D., Hall A.I. Silver substitution into synthetic zinc, cadmium and iron tetrahedrites. — (Miner. Mag., 1983, vol. 47, N 345, p. 441—451.

УДК: 549.514.5; 537.312.6; 553.1

А.Б. УСПЕНСКАЯ

## ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ЖИЛЬНОГО КВАРЦА ОЛОВОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В настоящее время имеется большое количество литературы по экспериментальному исследованию электрических свойств кварца [1-7]. Однако трактовка результатов и выявление объективных типоморфных признаков требует серьезных уточнений и дополнительных исследований. Эта задача может быть решена в результате комплексных исследований электрических характеристик жильного кварца и их зависимостей от внешних факторов с выяснением физической картины происходящих явлений. В работах по изучению электрических свойств не всегда указано, как проводились измерения, каковы условия эксперимента, как они влияют на значение измеряемых величин, что весьма существенно для исследования удельной электропроводности кварцев. В силу перечисленных причин, а также и того, что не всегда учитывается и генезис образцов, за итог измерений принимаются величины удельной электропроводности, которые имеют большой разброс значений.

Измерения удельной электропроводности проводятся на постоянном и переменном токе [1, 2, 5, 6], результаты их зависят от длительности приложенного постоянного электрического поля и частоты изменения переменного тока, т.е. существенно зависят от методики измерений.

Цель нашего исследования — дифференцировать жильные кварцы разного генезиса по электрическим характеристикам. По возможности выявить особенности каждого генетического типа кварца и получить дополнительные сведения о типоморфных признаках кварца.

Изучение удельного электрического сопротивления велось нами на образцах жильного кварца оловорудных месторождений Забайкалья и Алтая, любезно предоставленных Е.И. Доломановой, проводившей их всестороннее исследование на протяжении многих лет совместно со специалистами различных областей физики и химии [8—22]. Данная работа является продолжением работы [5], где представлены результаты по удельному электрическому сопротивлению, измеренному на постоянном токе при нагревании от 20 до 1050°С. В теории диэлектриков чаще рассматриваются температурные и частотные зависимости удельной электро-

проводности  $\gamma$ , величины обратной удельному сопротивлению  $\rho$ , т.е.  $\gamma = 1/\rho$ , единицы измерения  $\rho$  — ом·м, а  $\gamma$  — ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>.

В данной работе изучались температурные зависимости удельного сопротивления, одновременно измеренного на постоянном токе и переменном частоты  $f = 10^3$  Гц при нагревании от 20 до 1050°С и последующем охлаждении. Методика измерения та же, что и в [5], подробное изложение ее можно найти в [2].

В специально изготовленной трубчатой печи с бифигулярной обмоткой на кварцевой трубе создавалась высокая температура. Сопротивление измерялось термометром и мостом типа Р-333. Температура измерялась платино-платинородиевой термопарой с точностью  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Измерения проводились на полированных образцах кварца. Параллельность зеркальных поверхностей составляла  $\pm 0,02$  мм. Образцы платинировались или к полированным образцам просто притирался электрод. При измерениях в качестве электрода использовалась платиновая фольга толщиной 0,05 мм. Повышение температуры шло со скоростью от 0,5 до 2,0 град/мин для интервала 20—850°С; для более высоких температур (850—1050°С) скорость была несколько больше, а в некоторых, весьма редких случаях, достигла 5 град/мин.

Результаты измерения в виде интервалов изменения удельного сопротивления на постоянном токе  $\rho_{\pm}$  и переменном  $\rho_{\sim}$  представлены для разных типов кварца в табл. 1. В приложении к табл. 1 дано описание кварцев. Измерения  $\rho_{\pm}$  и  $\rho_{\sim}$  проводились одновременно для одного и того же образца. Различие в значениях весьма существенное. Так, например, при 20°С для обр. 36  $\rho_{\pm} = 1,44 \cdot 10^{12}$  ом·м,  $\rho_{\sim} = 10^7$  ом·м, для 1635  $\rho_{\pm} = 2 \cdot 10^{12}$  ом·м;  $\rho_{\sim} = 9 \cdot 10^6$  ом·м, т.е. отличие наблюдается в 5—6 порядков. По мере нагревания образца различия в  $\rho_{\pm}$  и  $\rho_{\sim}$  сглаживаются, и при температурах более 800° они принимают значения почти одного порядка.

Следует отметить, что  $\rho_{\pm}$  при изменении температуры от 20° до 1050° меняет на 5 порядков, в то время как  $\rho_{\sim}$  изменяется на один—два порядка.

Для низкотемпературного кварца  $\alpha$ -модификация, принятого за эталон, во всем интервале температур от 20 до 900°С значения удельного электрического сопротивления как на постоянном токе  $\rho_{\pm}$ , так и на переменном  $\rho_{\sim}$ , на порядок ниже, чем у параморфозы  $\alpha$ -кварца по  $\beta$ -кварцу высокотемпературного принятого за эталон (табл. 1). Гидротермальные низкотемпературные кварцы, являющиеся  $\alpha$ -кварцами, имеют значения  $\rho_{\pm}$  и  $\rho_{\sim}$  во всем температурном интервале того же порядка, что и эталон  $\alpha$ -кварца.

Для эталона  $\alpha$ -модификации и гребенчатого кварца различия в значениях удельного электрического сопротивления на постоянном токе  $\rho_{\pm}$  и переменном  $\rho_{\sim}$  становятся одного порядка при 600°С. Для  $\beta$ -модификации, пегматитовых и гидротермальных высокотемпературных кварцев порядок величины  $\rho_{\pm}$  и  $\rho_{\sim}$  начинает совпадать при температурах выше 800°С. По всей видимости в этих кварцах в большей мере проявляются поляризационные процессы, обусловленные наличием газовой-жидких включений.

Меньшие значения  $\rho_{\pm}$  и  $\rho_{\sim}$  у низкотемпературных кварцев в сравнении с высокотемпературными сливными кварцами, представляющими собой смесь  $\alpha$ -кварца и параморфозы  $\alpha$ -кварца по  $\beta$ -кварца, объясняется тем, что температура образования первых — ниже, а наличие воды в их структуре, т.е. Н-дефектов в них больше, а это в свою очередь уменьшает сопротивление.

Прямой и обратный ход температурной зависимости сопротивления на постоянном токе при нагревании и последующем охлаждении образцов, как правило, не совпадают: обратная ветвь идет обычно ниже прямой (рис. 1). Это обстоятельство обусловлено необратимыми процессами, происходящими в образце при нагревании. Такими процессами могут быть: высушивание образцов, т.е. испарение влаги с поверхности и из микротрещин (при температурах от 20 до 150°С); выделение кристаллизационной воды (от 250 до 450°С); вскрытие газовой-жидких вклю-

Таблица 1

Изменение удельного электрического сопротивления (в ом·м) на постоянном токе ( $\rho_{\sim}$ ) и на переменном токе ( $\rho_{\sim}$ ) частоты  $10^5$  Гц для кварца разных генетических групп

Температура, °C		$\alpha$ -модификация	Параморфоза $\alpha$ -кварца по $\beta$ -кварцу (эталон)	Пегматитовые
200	$\rho_{\sim}$	$(3,8 \div 1,9) \cdot 10^8$	$2,0 \cdot 10^8 \div 2,3 \cdot 10^8$	$(6,8 \div 2,9) \cdot 10^8$
	$\rho_{\sim}$	$3,2 \cdot 10^5 \div 6,6 \cdot 10^4$	$6,9 \cdot 10^6 \div 8,4 \cdot 10^4$	$2,6 \cdot 10^6 \div 5,5 \cdot 10^4$
300	$\rho_{\sim}$	$5,5 \cdot 10^6 \div 5,2 \cdot 10^6$	$4,5 \cdot 10^7 \div 8,8 \cdot 10^6$	$2,1 \cdot 10^8 \div 1,3 \cdot 10^6$
	$\rho_{\sim}$	$2,0 \cdot 10^5 \div 6,4 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^6 \div 7,2 \cdot 10^4$	$9,5 \cdot 10^5 \div 4,7 \cdot 10^4$
500	$\rho_{\sim}$	$8,7 \cdot 10^4 \div 1,0 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^6 \div 2,3 \cdot 10^5$	$8,8 \cdot 10^6 \div 4,7 \cdot 10^5$
	$\rho_{\sim}$	$(3,9 \div 2,28) \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^5 \div 8,4 \cdot 10^3$	$4,8 \cdot 10^5 \div 8,0 \cdot 10^3$
600	$\rho_{\sim}$	$8,4 \cdot 10^3 \div 7,1 \cdot 10^3$	$6,5 \cdot 10^5 \div 8,4 \cdot 10^3$	$6,2 \cdot 10^5 \div 2,6 \cdot 10^4$
	$\rho_{\sim}$	$(4,1 \div 2,6) \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^5 \div 7,9 \cdot 10^3$	$9,4 \cdot 10^4 \div 8,0 \cdot 10^3$
700	$\rho_{\sim}$	$(3,7 \div 1,9) \cdot 10^3$	$3,6 \cdot 10^5 \div 2,7 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^5 \div 5,6 \cdot 10^3$
	$\rho_{\sim}$	$(3,4 \div 1,7) \cdot 10^3$	$3,6 \cdot 10^4 \div 2,6 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^4 \div 2,8 \cdot 10^3$

Таблица 1 (продолжение)

Температура, °C		Гидротермальные высокотемпературные	Гидротермальные низкотемпературные, гребенчатые
200	$\rho_{\sim}$	$4,2 \cdot 10^9 \div 3,5 \cdot 10^7$	$2,6 \cdot 10^8 \div 1,7 \cdot 10^7$
	$\rho_{\sim}$	$4,8 \cdot 10^5 \div 2,8 \cdot 10^4$	$6,5 \cdot 10^5 \div 1,1 \cdot 10^5$
300	$\rho_{\sim}$	$2,8 \cdot 10^8 \div 1,5 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^7 \div 3,1 \cdot 10^5$
	$\rho_{\sim}$	$1,8 \cdot 10^6 \div 4,2 \cdot 10^4$	$2,9 \cdot 10^6 \div 5,5 \cdot 10^4$
500	$\rho_{\sim}$	$1,9 \cdot 10^6 \div 6,4 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^5 \div 8,0 \cdot 10^3$
	$\rho_{\sim}$	$4,0 \cdot 10^5 \div 4,3 \cdot 10^3$	$7,7 \cdot 10^4 \div 1,9 \cdot 10^3$
600	$\rho_{\sim}$	$7,9 \cdot 10^5 \div 3 \cdot 10^3$	$5,7 \cdot 10^4 \div 6,4 \cdot 10^3$
	$\rho_{\sim}$	$2,7 \cdot 10^5 \div 4,1 \cdot 10^3$	$3,3 \cdot 10^4 \div 7,7 \cdot 10^3$
700	$\rho_{\sim}$	$6,1 \cdot 10^5 \div 1,3 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^4 \div 5,4 \cdot 10^3$
	$\rho_{\sim}$	$7,8 \cdot 10^4 \div 2,1 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^4 \div 3,9 \cdot 10^2$

Приложение к таблице 1

Номер образца	Формация месторождения	Месторождение	Место взятия; стадия минерализации	Описание кварца
1	2	3	4	5
$\beta$	Пегматитовая	Украина: Волынь	Из центра крупных кристаллов пегматитовой жилы	Параморфоза $\alpha$ -кварца по $\beta$ -кварцу, серого цвета с "сотовой" структурой, принят за эталон
$\alpha$	"	"	Из внешней зоны крупных кристаллов пегматитовой жилы	Морион, принят за эталон $\alpha$ -кварца
			Забайкалье	
32	Касситерит-пегматитовая	Онон	Из центральной зоны пегматитовой жилы	Темно-серый, сливной, с "сотовой" структурой
3241	"	Адун-Чолон	"	Голубовато-серый, сливной
914	"	"	"	Морион, дымчатый, сливной, крупнозернистый
225	"	"	"	Темно-серый, сливной, трещиноватый с "сотовой" структурой
3271	"	"	"	Голубовато-серый, опаловидный, с большим количеством газово-жидких включений

Приложение к таблице 1

1	2	3	4	5
3120	Касситерит-пегматитовая		Из зоны с крупноблочным строением	Темно-серый, сливной
3316	Касситерит-полевошпатовая кварцевая	Этыка	Из центра жилы, первая стадия	Серый, сливной, полосчатый местами
3320			Из крутопадающей оловоносной жилы, первая стадия	Серый, катаклазированный
46	Касситерит-кварцевая	Онон	Из оловоносной жилы, первая стадия	Серый, сливной, крупнозернистый, неравномерно трещиноватый
213	"	Ушмун	Первая стадия	Светло-серый, сливной, сильно катаклазированный
273	"	Зун-Ундур	Из полевошпатово-кварцевой части жилы, первая стадия	Серый, сливной, крупнозернистый, неравномерно трещиноватый
395	"		Ранняя стадия	Серый, сливной, катаклазированный, рудоносный
396	"		То же	То же
257	"		Третья стадия	Бесцветный, полупрозрачный, гребенчатый, нерудоносный
275	"		То же	То же
276	"		"	"
277	"		"	"
268	"		Халцедон	Криптокристаллический, голубовато-зеленовато-серый
3364	"	Алдакачан	Из зальбанда жилы, первая стадия	Серый, сливной, катаклазированный
3365	"	"	Из жилы в граните, вторая стадия	Светло-серый, пластинчатый, мелкокристаллический
370	Касситерит-кварц-сульфидная	Тарбальджей	Из штокверка в роговиках первая стадия	Серый и светло-серый, сливной
2022	"	Шерловая Гора	Из кварцевого грейзена	Метасоматический, темно-серый и дымчатый (до мориона) неравномернозернистый
2025	"		То же	То же
697	"		"	"
2078	Касситерит-кварц-сульфидная		Четвертая стадия	Кварц-турмалиновая порода, кварц водянопрозрачный и светло-серый
1480	"	Ингодинское	Восьмая стадия	Бесцветный, гребенчатый с кардовой текстурой
Казахстан. Колбинский хребет				
274	Касситерит-пегматитовая	Бай-Мурза	Из пегматитовой жилы в граните	Светло-серый, сливной
402	"		Из центральной зоны пегматитовой жилы	Серый, сливной, катаклазированный
101	"		Из жилы, секущей пегматитовые тела	Темно-серый, сливной, с тонкополосчатой текстурой, обусловленной сильным боковым давлением
98	"		То же	Темно-серый, сливной
229	"		Из нерудоносной жилы, секущей пегматитовые тела	Молочно-белый, непрозрачный, крупнокристаллический, гребенчатый, безрудный
*	Образец	1635/71	Забайкалье, месторождение Бот-Горхон вольфрамит-кварцевой формации, предоставлен для сравнительного изучения Н.В. Скоробогатовой.	

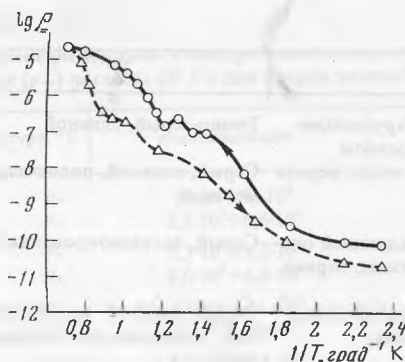


Рис. 1. Изменение логарифма удельного электрического сопротивления на постоянном токе при нагревании и охлаждении для α-кварца

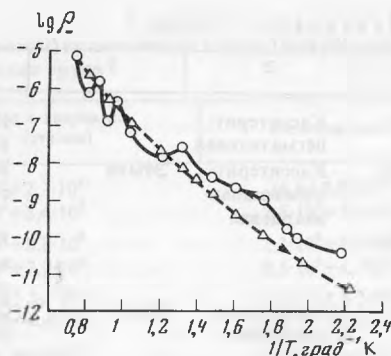


Рис. 2. Зависимость  $\lg \rho = F(1/T)$  для высокотемпературного рудоносного жильного кварца с прямыми участками в низкотемпературном и высокотемпературном интервалах. Обр. 191, месторождение Молодежное

чений, сопровождающееся растрескиванием образца (в широком диапазоне температур). Эти явления сказываются как на процессе электропроводности, так и на диэлектрических свойствах жильных кварцев и, следовательно, в разной мере на значениях удельного электросопротивления  $\rho_{\sim}$  и  $\rho_{\infty}$ .

Прямой и обратный ход температурной зависимости  $\rho_{\sim}$  отличаются, как правило, незначительно. Из чего можно заключить, что изменения, происходящие в образце при нагревании, влияют, главным образом, на электрические свойства образца, от которых зависит  $\rho_{\infty}$ , и в меньшей мере на истинное сопротивление  $\rho$ , которое равно  $\rho_{\sim}$  при достаточно больших частотах. Образцы 3241 (24.11.72), 1635 (24.11.72), 46 (7.12.72)<sup>1</sup> (рис. 2).

Теоретически различие в значениях  $\gamma_{\infty}$  и  $\gamma_{\sim}$  объясняется следующим образом.

Как известно [23], в случае одного времени релаксации  $\tau$ , значения  $\gamma_{\infty}$  и  $\gamma_{\sim}$  связаны соотношением

$$\gamma_{\infty} = \gamma_{\sim} + (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \cdot \omega^2 \tau / 4\pi (1 - \omega\tau)^2 \quad (1)$$

где  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_{\infty}$  — соответственно статистическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости,  $\omega$  — круговая частота переменного электрического поля. Второе слагаемое в правой части (1) характеризует влияние поля поляризации на изменяемое значение проводимости.

Проводимость образца соответствующая предельному случаю

$$\gamma_{\sim} \text{ при } \omega \rightarrow \infty: \gamma = \gamma_{\infty} + (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) / 4\pi\tau \quad (2)$$

Одновременно измеренные  $\gamma_{\infty}$  и  $\gamma_{\sim}$  позволяют оценить роль поляризации диэлектрика.

Как видно из (1) и (2), зависимости  $\epsilon_0$  и  $\tau$  от температуры  $T$  ( $\epsilon$  слабо изменяется с температурой) могут существенно влиять на температурную зависимость измеренной проводимости. Увеличение температуры приводит к усилению интенсивности теплового движения, разрушающего поляризацию, при этом разница между  $\gamma_{\infty}$  и  $\gamma_{\sim}$  исчезает, что хорошо объясняет результаты измерений, приведенные в табл. 1, где при высоких температурах  $\rho_{\infty}$  и  $\rho_{\sim}$  становятся величинами одного порядка для кварцев всех генетических групп: пегматитовых и гидротермальных высоко- и низкотемпературных.

<sup>1</sup> Цифры, стоящие в скобках, указывают дату, месяц, и год проведения измерения.

Таблица 2

Энергия активации жильных кварцев  $E_0$ , эВ

Формация кварца	Низкотемпературный интервал*	Высокотемпературный интервал
Пегматитовый кварц		
$\beta$ -кварц (эталон)	0,33—0,74	0,99—1,60
Кварц-касситерит-пегматитовая формация	0,25—0,59	0,68—1,4
Гидротермальный высокотемпературный кварц		
Касситерит-полевошпат-кварцевая формация	0,78—0,82	0,64—1,68
Касситерит-кварцевая формация	0,66—0,74	0,9—2,5
Гидротермальный низкотемпературный (гребенчатый) кварц		
Касситерит-пегматитовая формация	0,2—0,8	0,83—1,8
Касситерит-кварцевая формация	0,74—0,9	0,82—1,9

\*Ширина низкотемпературного и высокотемпературного интервала существенно зависит от генетического типа кварца и приведена в [5].

Теоретическая зависимость  $\lg \rho = F(I/T)$  имеет вид прямой или ломаной, состоящей из нескольких отрезков прямых; здесь  $\rho$ , по терминологии Сканави [23], — истинное удельное сопротивление, характеризующее процесс электропроводности в чистом виде. По тангенсу угла наклона этой зависимости можно определить энергию активации  $E_0$  на каждом участке ломаной. Первый низкотемпературный интервал соответствует примесной проводимости, весьма структурно-чувствительный, зависит от природы и концентрации примесей и нарушений структуры. Второй — высокотемпературный интервал соответствует собственной проводимости, обусловленной дефектами, образованными при отрыве основных ионов кристаллической решетки. Энергия активации, измеренная на этом участке, является физической характеристикой материала.

Экспериментальные кривые для жильных кварцев имеют подобный вид лишь в некоторых случаях, причем чаще на обратном ходе температурной зависимости  $\lg \rho$ . Например, для обр. 32 (9.12.72, 25.12.72), обр. 46 (7.12.72), обр. 1635 (25.12.72) и др.

Чаще всего линейные участки можно выделить в областях малых и высоких температур, в промежуточной области наблюдаются аномалии [4], подробно эти закономерности для данных кварцев рассмотрены в [5] (рис. 2).

В табл. 2 представлены величины энергии активации  $E_0$  для разных температурных интервалов кварцев различных генетических групп и формаций, вычисленные по температурным зависимостям удельного сопротивления  $\rho_{\sim}$ , измеренного на постоянном токе. Для каждой группы кварца энергия активации в низкотемпературном интервале ниже, чем в высокотемпературном.

Величины удельного сопротивления  $\rho_{\sim}$  характеризуют не процесс электропроводности в чистом виде, а электропроводность, имеющую место в условиях поляризации. Истинное сопротивление дает  $\rho_{\sim}$  для предельно больших частот. Энергия активации, полученные по температурным зависимостям  $\lg \rho_{\sim}$ , определяют процесс электропроводности в условиях поляризации.

Величины энергии активации, определенные по аналогичным кривым для удельного сопротивления, измеренного на переменном токе, имеют свои особенности. Так, для высокотемпературного интервала величины энергии активации для всех генетических групп несколько ниже, чем при измерениях на постоянном токе, но того же порядка, а в области же низких температур, энергия активации чрезвычайно мала, практически равна нулю. Это хорошо прослеживается по данным табл. 1 для  $\rho_{\sim}$ , где при температурах 200—300° или 200—400° для одних

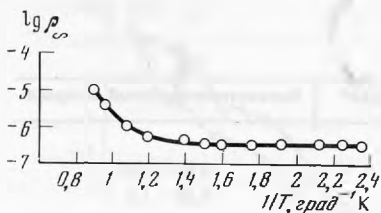


Рис. 3. Зависимость  $\lg \rho_{\infty} = F(1/T)$  с горизонтальным участком в области низких температур. Обр. 3320 высокотемпературного гидротермального жильного кварца Этыкинского месторождения

образцов  $\rho_{\infty}$  остается постоянным, для других — меняется весьма мало, т.е. на кривых образуются горизонтальные участки (рис. 3).

Укажем некоторые из возможных механизмов, приводящих к горизонтальному участку зависимости  $\lg \rho_{\infty} = F(1/T)$ . Как известно, природные кварцы сильно загрязнены примесями и содержат много структурных дефектов [13, 16, 17, 19]. На это указывает спектральный анализ образцов, данные ИК-спектров и ЭПР, а также относительно большие значения проводимости: при температурах, близких к комнатным, значения сопротивления, измеренного на частоте  $f = 10^3$  Гц, порядка  $10^{10} + 10^{17}$  ом·м, в то время, как для менее дефектных искусственных кварцев  $\rho_{\infty} \approx 10^{14}$  ом·м. Примеси, образующие локальные уровни в запрещенной энергетической зоне кварца, могут стать источниками электронной (или дырочной) проводимости.

В случае, когда проводимость образца обусловлена ионизацией некоторого примесного уровня, горизонтальный участок зависимости  $\lg \rho(1/T)$  может наблюдаться в области температур, когда электроны со всех примесных центров уже сорваны (концентрация носителей заряда при этом равна концентрации примесей и не изменяется с температурой), а другие типы носителей не дают заметного вклада в проводимость [24].

Если при этом подвижность носителей тока практически не зависит от температуры, то и удельное сопротивление тоже не будет изменяться с температурой. Если же зависимость подвижности от температуры имеет степенной характер, то в условиях постоянства концентрации носителей зависимость удельного сопротивления от температуры тоже степенная.

Другой случай, при котором также наблюдается горизонтальный участок зависимости  $\lg \rho = F(1/T)$  — это так называемая "прыжковая" проводимость, наблюдающаяся в образцах с электронной (или дырочной) проводимостью, при больших концентрациях примесей. Волновые функции электронов, находящиеся на примесных центрах, при этом перекрываются, что приводит к размыванию локальных энергетических уровней примесей в примесную зону, которая при очень больших концентрациях примесей, расширяясь, сливается с ближайшей к ней "собственной" зоной кристалла. Энергия ионизации примесей при этом обращается в нуль [24].

Горизонтальный участок на температурной зависимости  $\lg \rho$  может также возникнуть, если носителями тока в кварце будут ионы с чрезвычайно малой энергией активации, например, ионы  $H^+$ , которые могут возникнуть за счет воды, находящейся в дефект-каналах кварца.

Установить, какой из этих механизмов имеет место, можно только на основании экспериментов, позволяющих определить характер носителей тока.

Проведенный анализ температурных зависимостей  $\rho_{\pm}$  и  $\rho_{\sim}$  для большого числа образцов жильного кварца разного генезиса позволил сделать следующие выводы:

1. Значения  $\rho_{\pm}$  и  $\rho_{\sim}$  для  $\alpha$ -кварца, принятого за эталон низкотемпературной  $\alpha$ -модификации кварца, во всем интервале температур от 20 до 900°C на порядок меньше, чем у эталона  $\beta$ -модификации кварца ( $\beta$ -кварц Волыни).

2. Различие в значениях  $\rho_{\pm}$  и  $\rho_{\sim}$  сохраняется для  $\beta$ -кварца Волыни до более высоких температур ( $> 800^\circ\text{C}$ ), в то время как для  $\alpha$ -кварца при  $T = 600^\circ\text{C}$  величины  $\rho_{\pm}$  и  $\rho_{\sim}$  уже одного порядка. Это свидетельствует о том, что поляризационные



процессы в большей мере присущи высокотемпературной модификации кварца, что может быть обусловлено более высоким содержанием в нем газовой жидкости включений, которые вносят существенный вклад в процесс поляризации.

3. В пегматитовых и высокотемпературных гидротермальных кварцах, агрегаты которых представлены в основном параморфозой  $\alpha$ -кварца по  $\beta$ -кварцу, проявляются те же закономерности, что и для параморфозы  $\beta$ -кварца Волыни.

4. Гидротермальных низкотемпературных (гребенчатых) кварцах, являющихся  $\alpha$ -модификацией, наблюдаются те же закономерности, что и для эталона  $\alpha$ -кварца.

В заключение следует отметить, что впервые проведенное изучение температурных зависимостей  $\rho_{\approx}$  и  $\rho_{\sim}$  позволяет оценить вклад поляризации для всех генетических типов кварца, а характер зависимости позволяет установить к какому типу месторождений относится данный кварц.

Для получения истинных значений электрического сопротивления необходимо измерять его только на переменном токе высокой частоты с тем, чтобы устранить влияние поляризационных процессов, проявляющихся на постоянном токе.

Установленные различия в характере изменения  $\rho$  от температуры для кварца разного генезиса может быть использовано в качестве еще одного типоморфного признака.

Следовательно, метод изучения температурной зависимости электрического сопротивления жильных кварцев может быть использован при поисках и оценке гидротермальных месторождений, в частности, оловорудных.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пархоменко Э.И. Электрические свойства горных пород. М.: Наука, 1965.
2. Пархоменко Э.И., Бондаренко А.Т. Электропроводность горных пород при высоких давлениях и температурах. М.: Наука, 1972.
3. Доломанова Е.И., Юргенсон Г.А., Перевертаев В.Д., Дубовиков Н.И. Состав и физические свойства параморфозы  $\alpha$ -кварца по  $\beta$ -кварцу из пегматитов Волыни. — Изв. вузов. Геология и разведка, 1976, N 3.
4. Успенская А.Б., Пархоменко Э.И. Исследование электрического сопротивления жильных кварцев в зависимости от температуры. — В кн.: Физические свойства горных пород и минералов при высоких давлениях и температурах. М.: Наука, 1978.
5. Успенская А.Б., Доломанова Е.И., Бондаренко А.Т. Удельное электрическое сопротивление кварца оловорудных месторождений. — В кн.: Новые данные о минералах, вып. 29. М.: Наука, 1981.
6. Колодиева С.В., Фирсова М.М. К вопросу об электропроводности природного и искусственного кварца в постоянном электрическом поле. — Кристаллография, 1968, т. 13, вып. 4.
7. Хетчиков Л.Н., Колодиева С.В., Колбин Б.А. и др. Новые типоморфные признаки кристаллов кварца. — В кн.: Типоморфизм кварца Украины. Киев: Наук. думка, 1974.
8. Успенская А.Б. Экспериментальные и теоретические исследования некоторых вопросов пьезоэлектрического эффекта горных пород. Автореф. ... канд. физ.-мат. наук. М.: Ин-т физики Земли АН СССР им. О.Ю. Шмидта, 1966.
9. Доломанова Е.И., Успенская А.Б. Пьезоэлектрические свойства кварцев оловянных месторождений. — В кн.: Очерки по геологии и геохимии рудных месторождений (развитие идей акад. Д.И. Щербакова). М.: Изд-во АН СССР, 1969.
10. Успенская А.Б., Абдульманов И.Г., Доломанова Е.И. Зависимость скорости распространения упругих продольных волн в жильных кварцах оловорудных месторождений от генезиса. — Изв. вузов, Геология и разведка, 1969, N 11.
11. Успенская А.Б. Измерение коэффициента линейного расширения жильных кварцев оловорудных месторождений в зависимости от температуры нагревания. — Изв. вузов. Геология и разведка, 1970, N 7.
12. Доломанова Е.И., Гасоян М.С., Рудницкая Е.С. и др. Возможность применения ИК-спектроскопии для определения температуры образования сливных жильных кварцев. — Докл. АН СССР, 1970, т. 192, N 1.
13. Доломанова Е.И., Гасоян М.С., Рудницкая Е.С. и др. Определение состава примесей и температуры образования жильного и других кварцев по инфракрасным спектрам. — В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 21. М.: Наука, 1972.
14. Доломанова Е.И., Квитка С.С. Рентгенометрическое изучение  $\beta$ - и  $\alpha$ -модификаций кварца с целью их диагностики в сливных жильных

- его агрегатах. — Докл. АН СССР, 1972, т. 204, № 4.
15. Доломанова Е.И., Гасоян М.С., Королев Н.В. и др. Типоморфные особенности гидротермального жильного кварца. — В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М.: Недра, 1972.
  16. Доломанова Е.И., Бершов Л.В., Гасоян М.С. Изоморфные элементы-примеси в жильном кварце оловорудных месторождений Забайкалья и их генетическое значение. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1972, № 6.
  17. Доломанова Е.И., Лосева Т.И., Цепин А.И. К вопросу о химическом составе твердых осадков в вакуолях касситерита, турмалина и кварца из оловорудных месторождений. — В кн.: Проблемы эндогенного рудообразования. М.: Наука, 1974.
  18. Доломанова Е.И., Лосева Т.И., Цепин А.И. Химический состав осадков в газовой-жидких включениях по данным рентгеноспектрального микроанализа. — В кн.: Термобарогеохимия минералообразования. Изд-во МГУ, 1976.
  19. Доломанова Е.И., Берзина И.Г., Берман И.Б. Распределение лития в некоторых минералах оловорудных месторождений Сибири по данным (п,α) радиографии. — В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 25. М.: Наука, 1976.
  20. Доломанова Е.И., Носик Л.П., Власова Е.В. и др. Форма нахождения углерода в минералах оловорудных месторождений Забайкалья и концентрации CO<sub>2</sub> в газовой-жидких включениях. — Изв. вузов. Геология и разведка, 1977, № 10.
  21. Носик Л.П., Доломанова Е.И., Рождественская И.В. Особенности формирования оловорудных месторождений по данным изотопного состава углерода, кислорода и серы газовой-жидких включений в минералах. — В кн.: Термобарогеохимия земной коры и рудообразования. М.: Наука, 1978.
  22. Доломанова Е.И., Горбатов Г.Л., Пилюян Г.О., Успенская А.Б. Температура инверсии, диэлектрическая проницаемость и другие свойства кварца разного генезиса. — В кн.: Новые данные о минералах, вып. 29. М.: Наука, 1981.
  23. Сканава Г.И. Физика диэлектриков (область слабых полей). М.; Л.: ГИТГЛ, 1949.
  24. Бонч-Бруевич В.Л., Калашиков С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977.

УДК 549.514.5; 537.312.6; 553.1

А.Б. УСПЕНСКАЯ

### ТЕМПЕРАТУРНЫЕ И ЧАСТОТНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЖИЛЬНОГО КВАРЦА ОЛОВОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Установление типоморфных признаков жильных кварцев возможно только при комплексном исследовании их поведения при различных воздействиях: электрического поля разной частоты, нагревании и одновременном воздействии и того и другого. Причем измерения всех физических параметров следует проводить на одних и тех же образцах: удельного электрического сопротивления на постоянном и переменном токе  $\rho_{\pm}$  и  $\rho_{\sim}$ , диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$ , их температурных и частотных зависимостей.

Настоящая работа является продолжением изучения электрических характеристик жильного кварца оловянных месторождений Забайкалья на тех же образцах, что и в работе [1], любезно предоставленных Е.И. Доломановой и изученных ею [2—16].

Предварительные сведения о характере процесса поляризации в образцах жильного кварца различных генетических групп были получены в результате сопоставления результатов одновременного исследования температурных зависимостей  $\rho_{\pm}$  и  $\rho_{\sim}$  [1]. Для получения более полной информации были проведены исследования температурной и частичной зависимостей диэлектрических

<sup>1</sup>В теории диэлектриков диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  комплексная величина  $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ , где  $\epsilon'$  — действительная часть.

параметров  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg}\delta$  на тех же образцах, на которых проводились измерения  $\rho_2$  и  $\rho_{\infty}$ .

При изучении частотных и температурных зависимостей  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg}\delta$  использовались общепринятые методики измерения диэлектрических параметров, описание которых изложено в монографии [15].

#### ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

В простейшем случае, когда имеется один тип релаксаторов,<sup>1</sup> со временем релаксации  $\tau$  и можно пренебречь потерями сквозной проводимости, справедлива формула Дебая [16]:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (1); \quad \operatorname{tg}\delta = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})\omega\tau}{\epsilon_0 + \epsilon_{\infty}(\omega\tau)^2}, \quad (2)$$

где  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_{\infty}$  — соответственно значения статистической (на постоянном токе) и высокочастотной диэлектрической проницаемости;  $\omega$  — циклическая частота переменного электрического поля.

В формуле (1) время релакции  $\tau$  изменяется с температурой по экспоненциальному закону:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{E_0}{kT},$$

где  $E_0$  — энергия активации процесса релаксации. Величина практически не зависит от температуры.

Если считать, что  $\epsilon_0$  слабо меняется от температуры, то с повышением температуры величина  $\epsilon'$  растет от значения  $\epsilon_{\infty}$  при низких температурах до  $\epsilon_0$  при высоких. При наличии непрерывного набора времен релаксации кривая зависимости  $\epsilon'(T)$  имеет тот же характер, однако она более размыта, чем соответствующая формуле (1). Если имеется несколько  $\tau$ , заметно отличающихся по величине, то зависимость  $\epsilon'(T)$  — неубывающая функция, график которой имеет несколько ступеней.

Температурные зависимости изучались для кварцев разных генетических групп при нагревании от 20 до 1050°C, описание их в приложении к табл. 1 [1].

На экспериментальных температурных зависимостях  $\epsilon' = \varphi(T)$  кварцев различных генетических групп, имеющих разное процентное содержание параморфозы  $\alpha$ -кварца по  $\beta$ -кварцу [5, 6] в своих агрегатах, можно выделить три типа кривых:

- 1) Монотонно возрастающие функции от 200°C и выше (обр. 229, 257, 277 в гребенчатом нерудоносном кварце).
- 2) На кривой наблюдается ступенька в интервале температур 300—450°C или 400—600°C (обр. 396, 273) в жильном рудоносном кварце первой генерации).
- 3) В области 350—700°C кривые имеют аномалии возрастания и убывания  $\epsilon'(T)$  с увеличением температуры (обр.  $\beta$ -Волынь в кварце, претерпевшем инверсию).

Первый тип зависимости  $\epsilon'(T)$  наблюдается у низкотемпературных гидротермальных кварцев, являющиеся  $\alpha$ -модификацией кварца. Второй тип кривых со ступенькой — пегматитовые и высокотемпературные кварцы касситерит-

<sup>1</sup>Релаксаторами будем называть структурные единицы, ответственные за процесс установления поляризации.

Таблица 1  
Величины времени релаксации  $\tau$  и порядок размеров релаксаторов

№ пп	Образец	$\epsilon_0$	$\epsilon_{\infty}$	$\tau$ , с	Размер релаксатора $l$ , см
1	$\beta$ (1)	5,5	4,9	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$
2	$\beta$ (2)	6,0	4,5	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$
3	$\beta$ (3)	6,3	5,9	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
4	$\beta$ (5)	5,9	5,5	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
		6,0	5,2	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$
5	$\beta$ (6)	5,6	4,2	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$
		5,5	4,2	$1,83 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
6	274	7,9	6,1	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$
		6,1	4,5	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$
7	3241	6,3	5,4	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$
		5,3	4,8	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$
		4,8	3,8	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$
8	3271	5,6	5,0	$8,1 \cdot 10^{-6}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$
		5,0	4,4	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$
9	32	4,8	4,1	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
		4,1	3,9	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
10	32	5,1	4,7	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$
11	32	6,2	6,0	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$
12	3120	7,5	6,5	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$
		6,5	5,9	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$
13	98	5,9	5,0	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$
		5,0	4,1	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$
14	101	5,5	4,6	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$
15	3320	8,1	6,5	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$
		6,5	4,8	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
16	395	5,7	5,0	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-1}$
17	395	21,5	10,0	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$
		10,0	6,6	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$
		6,6	5,0	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
18	213	9,3	8,8	$8,1 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-2}$
19	36	24,1	20,5	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$
		20,5	16,0	$8,9 \cdot 10^{-6}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$
20	1480	6,48	6,25	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$
		6,25	6,0	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$
		6,0	5,0	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
21	1480	4,9	4,75	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$
		4,75	4,52	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$

пегматитовой формации из центральной части жилвы (обр. 914) и касситерит-кварцевой формации (обр. 396, обр. 273). Причем температурный интервал ступеньки для них разный:

Образец	Температурный интервал, °С
914	300—450
396	400—600
273	450—600

Третий тип кривых характерен для кварцев касситерит-пегматитовой формации, в агрегатах которых преобладает параморфоза  $\alpha$ -кварца по  $\beta$ -кварцу. К ним относятся эталонный образец  $\beta$ -кварца Волыни (пегматитовый сотовый кварц, претерпевший инверсию) и пегматитовые кварцы Ононского месторождения (обр. 32).

Экспериментальные зависимости  $\epsilon'(T)$  для образцов II и III группы не монотонны. Аномальное поведение  $\epsilon'(T)$  в области температур 350—700°С можно объяснить значительным убыванием статистической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0$  при повышении температуры, что обусловлено уменьшением

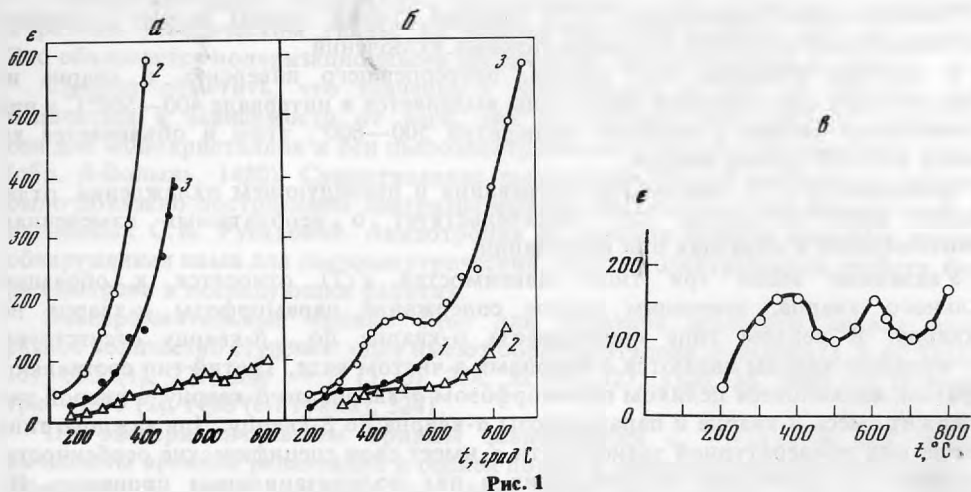


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости жильных кварцев

*a* — гребенчатые  $\alpha$ -кварцы: 1 — обр. 229, месторождение Бай-Мурза; 2 — обр. 276, месторождение Зун-Ундур; 3 — обр. 257; *b* — смесь  $\alpha$ -кварца и параморфозы  $\alpha$ -кварца по  $\beta$ -кварцу: 1 — обр. 914, месторождение Адун-Чолон; 2 — обр. 396, месторождение Зун-Ундур; 3 — обр. 273, месторождение Ушмун; *v* — параморфоза  $\alpha$ -кварца по  $\beta$ -кварцу, эталон  $\beta$ , месторождение Волянь

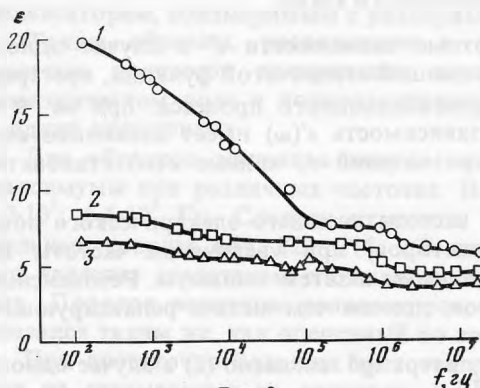


Рис. 2

Рис. 2. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(\omega)$  жильных кварцев

1 — обр. 3359, месторождение Алдакачан; 2 — обр. 3320, месторождение Этыка; 3 — обр. 3241, месторождение Адун-Чолон

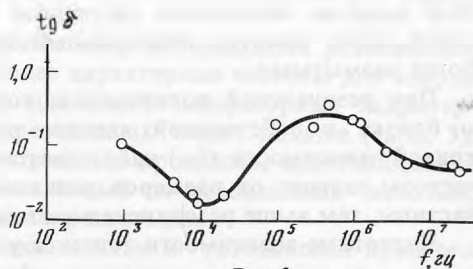


Рис. 3

Рис. 3. Частотная зависимость тангенса угла потерь  $\text{tg} \delta$ . Обр. 238, месторождение Зун-Ундур

числа релаксаторов. Аномальное поведение  $\rho$  наблюдается также на температурной зависимости  $\rho_z$  в том же интервале температур [1].

Объясняется это выделением воды и вскрытием газово-жидких включений при нагревании. Методом ИК-спектрометрии [4—8] и масс-спектрометрии [12, 13] установлено, что количество воды в кварце зависит от генезиса, что и выявляется при нагревании образцов кварца.

Кривая выделения воды  $\alpha$ -кварца (первый тип кривых) имеет один максимум при температуре  $200^\circ\text{C}$ . Затем выделение воды постепенно уменьшается.

Именно этим и определяется характер изменения  $\epsilon'(T)$  гребенчатых кварцев.

Кривая же выделения воды из сливного жильного кварца, содержащего и  $\alpha$ -модификацию и  $\beta$ -модификацию неуклонно растет, имея резкий перегиб при температуре  $300\text{--}400^\circ\text{C}$ , отражающий начало растрескивания жидко-газовых включений при температуре близкой к критической температуре воды.

Температурная зависимость  $\epsilon'(T)$  кварцев второй группы вполне соответствует выделению жидкости из жидко-газовых включений.

В эталоне  $\beta$ -кварца, т.е. кварца, претерпевшего инверсию, и кварца из пегматитовых жил основная масса воды выделяется в интервале  $400-500^\circ\text{C}$  и при  $\alpha$ - $\beta$ -переходе кварца в области температур  $500-600^\circ$ , этим и объясняется характер  $\epsilon'(T)$  III группы кварца.

Зависимости  $\epsilon'(T)$ , снятые при нагревании и последующем охлаждении, отличаются друг от друга, что свидетельствует о необратимых изменениях, произошедших в образцах при нагревании.

Указанные выше три типа зависимостей  $\epsilon'(T)$  относятся к образцам жильного кварца, имеющим разное содержание параморфозы  $\alpha$ -кварца по  $\beta$ -кварцу. В первом типе параморфоза  $\alpha$ -кварца по  $\beta$ -кварцу отсутствует, т.е. жильные кварцы являются  $\alpha$ -кварцами в чистом виде. Третий тип составляют образцы, являющиеся целиком параморфозом  $\alpha$ -кварца по  $\beta$ -кварцу, а второй тип содержит смесь  $\alpha$ -кварца и параморфозы  $\alpha$ -кварца по  $\beta$ -кварцу. Для каждого типа кварца вид температурной зависимости  $\epsilon'$  имеет свои специфические особенности, связанные с характером протекающих в них поляризационных процессов. Из частотных зависимостей  $\epsilon'(\omega)$  при комнатной температуре можно определить времена релаксации, а по ним оценить порядок величины размера релаксаторов.

#### ЧАСТОТНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ $\epsilon'$ И $\text{tg}\delta$

Как следует из формулы (1), частотные зависимости  $\epsilon'$  в случае одного времени релаксации  $\tau$  имеет вид невозрастающей ступенчатой функции, претерпевающей резкое уменьшение в области релаксационного процесса: при  $\omega\tau \approx 1$ . При наличии нескольких различных  $\tau$  зависимость  $\epsilon'(\omega)$  имеет несколько ступеней. Если имеется непрерывный набор значений  $\tau$ , кривые  $\epsilon'(\omega)$  становятся более размытыми.

При резонансной поляризации, когда частота внешнего электрического поля  $\omega$  близка к собственной частоте релаксаторов, при увеличении частоты на кривой зависимости  $\epsilon'(\omega)$  наблюдается максимум и затем минимум. Резонансные частоты зависят от размеров релаксаторов, причем чем мельче релаксирующие частицы, тем выше резонансная частота.

Частотные зависимости тангенса угла потерь  $\text{tg}\delta$  согласно (2) в случае одного  $\tau$  имеют максимум при  $\omega_m = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}}$ , при наличии нескольких различных  $\tau$  максимумов становится больше. Если имеется непрерывный набор значений  $\tau$ , зависимость  $\text{tg}\delta(\omega)$  становится более размытыми. Учет потерь сквозной проводимости может проводиться к увеличению значению  $\text{tg}\delta$  в области низких частот.

Измерение частотных зависимостей  $\epsilon'$  и  $\text{tg}\delta$  проводилось при комнатной температуре в диапазоне частот  $10^2 - 2,5 \cdot 10^7$  Гц.

Экспериментально наблюдаемые зависимости  $\text{tg}\delta(\omega)$  имеют вид кривых с одним или несколькими максимумами в диапазоне частот интенсивного спада  $\epsilon'(\omega)$ . Размытый характер кривых, а также диаграммы Коула—Коула (1), которые построены по результатам экспериментов, проведенных на исследуемых образцах, свидетельствуют о наличии в них целого набора релаксаторов. Как показал проведенный нами расчет, влияние потерь сквозной проводимости на величину несущественно.

Анализируя частотные зависимости  $\epsilon'$  и  $\text{tg}\delta$ , можно оценить в времена релаксации, исходя из формулы  $\omega_m = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}}$ . В случае нескольких ступенек  $\epsilon_0$  — значение на верхней, а  $\epsilon_\infty$  — на нижней ступеньке,  $\omega_m$  определяется по зависимости  $\text{tg}\delta = \psi(\omega)$  как частота, при которой  $\text{tg}\delta$  имеет максимальное значение.

Экспериментально установлено, что величина  $\epsilon'$  всех образцов, относящихся к разным генетическим типам, на низких частотах больше, чем на высоких. Это объясняется поляризационными процессами, протекающими в кварце.

Следует отметить, что значения  $\epsilon'$  для одного и того же образца могут отличаться в зависимости от того, как он вырезан относительно оптической оси для монокристаллов и оси пьезоэлектрической текстуры для жильных кварцев (обр.  $\beta$ -Волынь, 1480). Существование пьезоэлектрической текстуры в образцах было доказано построением диаграмм выхода максимумов, оптических осей, выполненных С.И. Русаковой. Анизотропия физических свойств жильных кварцев, обнаруженная нами для пьезоэлектрических, упругих электрических свойств, будет рассмотрена в последующих работах.

Экспериментальные кривые  $\epsilon'(\omega)$  для образцов жильного кварца имеют разное количество ступенек: одну имеют образцы эталона  $\beta$ -кварца (1, 2, 6); 32 (2, 3); 101, 395 (1), 273; две —  $\beta$  (3, 5), 274, 32 (1), 327, 3320, 36, 1480 (со II грани); три — 395 (2), 1480 (с I грани), 3241.

По экспериментальным кривым зависимостей  $\epsilon' = \varphi(\omega)$  и  $\text{tg}\beta = \psi(\omega)$  вычислены времена релаксаций и оценен порядок размеров релаксаторов (табл. 1). Обращает на себя внимание тот факт, что для каждого жильного кварца имеется набор времен релаксации и соответственно несколько разных по размеру релаксаторов.

Одни времена релаксаторов соответствуют релаксаторам, размеры которых такого же порядка, что величины зерен (табл. 2) кварца. Другие отвечают релаксаторам, соизмеримым с размерами газовой-жидких включений.

Таким образом, расхождения в значениях  $\rho_+$  и  $\rho_-$  объясняется особенностями процессов поляризации зерен кварца в постоянном и переменном электрическом поле и поляризационными процессами, протекающими в газовой-жидких включениях.

Для образцов жильного кварца на кривых  $\epsilon'(\omega)$  наблюдаются резонансные максимумы при различных частотах. Наиболее характерные частоты для кварца  $6,0 \cdot 10^5$ ;  $5,5 \cdot 10^5$  Гц. Следует отметить, что для низкотемпературных гидротермальных кварцев обр. 229, 275, 268 число резонансных частот больше (табл. 3), что является следствием сложных поляризационных процессов, протекающих в них. Порядок величины релаксаторов, вычисленный по резонансным частотам, оказался таким же, как оцененный по временам релаксации.

При достаточно больших частотах релаксационные и резонансные процессы уже не сказываются на величине  $\epsilon'$  ( $\epsilon'$  имеет постоянное значение). В табл. 4 указаны интервалы частот, где  $\epsilon' = \text{const}$  и его значение. Величины диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  во всех работах приводят на частоте  $10^6$  Гц.

Анализ экспериментальных данных температурных и частотных зависимостей диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и тангенса угла потерь  $\text{tg}\delta$  для жильных кварцев разных генетических групп позволяет сделать следующие выводы:

1. Характер температурной зависимости  $\epsilon'(T)$  в интервале температур 20—800°C определяется генезисом кварца, относительным содержанием в нем параморфозы  $\alpha$ -кварца по  $\beta$ -кварцу, характером выделения воды и вскрытием жидко-газовых включений при нагревании.

Наблюдаются три типа кривых:

1. Для низкотемпературных нерудоносных гидротермальных (гребенчатых) кварцев, являющихся  $\alpha$ -кварцами, зависимость  $\epsilon'(T)$  — строго возрастающая функция.

2. Для эталонного сотового  $\beta$ -кварца (параморфозы  $\alpha$ -кварца по  $\beta$ -кварцу) и пегматитовых кварцев, состоящих в основном из  $\beta$ -модификации зависимость  $\epsilon'(T)$  — немонотонная, имеющая один или несколько максимумов функция.

3. Для пегматитовых и высокотемпературных гидротермальных кварцев,

Таблица 2  
Размеры зерен жильных кварцев

№ пп	Образец	Размер зерен в см	№ пп	Образец	Размер зерен в см
1	β-кварц	$(1,8 \times 1,4) \cdot 10^{-1}$	5	213	$(1,7 \times 1,2) \cdot 10^{-1}$
2	32	$(1,8 \times 1,28) \cdot 10^{-1}$	6	101	$(9,2 \times 2,6) \cdot 10^{-2}$
3	3271	$(3,9 \times 1,8) \cdot 10^{-1}$	7	395	$(1,6 \times 0,7) \cdot 10^{-1}$
4	3120	$(3,7 \times 2,0) \cdot 10^{-1}$	8	1480	$(1,6 \times 0,4) \cdot 10^{-1}$

Таблица 3  
Величина диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  на резонансной частоте  $f_{рез}$ , Гц

№ пп	Образец	$f_{рез}$ , Гц	$\epsilon'$	№ пп	Образец	$f_{рез}$ , Гц	$\epsilon'$
1	β-Вольнь	$6 \cdot 10^5$	6,4	11	3364	$10^7$	5,5
2	32 (5)	$6,0 \cdot 10^6$	6,5	12	229	$7 \cdot 10^4$	5,8
3	32 (1)	$5,0 \cdot 10^6$	3,35	13	(I грань)	$8,5 \cdot 10^5$	5,8
		$2,25 \cdot 10^4$	3,75			$5,5 \cdot 10^5$	10,63
4	32 (2)	$5,5 \cdot 10^5$	4,2	14	275	(II грань)	
		$5,5 \cdot 10^5$	7,5			$6 \cdot 10^4$	13,6
5	32 (3)	$5,5 \cdot 10^5$	8,0			$5,5 \cdot 10^5$	8,5
6	32 (4)	$5,5 \cdot 10^5$	10,75			$8 \cdot 10^5$	8,45
7	274	$6,0 \cdot 10^5$	6,2			$10^6$	7,5
8	3120	$6,0 \cdot 10^5$	5,5	15	268	$5,5 \cdot 10^5$	8,6
		$8 \cdot 10^5$	9,7			$8,5 \cdot 10^5$	8,35
9	213	$10^5$	9,7			$10^6$	7,25
		$10^5$	17,5				
10	36	$10^5$					

Таблица 4  
Области частот постоянного значения

№ пп	Образец	$f$ , Гц	$\epsilon'$	№ пп	Образец	$f$ , Гц	$\epsilon'$
1	274	$10^6 - 10^7$	5,6	5	3320	$10^6 - 2,5 \cdot 10^7$	4,7
2	3271	$10^6 - 2,5 \cdot 10^7$	4,4	6	98	$10^5 - 10^7$	4,1
3	3241	$10^6 - 2,5 \cdot 10^7$	3,8	7	1480	$5 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^7$	4,52
4	3120	$1,1 \cdot 10^6 - 2,5 \cdot 10^7$	4,5			(II грань)	

представляющих собой смесь  $\alpha + \beta$ -модификаций зависимость  $\epsilon'(T)$  — неубывающая функция со ступенькой в температурном интервале, соответствующем вскрытию газовой-жидких включений.

II. Измерены частотные зависимости  $\epsilon'$  и  $\text{tg} \delta$  в диапазоне частот от  $10^2$  до  $2,5 \cdot 10^7$  Гц.

1. Частотные зависимости  $\epsilon'(\omega)$  имеют вид невозрастающих функций с одной или несколькими ступеньками, что качественно согласуется с формулой Дебая для случая одного или нескольких типов релаксаторов. Более размытый характер экспериментальных кривых по сравнению с теоретическими, соответствующими формуле Дебая, свидетельствует о наличии ряда наборов релаксаторов с временами релаксации, группирующимися около значений  $\tau$ , соответствующих каждой ступеньке.

2. Прикидочная оценка эффективных размеров релаксаторов показала, что для каждого кварца имеются релаксаторы двух типов: одни размеры — соизмеримы с величиной зерен кварца ( $n \cdot 10^{-1}$  см), а другие — с величинами газовой-жидких включений ( $n \cdot 10^{-3} - 10^{-4}$  см).

3. Для некоторых образцов на частотной зависимости  $\epsilon'$  на фоне основной,



невозрастающей релаксационной кривой наблюдаются резонансные максимумы. Для пегматитовых и гидротермальных высокотемпературных кварцев характерны резонансные частоты:  $10^5$ ,  $5 \cdot 10^5$ ,  $5,5 \cdot 10^5$ ,  $6 \cdot 10^5$ ,  $6 \cdot 10^6$  Гц. Для гребенчатых кварцев резонансные частоты таковы:  $6 \cdot 10^4$ ;  $5,5 \cdot 10^5$ ;  $8 \cdot 10^5$ ,  $10^6$  Гц.

4. При достаточно высоких частотах сохраняет постоянное значение у кварцев всех генетических групп. Интервалы частот, при которых начинается постоянство  $\epsilon'$ , зависят от генезиса кварца.

5. Частотные зависимости  $\epsilon'$  имеют один или несколько максимумов в области релаксационного процесса  $\epsilon'$  (ступенька на кривой  $\epsilon'(\omega)$ ).

Отметим, что исследование температурных и частотных зависимостей диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и тангенса угла потерь  $\text{tg}\delta$  для пегматитовых и жильных гидротермальных кварцев проведено впервые. Эти зависимости могут служить еще одним типоморфным признаком кварца на месторождениях разных формаций.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Успенская А.Б. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления жильного кварца оловорудных месторождений на постоянном и переменном токе. — В кн.: Новые данные о минералах, вып. 32. М.: Наука, 1985.
2. Доломанова Е.И., Успенская А.Б. Пьезоэлектрические свойства кварца оловянных месторождений. — В кн.: Очерки по геологии и геохимии рудных месторождений (развитие идей акад. Д.И. Щербакова). М.: Изд-во АН СССР, 1969.
3. Успенская А.Б., Абдульманов И.Г., Доломанова Е.И. Зависимость скорости распространения упругих продольных волн в жильных кварцах оловорудных месторождений от генезиса. — Изв. вузов, Геология и разведка, 1969, N 11.
4. Доломанова Е.И., Гасоян М.С., Рудницкая Е.С. и др. Возможность применения ИК-спектроскопии для определения температуры образования сливных жильных кварцев. — Докл. АН СССР, 1970, т. 192, N 1.
5. Доломанова Е.И., Гасоян М.С., Рудницкая Е.С. и др. Определение состава примесей и температуры образования жильного и других кварцев по инфракрасным спектрам. — В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 21. М.: Наука, 1972.
6. Доломанова Е.И., Квитка С.С. Рентгенометрическое изучение  $\beta$ - и  $\alpha$ -модификаций кварца с целью их диагностики в сливных жильных его агрегатах. — Докл. АН СССР, 1972, т. 204, N 4.
7. Доломанова Е.И., Гасоян М.С., Королев Н.В. и др. Типоморфные особенности гидротермального жильного кварца. — В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М.: Недра, 1972.
8. Доломанова Е.И., Бершов Л.В., Гасоян М.С. Изоморфные элементы-примеси в жильном кварце оловорудных месторождений Забайкалья и их генетическое значение. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1972, N 6.
9. Доломанова Е.И., Лосева Т.И., Цепин А.И. К вопросу о химическом составе твердых осадков в вакуолях касситерита, турмалина и кварца из оловорудных месторождений. — В кн.: Проблемы эндогенного рудообразования. М.: Наука, 1974.
10. Доломанова Е.И., Лосева Т.И., Цепин А.И. Химический состав осадков в газовой-жидких включениях по данным рентгеноспектрального микроанализа. — В кн.: Термобарогеохимия минералообразования, 1976.
11. Доломанова Е.И., Берзина И.Г., Берман И.Б. Распределение лития в некоторых минералах оловорудных месторождений Сибири по данным (п,  $\alpha$ ) радиографии. — В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 25. М.: Наука, 1976.
12. Доломанова Е.И., Носик Л.П., Власова Е.В. и др. Форма нахождения углерода в минералах оловорудных месторождений Забайкалья и концентрация  $\text{CO}_2$  в газовой-жидких включениях. — Изв. вузов. Геология и разведка, 1977, N 10.
13. Носик Л.П., Доломанова Е.И., Рождественская И.В. Особенности формирования оловорудных месторождений по данным изотопного состава углерода, кислорода и серы газовой-жидких включений в минералах. — В кн.: Термобарогеохимия земной коры и рудообразование. М.: Наука, 1978.
14. Доломанова Е.И., Горбатов Г.Л., Пилюян Г.О., Успенская А.Б. Температура инверсии, диэлектрическая проницаемость и другие свойства кварца разного генезиса. — В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 29. М.: Наука, 1981.
15. Пархоменко Э.И. Электрические свойства горных пород. М.: Наука, 1965.
16. Сканиви Г.И. Физика диэлектриков (область слабых полей). М.; Л.: ГИТГЛ, 1949.

## ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ УПРУГИХ СВОЙСТВ ЖИЛЬНОГО КВАРЦА РАЗНОГО ГЕНЕЗИСА ОЛОВОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Комплексное изучение физических свойств жильных кварцев оловорудных месторождений [1—11] проводилось для установления их типоморфных признаков и включало исследование упругих свойств [3, 4], в результате которого было установлено: упругие характеристики имеют разные значения для каждой генетической группы кварца. Температурные зависимости коэффициента линейного расширения  $\beta$  наряду с общим характером изменения его, свойственным кварцу вообще, имеет и существенные отличия у кварцев разных генетических групп и по величине максимального значения  $\beta_{\max}$  при температуре инверсии и по аномальному поведению его в интервале температур 100—550°С [4].

Упругим свойствам минералов и горных пород посвящено много интересных работ, в том числе [12—15], но в них не изучались жильные кварцы вообще, и в зависимости от генезиса, в частности.

Объектом нашего изучения были те же жильные кварцы оловорудных месторождений Забайкалья и Казахстана, что и в [3, 4, 10, 11], любезно предоставленные Е.И. Доломановой, описание которых дано в приложении к табл. 1 работы [10]. Всего изучено более 70 образцов жильных кварцев. Среди них пегматитовые кварцы Казахстана месторождения Бай-Мурза (обр. 402), Забайкалья месторождения Адун-Чолон (обр. 225, 3271) и Онон (обр. 32); высокотемпературные гидротермальные месторождения Бай-Мурза (обр. 101), Зун-Ундур (обр. 395, 396), Онон (обр. 46), Этыка (обр. 3316); среднетемпературный кварц месторождения Тарбальджей (обр. 370); кварцы грейзенов месторождения Шерловая Гора (обр. 2022, 2025); кварц-турмалиновая порода того же месторождения (обр. 2078); низкотемпературные гидротермальные, гребенчатые кварцы месторождения Бай-Мурза (обр. 229), Зун-Ундур (обр. 257, 277).

### МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ УПРУГИХ СВОЙСТВ

Температурные зависимости упругих свойств измерялись в лаборатории физики горных пород МГИ на приборе МИРГЭМ-1, который соответствует требованиям и широко используется в экспериментах при высоких температурах [18]. Измерения модуля упругости  $E$  в интервале температур 20—900°С проводились по схеме прозвучивания с соблюдением равномерного прогрева [19]. Образец длиной 4—6 см помещался в печь, с двух сторон его поддерживали стержни из плавленного кварца. Через этот акустический узел распространялась упругая волна. На экране электронно-лучевой трубки определялось время ее распространения через акустический узел. Скорость распространения ультразвукового импульса при известной длине образца  $l$  и времени распространения через него импульса  $t$  определяется по формуле  $v_D = l/t$ ,  $v_D$  — скорость волны в стержне. Размеры образца соответствовали требованиям [20]. Модуль упругости  $E$  вычисляется из формулы  $v_D = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$ , где  $\rho$  — плотность образца. Коэффициент линейного расширения  $\beta$  вычисляется по формуле  $\beta = (l_t - l_0)/l_0(T_i - T_0)$ , где  $l_t$  — длина образца при температуре  $T_i$ ,  $l_0$  — длина образца при температуре  $T_0$ ,  $T_i > T_0$ . Обе длины  $l_0$  и  $l_t$  определяются по показаниям индикатора — тензометра. Погрешность измерения  $E$  и  $\beta$  составляет 2—5%.

Жильные кварцы оловорудных месторождений представляют собой мономинер-

ральную кварцевую горную породу, сложенную зернами разного размера и ориентировки. Форма зерен вытянутая.

В кварцсодержащих горных породах согласно законам симметрии могут образовываться пьезоэлектрические текстуры симметрии  $\sim m$ ,  $m:3:m$ ,  $4\cdot m$ ,  $2\cdot m$  [16]. Тип симметрии текстуры зависит от полей палеотектонических напряжений, в которых формировался и существовал жильный кварц [17].

В изучаемых нами жильных кварцах преобладает текстура  $m:3:m$ , что установлено по диаграммам ориентировки оптических осей кварца, построенным Е.И. Русаковой, к.г.-м.н. науч. сотр. ЦНИГРИ. Иногда на фоне текстуры  $m:3:m$  прослеживается текстура  $4\cdot m$  и  $\sim m$ .

Текстура  $m:3:m$  образуется при ориентировке двух энантиоморфных модификаций кварца относительно двух кристаллографических осей: оптической и электрической, что приводит к наличию двух взаимно перпендикулярных плоскостей симметрии и оси третьего порядка [16].

Образцы вырезались нами параллельно (направление  $z$ ) и перпендикулярно (направление  $x$ ) оси симметрии третьего порядка. Соответствующим величинам модуля упругости  $E$  и коэффициента линейного расширения приписывались индексы  $z$  и  $x$ .

### ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ

Величина коэффициента линейного расширения  $\beta$  при нагревании во всем интервале температур от 20 до 800° С для и того же жильного кварца существенно зависит от ориентировки образца относительно оси симметрии III порядка пьезоэлектрической текстуры.

Для направлений, параллельных оси третьего порядка текстуры, значения  $\beta_z$  во всем интервале температур нагревания меньше, чем для направлений, перпендикулярных ей, значений  $\beta_x$ . Следовательно, для всех генетических групп  $\beta_z < \beta_x$ . Такая закономерность проявляется и для монокристаллов кварца, где  $\beta_{||} < \beta_{\perp}$  т.е. величина коэффициента линейного расширения ( $\beta_{||}$ ) вдоль оптической оси и перпендикулярно ей ( $\beta_{\perp}$ ) связаны так же [21]. Для жильных квар-

Таблица 1

Величина коэффициента линейного расширения  $\beta_x \cdot 10^5$  град<sup>-1</sup> при многократном нагревании высоко-температурного гидротермального кварца месторождения Этыка (обр. 3316, N 1, N 2) и пегматитового кварца месторождения Онон (обр. 32, N 1, N 2)

Температура, °С	3316(N 1)		3316(N 2)		32(N 1)		32(N 2)		
	1	2	1	2	1	2	1	2	3
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
150	0,1	0,02	0,3		0,4	0,18	0,2		
200	1,0	0,05	1,2	0,1	1,0	0,5	1,84	0,3	1,1
250	1,5	0,5	1,5	0,5	1,4	1,1	1,6	1,3	1,3
300	1,3	1,0	1,1	1,0	1,8	1,2	1,7	1,9	1,5
350	1,8	1,1	1,6	1,4	2,0	1,8	1,9	1,8	
400	2,0	3,7	2,0	2,0	2,1	2,08	1,64	2,08	1,5
450	2,1	2,8	2,2	2,1	2,4	2,4	2,33	3,92	3,2
500	3,6	2,1	3,5	3,4	3,9	3,7	3,48	4,08	3,8
550	3,9	3,5	3,5	3,5	4,2	3,9	3,69	4,48	3,9
600	7,5	6,3	7,0	6,5	9,9	7,8	8,5	7,6	6,0
650	1,3	0,2	0,7	0,2	2,0	1,8	2,0	0,2	0,1
700	0,2	0,1	0,2	0,1	0,5	0,2	0,2		

Примечание. 1 — первый нагрев, 2 — второй нагрев, 3 — третий нагрев.

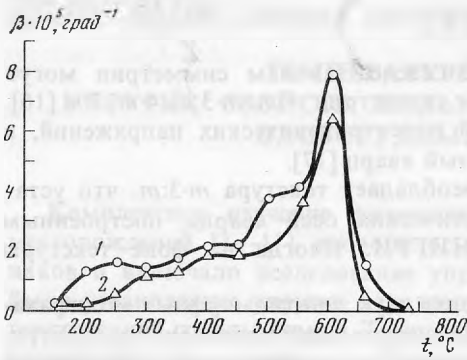


Рис. 1. Зависимость коэффициента линейного расширения  $\beta$  от температуры нагревания для жильного высокотемпературного гидротермального кварца касистерит-полевошпат-кварцевой формации месторождения Этыка (обр. 3316)

1 — первичное нагревание, 2 — вторичное нагревание

цев и всех кварцосодержащих горных пород, необходимо приводить значения коэффициента линейного расширения  $\beta$  с указанием направления относительно оси пьезоэлектрической текстуры. Сопоставлять можно только те значения, которые измерены вдоль одного и того же направления. Разброс значений коэф-

фициента линейного расширения  $\beta$  [4] для жильных кварцев одной генетической группы объясняется тем, что на том этапе изучения не учитывалась ориентировка образца относительно оси текстуры, а потому все значения принимались в расчет без дифференциации по направлениям. Во всем интервале изменения температуры от 20 до 700°C величины  $\beta_z$  всегда меньше  $\beta_x$ , кривые зависимости  $\beta_z(T)$  вкладываются в кривые  $\beta_x(T)$  для каждого типа кварца. Аномальное поведение в интервале 100—400°C проявляется отчетливо на кривых  $\beta_x$ . Следовательно, при определении коэффициента линейного расширения следует приводить направление относительно оси третьего порядка, по которому он измерялся. Усреднять можно только результаты, полученные по одному и тому же направлению.

Аномальное поведение коэффициента линейного расширения  $\beta$  в интервале температур 150—550°C связано с вскрытием вторичных газовой-жидких включений (150—300°C) и выделением жидкой фазы. Проверка этих положений проводилась на серии образцов, которые неоднократно нагревались. В табл. 1 приведены результаты для четырех образцов. Следует заметить, что общий характер изменения коэффициента  $\beta$  с нагреванием сохраняется, но при повторном нагревании кривая зависимости  $\beta(T)$  лежит ниже, как бы "вкладываясь" в предыдущую. В интервале температур вскрытия газовой-жидких включений (150—300°C) при повторном нагревании аномалия исчезает на всех образцах. Аномалия, связанная с выделением из структуры жидкой фазы, не исчезает, но "ступенька" на графике зависимости коэффициента линейного расширения от температуры начинается при более низкой температуре. Например, для обр. 3316 (1) при первом нагревании вода Н-дефектов начинала выделяться с 500 до 550°C, при повторном с 400 до 500°C (см. рис. 1).

Следует отметить, что для  $\beta_x$  в интервале 450—550°C для нерудоносных гребенчатых  $\alpha$ -кварцев скорость возрастания значений с температурой та же, что и при температурах выше и ниже этого интервала. Для высокотемпературных гидротермальных жильных кварцев, представляющих собой смесь  $\alpha$ -кварца и параморфозы  $\alpha$ -кварца по  $\beta$ -кварцу, в этом интервале температур коэффициент линейного расширения сохраняет величину, на кривой зависимости  $\beta(T)$  образуется ступенька (обр. 3316, 370), что согласуется с результатами [5, 6, 22].

#### ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ $E$

При нагревании от 20 до 100°C величина модуля упругости  $E$  растет для всех образцов жильных кварцев независимо от их принадлежности к той или иной генетической группе и от направления, вдоль которого вырезан образец. Такое поведение модуля упругости объясняется выделением гигроскопической воды (см. рис. 2, 3, 4).

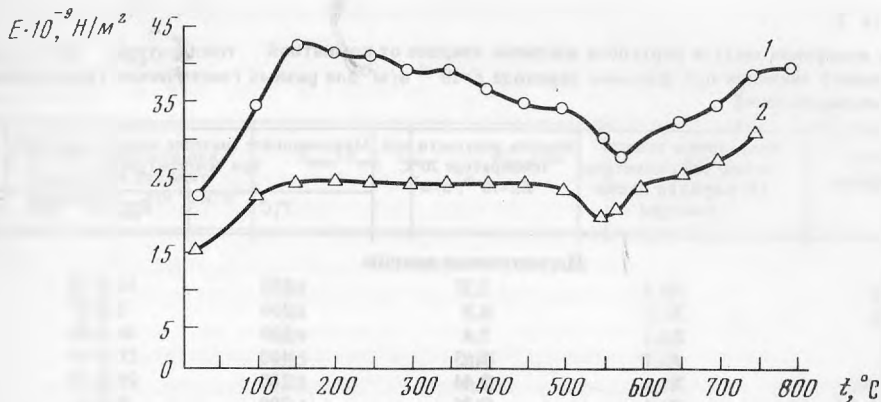


Рис. 2. Температурная зависимость модуля упругости  $E$  среднетемпературного гидротермального кварца. Обр. 370, месторождение Тарбальджей

1 — модуль упругости в направлении, перпендикулярном оси симметрии третьего порядка пьезоэлектрической текстуры ( $E_x$ ); 2 — модуль упругости в направлении, параллельном оси симметрии третьего порядка пьезоэлектрической текстуры ( $E_z$ )

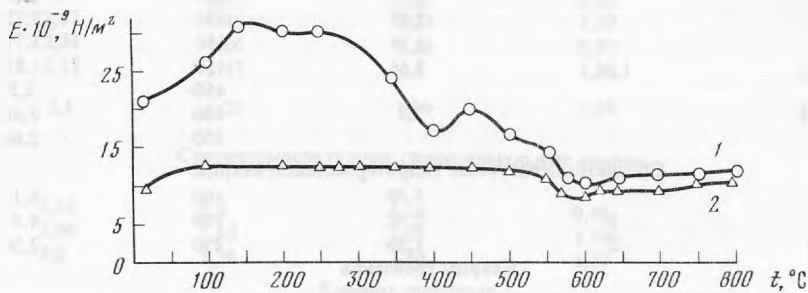


Рис. 3. Температурная зависимость модуля упругости  $E$  низкотемпературного гидротермального, гребенчатого жильного кварца. Обр. 229, месторождение Бай-Мурза

1 —  $E_x$ ; 2 —  $E_z$ , см., рис. 2

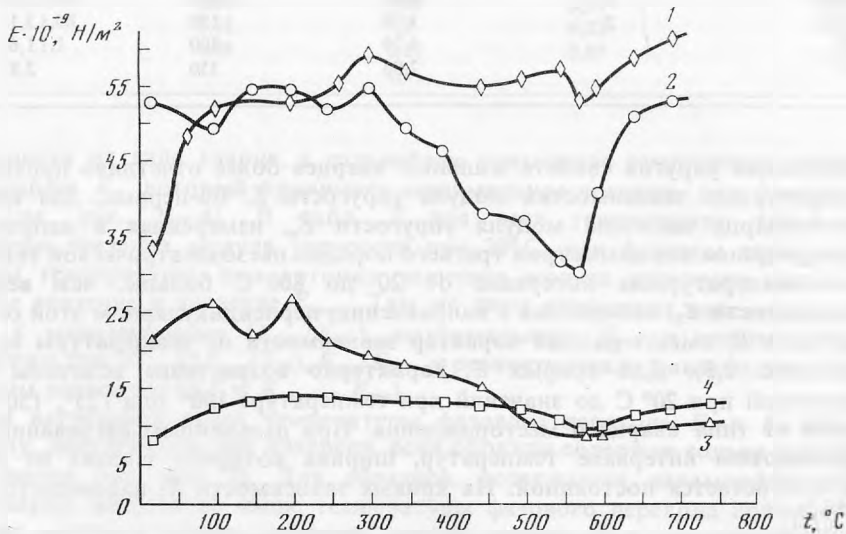


Рис. 4. Температурные зависимости модуля упругости  $E$  пегматитовых кварцев

1 — обр. 225, месторождение Адун-Чолон; 2 — обр. 402, месторождение Бай-Мурза; 3 — обр. 32, месторождение Онон ( $E_x$ ); 4 — обр. 32, месторождение Онон ( $E_z$ )

Таблица 2

Пределы изменения модуля упругости жильных кварцев от комнатной температуры 20°С до минимального значения при фазовом переходе  $E \times 10^{-10}$  н/м<sup>2</sup> для разных генетических групп оловянных месторождений

Номер образца	Направление относительно оси симметрии III порядка пьезотекстуры	Модуль упругости при температуре 20°С $E_{20} \times 10^{-10}$ , н/м <sup>2</sup>	Максимальное значение модуля упругости при температурах:	
			$T$ , °С	$E_{\max} \times 10^{-10}$ н/м <sup>2</sup>
Пегматитовые кварцы				
402(1)	X	3,37	250	5,72
402(2)	X	4,9	300	5,67
225	Z	5,4	300	5,96
3271	Z	1,63	400	3,17
32(1)	X	2,44	200	3,46
32(2)	X	2,26	200	2,8
32(3)	Z	0,93	200	1,47
Высокотемпературные гидротермальные кварцы				
395(1)		4,0	200	5,12
395(2)		2,32	150	3,34
101		2,97	350	3,72
46		2,78	150	3,71
3316(1)	1,66	1,66	150	1,87
			450	2,5
3316(2)		2,2	100	2,48
			350	2,64
Среднетемпературные гидротермальные кварцы				
2078		5,38	100	6,1
370(1)	X	2,32	150	4,4
370(2)	Z	1,56	250	2,56
Кварцы грейзенов				
2022		2,4	150	2,76
2025		1,83	150	
Гребенчатые, низкотемпературные гидротермальные кварцы				
229(1)	X	3,16	150	3,84
229(2)	Z	0,98	200	2,08
229(5)	Z	2,08	150	3,1
275		1,29	300	1,64
277		2,03	350	2,85

Анизотропия упругих свойств жильных кварцев более отчетливо проявляется на температурных зависимостях модуля упругости  $E$ . Во-первых, для каждого жильного кварца величина модуля упругости  $E_x$ , измеренная в направлении перпендикулярном оси симметрии третьего порядка пьезоэлектрической текстуры, во всем температурном интервале от 20 до 800°С больше, чем величина модуля упругости  $E_z$ , измеренная в направлении, перпендикулярном этой оси. Во-вторых,  $E_x$  и  $E_z$  имеют разный характер зависимости от температуры нагревания (см. рис. 2,3). Для кривых  $E_z$  характерно возрастание величины модуля от значений при 20°С до значений при температуре 100° или 125°, 150° в зависимости от типа кварца и месторождения. При дальнейшем нагревании в довольно широком интервале температур, ширина которого зависит от тех же причин, она остается постоянной. На кривых зависимости  $E_x$  наблюдается "ступенька".

При приближении к температуре фазового перехода  $\alpha$ - $\beta$  происходит убывание величины  $E_x$ , а минимальное значение  $E$  у всех образцов — при температуре фазового перехода.

На кривых  $E_x$  наблюдается максимум при температурах 200 или 250 или 300°С в

Модуль упругости при температуре фазового перехода $E_{\min} \times 10^{-10}$ , н/м <sup>2</sup>	$E_{\max}/E_{\min}$	$E_{\max}/E_{20}$	$E_{\min}/E_{20}$	$\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$ $\Delta E \times 10^{-10}$ , н/м <sup>2</sup>
<b>Пегматитовые кварцы</b>				
3,04	1,88	1,7	0,91	2,68
3,0	1,88	1,15	0,77	2,67
5,46	1,09	1,1	1,0	0,5
2,72	1,15	1,95	1,68	0,45
0,92	3,78	1,42	0,39	2,4
0,9	3,14	1,24	0,39	1,9
1,04	1,41	1,47	1,17	0,43
<b>Высокотемпературные гидротермальные кварцы</b>				
2,36	2,16	1,27	0,59	1,72
1,5	2,23	1,43	0,69	1,84
2,57	1,45	1,25	1,17	1,15
2,24	1,66	1,34	0,81	1,47
2,12	1,17	1,5	1,28	0,05
2,1	1,25	1,19	0,96	0,38
<b>Среднетемпературные гидротермальные кварцы</b>				
2,64	2,3	1,16	0,49	3,46
2,66	1,65	1,88	1,14	1,74
2,0	1,28	1,63	1,27	0,56
<b>Кварцы грейзенов</b>				
1,67	1,67	1,15	0,69	1,11
0,87	2,47	1,17	0,47	1,27
<b>Гребенчатые, низкотемпературные гидротермальные кварцы</b>				
0,8	4,3	1,21	0,254	3,04
0,89	2,34	2,08	0,91	1,19
1,08	2,82	1,3	0,52	2,02
1,1	1,49	1,27	0,85	0,54
		1,4		

зависимости от типа кварца, а дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению  $E_x$ , который принимает минимальное значение при фазовом переходе (см. рис. 2—4). В табл. 2 для всех генетических типов кварца приведены значения модуля упругости при 20°С, при фазовом переходе  $E_{\min}$  и указаны температуры, при которых величина модуля упругости имеет максимальное значение и значение  $E_{\max}$ . Там же даны отношения максимального значения к минимальному ( $E_{\max}/E_{\min}$ ), максимального  $E_{\max}$  и минимального  $E_{\min}$  к значению при 20°С ( $E_{\max}/E_{20}$ ,  $E_{\min}/E_{20}$  и разности между максимальным и минимальным значением ( $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$ ).

При нагревании выше температуры фазового перехода  $E_x$  и  $E_z$  сохраняют величину, достигнутую при инверсии, если образцы содержат только  $\alpha$ -модификацию кварца (см. рис. 3). Для образцов, содержащих параморфозу  $\alpha$ -кварца по  $\beta$ -кварцу, нагревание выше температуры фазового перехода приводит к увеличению значения модуля упругости, причем степень роста значения  $E$  зависит от условий образования (см. рис. 3,4).

На кривых температурной зависимости  $E_x$  более отчетливо проявляется аномалии в интервале 100—450°С, чем на кривых  $E_z$ .

## ОБЪЯСНЕНИЕ АНОМАЛИЙ В ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ $E_x$

Аномальное поведение  $E_x$  при нагревании выше  $100^\circ\text{C}$ , когда из образца уже удалена вся гигроскопическая вода, объясняется тем, что в интервале  $100\text{--}450^\circ\text{C}$  происходит выделение жидкой фазы из газовой-жидких включений и из структуры кварца. Температурные интервалы зависят от генезиса кварца. Объясним, почему на кривых  $E_x$  отчетливее проступают аномалии, чем на кривых  $E_z$ .

При нагревании вскрытие газовой-жидких включений происходит в направлении, где предел прочности на разрыв меньше. В образовавшиеся трещины выходит содержимое газовой-жидких включений. Происходит диффузия жидкой фазы, которая, перемещаясь по образовавшимся трещинам создает дополнительные волноводы упругой волне.

Для жильных кварцев при ориентировке зерен согласно симметрии пьезоэлектрической текстуры  $m:3:m$  разрыв газовой-жидких включений будет происходить в направлениях, перпендикулярных оси симметрии третьего порядка. В этих направлениях предел прочности на разрыв меньше, поскольку для кварца предел прочности монокристалла на разрыв в направлении, перпендикулярном оптической оси, в среднем равен  $850\text{ кг/см}^2$ , а параллельно ей —  $1160\text{ кг/см}^2$  [21].

В жильном кварце вскрытие газовой-жидких включений приводит к образованию трещин, расположенных в плоскостях перпендикулярных оси симметрии третьего порядка пьезоэлектрической текстуры. Вдоль трещин распространяется жидкая фаза из газовой-жидких включений и из структуры кварца. Для упругой волны создается дополнительный волновод, который по мере испарения жидкой фазы теряет свои проводящие свойства. В этом и состоит причина появления аномалий именно на кривых  $E_x$  в области температур вскрытия газовой-жидких включений и выхода жидкости из структуры кварца.

## УПРУГИЕ СВОЙСТВА ЖИЛЬНЫХ КВАРЦЕВ РАЗНЫХ ГЕНЕТИЧЕСКИХ ГРУПП

*Кварцы пегматитовой формации.* Среди них кварцы Адун-Чолона (обр. 225) во всем интервале температур нагревания ( $20\text{--}800^\circ\text{C}$ ) имеют самые большие значения модуля упругости  $E$ , которые очень мало изменяются в процессе нагревания. Отличие максимального значения модуля  $E_{\text{max}}$  при  $300^\circ\text{C}$  ( $5,96 \cdot 10^{10}\text{ н/м}^2$ ) от минимального при температуре инверсии составляет  $0,5 \cdot 10^{10}\text{ н/м}^2$ .

Для обр. 3271 того же месторождения модуль упругости растет от величины  $1,63 \cdot 10^{10}\text{ н/м}^2$  при  $20^\circ\text{C}$  до  $3,10 \cdot 10^{10}\text{ н/м}^2$  при  $200^\circ\text{C}$  до  $3,10 \cdot 10^{10}\text{ н/м}^2$  при  $200^\circ\text{C}$ . В интервале температур  $200\text{--}350^\circ\text{C}$  сохраняется значение  $3,10 \cdot 10^{10}\text{ н/м}^2$ , при  $400^\circ\text{C}$  оно становится равным  $3,17 \cdot 10^{10}\text{ н/м}^2$  и не изменяется до  $550^\circ\text{C}$ . При дальнейшем повышении температуры убывает и при фазовом переходе приобретает минимальное значение  $2,72 \cdot 10^{10}\text{ н/м}^2$ . Разница максимального и минимального значения модуля упругости равна  $0,45 \cdot 10^{10}\text{ н/м}^2$  и составляет 14% от максимального значения (см. табл. 2).

Если для обр. 225 величина модуля упругости при  $20^\circ\text{C}$  и температуре фазового перехода почти одинаковы, то для обр. 3271 отношение  $E_{\text{min}}$  к  $E_{20}$  составляет 1,68. Максимального значения модуль упругости для обр. 3271 достигает при  $400^\circ\text{C}$ , а у обр. 225 — при  $300^\circ\text{C}$ , причем  $E_{\text{max}}$  первого в 1,88 раз меньше второго (см. табл. 2).

Различия в упругих свойствах в них объясняется тем, что в обр. 3271 очень много газовой-жидких включений (см. приложение к табл. 1 [10]), которые ухудшают упругость кварца.

Для пегматитовых кварцев Казахстана месторождения Бай-Мурза (обр. 402, N 1, N 2) происходит резкое уменьшение модуля упругости. Разница максимального значения при температуре  $250^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  и минимального при



температуре инверсии составляет 47% от первого (см. табл. 2). Причина такого поведения их состоит в том, что они образовались на большей глубине, чем кварцы Адун-Чолона, и подвергались сильным тектоническим воздействиям.

При нагревании выше температуры инверсии у кварцев Адун-Чолона (обр. 225, 3271) и Бай-Мурзы (обр. 402) величина модуля упругости растет почти до значений, предшествующих фазовому переходу. Для кварцев месторождения Онон (обр. 32) при нагревании выше температуры инверсии величина модуля упругости остается равной минимальному значению при фазовом переходе. Ононские кварцы представляют собой  $\alpha$ -кварцы, что установлено по их ИК-спектрам. Остальные кварцы представляют собой смесь  $\alpha$ -кварца и параморфозы  $\alpha$ -кварца по  $\beta$ -кварцу, этим и объясняется разница в температурных зависимостях модуля упругости при нагревании выше температуры инверсии.

*Высокотемпературные гидротермальные кварцы.* Среди них самые большие значения имеют кварцы касситерии — кварцевой формации месторождения Зун-Ундур (обр. 395) (см. табл. 2). Для жильных кварцев Бай-Мурзы (обр. 101) не столь сильно отличаются максимальное значение ( $3,72 \cdot 10^{10}$  н/м<sup>2</sup>) при 350° С и минимальное — при фазовом переходе ( $2,57 \cdot 10^{10}$  н/м<sup>2</sup>), как для пегматитовых кварцев того же месторождения (обр. 402) (см. табл. 2). Высокотемпературные гидротермальные кварцы (обр. 101) претерпели сильное одностороннее сжатие (см. прилож. к табл. 1 [10]).

Среди высокотемпературных гидротермальных кварцев особняком стоят кварцы полевошпат-кварцевой формации месторождения Этыка (обр. 3316). В этой генетической группе они имеют наименьшие значения модуля упругости во всем температурном интервале (20—800° С). Для них ( $E_{\max} - E_{\min}$ ) имеют самое малое значение  $0,05 \cdot 10^{10}$  н/м<sup>2</sup> (обр. 3316N 1)  $0,38 \cdot 10^{10}$  н/м<sup>2</sup> (обр. 3316, N 2) по сравнению со всеми изученными кварцами, принадлежащими к разным генетическим группам (см. табл. 2).

*Среднетемпературный гидротермальный жильный кварц* также обнаруживает анизотропию упругих свойств (см. рис. 2). Величина модуля  $E_z$  в интервале температур 150—450° С остается практически постоянным, отклонения составляют ~3%. Для модуля  $E_x$  характерно более резкое возрастание величины, при нагревании до 250° С модуль  $E_x$  достигает максимального значения. Дальнейшее нагревание приводит к уменьшению величины  $E_x$ . При температуре фазового перехода  $\alpha$ - $\beta$  модули  $E_z$  и  $E_x$  имеют минимальные значения. Нагревание выше температуры инверсии приводит к увеличению значений модулей  $E_x$  и  $E_z$ , как и у высокотемпературных гидротермальных и пегматитовых кварцев.

*Низкотемпературные гидротермальные, гребенчатые кварцы* имеют те же особенности температурных зависимостей  $E_x$  и  $E_z$ , что и все выше описанные кварцы. Следует отметить, что у гребенчатых кварцев модули упругости имеют самые низкие значения по сравнению со всеми другими генетическими типами кварца (сравнение обр. 402, обр. 101, обр. 229, табл. 2). Среди гребенчатых кварцев более высокие значения модуля упругости у кварцев месторождения Бай-Мурза (обр. 229) по сравнению с кварцами месторождений Зун-Ундур (обр. 257, 277), так как первые образовались на больших глубинах (см. табл. 2). Для гребенчатых кварцев текстура  $m:3:m$  является текстурой роста.

## ВЫВОДЫ

1. Жильные кварцы оловорудных месторождений имеют пьезоэлектрическую текстуру симметрии  $m:3:m$ . Для коэффициента линейного расширения  $\beta$  и модуля упругости  $E$  во всем интервале температур нагревания 20—800° С обнаружено различие в значениях упругих характеристик,  $\beta_x > \beta_z$ ,  $E_x > E_z$  для всех генетических групп кварца.

2. Температурные зависимости  $E_x$  и  $E_z$  отличаются.
3. Для характеристики упругих свойств жильных кварцев и кварцосодержащих горных пород необходимо приводить величины упругого параметра ( $\beta$ ,  $E$ ) с указанием направления, вдоль которого он измерен.
4. По характеру изменения модуля упругости при нагревании выше температуры инверсии можно судить о присутствии в кварце  $\alpha$ -модификации или смеси  $\alpha$ -кварца и параморфозы  $\alpha$ -кварца по  $\beta$ -кварцу.
5. В пределах одного месторождения наибольшего значения модулей упругости имеют пегматитовые и высокотемпературные гидротермальные, а наименьшие — гребенчатые.
6. В каждой генетической группе кварцы, образовавшиеся на большей глубине по сравнению с остальными, имеют более высокие величины модулей упругости.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Успенская А.Б. Экспериментальные и теоретические исследования некоторых вопросов пьезоэлектрического эффекта горных пород. Автореферат канд. дис. М.: ин-т физики Земли АН СССР им. О.Ю. Шмидта, 1966.
2. Доломанова Е.И., Успенская А.Б. Пьезоэлектрические свойства кварцев оловорудных месторождений. — В кн.: Очерки по геологии и геохимии рудных месторождений (развитие идей акад. Д.И. Щербакова). М.: 1969.
3. Успенская А.Б., Абдулманов И.Г., Доломанова Е.И. Зависимость скорости упругих продольных волн в жильных кварцах оловорудных месторождений от генезиса. — Изв. вузов, Геология и разведка, 1969, N 11.
4. Успенская А.Б. Измерение коэффициента линейного расширения жильных кварцев оловорудных месторождений в зависимости от температуры нагревания. — Изв. вузов, Геология и разведка, 1970, N 7.
5. Доломанова Е.И., Гасоян М.С., Рудницкая Е.С. и др. Возможность применения ИК-спектрометрии для определения температуры образования сливных жильных кварцев. — Докл. АН СССР, 1970, т. 192, N 1.
6. Доломанова Е.И., Гасоян М.С., Королев Н.В. и др. Типоморфные особенности гидротермального жильного кварца. — В кн.: Типоморфизм и его практическое значение. М.: Наука, 1972.
7. Успенская А.Б., Пархоменко Э.И. Исследование электрического сопротивления жильных кварцев в зависимости от температуры. — В кн.: Физические свойства горных пород и минералов при высоких давлениях и температурах. М.: 1978.
8. Успенская А.Б., Доломанова Е.И., Бондаренко А.Т. Удельное электрическое сопротивление кварцев оловорудных месторождений. — В кн.: Новые данные о минералах, вып. 29. М.: Наука, 1981.
9. Доломанова Е.И., Горбатов Г.А., Пилоян Г.О., Успенская А.Б. Температура инверсии, диэлектрическая проницаемость и другие свойства кварца разного генезиса. — В кн.: Новые данные о минералах, вып. 29. М.: Наука, 1981.
10. Успенская А.Б. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления жильного кварца оловорудных месторождений на постоянном и переменном токе. — В кн.: Новые данные о минералах, вып. 32. М.: Наука, 1983.
11. Успенская А.Б. Температурные и частотные зависимости диэлектрических характеристик жильного кварца оловорудных месторождений. — В кн.: Новые данные о минералах, вып. 32. М.: Наука, 1983.
12. Воларович М.П. Исследование упругих свойств горных пород при высоких давлениях. — Тр. ин-та физики Земли, 1963, N 23 (190).
13. Воларович М.П., Баюк Е.И., Левыкин А.И., Томашевская И.С. Физико-механические свойства горных пород и минералов при высоких давлениях и температурах. М.: Наука, 1974.
14. Воларович М.П., Баюк Е.И., Ефимова Г.А. Упругие свойства минералов при высоких давлениях. М.: Наука, 1975.
15. Баюк Е.И., Воларович М.П., Левитова Ф.М. Упругая анизотропия горных пород при высоких давлениях. М.: Наука, 1982.
16. Пархоменко Э.И. Явления электризации в горных породах. М.: Наука, 1968.
17. Русакова Е.И., Селезнев Л.Д. К вопросу о связи пьезоэлектрической текстуры рудного тела с тектоническими условиями формирования месторождения. Геофизические методы поисков и разведки месторождений золота и цветных металлов. — Тр. ЦНИГРИ, 1973, вып. 109.
18. Ржевский В.В., Вайншток И.С., Ямщиков В.С. Ультразвуковой импульсный прибор для исследования пород. — Горный журнал, 1965, N 1.
19. Дмитриев А.П., Кузьяв Л.С., Протасов Ю.И., Ямщиков В.С. Физические свойства горных пород при высоких температурах. М.: 1969.
20. Силаева О.И. Исследования с помощью ультразвука скорости распространения упругих волн и упругих параметров в образцах горных пород при одностороннем давлении. — Тр. Ин-та физики Земли АН СССР им. О.Ю. Шмидта, 1962, N 27.
21. Минералы. Справочник, т. II, вып. 2. Простые окислы. М.: Наука, 1965.
22. Носик Л.П., Доломанова Е.И., Рождественская И.В. Особенности формирования оловорудных месторождений по данным изотопного состава углерода, кислорода и серы газожидких включений в минералах. — В кн.: Термобарогеохимия земной коры и рудообразования. М.: Наука, 1978.

## ИЗУЧЕНИЕ ДОЗИРОВАННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО ЛУЧА НА МИНЕРАЛЫ

Лазерное излучение обладает большой энергией сконцентрированной в небольшом объеме. Изучение возможностей применения лазерного воздействия на минералы с целью использования в диагностике минералов являлось целью наших исследований.

### ИСТОРИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА МИНЕРАЛЫ И ГОРНЫЕ ПОРОДЫ

Некоторые отрывочные сведения об особенностях воздействия лазерного излучения на минералы содержатся в публикациях по лазерному эмиссионному микро-спектральному анализу, в особенности в обобщающей работе по этому методу [1]. Указывается, что "для сульфидов семейства галенитов характерно образование широкого оплавленного валика..., для пирита — радиальное разбрызгивание вещества, для эритрина — образование валика с небольшими оплавленными шариками вокруг кратера" (с. 106), "на силикатах, боратах и карбонатах часто можно видеть "пробоины" с более или менее оплавленными краями" (с. 138).

Специальное изучение воздействия лазерного излучения на минералы и горные породы велось в последнее десятилетие. Здесь выделяется серия работ Н.К. Шафранова с соавторами. В первой работе [2] использовалось плавление горных пород лучом лазера в одинаковых условиях:  $\text{CO}_2$  — лазер 500 Вт мощностью, плотность мощности  $2,5 \text{ ккал/см}^2$ , длина волны 10,6 мкм, оптимальная длительность облучения 30 с, фокусированный пучок диаметром 5 мм, температура воздействия  $3000^\circ\text{C}$ , застывание расплава стекла при комнатной температуре, объем пирогенного стекла  $0,5\text{—}2,0 \text{ см}^3$ . Было показано, что у полученного пирогенного стекла возможно определение показателя преломления (среднее из 10 определений) и последующее определение содержания  $\text{SiO}_2$  в породе по построенному графику зависимости содержания  $\text{SiO}_2$  от светопреломления стекла. Тот же мощный лазер непрерывного действия использовался для изучения разрушения минералов и зависимости этого разрушения от свойств минералов [3]. На разных минералах получены кратеры глубиной от 0,1 до 5 см. Строение кратеров также было разным. Так, в силикатах получались кратеры с формой усеченного конуса, заполненные на 40—100% стеклом. На сульфидах и окислах получались кратеры с внешним валиком. В слюдах и солях получались овалы и цилиндрические полые отверстия.

При кратковременном воздействии мощного лазерного луча на серно-колчеданные руды (пирит 80—90%, кварц 10—20%) образуются зональные пирогенные зоны от 0,1 до 2,5 мм. Внешняя зона состоит из тонкозернистого пирротина гексагональной и моноклинной модификации, средняя состоит из лучистого пирротина с оплавленными зернами кварца, внутренняя зона — из кислого стекла с включениями пирротина [4]. Таким образом при воздействии лазерного луча происходит новообразование минералов в кратерной зоне. Это исследование было продолжено и уточнено в другой работе [5]. Установлена зависимость между структурой и прочностью новообразованного пирогенного вещества, образующегося при воздействии лазерного луча на серноколчеданные руды и другие горные породы. Специально изучалось воздействие лазерного луча на осадочные горные породы [6]. Здесь также была получена зависимость степени разрушения пород лучом лазера от физико-механических свойств и минералогического состава породы.

Импульсный лазер LMA-10 использовался для моделирования ударных процессов на ранней стадии развития планетных систем [7]. Проводятся параллели между лазерными кратерами и метеоритными кратерами на Луне. В частности, обращается внимание на такие особенности лазерных кратеров, как конусы сотрясения, тонкие трещинки спайности, остеклованные частицы и расплавные валы. Обсуждаются сходные особенности фракционирования элементов по степени летучести при метеоритных и лазерных ударах.

Две работы посвящены изучению минерала прустита  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  в связи с тем, что этот минерал способен медленно изменяться под действием обычного светового облучения. В первой работе [8] использовалась акустотермическая фокусировка лазерного луча (термический эффект, возникающий при дифракции света на ультразвуке). Изучалось разрушение прустита и стекол состава  $\text{As}_2\text{S}_3$  и  $\text{HgAs}_4\text{S}_7$ . В другой работе [9] детально изучено разрушение полированной поверхности синтетического прустита с помощью лазера типа ЛТИПЧ-8 с фокусировкой и без фокусировки луча. Изучено влияние на разрушаемость числа импульсов, их мощности, формы пучка накачки, морфологии образцов, их ориентировки и поверхностной обработки. Обнаружены низкий порог термического разрушения и эффект накопления разрушений в прустите. Влияние ориентировки кристаллов и степени полировки на степени разрушения сказывается слабо, что объясняется наличием стеклообразного поверхностного слоя, образующегося при полировке прустита.

В кварце обнаружено двойникование под воздействием лазерного излучения [10]. Лазер на основе  $\text{Y—Af}$  граната использовался для шлифовки алмазов, содержащих вставки на поверхности граней [11]. Наконец при изучении минералов использовался открытый советскими учеными светогидравлический эффект, получающийся при фокусировке лазерного луча на погруженные в жидкость предметы [12]. При этом возникают температуры до  $1\,000\,000^\circ\text{C}$  и давления до  $1\,000\,000$  атм.

Помимо минералов, физиками изучено большое количество веществ и материалов при воздействии лазерного луча, но рассматривать эти работы мы не имеем возможности.

В отношении исследования минералов можно сказать, что воздействие лазера в большинстве исследований не было строго дозированным, следовательно, сопоставление полученных данных затруднительно.

#### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ ДОЗИРОВАННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО ЛУЧА НА МИНЕРАЛЫ

В наших исследованиях применялся портативный лазерный микроотборник, изготовленный в ГОИ и переданный на временные испытания в ИМГРЭ. Техническая характеристика прибора приводится по данным разработчиков [13]: "Лазерная головка закреплена на штативе микроскопа "Полам". Конструкция серийного микроскопа осталась без изменений. В основании пробоотборника находится система питания лазерной головки с пультоуправления режимами лазера. Активный элемент лазерного излучателя — неодимовое стекло, длина 90 мм, диаметр 5 мм, длина волны излучения 1,06 мкм. Лазер работает в режиме свободной генерации; энергия на выходе в импульсе излучения регулируется: 0,2, 0,15 и 0,1 Дж, энергия накачки не более 30 Дж, длительность импульса 70 мкс, расходимость лазерного пучка 5', диаметр лазерного пучка на выходе 5 мм, потребляемая мощность 30 Вт.

Система наблюдения через микроскоп и система проектирования лазерного пучка разделены. Излучение лазера сфокусировано в плоскость предмета микроскопа линзой с фокусным расстоянием 30 мм. При настройке прибора изображение участка, на который сфокусирован лазерный пучок, совмещено с центром перекрестия окулярной сетки. Площадь сфокусированного лазерного

излучения в плоскости предмета микроскопа составляет  $0,8 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>. В приборе предусмотрена возможность регулировки площади пятна облучения... Система охлаждения активного элемента отсутствует. Источник питания лазера построен на унифицированных платах. Габаритные размеры прибора  $430 \times 380 \times 175$  мм, вес 8 кг (из них 5 кг приходится на микроскоп)."

Прибор предназначен для отбора на специальные электроды микропроб, напыляемых на торец электрода при выбросе материала из кратера, образуемого в месте фокусировки лазерного пучка на поверхности образца (минерала).

Нами исследованы размеры кратеров, образуемых на поверхности минералов, для выяснения возможности применения микроотборника в микро-минералогических исследованиях. При этом обнаружилось, что лазерный разряд одинаковой мощности дает на поверхности одного и того же минерала при одинаковой ориентировке равные по размерам и морфологии кратеры. Поэтому дальнейшие исследования были направлены на выяснение зависимости параметров кратеров от природы вещества при воздействии на него стандартным по мощности лазерным ударом. Было изучено большое количество минералов разных химических классов, в основном непрозрачных или полупрозрачных, так как через совершенно прозрачные минералы лазерный луч проходит без образования кратера.

Исследования велись, главным образом, на полированных шлифах, реже на естественных и спайных поверхностях.

Для стандартности условий измерения лазерный луч был сфокусирован на участке образца, проектирующегося на перекрестие нитей окуляра при сфокусированном положении системы микроскопа на поверхность исследуемого образца. Использовался все время один и тот же режим наименьшей энергии свободной генерации, чтобы кратеры имели наименьший размер. Параметры кратеров измерялись и изучались под микроскопом и на фотографиях их микроскопических изображений.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ СТРОЕНИЯ МИКРОЛАЗЕРНЫХ КРАТЕРОВ

При микроскопическом изучении микролазерных кратеров было выявлено большое разнообразие в их строении и размерах. В строении микролазерных кратеров выявляются следующие важнейшие элементы: 1) собственно кратер — углубление в месте удара луча (изредка углубление отсутствует или вместо него обнаруживается возвышение за счет вспучивания материала минерала в месте удара лазерного луча); 2) валик по краю кратера из выброшенного или выплавленного материала (иногда валика нет); 3) ореол теплового и химического воздействия вокруг кратера (иногда ореола нет); 4) выбросы капель и частиц, оставляющих на поверхности минерала характерные следы. Кроме того, при лазерном ударе могут выделяться новообразованные фазы, дым, запах, звук (щелчок), образовываться пламя. В табл. 1 собраны качественные характеристики строения микролазерных кратеров. При этом фиксировались не только относительные размеры элементов строения кратеров, но и их форма и другие особенности (рис. 1—4).

Поскольку исследовалось значительное количество рудных минералов и некоторые важнейшие породообразующие, интересно обобщить полученные первые результаты.

Зависимость размеров кратера от природы минерала носит сложный характер. Большинство легкоплавких металлов и металлоидов (висмут, олово, свинец, сера, сурьма, теллур) имеют наибольший размер кратера среди простых химических веществ. У индия и селена поперечник кратера не очень большой, но характерна его большая глубина. Германий и титан, не столь уж тугоплавкие вещества, так же обладают большим поперечником кратера. Наименьший размер кратера наблюдается или у очень тугоплавких элементов или у металлов с сильным светотражением

Таблица 1

## Качественные характеристики микролазерных кратеров в минералах

Минерал, вещество	Кратер	Ореол	Валик	Другое
1	2	3	4	5
Самородные элементы				
Ванадий	Небольшой	Большой	Нет	
Висмут	Большой, зазубренный	За счет выброса	Слабый	Сильный выброс
Вольфрам	Маленький неровный	Нет	Нет	
Германий	Большой, овальный	Нет	Слабый	Большой выброс
Графит	Средний, неровная поверхность	Нет или очень слабый	Нет	Сильное пламя, откалывание слоев
Железо	Средний, неровный	Нет	"	Слабый разлет капель
Индий	Зональный, глубокий в центре	Средний	"	
Кобальт	Средний, неровные края	Нет	"	Выплавление без выброса
Магний	Небольшой, овальный	Большой	"	Сильный разброс частиц
Медь	Маленький, неровный, круглый	Зональный, внутри светлый, снаружи бурый	"	
Молибден	Маленький, неровный	Нет	Средний	
Никель	Средний, неровный	Нет		Сильный разлет капель
Олово	Большой	"	Нет	
Платина	Средний, неровный	"	"	Расплавление без выброса
Свинец	Большой, глубокий, зональный	Бурый со светлыми лучами	Два внутренних валика	Разлет частиц
Селен	Глубокий, овальный	Нет	Тонкий	Без выброса; желтый дым
Сера аморфная	Большой	"	Нет	Рваные края
Серебро	Маленький, круглый	Слабо окрашенный ореол	"	Сильное разбрызгивание частиц
Сурьма	Большой, асимметричный	Слабый	"	Мощный разлет частиц назад
Теллур	Огромный	"	Средний	Мощный выброс и расплавление
Титан	Большой, неровный	Нет	"	Мощное разбрызгивание капель
Цинк	Средний, овальный	Почти нет	Нет	Дальний разлет частиц
Хром	Средний, неровный	Узкий, побурение	"	Разлет частиц
Простые и сложные сульфиды				
Антимонит	Средний, овальный	Большой	Нет	Сильный звук
Аргентит	Большой, неровный	Средний, цветной	Отдельные капли	
Аурипигмент	Вспучивание с покраснением	Нет	Нет	Белый дым, чесночный запах
Борнит	Средний, неровный	Небольшой	Отдельные выступы	Хорошее плавление в кратере
Висмутин	Огромный	Большой	Большой	Разбрызгивание частиц
Галенит	Средний	Большой	Небольшой	Хорошее плавление внутри кратера
Киноварь	Глубокий, большой	Средний, светлый	Нет	Разлета частиц нет
Ковеллин	Большой, глубокий	Нет	"	
Козалит	Небольшой	Средний	"	Разбрызгивание назад
Марказит	Средний	Радужный	"	
Молибденит	Средний, овальный	Большой, радужный	"	

Т а б л и ц а 1 (продолжение)

1	2	3	4	5
<b>Простые и сложные сульфиды</b>				
Пирит	Средний, овальный	Радужный, средний	"	
Пирротин	Средний, овальный	Средний	Вспучивание на краях кратера	
Реальгар	Средний, неровный	Нет	Нет	Выкрашивание
Станнин	Средний, неровный	Средний	"	Плавление в кратере
Сфалерит	Средний, овальный или неровный	Большой, светлый	Небольшой или нет	
Халькопирит	Средний	Радужный, большой, средний	Нет	
<b>Арсениды, антимониды и сульфосоли</b>				
Арсенопирит	Средний, неровный	Большой	Нет	Сильный звук, разлет частиц
Буланжерит	Большой, края неровные	Большой	"	Осколочное отслаивание
Джемсонит	Средний	Небольшой	Червеобразные выступы	Разброс частиц
Кобальтин	Крупный, квадратный	Средний	Нет	
Никелин	Средний	Большой цветной	"	Разлет капель большой
Прустит	Средний, неровный	Средний	"	Разбрызгивание назад
Раммельсбергит	Средний	Большой	Узкий	
Шмальтин	Средний	Большой	Узкий	
<b>Простые и сложные окислы</b>				
Гематит	Маленький	Средний	Нет	
Ильменит	Небольшой, глубокий	Небольшой	"	Плавление в кратере
Касситерит	Средний или маленький, неровный	Узкий, цветной	"	
Кварц	Нет или выкрашивание	Осветление	"	Растрескивание, сколы
Колумбит	Небольшой, овальный	Небольшой	"	
Куприт	Глубокий, средний	Средний	"	Слабый разлет
Морьон	Маленький	Нет	"	
Магнетит	Средний, овальный	Небольшой	"	Метельчатый выброс
Перовскит	Средний	Небольшой	"	
Рутил	Маленький, овальный	Узкий, зональный	"	Расплавление в кратере
Танталит	Средний	Узкий, яркий	"	
Титаномагнетит	Небольшой	Узкий	"	Плавление в кратере
Хромит	Небольшой, неровный	Узкий	"	Форма кратера по спайности
<b>Гидроокислы</b>				
Гетит	Средний, овальный	Нет	Нет	
Лимонит	Маленький, глубокий	"	"	
Пирролюзит	Глубокий, неровный	"	"	
Псилометан	Черный, овальный, глубокий	"	Червячки по краям	Рост червячков из кратера
Тодорокит	Черный, овальный, глубокий	Узкий	Червячки по краям	Рост червячков у кратера
<b>Метамиктные окислы и силикаты</b>				
Браннерит	Овальный, средний	Слабый	Нет	
Ловчоррит	Округлый с выкрашиванием	Средний	"	Пузырчатая масса в кратере
Ортит	Округлый, средний	Узкий, сизобурий	"	Разлет частиц
Лопарит	Небольшой	Нет	"	
Пирохлор	Овальный, средний	Средний	"	

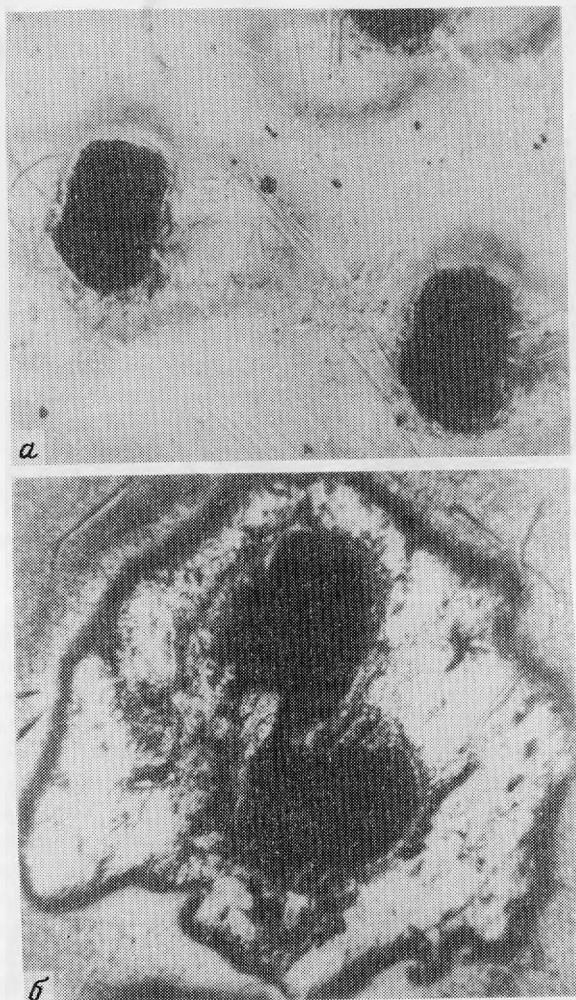
Таблица 1 (окончание)

1	2	3	4	5
Самарскит	Большой, овальный	Небольшой	"	Разбрызгивание частиц
Струверит	Средний, овальный	Узкий	Нет	Слабый разброс частиц
Фергюсонит	Неровные края	Нет	"	Растрескивание
Ферсмит	Неровные края	Узкий, бурый	"	Слабый разброс
Циркелит	Овальный, средний	Нет	"	Слабый разброс частиц
Эшинит	Неровные края	Очень слабый	"	
Силикаты				
Авгит	Средний	Средний	Тонкий	
Анрадит	Маленький, округлый	Узкий	Нет	
Астрофиллит	Квадратный	Узкий сизый, бурый пошуре	"	Разбрызгивание частиц
Биотит	Круглый, гладкий	Нет	"	
Даналит	Неровные края	Небольшой	"	Разбрызгивание частиц
Дифсид	Овальный, средний	Небольшой	"	Сколы по спайности
Ильваит	Овальный, средний	Небольшой	Тонкий	Разброс частиц
Полевой шпат	Рваные края	Нет	Нет	Выкрашивание по спайности
Рамзаит	Овальный, средний	Узкий, сизобурый	"	
Сподумен	Маленький, округлый	Слабый	Нет	Выколки по спайности
Ставролит	Овальный, средний	Большой, анизотропный		
Сфен бурый	Овальный, средний	Маленький	Слабый	Расплав внутри кратера
Циркон	Небольшой, округлый	Небольшой, сизобурый	Нет	Выкрашивание по трещине
Шерл	Круглый, мелкий	Узкий	"	Сколы: разброс частиц
Энигматит	Средний, округлый	Двойной	"	
Вольфраматы, бораты, галогениды				
Вольфрамит	Большой, круглый	Цветной, средний	"	
Гюбнерит	Средний, круглый	Цветной, средний	"	Выброс материала
Людвигит	Пологий	Небольшой	"	
Ферберит	Большой, круглый	Цветной, средний	"	Выброс материала
Флюорит фиолетовый	Неровные края	Нет	"	

(ванадий, вольфрам, магний, медь, молибден, серебро). Среди сульфидов наибольший размер кратера наблюдается у соединений с легкоплавкими элементами Вi, Hg (висмутин, киноварь) или у соединений с благородными металлами и их аналогами (Au, Ag, Cu) (аргентит, ковеллин). Но козалиит не укладывается в эту схему, имея маленький кратер. Остальные сульфиды имеют средний размер кратера, так же как арсениды, антимониды и сульфосоли. У последних большой кратер имеют буланжерит и кобальтин. Для простых и сложных окислов больших кратеров не наблюдалось; маленьким кратером обладали рутил, кварц, гематит, ильменит, колумбит, титаномагнетит и хромит. Гидроокислы больших в поперечнике кратеров также не имеют, но большинство их глубокие. У метамиктных минералов только самарскит имел большие кратеры, а лопарит — наименьшие. Все силикаты имели маленький или средний кратер. У остальных минералов большой кратер имели ферберит и вольфрамит. Гюбнерит уже имел средний размер кратера.

Разнообразна форма кратеров, в основном не зависящая от размеров кратера. Округлую или овальную форму в плане имеют многие кратеры среднего размера. Но и среди них, так же как и в других по размерам кратерах, наблюдаются асимметричные кратеры и кратеры с зубчатыми, неровными краями. Внутренняя





**Рис. 1.** Сходство в особенностях лазерных кратеров на минералах одного вида, увел. 50  
 а — на пирите (одинаковая форма углубления и ореола), б — на графите (неглубокие кратеры)

поверхность кратера может быть неровной, со следами раздувания расплава или ровной и гладкой, как бы высверленной, черной матовой и шероховатой. Последняя поверхность характерна для гидроокислов. У полупрозрачных минералов (многих окислов и силикатов) наблюдались кратеры с неровными, зазубренными краями, особенно у минералов, трещиноватых и обладающих спайностью. У таких минералов как биотит, аурипигмент кратеров не образовывалось, а на месте удара лазерного луча происходило вспучивание массы минерала. У биотита вспучивание вызывало образование плоских холмов, а у аурипигмента вспучивание имело неровную пластинчатую массу. У ловчоррита кратер был в значительной степени заполнен пузырчатым стеклом.

*Ореолы* вокруг кратеров иногда занимают большую площадь поверхности, чем сам кратер. Такие большие ореолы наблюдались у некоторых металлов (ванадий, магний, медь, свинец, серебро) и халькогенидов (антимонит, висмутин, галенит, молибденит, сфалерит, халькопирит, арсенопирит, буланжерит, никелин, раммельсбергит, шмальтин). Ореолы имели чаще всего серо-бурые, нередко зональные цвета, иногда радужные цвета интерференционной природы до 1 и 2-го порядка. При

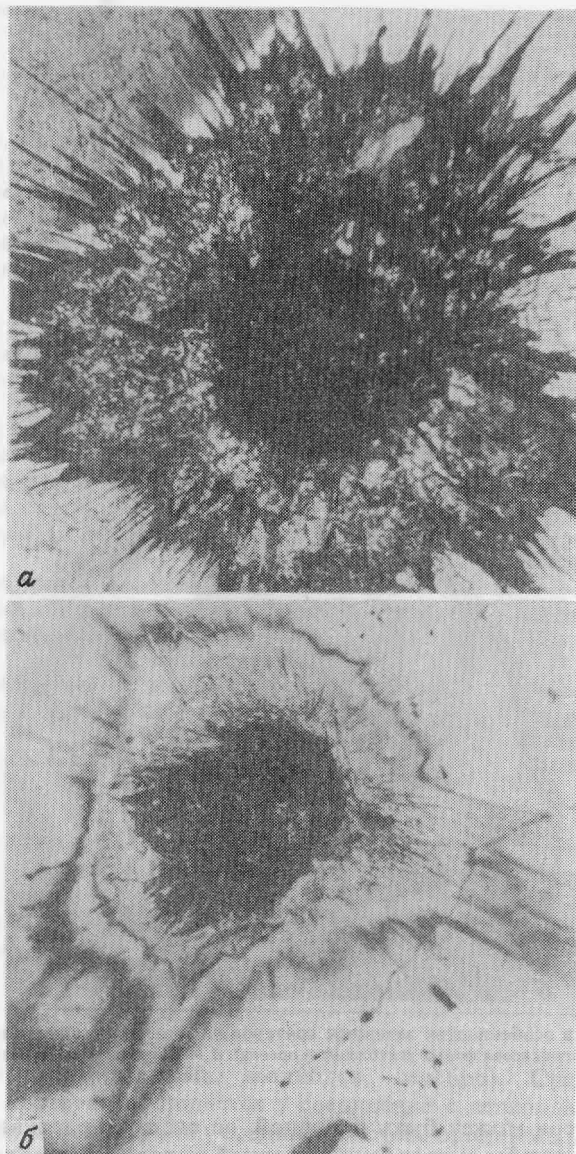


Рис. 2. Крупные лазерные кратеры с большими ореолами, увел. 50

*а* — на теллуре (глубокий кратер с мощным выбросом вещества), *б* — на никелине (широкий зональный ореол)

этом не всегда ясно, имеет ли эта окраска тепловое происхождение (образование пленки окислов за счет окисления металлов и халькогенидов при сильном тепловом разогреве). Этому должна соответствовать высокая теплопроводность минерала. Нет сомнения, что у некоторых минералов, в особенности содержащих мышьяк (каких много с большими ореолами у кратеров), ореол в значительной степени определяется напылением возогнанного и возможно измененного по фазовому составу минерала, выброшенного из кратера.

У некоторых минералов по краю кратера наблюдался отчетливый *валик* за счет выброса или выдувания материала из кратера. Из металлов он наблюдался у висмута, германия, свинца, селена, теллура, титана; из халькогенидов — у висмута,

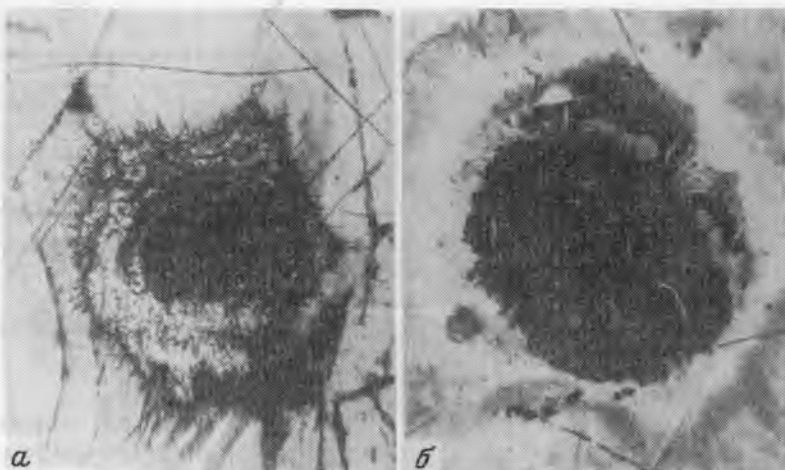


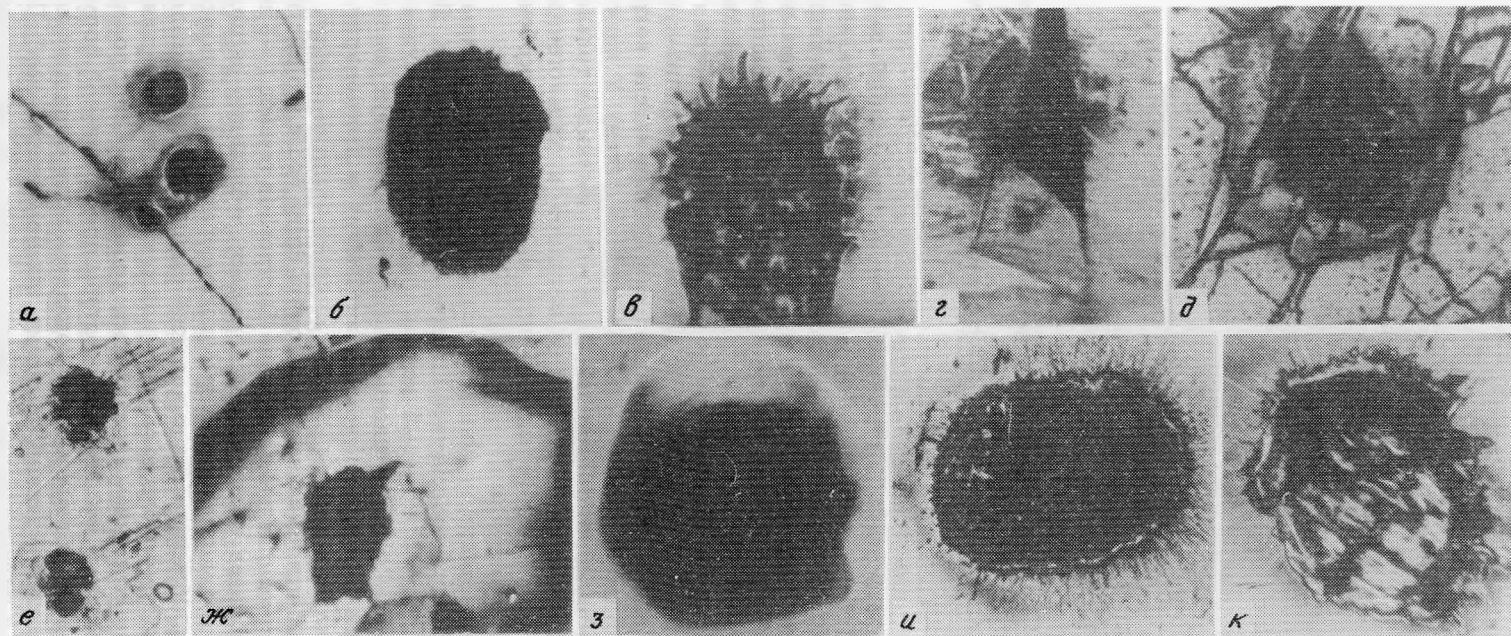
Рис. 3. Лазерные кратеры на распространенных сульфидах с резким различием их особенностей. Увел. 50

*а* — на галените (высокий валик расплавленного вещества), *б* — на халькопирите (гладкая поверхность кратера без валика)

галенита, сфалерита, раммельсбергита, шмальтина. Тонкий или слабый валик наблюдался у полупрозрачных силикатов (авгита, ильванита, сфена). У остальных минералов валик не наблюдался или наблюдались отдельные выбросы и капли. Некоторые капли и частицы выбрасывались за пределы кратера по прямым траекториям (*выбросы*). Поэтому из кратера в некоторых случаях тянутся сплошные или прерывистые (в виде черточек) лучи, вдоль которых из кратера выбрасывались частицы или целые капли. В конце таких прямых линий темного цвета иногда эти частицы неправильной формы остаются. В конце более толстых линий-лучей наблюдаются капли расплава. Так, разбрызгивание отчетливых капель вокруг кратеров наблюдалось у металлов (ванадий, железо, никель, титан). У многих других элементов наблюдался выброс только частиц. Из халькогенидов только у прустита наблюдался выброс капель. У многих металлов и халькогенидов наблюдался выброс частиц. У некоторых окислов и силикатов, особенно метамиктных, наблюдался выброс частиц.

Необходимо отметить еще такие индивидуальные особенности как сильное пламя и откалывание слоев при воздействии лазерного луча на графит. При воздействии на селен наблюдался отчетливый желтый дым, а при воздействии на аурипигмент — обильный белый дым и чесночный запах. Сильный звук (щелчок) наблюдался при воздействии лазерным лучом на антимонит и арсенопирит — минералы сурьмы и мышьяка.

При наблюдении кратеров псиломелана и тодорокита сразу после воздействия лазерным лучом было обнаружено явление довольно быстрого (в течение 1—2 первых минут) разрастание у краев кратера червеобразных, зубцевидно расположенных выступов, возможно кристаллизация высокотемпературных игольчатых кристаллов двуокиси  $MnO_2$ . У минералов с хорошей спайностью наблюдалось откалывание слоев по спайности вплоть до образования кратеров с ограничениями по спайности или вообще по трещинам (буланжерит, хромит, диопсид, полевои шпат, сподумен). Так, у сподумена наблюдались кратеры прямоугольной формы. Заполнение кратеров расплавом наблюдалось у тугоплавких минералов и веществ (кобальт, платина, борнит, галенит, станнин, ильменит, титаномагнетит, сфен). При воздействии на прозрачные и полупрозрачные минералы около кратера менялось двупреломление. Так, в изотропном сечении кварца около кратера наблюдалось



**Рис. 4.** Особенности лазерных кратеров на разных минералах. Увел. 50

*а* — на андрадите (круглые маленькие кратеры), *б* — на тодороките (без срезола, с новообразованиями), *в* — на железе (капли расплава в краях кратера), *г* — на диопсиде (скол слоя по спайности около кратера), *д* — на хромите (скол слоев по трещинам), *е* — на меди (маленькие кратеры), *ж* — на касситерите (затупленные края кратера), *з* — на биотите (вспучивание поверхности параллельно спайности), *и* — на ильваите (неглубокий кратер с разлетом мелких частиц), *к* — на ильмените (неровная поверхность кратера)

Таблица 2

## Классификация элементов строения микролазерных кратеров

Свойство	Градации	Примеры минералов
Величина кратера	Большой	Теллур, висмут
	Маленький	Медь, серебро
Форма кратера	Округлая, овальная	Андрадит, циркон
	Неровная, зазубренная	Самарскит, касситерит
Поверхность кратера	Неровная поверхность расплава	Ильменит
	Гладкая поверхность расплава	Магнетит, халькопирит
	Шероховатая поверхность	Ковеллин
Кратерные образования	Плавление	Галенит, железо
	Вспучивание	Аурипигмент, биотит
	Пузырчатое стекло	Ловчоррит
Величина ореола	Большой	Никелин, антимонит
	Маленький или нет	Тодорокит
Валик вокруг кратера	Большой	Висмут, галенит
	Маленький или нет	Гематит, тодорокит
Выброс	Капель расплава	Никель, железо
	Частиц	Сурьма, ильваит
Запах	Чесночный	Аурипигмент
Дым	Белый	Аурипигмент
	Желтый	Селен
Пламя	Сильное	Графит
Звук	Сильный	Антимонит
Откалывание слоев	По спайности	Сподумен, диопсид
	По трещинам	Хромит
Новообразования	В краях кратера	Тодорокит, халькопирит

просветление в скрещенных николях, пропадающее на расстоянии ширины кратера вдали от последнего.

В табл. 2 дается классификация характеристик микролазерных кратеров в минералах с указанием наиболее ярких примеров.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Получение лазерных кратеров на самых разнообразных непрозрачных и полупрозрачных минералах показало большое богатство форм кратеров и преобразования околократерного пространства. Взаимодействие лазерного луча с минералом носит во многом объемный характер, сопровождающийся такими явлениями как взрыв, плавление, испарение, горение вещества. Поэтому у большинства минералов форма и размер кратера мало зависят от ориентировки кристаллической структуры по отношению к направлению лазерного луча. Зато у некоторых минералов независимо от направления падения лазерного луча форма кратера была обусловлена направлениями трещин спайности или отдельности.

Взрыв является главной причиной, определяющей размеры и форму кратера. Для того чтобы произошел взрыв, вещество минерала должно поглотить значительную часть энергии, доставляемой лазерным лучом, в небольшом объеме. Прозрачные минералы пропускают лазерный луч на большую глубину без концентрации энергии в микрообъеме, и кратеры на таких минералах почти не образуются. Если такой минерал имеет дефекты (трещины, газовой-жидкие включения), то включения поглощают свет и кратер образуется (например, в полевом шпате). На прозрачных минералах, но сильно окрашенных и хорошо поглощающих свет, кратеры образуются, но обычно они имеют небольшие размеры и круглую форму (шерл, андрадит).

Таблица 3

Размеры микролазерных кратеров и тепловые свойства простых веществ (элементы)\*

Элемент	Размеры кратера, усл. ед.			Удельная теплоемкость, кал/г°С	температура плавления, °С	Удельная теплопровод- ность, кал/см·сек °С	Теплота плавления, кал/г
	диаметр максим.	диаметр миним.	Площадь условного эллипса				
Алюминий	20	15	235,5	0,2096	660,2	0,502	93,96
Ванадий	17	13	173,5	0,120	1700		
Висмут	40	30	942,0	0,028	271	0,0244	12,4—14,1
Вольфрам	1	1		0,0323	3377		61
Германий	28	20	439,6	0,072	958		
Графит	23	19	343,0	0,15		0,0117	
Железо	27	21	445,1	0,1	1535	0,2	
Индий	32	25	628,0	0,055	156,4		6,8
Магний	32	20	502,4	0,2386	651	0,376	55,5—72
Медь	9	6	42,4	0,0909	1083	0,98	51
Молибден	20	16	251,2	0,06	2622	0,35	41,6—52,1
Никель	20	14	219,8	0,1062	1455	0,1428	73
Олово	35	30	824,2	0,54	231,9	0,159	13,96
Платина	23	17	306,9	0,031	1773,5	0,167	23,7
Свинец	35	28	769,3	0,0300	327,4	0,085	5,45
Сера	18	12	169,5	0,172	115		
Серебро	13	12	122,5	0,056	960,5	0,999	19,7—26,01
Сурьма	32	26	653,12	0,05	630	0,045	24,3—40,75
Теллур	35	32	879,2	0,048	449,8	0,01433	7,4
Титан	27	24	546,4	0,1125	1800	0,036	
Цинк	22	14	241,8	0,09176	419,5	0,269	23,01—28,1
Хром	16	13	163,3	0,1039	1800	0,07	69,5

\*Тепловые свойства элементов по М.П. Славинскому [14].

У непрозрачных минералов почти вся энергия луча лазера поглощается, и величина кратера сложным образом зависит от теплофизических свойств минералов. Теплофизические свойства хорошо изучены для простых веществ (элементов). В табл. 3 сопоставлены размеры кратеров и теплофизические свойства простых веществ. Каждое теплофизическое свойство в отдельности плохо коррелирует с величиной кратера (рассчитанная площадь условного эллипса). Наилучшая зависимость наблюдается между величиной кратера и теплотой плавления. Чем больше тепла требуется для расплавления единицы веса вещества, тем меньше величина кратера (рис. 5).

Поправки в эту зависимость вносят и другие теплофизические свойства. Так, очень тугоплавкие вещества, например, вольфрам, в сочетании с большой теплотой плавления имеют очень маленький кратер. Маленький кратер у меди и серебра можно объяснить сочетанием большой теплоты плавления с очень большой теплопроводностью — энергия не концентрируется, а быстро рассеивается. Теплоемкость влияет приблизительно так же, как и теплота плавления, но в целом корреляция с размерами кратера хуже.

Теплопроводность, по-видимому, определяет ширину теплового ореола, например, у магния он очень широкий, у меди и серебра настолько широкий и слабый, что незаметен (распространение тепла по всей массе зерна).

По-видимому, на интенсивность взрыва и, следовательно, на величину кратера и ореола разлета частиц влияет химический состав минерала, особенно присутствие атомов летучих элементов (As, Sb, Te), пары которых способны создать высокое давление в области кратера, что приводит к интенсивному взрыву. Перегрев жидкости в газовой-жидких включениях и трещинах замутненных минералов

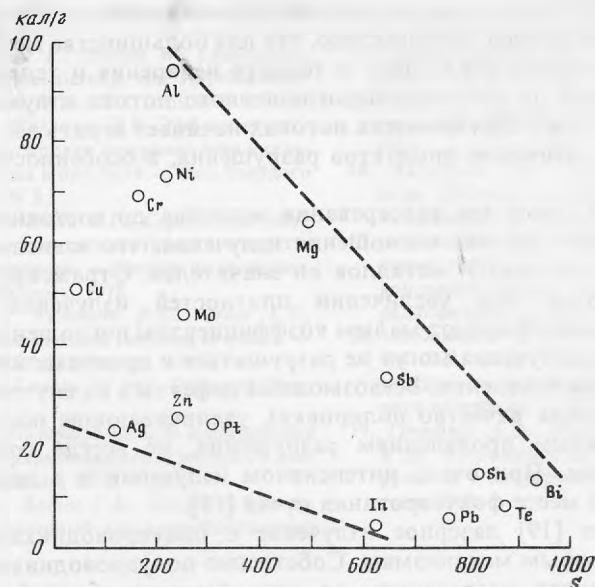


Рис. 5. Зависимость между теплотой плавления (кал/г) и размером  $S$  (площадь условного эллипса) лазерных кратеров у простых веществ

(полевой шпат) и минералов, содержащих в составе воду и гидроксил (биотит), приводит или к взрыву с расщеплением, или к вспучиванию.

Быстрое сгорание в воздухе при высокой температуре (магний, графит) сказывается на величине кратера.

Метамиктные аморфные минералы и землистые гидроокислы также обладают специфическими особенностями строения микролазерных кратеров.

Запах, звук и пламя во время удара лазерного луча отличают только немногие минералы, содержащие сильно летучие или легко сгорающие компоненты.

Таким образом, особенности строения микролазерных кратеров определяются природой минералов. При большом разнообразии этих особенностей микролазерные кратеры могут быть использованы в диагностике минералов как дополнительный диагностический признак.

Действие лазерного излучения различной мощности на твердые тела разной природы подробно изучалось физиками. Краткий обзор полученных результатов, имеющий значение для геологических объектов, дан в работе [15]. Здесь подчеркивается, что лазерное излучение воздействует на вещество в зависимости от типа химической связи в нем: металлы, диэлектрики, полупроводники. Экспериментальные исследования показали, что для каждого класса и вида веществ имеется своя критическая плотность потока излучения при заданных форме и длительности импульса, по достижении которой начинается плавление, а затем и испарение вещества. Весьма незначительное время задержки, необходимое для разогревания вещества в месте воздействия, зависит от его теплофизических свойств (теплоемкости, теплопроводности и т.п.). От этого в основном зависит и форма кратеров, получаемых при импульсном воздействии.

Взаимодействие лазерного излучения умеренной плотности с металлами согласно работе [16] зависит от их теплофизических свойств и, в особенности, от теплопроводности. В месте воздействия происходит плавление и испарение металла. Соотношение плотности потока и теплопроводности позволяет описать большинство характеристик процесса разрушения. Интересно, что значительную долю продуктов разрушения составляют брызги жидкого металла, выбрасываемые

потоком пара, и в довольно широком интервале световых потоков форма кратера не меняется, а только ее размер. Установлено, что для большинства металлов значение удельной энергии разрушения близко к теплоте испарения и тепловой механизм разрушения действует до плотностей поглощенного потока излучения приблизительно  $10^9$  —  $10^{10}$  вт/см<sup>2</sup>. При больших потоках начинает играть все большую роль гидродинамическое движение продуктов разрушения, в особенности, газодинамические явления [17].

Энергия, необходимая для разогревания вещества до состояния плавления и испарения, подводится за счет поглощения излучения, что зависит от коэффициента поглощения вещества. У металлов он значителен. Отражение света полированной поверхностью при увеличении плотностей излучения уменьшается. Диэлектрики, которые обладают малым коэффициентом поглощения, при малых и умеренных потоках излучения могут не разрушаться и пропускать свет, не нагревшись до температуры плавления. Всевозможные дефекты в их внутреннем строении и на поверхности (даже качество полировки), увеличивающие поглощение света, приводят к различным проявлениям разрушения, не всегда сопровождаемым кратерообразованием. При очень интенсивном излучении и в диэлектриках образуются кратеры в месте фокусирования пучка [18].

Согласно работе [19] лазерное излучение с полупроводниками взаимодействует по двум основным механизмам. Собственно полупроводниковый механизм разрушения обусловлен нагреванием за счет безизлучательной рекомбинации электронно-дырочных пар, генерированных потоком лазерного излучения. Так называемый индуцированный металлический механизм разрушения получается при нагревании за счет поглощения света на неравновесных свободных носителях тока. Эти механизмы существенно зависят от ширины запрещенной зоны диэлектрика. Легирование проводника примесями увеличивает концентрацию свободных носителей и коэффициент поглощения. При сильном легировании получается собственно металлический механизм разрушения. При импульсном воздействии лазерного излучения на полупроводник для его заметного разрушения необходимо значительное превышение температуры нагрева по сравнению с температурой его плавления.

Изложенные закономерности хорошо согласуются с наблюдаемыми нами явлениями при разрушении минералов дозированным лазерным излучением.

Дальнейшие исследования необходимо сосредоточить на уточнении зависимости размеров и формы микролазерных кратеров от природы вещества минералов, на исследовании получаемых новообразований.

Морфология и другие особенности кратеров, получаемых на минералах при дозированном воздействии лазерного луча, могут оказаться интересными индикаторами в связи с отработкой режимов количественного лазерного микроспектрального анализа минерального сырья. Минералогическая природа анализируемого вещества, безусловно, очень существенно должна влиять на выбор мощности применяемого лазерного излучения и времени его воздействия на пробу.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Менке Г., Менке Л. Введение в лазерный эмиссионный микроспектральный анализ. М.: Мир, 1968. 250 с.
2. Шафранов Н.К., Кузнецов А.Г. О пирогенных стеклах, получаемых при воздействии лазерного луча на вулканические породы. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 1974, ч. 103, N 2.
3. Шафранов Н.К., Кузнецов А.Г. О разрушении минералов лучом непрерывно действующего лазера. — Изв. вузов, Геология и разведка, 1975, N 7.
4. Шафранов Н.К., Глухов Ю.Ю., Фролов Ф.Ф. Пирогенные изменения серноколчеданных руд в зоне воздействия луча лазера. — Изв. вузов, Геология и разведка, 1975, N 8.
5. Шафранов Н.К., Глухов Ю.Ю., Кузнецов А.Г. Преобразование состава и физических свойств минерального вещества в зоне воздействия луча лазера. — Изв. вузов, Горн. журнал, 1978, N 4.
6. Шафранов Н.К., Кузнецов А.Г. О разрушении и преобразовании горных пород под воздей-



- ствием лазерного луча. — Изв. вузов, Геология и разведка, 1980, N 5.
7. *Kramer W., Lange P., Sohrn W.* Laserexperimente zur Charakterisierung von Impaktprozessen. — *Ztschr. Geol. Wiss.*, 1981, vol. 9, N 2.
  8. *Зубринов И.И., Шелопут Д.В.* Эффект акусто-термической фокусировки лазерного луча в халькогенидных стеклах и прустите. — *Физ. твердого тела*, 1975, т. 17, N 3.
  9. *Галкин В.М., Ненашев Б.Г., Сербуленко М.Г.* Разрушение поверхности синтетического прустита лазерным излучением. — *Исслед. по эксперим. минерал.*, Новосибирск, 1978.
  10. *Anderson T.L., Newnham R.E., Cross L.E., Laughner J.W.* Laserinduced twinning in quartz. — *Phis. Status Solidi (a)*, 1976, vol. 37, N 1.
  11. *Lasers fear not Knaats.* — *Ind. Diamond Rev.*, 1980, March.
  12. *Лихачев А.П.* Лазерный способ исследования веществ при сверхвысоких температурах и давлениях. — *Геохимия*, 1978, N 10.
  13. *Балашов И.Ф., Лодин Г.Б., Лукин А.В.* и др. Портативный лазерный микропроботборник для полевых геологических исследований. — *Ж. прикл. спектроскопии*, 1979, т. 31, N 4.
  14. *Славинский М.П.* Физико-химические свойства элементов. М.: *Металлургиздат*, 1952, 763 с.
  15. *Косовец Ю.Г., Ставров О.Д.* Локальный спектральный анализ в геологии. М.: *Недра*, 1983.
  16. *Анисимов С.И., Имас Я.И., Романов Г.С.* и др. Действие излучения большой мощности на металлы. М.: *Наука*, 1970.
  17. *Афанасьев Ю.В., Крохин О.Н.* Газодинамическая теория воздействия излучения лазера на конденсированное вещество. — *Квантовая радиофизика*. — *Тр. ФИАН*, 1970, т. 52.
  18. *Ашкинадзе Б.М., Владимиров В.И., Лихачев В.А.* и др. Разрушение прозрачных диэлектриков под воздействием мощного лазерного излучения. — *ЖЭТФ*, 1966, N 5.
  19. *Гринберг А.А., Мехтиев Р.Ф., Рывкин С.М.* и др. Поглощение лазерного излучения и разрушение в полупроводниках. — *Физ. твердого тела*, 1967, т. 9, N 5.

# МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

УДК. 549.623.9

*Н.В. БУЛАВКО, О.Л. СВЕШНИКОВА*

## О ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛАХ В ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СКАРНАХ ДАЛЬНЕГОРСКА (Приморье)

Глинистые минералы нередко наблюдаются в скарных телах скарно-полиметаллических месторождений Дальнегорска. Они обнаружены в пределах Первого Советского, Верхнего, Садового и Николаевского месторождений, но особенно отчетливо прослеживаются в месторождениях Восточный и Западный Партизан.

Рудные тела Дальнегорских месторождений представлены сульфидно-геденбергитовыми скарнами. Главными минералами являются геденбергит, сфалерит, галенит, кальцит, а иногда также и кварц. Пространственно выделения глинистых минералов тяготеют к средним и нижним горизонтам рудных тел и приурочены, главным образом, к участкам развития раннего белого кальцита. При этом они либо выполняют в кальците (так же, как иногда и в известняке) полости и пустотки растворения, либо проникают в кальцит в виде четких секущих прожилков или по спайности, образуя в нем своеобразные прослои.

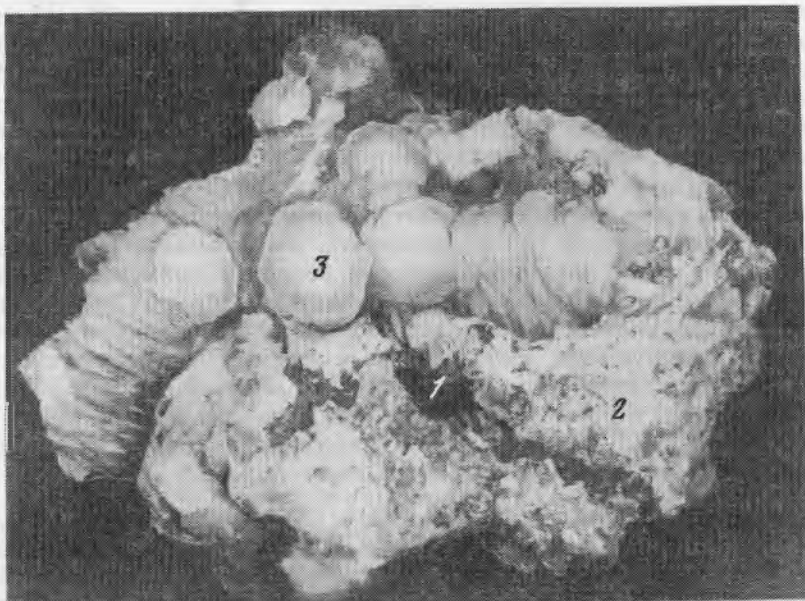
Характерна тесная ассоциация глинистых минералов с сульфидами, в особенности со сфалеритом. В галените они обычно выполняют пустотки растворения. Со сфалеритом нередко встречаются вместе в прожилках, секущих кальцит. При этом сфалерит, иногда с пиритом и халькопиритом, выполняет центральную часть прожилка, а глинистый минерал приурочен к его краевым частям (рис. 1). Вместе с кварцем он нередко образует "рубашки" на кристаллах сфалерита, а в месторождении Восточный Партизан, также вместе с кварцем наблюдается в виде цемента брекчии, обломки которой представлены сфалеритом.

Заполняя трещины и полости в кальците глинистый минерал частично замещает кальцит. Границы прожилков очень неровные, с многочисленными заливами и карманами. Под микроскопом отчетливо видна корродированная поверхность кальцита и его многочисленные реликтовые зерна среди глинистого минерала.

Объектом детального исследования явился глинистый материал из месторождения Восточный Партизан. Он представлен белой и серовато-белой землистой массой, иногда довольно рыхлой, жирной наощупь. Изредка образует в кварце шарики размером до 1 см в диаметре. При исследовании выполнены рентгеновский, химический и термический анализы, а также использованы данные ИК-спектроскопии.

В результате было установлено, что исследуемый материал представляет собой смесь глинистого минерала и количественно подчиненных ему кальцита и кварца. Глинистый минерал уверенно диагностируется рентгенографически. В рентгеновской лаборатории ВИМСа были сняты дифрактограммы обычного образца, насыщенного этиленгликолем и прокаленного. Анализ дифракционных картин дает основание рассматривать исследуемый глинистый минерал как нерегулярное смешанослойное хлорит-монтмориллонитовое соединение с примерно равным соотношением слоев (0,5:0,5) и тенденцией к их упорядоченности.

На дифрактограмме обычного образца зарегистрированы следующие базальные отражения: 14,46 (100); 7,32 (30); 4,88 (55); 4,45 (10); 3,64 (30); 2,91; 2,56 и 1,540 в Å.



Жилка монтмориллонита (2) и сфалерита (1) в раннем кальците (3)

При насыщении ориентированных агрегатов этиленгликолем наблюдается увеличение первых трех базальных отражений до 15,56; 7,68 и 5,16 Å соответственно. После прокалывания образца все эти линии смещаются в сторону меньших величин: 12,24 и 7,18 Å.

Наличие смешанослойной структуры фиксируется прежде всего по отсутствию целочисленности базальных отражений. Кроме того, как показали исследования В.А. Дрица и Б.А. Сахарова [1] для диагностики смешанослойных минералов важны положение наиболее сильного малоуглового рефлекса с  $\alpha$  14,46 Å (в нашем случае), а также число и форма отражений в области углов  $\theta$  от 4 до 7°. В этом интервале на дифрактограмме исследуемого минерала наблюдается лишь один рефлекс с  $d = 7,32$  Å.

Существование в структуре исследуемого глинистого минерала хлоритовых и монтмориллонитовых слоев подтверждается данными ИК-спектроскопии. Монтмориллонитовые слои характеризуются деформационными полосами поглощения: 475; 520  $\text{см}^{-1}$  и полосами валентных колебаний 1040 и 3620  $\text{см}^{-1}$ ; хлоритовые слои полосами валентных колебаний: 1010; 3360 и 3530  $\text{см}^{-1}$ .

По данным химического анализа исследованный материал содержит (в %):  $\text{SiO}_2$ —52,24;  $\text{TiO}_2$ —0,08;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —17,30;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ —0,34;  $\text{FeO}$ —0,16;  $\text{MnO}$ —0,30;  $\text{MgO}$ —4,74;  $\text{CaO}$ —2,93;  $\text{Na}_2\text{O}$ —0,04;  $\text{K}_2\text{O}$ —0,03;  $\text{H}_2\text{O}^\pm$ —20,51;  $\text{CO}_2$ —2,0<sup>1</sup>.

Пересчет химического анализа на формулу минерала практически невозможен, поскольку смешанослойные соединения характеризуются гетерогенностью химического состава. Кроме того, исследованный материал содержал в качестве примеси кварц и карбонаты.

Изложенный выше фактический материал о приуроченности выделений глинистого минерала к рудным телам, о тесной связи этих выделений с сульфидами свидетельствует, на наш взгляд, о его гидротермальном происхождении в Дальнегорских месторождениях. При этом необходимо заметить, что рудные тела этих

<sup>1</sup>  $\text{CO}_2$  определялось из отдельной навески, поэтому его содержание не следует включать в общую сумму анализа. Аналитик Г.А. Осолодкина.

месторождений расположены в основном среди известняков и значительно ниже слабо развитой зоны окисления<sup>1</sup>. Тем самым исключается возможность образования глинистых минералов за счет разрушения первичных алюмосиликатов. Примеры гипогенного образования глинистых минералов в природе не так уж редки. В своеобразных грейзенах Дорова-Бабайя (Северная Нигерия) установлен гидротермальный каолинит, в ртутных месторождениях в ассоциации с киноварью довольно часто встречается диксит (Никитовка, УССР) [2], нередок в природе и гидротермальный сапонит. Судя по литературным данным, в гипогенных условиях чаще образуются минералы группы каолинита, чем минералы группы монтмориллонита. Однако и для последних известны подобные примеры. Так, в золото-серебряных гидротермальных жилах месторождения Сайгоши (Япония) установлен бейделлит [3], гипогенный монтмориллонит вместе с каолинитом развит в зонах интенсивной серицитизации кварцитовидных песчаников на контакте гидротермальных жил с кварцем (Памир) [2], известно образование монтмориллонита, а также нонтронита из низкотемпературных гидротермальных растворов в районе действия вулканов [2, 4]. В полиметаллических месторождениях гипогенный хлорит-монтмориллонитовый минерал отмечается впервые.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дриц В.А., Сахаров Б.А. Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов. — Тр. ГИН. М.: Наука, 1976, вып. 295.
2. Годовиков А.А. Минералогия. М.: Недра, 1975. 291 с.
3. Nagasawa Kenusuke, Noro Harufumi, Ito Masa-hario. Beidellite from the Scigoshe mine, Shezuoka Prefecture. — I. Japan Miner., 1981, vol. 10, N 5.
4. Haymon Rachel M., Kastrener Miriam. Hot spring deposit an the East Pacific Riss at 21°n, preliminary description of mineralogy and genesis. — Earth and planet Sci. Gett., 1981, vol. 53, N 3.

УДК 549.324.64

Р.А. ВИНОГРАДОВА, Е.П. ЗАХАРОВ, Г.А. КРУТОВ

### АЛЛОКЛАЗИТ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ХОВУ-АКСЫ (Тувинская АССР)

Природное соединение  $CoAsS$  образует две полиморфные модификации: 1) кубическую — хорошо известный и распространенный кобальтин и 2) моноклинную (псевдоромбическую) — сравнительно недавно достоверно определенный и менее распространенный аллоклазит [1, 2]. Кобальтин и аллоклазит отчетливо различаются по рентгеновской картине [3], а при исследовании под микроскопом в отраженном свете — по оптическим свойствам, в частности по характеру спектров отражения [4, 5]. Различна и микротвердость этих минералов, более высокая у кобальтина.

В ряду  $FeAsS$  —  $CoAsS$  (арсенопирит — данаит — глаукодот — аллоклазит) аллоклазит является богатым кобальтом членом. Соотношение  $Co:Fe$  в минерале отвечает 65:35 — 100:0, что соответствует содержанию  $Co$  от 23 до 35 вес. % при содержании изоморфной примеси  $Fe$  меньше 12 вес.%. Изоморфная примесь  $Ni$  менее характерна. Содержание ее обычно не превышает 1—1,5 вес.% и лишь в единичных случаях достигает 7—8,8 вес.% [6].

Аллоклазит обнаруживается в составе кобальт-никелевых руд различных месторождений мира [1]. Известны как самостоятельные его выделения, так и

<sup>1</sup> Исключение составляет месторождение Верхнее.

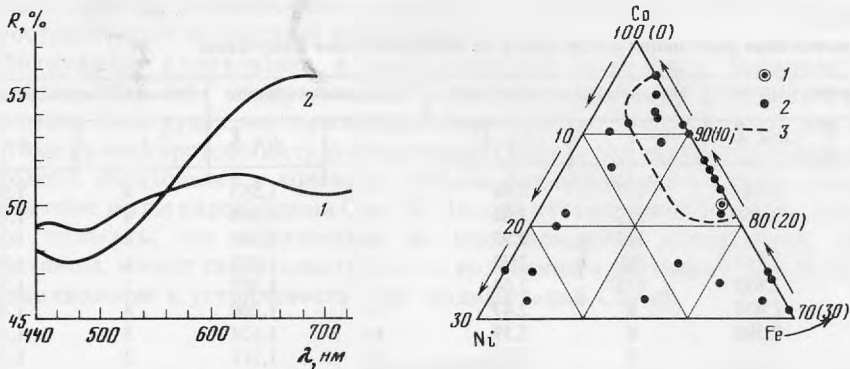


Рис. 1. Спектры отражения аллоклазита (1) из месторождения Хову-Аксы и кобальтина (2), по [5]  
 Рис. 2. Соотношение между Co, Fe, и Ni (в ат.%) в составе природного аллоклазита  
 1 — состав аллоклазита из месторождений Хову-Аксы; 2 — состав аллоклазита из месторождений СССР и других регионов [1, 2]; 3 — контуры поля наиболее распространенных в природе составов кобальтина

совместные зональные образования с арсенопиритом, данаитом и глаукодом. Нередко в ассоциации с аллоклазитом присутствует кобальтин.

В СССР аллоклазит впервые достоверно диагностирован и описан в Дашкесанском и Абаканском железорудных месторождениях в составе поздней кобальтовой минерализации [4, 7, 8]. Судя по составу и рентгеновской картине, к аллоклазиту следует также относить "высококобальтистый глаукодом" [9] и "структурную разновидность кобальтина", или "ортокобальтин" [10—12], описанных в ряде месторождений Тувинской АССР.

Новая находка аллоклазита установлена в мышьяково-кобальт-никелевом месторождении Хову-Аксы в Тувинской АССР. Минерал обнаружен на Северном участке месторождения в керне скважины N 847, взятом с глубины 460 м. Вкрапленность зерен аллоклазита размером 0,5—1 мм наблюдалась в кальцитовом прожилке, секущем скарнированные породы вблизи жилы N 157. Наряду с аллоклазитом, но изолированно от него, в кальцитовом прожилке присутствовали также редкие мелкие зерна халькопирита.

В отраженном свете аллоклазит кремово-белый, двуотражение незаметно. Зерна его имеют идиоморфную или неправильную форму, иногда корродированы и замещаются халькопиритом. В скрещенных николях аллоклазит заметно анизотропен от розовато-фиолетового до зеленовато-желтого. Отдельные зерна в скрещенных николях обнаруживают двойникование как у марказита. Спектр отражения минерала (табл. 1, рис. 1) отличен от такового кобальтина и близок к спектру отражения аллоклазита из месторождения Бу-Аззер [5]. Микротвердость аллоклазита, измеренная на разноориентированных зернах (10 замеров) при нагрузке 100 Г на приборе ПМТ-3, тарированном по NaCl, колеблется в пределах

Таблица 1

Значения коэффициентов отражения  $R$  аллоклазита из месторождения Хову-Аксы в интервале спектра 440—700 нм

$\lambda$ , нм	$R$ , %	$\lambda$ , нм	$R$ , %	$\lambda$ , нм	$R$ , %	$\lambda$ , нм	$R$ , %
440	49,0	520	49,7	600	51,1	680	50,3
460	49,0	540	50,2	620	51,3	700	50,3
480	48,6	560	50,5	640	51,0		
500	49,0	580	51,0	660	50,8		

Измерения выполнены в оптической лаборатории ЦНИГРИ Л.И. Бочек на приборе ФМЭ-1 (этalon — кремний, зонд 0,02 мм, объектив 21×0,40).

Таблица 2

## Межплоскостные расстояния аллоклазита из месторождения Хову-Аксы

Изучавшийся образец		Эталонный аллоклазит, по [3]		Изучавшийся образец		Эталонный аллоклазит, по [3]	
<i>l</i>	<i>d/n</i> , Å	<i>l</i>	<i>d/n</i> , Å	<i>l</i>	<i>d/n</i> , Å	<i>l</i>	<i>d/n</i> , Å
1	3,60	1/2	3,58	2	1,553	4	1,546
1	3,05	1/2	3,02	3	1,490	4	1,488
—	—	1/2	2,93	2	1,388	4	1,397
10	2,745	10	2,75	1	1,238	1	1,238
1	2,638	1/2	2,64	1	1,222	1	1,219
10	2,471	8	2,47	4	1,200	4	1,199
7	2,398	6	2,39	4	1,124	5	1,124
—	—	2	2,31	2	1,111	2	1,112
1	2,141	2	2,13	1	1,095	3	1,090
2	2,010	1	2,02	1	1,080	1/2	1,076
2	1,970	3	1,961	2	1,064	3	1,065
8	1,821	10	1,816	2	1,040	2	1,039
1	1,785	1	1,783	4	1,024	4	1,023
3	1,740	1	1,732	3	1,014	4	1,016
3	1,649	4	1,640	4	0,993	5	0,993
2	1,588	3	1,580	4	0,983	6	0,983

Камера РКД-57, Fe-излучение.

Таблица 3

## Состав аллоклазита из месторождения Хову-Аксы (по данным электронно-зондового анализа)

Анализ	Содержание, вес. %						Кoeffициенты в формуле					Отноше- ние As/S
	Co	Fe	Ni	As	S	Сумма	Co	Fe	Ni	As	S	
1	31,0	5,40	0,35	44,6	20,2	101,55	0,851	0,156	0,010	0,963	1,019	0,95
2	30,4	6,44	0,25	42,4	21,8	101,29	0,823	0,184	0,007	0,903	1,084	0,83
3	29,9	5,77	0,31	43,8	20,5	100,28	0,827	0,168	0,009	0,953	1,043	0,91
4	28,7	6,25	0,88	44,4	20,5	100,73	0,792	0,182	0,024	0,963	1,039	0,92
5	30,0	5,96	0,45	43,8	20,8	101,01	0,822	0,172	0,012	0,945	1,048	0,90

(сред-  
нее)

Пр и м е ч а н и е. Анализ выполнен Н.С. Рудашевским на микросонде MS-46 фирмы Cameca. Условия анализа: 20 кВ, 20 мА, диаметр зонда 1 мкм, эталоны — чистые металлы (Co, Ni, Fe), пирит (на S), искусственные GaAs и InAs (на As).

535—690 КГС/мм<sup>2</sup>. Полученные значения сопоставимы с имеющимися данными по микротвердости минерала из месторождений Дашкесанского, Абаканского и Бу-Азер [4, 5, 7], и все вместе показывают, что микротвердость аллоклазита ниже микротвердости арсенипирита и кобальтина [13]. Из стандартных реактивов на минерал в аншлифе действует только HNO<sub>3</sub>, которая вызывает побурение или потускнение его полированной поверхности. При этом зональность или иная неоднородность в зернах не выявлялась.

Рентгенограмма изучавшегося аллоклазита близка к эталонной (табл. 2) и отлична от таковой кобальтина [3].

Состав аллоклазита из месторождения Хову-Аксы (средние данные электронно-зондового анализа по 4 точкам) отвечает формуле (Co<sub>0,822</sub>Fe<sub>0,172</sub>Ni<sub>0,012</sub>)<sub>1,007</sub>As<sub>0,945</sub>Si<sub>1,048</sub> (табл. 3). При содержании Co в 30 вес. % в минерале устанавливаются изоморфные примеси Fe (5,96 вес. %) и Ni (0,45 вес. %). Отношение As/S в нем составляет 0,9, что отражает незначительный избыток S и дефицит As в анионной части. На треугольной диаграмме составов (рис. 2) изученный аллоклазит отвечает наиболее распростра-

ненным в природе составам этого минерала и попадает в поле обычного (наиболее распространенного по составу) кобальтина [1, 2].

Обнаружение аллоклазита в месторождении Хову-Аксы пополняет список установленных в нем минералов [14] и выявляет еще одну минеральную форму нахождения Co в рудах месторождения. Вероятнее всего аллоклазит, как и другие известные на месторождении сульфоарсениды (кобальтин, герсдорфит, арсенопирит, глаукоdot), образовался в конечную стадию формирования скарнов, вмещающих карбонатные жилы с арсенидами Co и Ni. Исходя из экспериментальных данных [15], можно полагать, что образование на месторождении аллоклазита, наряду с кобальтином, может свидетельствовать о колебании в растворах As и S, что влияет на возникновение и устойчивость этих модификаций CoAsS.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Боришанская С.С., Виноградова Р.А., Крутов Г.А.* Минералы никеля и кобальта. М.: Изд-во МГУ, 1981.
2. *Виноградова Р.А., Крутов Г.А.* О сульфоарсенидах кобальта, никеля и железа (состав, структурные особенности, свойства, номенклатура). — В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 28. М.: Наука, 1979.
3. *Berry L.G., Thompson R.M.* X-ray powder data for ore minerals: the Peacock atlas. — Geol. Soc. Amer., 1962, vol. 85.
4. *Рудашевский Н.С.* и др. Минералы ряда FeAsS—CoAsS (на примере Абаканского железорудного месторождения). — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов эндогенных месторождений. Л.: Наука, 1975.
5. *Крутов Г.А., Виноградова Р.А., Рудашевский Н.С.* Аллоклазит в рудах никель-кобальтовых месторождений района Бу-Аззер (Марокко). — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, N 12.
6. *Виноградова Р.А., Крутов Г.А., Рудашевский Н.С.* О разновидности никелевого аллоклазита. — Докл. АН СССР, 1975, т. 222, N 5.
7. *Боришанская С.С., Крутов Г.А., Махмудов А.И.* Аллоклазит из Южно-Дашкесанского железорудного месторождения (Азерб. ССР). — Докл. АН СССР, 1965, т. 161, N 5.
8. *Махмудов А.И.* Минералы кобальта в рудах Северо-Западного железорудного участка Дашкесанского месторождения (Азерб. ССР). — Учен. зап. Азерб. ун-та. Сер. геол.-геогр. наук, 1973, N 3.
9. *Шишкин Н.Н.* О высококобальтистой разновидности глаукоdotа. — Зап. Всес. минер. об-ва, 1962, ч. 91, вып. 1.
10. *Полушкина А.П., Сидоренко Г.А.* Структурная разновидность кобальтина. — Докл. АН СССР, 1963, т. 153, N 6.
11. *Шишкин Н.Н.* Не ромбическая разновидность кобальтина, а высококобальтистый глаукоdot (по поводу статьи Полушкиной и Сидоренко "Структурная разновидность кобальтина"). — Зап. Всес. минер. об-ва, 1965, ч. 94, вып. 4.
12. *Поваренных А.С.* Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев: Наук. думка, 1966.
13. *Лебедева С.И.* Микротвердость минералов. М.: Недра, 1977.
14. *Шишкин Н.Н.* и др. Новые данные по Ховуаксинском месторождении. — Тр. ин-та Гипроникель, 1967, т. 35.
15. *Maurel C., Picot P.* Stabilité de l'allocklasite et de la cobaltite dans les systèmes Co—As—S et Co—Ni—As—S. — Bull. Soc. franc. minér. et cristallogr., 1974 (1975), vol. 97.

## НОВЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ ГАРРОНИТА ИЗ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

Минералы обнаружены на Кольском полуострове в зоне контакта кварцевых альбитофиров и толщи переслаивания кордиерит-андалузитовых роговиков с порфироидами. Установлены они в керне скважины на глубине 65 м от дневной поверхности. В зоне контакта указанных пород проявлена интенсивная хлоритизация и развита система мелких параллельных трещин. Стенки этих трещин покрыты корочками ромбоэдрических бесцветных кристаллов шабазита и тонкоигольчатых кристаллов актинолита. Среди кристаллов шабазита наблюдаются редкие сферолиты цеолитов (рис. 1).

Сферолиты цеолитов проявляют зональное строение: основную часть сферолита слагает лучистый минерал светло-коричневого или желто-коричневого цвета, а тонкую краевую зону — бесцветный минерал без выраженного лучистого строения. Размеры сферолитов от 0,1 до 0,5 мм, толщина краевой зоны бесцветного минерала 0,01—0,02 мм.

Под микроскопом минералы анизотропны, с небольшим значением двупреломления, одноосные, положительные. Для лучистого минерала измеренные показатели преломления составляют:  $n_e = 1,507$ ,  $n_o = 1,503$ . По оптическим характеристикам минералы не различаются. В ультрафиолетовом свете и катодных лучах свечением не обладают. Плотность лучистого минерала, измеренная в микробюретке,  $2,21 \text{ г/см}^3$ .

По рентгенограмме порошка лучистый минерал изоструктурен с гарронитом [1, 2] и полностью аналогичен синтетическим цеолитам Са-Р<sub>Т</sub>[3] и Cash — 11 [4]. Последний, как это показано А. Тейлором и Р.Роем [3], изоструктурен с Са-Р<sub>Т</sub>. О пространственной группе гарронита и синтетических цеолитов сведений в литературе нет. По аналогии с Са-Р<sub>Т</sub> минерал отнесен к тетрагональной сингонии. Вычисленные параметры элементарной ячейки составляют:  $a_0 = 9,96 \pm 0,02$ ,  $c_0 = 10,37 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $z = 1$ . С этими параметрами рентгенограмма порошка проиндифицирована полностью. Многократные попытки получить полную рентгенограмму минерала краевой зоны оказались неудачными и полученные рентгенограммы его содержат только небольшое число слабых отражений, полностью соответствующих сильным линиям гарронита и изоструктурных синтетических цеолитов (табл. 1). Это свидетельствует, что оба минерала, образующие сферолиты, являются гарронитом.

ИК-спектр лучистого цеолита, записанной О.А. Залкиндом (Институт химии КФ АН СССР), содержит широкую полосу поглощения в области  $3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ , обусловленную валентными колебаниями  $\text{H}_2\text{O}$ , и соответствующую ей полосу с частотой  $1650 \text{ см}^{-1}$ , связанную с деформационными колебаниями молекулярной воды в минерале. Положение и характер этих полос поглощения аналогичен таковым большинства цеолитов. На ИК-спектре четко выделяются полосы поглощения, обусловленные колебаниями полиэдров  $\text{AlO}_4$  и  $\text{SiO}_4$ : 1100, 1005, 775, 745, 695, 665, 600 и  $440 \text{ см}^{-1}$ .

Изучение химического состава показало существенное различие в соотношении катионов (Са, Na и К) лучистого минерала и бесцветной краевой зоны. Последний минерал характеризуется высоким содержанием калия, благодаря чему на растровых картинах краевая зона сферолитов четко выделяется в характеристическом излучении калия (рис. 2).

Химический состав обоих разновидностей гарронита приведен в табл. 2, где для сравнения также даны анализы гарронита из Сибири [5], Ирландии и Исландии [1].





Рис. 1. Сферолитовые выделения гарронита среди ромбоздрических кристаллов шабазита. РЭМ фотография, увел. 60

Расчет формул разновидностей гарронита, исходя из 32 атомов кислорода в безводной части формулы, приведены в табл. 3. В эту таблицу помещены расчеты согласно идеализированных формул гарронита, определяющих этот минеральный вид в минералогических справочниках.

Сравнение соотношения катионов Са, Na и К в кольских образцах и гарронита, по литературным данным, а также с идеализированным составом гарронита, позволяет считать, что рассматриваемые цеолиты сферолитов представляют собой новые разновидности: лучистый минерал — Са-гарронит, бесцветный минерал краевой зоны — К-гарронит.

Для цеолитов характерно замещение в катионной части по схеме  $AlCa-Si(Na, K)$ . В частности, этой схемой замещения объяснено Дж. Уолкером [7] изменение состава в жисмондинах. Этот тип замещения виден из сравнения формульных коэффициентов Са- и К-гарронита, но в составе гарронитов, по литературным данным, несмотря на высокое содержание натрия, четко не устанавливается.

Исследования по катионному обмену [3] говорят о том, что в ассоциации с гарронитом должны существовать натриевые или калиевые тетрагональные (К—Р<sub>Т</sub>) типы цеолитов. Это действительно подтверждается в наших образцах, когда лучистый Са-гарронит обрастается тонкой зоной калиевой разновидности с незначительным количеством натрия.

Содержание воды в цеолитах уменьшается с увеличением объема катионов, при замене одних другими. Такая корреляция устанавливается в шабазите [8]. Однако для тетрагональных цеолитов Р-типа в пределах структурной группы с увеличением объема катиона увеличивается объем элементарной ячейки и на содержание воды большого влияния не оказывает. Некоторый эффект оказывает ионный потенциал катиона. Наименьшее количество молекул воды отмечается в тетрагональных Р-типа цеолитах с катионами К, Rb и Cs [3]. К—Р<sub>Т</sub> цеолит был синтезирован с 10,8%

Таблица 1

## Межплоскостные расстояния разновидностей гарронита [А]

Гарронит [2]		Цеолит Са-Р <sub>Т</sub> [3]			Са-гарронит			К-гарронит	
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>i</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>изм.</sub>	<i>d</i> <sub>выч.</sub>	<i>hkl</i>	<i>d</i>
80	7,15	80	7,13	101	10	7,2	7,18	101	7,3
80	4,95	60	4,95	200	9	4,99	4,98	200	5,05
100	4,12	70	4,15	112	10	4,18	4,18	112	4,15
60	4,07	50	4,07	211	5	4,09	4,09	211	
60	3,22	40	3,24	103	5	3,28	3,27	103	3,26
100	3,14	100	2,14	301	10	3,16	3,16	301	3,18
20	2,88	4	2,893	222					2,94
					2ш	2,76	2,76	320	
10	2,68	10	2,708	213			2,73	213	
100	2,66	60	2,674	312	10	2,694	2,692	312	2,70
10	2,54	8	2,573	004	3	2,595	2,593	004	
20	2,34	8	2,334	411	3	2,349	2,348	411	
20	2,22	4	2,211	420	1р	2,227	2,227	420	
10	2,12	4	2,125	332	1р	2,137	2,139	332	
10	2,05	6	2,072	224	4	2,086	2,088	224	
6	2,03	2	2,030	422					
20	1,970	6	1,985	314	1	2,005	2,002	314	
20	1,938	6	1,940	431;501	1	1,950	1,953	510;501	
20	1,805	4	1,811	512;521	2ш	1,823	1,821	521;512	
40	1,770	6	1,782	404	5	1,791	1,787	225;404	
10	1,745								
10	1,730	6	1,746	305	3	1,756	1,759	305	
40	1,705	4	1,713	503;433	4ш	1,723	1,726	503;433	
10	1,665	2	1,674	244	2р	1,684	1,685	531	
40	1,645	4	1,647	600	2	1,654	1,659	325;600	
40	1,605	2	1,612	523;532	1р	1,615	1,617	611;523	
		2	1,505	316	4	1,512	1,515	316	
		4	1,463	613;631	3р	1,475	1,480	613;631	
		4	1,387	604	4ш	1,395	1,396	711;604	
		4	1,367	525	3	1,375	1,372	702	
		2	1,353	633	2ш	1,360	1,359	552;633	
					2р	1,329	1,334	544	
					1р	1,313	1,316	703	
					2	1,281	1,283	643	
					3р	1,270	1,268	732	
					3р	1,262	1,263	526	
					1р	1,212	1,211	802	
					2	1,196	1,196	653	

Примечание. Условия съемки: камера РКУ 114.6 мм, Fe-излучение без фильтра, внутренний стандарт — NaCl. ш — широкая линия, р — размытая линия.

H<sub>2</sub>O. В цеолитах с катионами Mg, Ca, Ba, Cd и Pb содержание воды колеблется от 12.5 до 14.5 молекул на элементарную ячейку [3].

На основании экспериментов по синтезу кальциевых цеолитов в гидротермальных условиях [9] при длительных выдержках без снижения температуры происходит уменьшение количества воды в цеолитах.

Рассмотренные факторы и определяют существенную разницу в количестве молекулярной воды в Са- и К-гарроните.

Синтез кальциевых и кальций-натриевых цеолитов [3] показывает, что тетрагональный цеолит типа 2Na<sub>37</sub>Ca<sub>63</sub> — Р<sub>Т</sub> распадается на Са-Р<sub>Т</sub> (собственно гарронит) и анальцим. Действительно, гарронит в Исландии и Ирландии [1] находится в тесной ассоциации с анальцимом, последний нарастает на лучистые

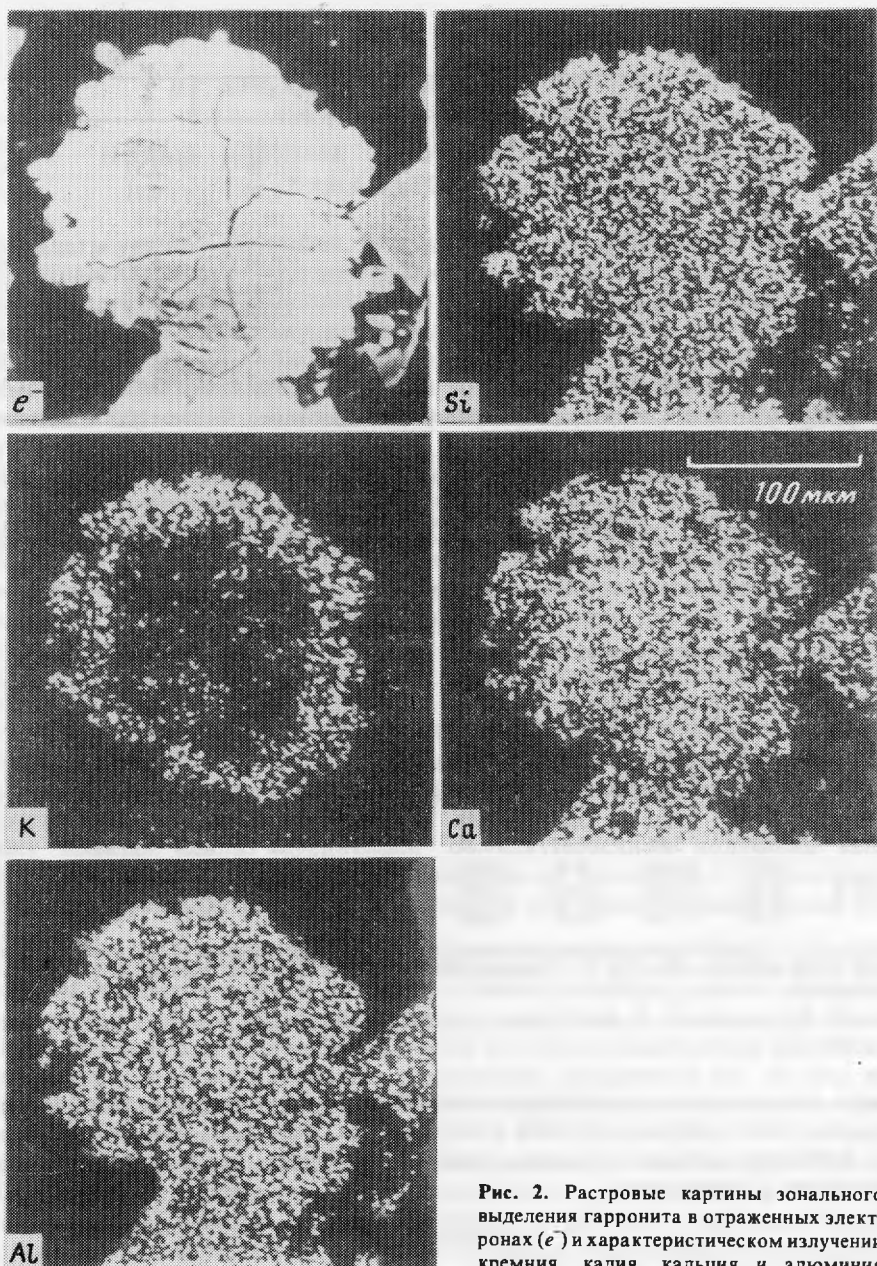


Рис. 2. Растровые картины зонального выделения гарронита в отраженных электронах ( $e^-$ ) и характеристическом излучении кремния, калия, кальция и алюминия

агрегаты гарронита из эффузивов Сибири [5]. По всей видимости, содержание натрия в этих гарронитах связано, главным образом, с механической примесью в анализированном минерале анализима. Это подтверждается и отсутствием четкой корреляции  $AlCa-Si(Na, K)$  в этих образцах гарронита (табл. 3).

Выше сказанное ставит под сомнение выделение особого места  $Na$  в структуре гарронита и приводимые в справочниках и оригинальных источниках формулы вида  $NaCa_{2.5}Al_6Si_{10}O_{32} \cdot 13 \cdot 5H_2O$  [1] и  $NaCa_{2.5}Al_6Si_{10}O_{32} \cdot 14H_2O$  [2] возможно следует

Таблица 2

## Химический состав гарронита (вес. %)

Оксид	1	2	3	4	5	6	7
CaO	12,35	8,92	12,53	10,64	11,31	10,52	10,32
Na <sub>2</sub> O	0,35	0,27	1,19	2,94	1,38	2,52	2,96
K <sub>2</sub> O	0,20	3,98	0,90	0,54	0,70	0,21	0,16
MnO	0,07	0,04	—	—	—	—	—
MgO	0,05	0,04	—	—	—	—	—
BaO	—	—	—	Сл.	0,06	0,14	0,09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	0,02	0,03	0,02	0,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,12	22,48	26,00	24,20	23,54	23,61	23,35
SiO <sub>2</sub>	43,56	48,77	43,53	43,21	44,75	44,96	45,15
H <sub>2</sub> O	19,30*	15,50*	16,65	18,62	18,35	17,97	18,74
Сумма	100,00	100,00	100,80	100,17	100,12	99,95	100,79

Примечание. 1, 2 — разновидности гарронита из Кольского полуострова; 3 — Сибирь [5]; 4 — Ирландия [1]; 5—7 — Исландия [1]. \*приведена по разности.

Анализы кольских образцов выполнены на микроанализаторе MS-46 Сатеса, ускоряющее напряжение 15 кВ (ток зонда 20 нА) и 22 кВ (ток зонда 10 нА) аналитические линии для всех элементов — К<sub>α</sub>, эталоны: на Са и Si — диоксид, Na — раманит, К — вадзит, Mg и Al — пироп, Mn — синтетический MnCO<sub>3</sub>. Минералы проанализированы в нескольких образцах не менее, чем в 10 точках на каждом образце (время одного измерения 10 с). Пересчет относительных интенсивностей на концентрации выполнен на ЭВМ "Наири-2" по оригинальной программе [6]. Ошибка определения главных элементов — 1 отн. %, элементов-примесей — 2—3 отн. %.

Таблица 3

## Формульные коэффициенты атомов гарронита

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Na	0,15	0,11	0,50	1,28	0,58	1,06	1,27	1,0	1,0
K	0,06	1,08	0,26	0,16	0,18	0,05	0,05	—	—
Ca	2,95	2,04	2,89	2,54	2,67	2,48	2,37	2,5	2,5
Сумма катионов	3,16	3,23	3,65	3,98	3,43	3,59	3,69	3,5	3,5
Al	6,33	5,66	6,62	6,31	6,13	6,12	6,04	6,0	6,0
Si	9,71	10,42	9,40	9,61	9,88	9,88	9,93	10,0	10,0
Сумма Al и Si	16,04	16,08	16,02	15,92	16,01	16,00	15,97	16,0	16,0
H <sub>2</sub> O	14,35	11,06	12,00	13,81	13,50	13,17	13,72	13,5	14,0

Примечание. 1—7 соответствуют номерам анализов в табл. 1; 8 — идеализированный состав гарронита, отвечающий формуле Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Al<sub>12</sub>Si<sub>10</sub>O<sub>64</sub>·27H<sub>2</sub>O [1]; 9 — идеализированный состав гарронита, отвечающий формуле NaCa<sub>2,5</sub>5Al<sub>6</sub>Si<sub>10</sub>O<sub>52</sub>·14H<sub>2</sub>O [2].

исправить, подчеркнув существенно подчиненное значение натрия в этом минерале, т.е. формула этого минерала должна иметь вид (Ca, Na)<sub>3</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>10</sub>·O<sub>52</sub>·14H<sub>2</sub>O. В связи с этим, вероятно, составу гарронита отвечает изученная нами и описанная выше разновидность Са-гарронита.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Walker G.P.L. *Garronite, a new zeolite from Ireland and Iceland.* — *Miner. Mag.*, 1962, vol. 33, N 258.
2. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. — М.: Мир, 1976.
3. Taylor A.M., Roy R. *Zeolites studies. IV. Na-P zeolites and the ion-exchanged derivatives of tetragonal Na-P.* — *Amer. Miner.*, 1964, vol. 49, N. 5—6.
4. Koizumi M., Roy R. *Zeolites studies. I. Synthesis and stability of the calcium zeolites.* — *J. Geol.*
5. Феоктистов Г.Д., Ущановская З.Ф., Лахно Т.А. О находке гарронита в СССР. — Докл. АН СССР, 1969, т. 188, N 3.
6. Кравченко-Бережной П.А., Медведева Э.М., Пахомовский Я.А. и др. Использование ЭВМ в количественном рентгеновском микроанализе. — Заводск. лаб., 1976, N 9.
7. Walker G.P.L. *Low-potash gismondine from Ireland and Iceland.* — *Miner. Mag.*, 1962, vol. 33, N 258.
8. Barrer R.M., Langley D.A. *Reactions and stability of chabazite—type phases. Part III. Intercrystalline water.* — *J. Chem. Soc.*, 1958, N 11.
9. Wirsching U. *Experiments on the hydrothermal formation of calcium zeolites.* — *Clay and Clay miner.*, 1981, vol. 29, N 3.

## НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ВАНАДАТОВ УРАНИЛА

Ванадаты уранила (карнотит, тюямунит, уванит, франсвеллит и др.) — одна из распространенных групп минералов шестивалентного урана, привлекали внимание исследователей с конца прошлого столетия. Впервые обнаруженные в зоне окисления урано-ванадиевых месторождений, где они образуют достаточно крупные скопления, ванадаты уранила только в последние годы стали известны как основные рудные минералы уникальных по своим запасам месторождений в "калькретах", не связанных с первичной урановой минерализацией (Йиллири, Западная Австралия, Намибия и др.).

Это вновь повысило интерес исследователей к ванадатам уранила и заставило обратиться к изучению этой группы минералов для выявления возможности формирования из значительных рудных скоплений в гипергенных условиях.

В задачу настоящего исследования входило выяснение физико-химических параметров процесса образования наиболее распространенных природных уранилванадатов (карнотит, тюямунит) и получение при низких температурах их синтетических аналогов.

Среди методов экспериментальной минералогии низкотемпературный синтез зарекомендовал себя как оптимальный способ получения минералов в приближенных к природным лабораторных условиях, которые дают возможность синтезировать их в достаточном для исследования количестве, чистыми от примесей, с заданным составом и свойствами, что достигается вариациями физико-химических параметров эксперимента.

Как показал анализ публикаций об искусственном получении ванадатов уранила, синтезы, как правило, проводились из расплавов с целью выделения крупных минеральных индивидов, пригодных для кристаллохимических исследований.

Первая такая попытка была предпринята еще в 1887 г., когда французскому химику М.А. Карно, в честь которого и назван минерал, удалось синтезировать неизвестный в природе аммонийный аналог карнотита. Г. Кеннери и В. Пестелли в 1924 г. синтезировали безводный карнотит и его натриевый аналог при сплавлении солей урана с соответствующими щелочными ванадатами [1]. В том же году В.Гиллебранд получил карнотит, замещая кальций в тюямуните калием в растворе калий—ртутного иодита [2].

Первые кристаллохимические исследования карнотита относятся в 1949 г., когда И. Сандберг и Л. Силлен синтезировали минерал при сплавлении смеси карбоната калия, пятиоксида ванадия и ураната аммония с избытком карбоната калия [3]. В следующем году появилась публикация К. Мурата с соавторами, которые по данным рентгеновских исследований разделили разнокатионные низкотемпературные синтезированные уранилванадаты на две структурные группы, причем методика синтеза авторами приведена не была [4]. Синтезы карнотита из расплавов и изучение его структуры методами монокристаллической съемки и порошковой дифракции описаны в работах Г.Донней и И. Донней [5, 6].

Наиболее обширные сведения о получении искусственного карнотита и детальном изучении его свойств можно найти в работе П.Б. Бартона (1958 г.), который обобщил весь ранее накопленный материал и предложил свои варианты синтеза минерала [7]. Поскольку автор ставил перед собой задачу получить хорошо раскристаллизованный карнотит, он практически сразу отказался от прямого осаждения минерала из водных растворов и остановился на способе получения

Таблица 1  
Условия синтеза уранилванадатов

Анализ	Исходный раствор				Синтетическая твердая фаза (рентгеноструктурный анализ)
	Катион (соединения)	Соотношение компонентов	Порядок приливания растворов	pH	
Серия I					
1	КОН	Стехиометрия	$\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{КОН}$ (удален. $\text{NH}_3$ ) + $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	2	Карнотит
1-1		"		7	Карнотит
2	КОН	Стехиометрия	$\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{КОН} + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	7	Карнотит
2а		"		7	Карнотит
3	КОН $\text{CaCl}_2$	Стехиометрия	$\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{КОН} + \text{CaCl}_2 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	2	Карнотит
4	—	Стехиометрия	$\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	2,5	Уванит
4а	—	—		7	Карнотит
5	$\text{NH}_4\text{OH}$	Стехиометрия	$\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{OH}$	5	Карнотит
6	$\text{CaCl}_2$	Стехиометрия	$\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CaCl}_2 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	2,5	Карнотит + уванит
6а		"		7	Карнотит
6-1		"		2,5	Карнотит
Серия II					
7	КОН	Двойной недостаток КОН	$\text{V}_2\text{O}_5(\text{HNO}_3) + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{КОН}$	1	Уванит
8	КОН	Двойной избыток КОН	$\text{V}_2\text{O}_5(\text{HNO}_3) + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{КОН}$	10	Карнотит
9	$\text{CaO}$ (суспензия)	Стехиометрия	$\text{V}_2\text{O}_5(\text{HNO}_3) + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{CaO} / \text{H}_2\text{O}$	10	Уранованадат (слабо раскрист.)
9-1	$\text{CaO}$ (суспензия)	Стехиометрия	$\text{V}_2\text{O}_5(\text{HNO}_3) + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{CaO} / \text{H}_2\text{O}$	10	Уранованадат (слабо раскрист.)
10	$\text{CaO}$ (суспензия)	"	$\text{V}_2\text{O}_5(\text{HNO}_3) + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{CaO} / \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$	7	Уранованадат (слабо раскрист.)
10-1	$\text{CaO}$ (суспензия)	"		7	Тюямунит

Примечание. 1. Индекс "а" относится к N образца после прогрева в автоклаве при  $t^\circ = 120^\circ$ , индекс "1" — на водяной бане при  $t^\circ = 90^\circ$ .

2. Стехиометрия — количество, соответствующее стехиометрическому соотношению компонентов в реакции образования ванадатов уранила.

карнотита путем кристаллизации его из расплавленных флюсов  $\text{MVO}_3$ , содержащих добавки нитрата, ацетата или трехокси урана.

В отличие от вышеописанных синтезов из расплавов, нами имитировался природный процесс формирования ванадатов уранила из растворов, содержащих уран и ванадий в наиболее окисленном состоянии, что позволило избежать окислительно-восстановительных реакций, которые значительно осложняют процесс и приводят к формированию многофазных систем.

Сущность примененного способа получения уранилванадатов состояла в образовании минералов разного катионного состава при взаимодействии растворов шестивалентного урана, пятивалентного ванадия, солей, окислов, гидроокислов щелочных элементов или кальция при нормальных условиях.

Отдельные порции полученных таким образом осадков прогревались в маточном растворе на водяной бане ( $t^\circ = 90^\circ$ ) или с дистиллированной водой в запаянных ампулах при  $t^\circ = 120^\circ$ . Температурный фактор использовался для ускорения процесса раскристаллизации дисперсных новообразований, формирующихся при нормальных условиях. При этом термальное воздействие оказывалось на уже сформиро-

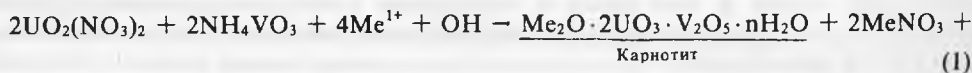
Таблица 2

## Значение межплоскостных расстояний карнотита

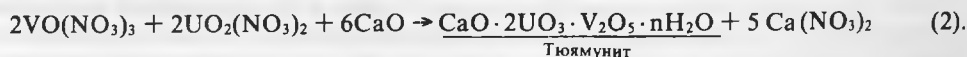
К-карнотит						NH <sub>4</sub> -карнотит			
Стандартный образец (ICPDS 11—338)			синт. обр. 2а			Станд. обр. (ICPDS 1—297)		синтет. обр. 6—1а	
<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>
	6,46	40	110	6,69	65	—	—	6,63	35
	6,36	100	001	6,44	80	6,61	100	6,52	40
	5,06	40	200	5,08	5	—	—	5,08	5
	4,22	60	020	4,21	25	4,19	60	4,192	18
	3,653	80	021	3,516	23	3,534	60	3,54	17
				3,315	6				
	3,207	80		3,239	15	3,22	40	3,239	17
	3,14	60	002	3,203	15	3,132	60	3,131	33
			310	3,152	33				
			311	3,110	35	3,115	60		
				2,992	3				
112	2,075	40	112	2,705	6			2,721	5
311	2,600	20	311	2,603	6			2,679	7
331	2,544	60	331	2,547	15			2,588	8
302	2,453	20		2,210	2			2,569	10
330	2,156	20	330	2,159	10			2,152	10
003	2,140	40	212	2,025	10				
212	2,031	20		1,988	8			2,030	8
				1,979	6				
				1,955	6				
				1,940	15			1,961	9
				1,931	12			1,942	10
				1,903	10				
				1,772	5				
				1,674	10			1,672	6

вавшийся минерал, тогда как при высокотемпературном синтезе, широко описанном в литературе, образование минерала происходило в твердой фазе в условиях повышенной температуры.

Расчет исходного количества компонентов проводился по схематическим реакциям:



где Me — K, NH<sub>4</sub> или



Условия и результаты синтезов уранилванадатов приведены в табл. 1.

После фильтрования, промывания водой и высушивания на воздухе новообразованных твердых фаз проводилась их диагностика с помощью комплекса различных методов.

Оптические исследования показали, что полученный при синтезах карнотит представлен светло-желтыми скорлуповидными землистыми непрозрачными зернами размером 0,1—0,01 мм. Под микроскопом наблюдаются овальные

Таблица 3  
Химический анализ уранилванадатов

Компонент	Карнотит					
	Природный обр.			Синтетический		
	75/79p			обр. 2а		
	вес. %	молек. к-ва	молек. отн.	вес. %	молек. к-ва	молек. отн.
UO <sub>3</sub>	64,65	225	2	57,91	214	2
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	21,20	116	1,03	21,53	119	1,10
K <sub>2</sub> O	9,28	98	0,87	10,76	114	1,06
Na <sub>2</sub> O	1,28	21	0,19			
CaO	0,36	6,4	0,06			
H <sub>2</sub> O	2,49	138	1,23	6,71	376	3,42
CO <sub>2</sub>				2,10	48	0,45
NH <sub>3</sub>				1,0	36	0,34
Σ	99,26			100,01		
Формула	K <sub>1,8</sub> (UO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>1,03</sub> ·1,23H <sub>2</sub> O			K <sub>2,1</sub> (UO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>1,1</sub> ·3,4H <sub>2</sub> O		

Примечание. Ввиду малого количества материала анализ сделан на основные компоненты.

светло-желтые фрагменты, погасание прямое, цвета интерференции бледно-серые. Показатели преломления  $N_g = 1,955$ ,  $N_p = 1,915$ .

Синтетический тьюмунит представлен землистой желтой массой, размеры отдельных агрегатов 0,1—0,01 мм, минерал вступает в реакцию с иммерсионной жидкостью  $N = 1,900$ .

Рентгеновский анализ доказал идентичность полученных при низкотемпературном синтезе ванадатов уранила — калиевого и аммонийного карнотита (табл. 2) и тьюмунита (рис.) с природными и стандартными образцами.

Химический анализ подтвердил аналогию синтетических ванадатов уранила с природными минералами (табл. 3).

Синтезы уранилванадатов из растворов показали, что карнотит очень легко образуется при нормальных условиях. Он формируется и сохраняет свою конструкцию в широком диапазоне кислотно-щелочных и температурных условий. Осаждение минерала происходит из кислых (син. 1), нейтральных (син. 2) и щелочных (син. 8) растворов (рН от 2 до 10), а его кристаллическая структура и химический состав, в том числе и содержание кристаллизационной воды, не изменяются после прогрева в дистиллированной воде (син. 1а, 2а) маточном растворе (син. 1—1) и даже без них.

При наличии в минералообразующем растворе калия, независимо от присутствия других катионов ( $\text{NH}_4^+$ , Ca), всегда осаждается калиевый карнотит (син. 1, 2, 3).

Когда в момент формирования карнотита в растворе нет наиболее характерного для него иона калия ( $r_i = 1,33\text{Å}$ ), но есть близкий ему по размеру ион аммония ( $r_i = 1,43\text{Å}$ ), происходит образование  $\text{NH}_4$ -карнотита (син. 4, 5), который так же, как его калиевый аналог, осаждается в широком интервале рН (от 2,5 до 7) и проявляет высокую термическую устойчивость в воде (син. 4а, 6а), в минералообразующем растворе (син. 6—1) и вне его до  $t^\circ = 120^\circ$ , сохраняя в своем составе кристаллизационную воду.

Образование  $\text{NH}_4$ -карнотита может происходить из аммонийных растворов и в присутствии других катионов, например, кальция (син. 6). Таким образом, только калий имеет преимущественную возможность образования калиевой разновидности карнотита из аммонийных растворов.



Карнотит			Тюямунит					
Синтетический			Природный обр.			Синтетический		
обр. 6—1а			134тм			обр. 10—1		
вес. %	молек. к-ва	молек. отн.	вес. %	молек. к-ва	молек. отн.	вес. %	молек. к-ва	молек. отн.
57,65	213	2	56,68	197	2	43,26	160	2
21,87	120	1,30	20,44	112	1,13	12,80	70	0,875
			0,59	6,2	0,06			
			0,95	15	0,15			
2,39	43		4,40	78,5	0,8	14,90	266	0,90
11,62	645	6,08	11,67	648	6,6	19,90	1105	13,8
1,82	41					8,72	198	
4,12	242	2,28						
99,47			94,73*			99,58		
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2,3</sub> (UO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) <sub>1,1</sub> ·6,1H <sub>2</sub> O			Ca <sub>0,8</sub> (UO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) <sub>1,13</sub> ·6,6H <sub>2</sub> O			Ca <sub>0,9</sub> (UO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) <sub>0,9</sub> ·13,8H <sub>2</sub> O		

Что касается кальциевого уранилванадата — тюямунита, то он образуется только в очень специфических условиях. Его не удалось синтезировать ни из кислых, ни из щелочных сред даже в тех случаях, когда кальций был единственным катионом минералообразующего раствора (син. 9). При этом вместо тюямунита в осадке выявляется очень слабо раскристаллизованный (высокодисперсный) ванадат уранила, который не изменяется и после прогрева (син. 9—1).

Аналогичный высокодисперсный уранилванадат был получен и из нейтральных растворов (син. 10), но после 60-часового прогрева на водяной бане он перекристаллизовался в тюямунит (син. 10—1).

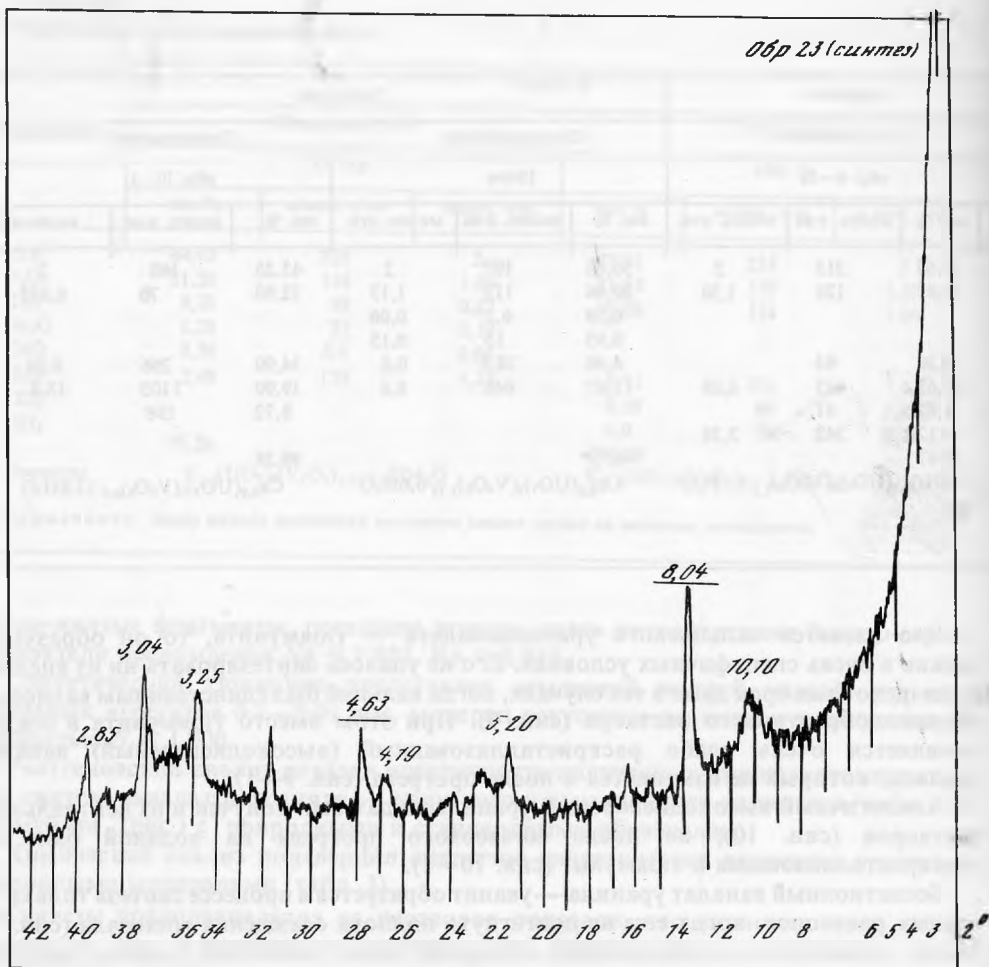
Бескатионный ванадат уранила — уванит образуется в процессе синтеза только из кислых растворов, когда еще не достигнута полнота осаждения минерала (син. 7). Малая вероятность таких условий в природе делает понятной редкость находок уванита, который скорее всего является промежуточной метастабильной фазой, образующейся в процессе формирования других стабильных ванадатов уранила, что наблюдалось в лабораторных условиях при замещении последнего карнотитом после прогрева.

Полученные результаты синтезов ванадатов уранила показывают, что карнотит образуется в самых разнообразных кислотнощелочных условиях (рН от 2 до 10), тогда как формирование тюямунита ограничено чрезвычайно локальными параметрами процесса (рН~7).

Вероятнее всего, именно это обстоятельство является причиной того, что карнотит распространен в природе не менее широко, чем тюямунит, хотя калий в природных водах довольно редок, а кальций распространен повсеместно.

Если обратиться к кристаллохимическим особенностям этих минералов, то становится очевидной прямая взаимосвязь между их кристаллической структурой и характером условия образования.

Черты сходства карнотита и тюямунита позволили отнести их к одной кристаллохимической группе, объединяющей ванадаты уранила с отношением  $UO_2 : VO_4 = 1:1$ . Основой структуры обоих минералов являются стабильные уранилванадатные слои состава  $\{(UO_2)_2(V_2O_8)\}_n^{2n-}$  с соизмеримыми линейными метриками ( $a \times b$ ), что определяет структурное родство карнотита и тюямунита.



Дифрактограмма синтетического тьямунита с метастьямунитом, обр. 10-1 (подчеркнуты отражения тьямунита)

Однако, эти минералы принадлежат к двум разным подгруппам, различающимися ролью и местом межслоевых катионов-двухвалентных для подгруппы тьямунита и одновалентных для подгруппы карнотита. Положение катионов между слоями в минералах первой подгруппы строго фиксировано, и они координированы молекулами воды, роль которых очень велика, так что обезвоживание приводит к разрушению минерала. С этим, вероятно, связана экспериментально установленная термическая неустойчивость тьямунита даже в водных растворах при температуре выше  $100^{\circ}$ . Такая кристаллическая постройка обеспечивает достаточно прочную связь между уранил-ванадатными слоями.

Одновалентный катион в подгруппе карнотита имеет координационное число 11, близкое к обычному для слюд (12), поэтому связи слабы, проявляется склонность к переменной и непрочной гидратации, изменение которой не сказывается на структуре минерала. Это отражается термической стабильностью карнотита в водной среде и без нее, четко прослеживающейся в процессе синтеза минерала.

В ранее проводившихся авторами экспериментальных исследованиях [8] была доказана главенствующая роль кислотно-щелочной обстановки среди прочих

физико-химических факторов, контролирующих процесс формирования гипергенных урановых минералов.

В тех случаях, когда речь шла о слоистых минералах уранила (силикаты, урановые слюдки), основной кристаллической структуры которых являются уранил-анионные соли, не менее важным фактором оказался анионный состав минералообразующего раствора.

Уранованадаты в этом плане не являются исключением. Несмотря на своеобразие строения уранил-ванадатных слоев со спаренными пирамидами ванадия, что отличает их от урановых слюдок (фосфатных и арсенатных), ванадаты уранила являются типичными слоистыми урановыми минералами.

Поэтому определяющими физико-химическими параметрами процесса их образования являются рН (что четко прослеживается в процессе синтезов) и анионный состав раствора, от которого зависит состав уранил-анионных слоев.

К моменту раскристаллизации ванадатов уранила его комплексная анионная составляющая начинает формировать определенный уранил-ванадатный слой в соответствии с благоприятствующей его построению кислотно-щелочной обстановкой.

Катион, присутствующий в растворе в достаточном для минералообразования количестве, заполняет собой межслоевое пространство и связывает слои между собой, завершая конституционное построение минерала.

Синтезы карнотита со всей очевидностью показали, что для уранилванадатной кристаллической постройки наиболее приемлемым оказывается крупный катион калия, место которого в его отсутствие успешно может занять аммоний (маловероятный в природных условиях).

При этом создается кристаллическая постройка, не связанная с определенным содержанием молекул воды, которые не должны увеличивать и без того большой эффективный радиус катиона, что расширяет возможности образования минералов с такой кристаллической структурой и находит свое отражение в широком распространении карнотита.

Если в растворе обнаруживается дефицит наиболее свойственного данной кристаллической структуре катиона калия, что вакансии в межслоевом пространстве заполняется другими катионами, чаще всего кальцием с образованием тьюамунита. Строго определенное количество молекул воды и их фиксированность в структуре ограничивают возможные условия образования минерала, для формирования которого, вероятно, нужна медленная раскристаллизация в строго определенных условиях нейтральных сред, способных обеспечить вхождение в структуру тьюамунита необходимого количества молекул кристаллизационной воды. Так что широкая распространенность тьюамунита в природе связана практически только с постоянным участием кальция в формировании гипергенных урановых минералов.

Приведенные факты еще раз доказывают, что для ванадатов уранила наиболее характерным является крупный катион калия, и только в его отсутствие могут формироваться минералы с другими катионами, по преимуществу с кальцием, эффективный радиус которого увеличивается за счет молекул воды.

#### ЛИТЕРАТУРА

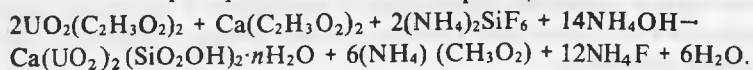
1. *Cannari Q., Pestelli V.* La sintesi della carnotite gazz. — *Chim. Italiana*, 54, 641—656, 1924.
2. *Hillebrand W.F.* Carnotite and tyuamunite and their ores in Colorado and Utah. — *Amer. J. Sci.*, 5-th ser., 1924, vol. 8.
3. *Sundberg I., Sillen J.O.* On the crystal structure of (synthetic anhydrous carnotite). — *Arkiv Kemi, Suerige*, 1949, N 1.
4. *Murata K.J., Cisney E.A., Stieff J.R., Zworykin E.V.* Hydration and base exchange properties of carnotite, tyuamunite and related compound. — *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1950, vol. 61, N 12.
5. *Donnay Q., Donnay J.Q.H.* Tyuamunite, carnotite a sengierite. — *Amer. Miner.*, 1954, vol. 39, N 3/4.
6. *Donnay Q., Donnay J.Q.H.* Contribution to the crystallography of uranium minerals. — *U.S. Geol. Survey. Trace Elements*, 1955.
7. *Barton P.B.* Synthesis and properties of carnotite and its analogues. — *Amer. Miner.*, 1958, vol. 43, N 9/10.
8. *Жильцова И.Г., Тарханова Г.А.* Физико-химические условия совместного осаждения гипергенных минералов урана. — В кн.: Радиоактивные элементы в геологических процессах. Душанбе, 1975.

И.Г. ЖИЛЬЦОВА, Г.А. СИДОРЕНКО, С.А. ПЕРЛИНА  
Л.П. ФИСЕНКО, Л.И. ТАЙЧИКОВА

## НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ КАЛЬЦИЕВОГО БОЛТВУДИТА

Силикаты уранила — самые распространенные и промышленно важные минералы шестивалентного урана наиболее широко представлены кальциевыми представителями — уранофаном и ботауранотилом. Сравнительно недавно были открыты щелочные разновидности этой группы минералов — болтвудиты, имеющие калиевый, натриевый и смешанно калиево-натриевый катионный состав [1—3], а несколько позже на одном из месторождений Советского Союза был обнаружен свинцово-кальциевый силикат уранила с кристаллической структурой болтвудита [4], что позволило предположить существование не только щелочных, но и кальциевого аналога этого минерала.

Проверить реальность образования кальциевой разновидности болтвудита оказалось возможным экспериментальным путем по ранее разработанной методике [5]. Осаждение твердой фазы проводилось при нормальных условиях из сантимолярных растворов ацетатов уранила и кальция, фторсиликата аммония и аммиака, количества которых рассчитывались по реакции:



Ca-Болтвудит

Диагностика фазового состава осадка после фильтрации, промывания водой и высушивания на воздухе проводилась средствами рентгенографии ( $\text{Fe}_{K\alpha}$ , (Ni) -излучение, PKD и PKY-114).

Проведенные эксперименты показали, что в результате синтезов из аммонийных кальцийсодержащих уранилкремневых растворов происходит образование твердой фазы сложного катионного состава, включающего, кроме уранила, Ca и  $\text{NH}_4$ .

Величина отношения Ca:  $(\text{NH}_4)_2$  в твердой фазе зависит от кислотности — щелочности раствора, повышается при снижении pH и максимально равна 0,6:0,4 при pH = 8,85, что соответствует кристаллохимической формуле —



Оптическое исследование кальций-аммонийного синтетического болтвудита ( $n_g = 1,662$ ;  $n_p = 1,638$ ) показало большое сходство его характеристик с природным калиевым болтвудитом ( $n_g = 1,666$ ;  $n_p = 1,638$ ) и значительное отличие от уранофана ( $n_g = 1,672$ ;  $n_p = 1,660$ ).

Поликристаллический характер образований позволил получить с синтетических образцов только дебаграммы, которые не оставляют сомнения в том, что кальций-аммонийная фаза имеет кристаллическую структуру болтвудита.

По программе Powder проведено индиферирование порошков синтетических фаз и рассчитаны параметры их элементарных ячеек. Найденные значения  $b$  и  $c$  хорошо сопоставляются с метрикой слоя в других силикатах уранила:

Уранофан —  $6,68 \times 7,07$

склодовскит —  $6,59 \times 7,01$

яхимовит —  $6,66 \times 7,04$

казолит —  $6,71 \times 7,01$

кальций-аммонийный болтвудит —  $6,71 \times 7,03$ .

Полученные результаты дают основание считать синтетическую Ca— $\text{NH}_4$ -уранилкремневую фазу кальций-аммонийным болтвудитом, чем доказывается принципиальная возможность вхождения кальция в структуру болтвудита.

Тот факт, что при синтезе из аммонийных растворов не был получен чисто кальциевый болтвудин, имеет свое кристаллохимическое объяснение. Среди силикатов уранила имеется ряд изоструктурных минералов группы уранофана, кристаллическая структура которых построена аналогичными (исключая бетауранотил) уранил-силикатными слоями, между которыми располагаются межслоевые катионы и молекулы воды. Если ионный радиус этих катионов меньше  $1 \text{ \AA}$  ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ), то количество молекул воды равно 4 (уранофан, складовскит, яхимовит), если больше  $1 \text{ \AA}$ , то число молекул воды сокращается до одной (калиевый болтвудит, казолит). Изменение ионного радиуса межслоевых катионов и соответственно числа молекул воды, изменяет относительную укладку слоев, характер связи между ними, что вызывает изменение координации межслоевых катиона.

Уранофан и болтвудит скорее гомеотипны, чем аналогичны по структуре, для первого характерен малый по размеру межслоевый катион  $\text{Ca}^{2+}$  — для второго — крупный катион  $\text{K}^{1+}$ . Именно поэтому в природных образованиях кальций не формирует структуру собственно болтвудита и только совместно с крупным ионом свинца образует фазу из серии болтвудит-казолит.

С аналогичным явлением мы сталкиваемся при синтезе, когда вследствие соизмеримости ионов аммония и калия происходит кристаллизация аммонийного болтвудита, причем крупный ион аммония, подобно упомянутому выше иону  $\text{Pb}^{2+}$ , провоцирует формирование и кальциевого болтвудита, но только совместно с самим ионом  $(\text{NH}_4)^{1+}$ .

Таким образом, экспериментально показано, что структурный тип болтвудита характерен для относительно крупных межслоевых катионов, поэтому образование кальциевой разновидности минерала реализуется при условии смешанного состава межслоевых катионов, когда партнером кальция является крупный ион, и средний ионный радиус катиона-связки обеспечивает формирования болтвудитовой кристаллической постройки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Fron del Clifford, Iti Lun.* Boltwoodite a neu uranium silicate mineral. — Science, 1956, vol. 124.
2. *Honea R.M.* New data on boltwoodite an alkali uranyl silicate. — Amer. Miner., 1961, vol. 46, N 1.
3. *Черников А.А., Шашкин Д.П., Гаврилова И.Н.* Натриевый болтвудит. — Докл. АН СССР, т. 221, N 1, 1975.
4. *Копченова Е.В., Авдонин А.С., Сидоренко Г.А.* Стадийность изменения тонкодисперсного настурана в альбититах. — В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 24. М.: Наука, 1974.
5. *Жильцова И.Г., Карпова Л.Н., Сидоренко Г.А.* и др. О двух структурных разновидностях болтвудита. — В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 25. М.: Наука, 1976.

Т.Н. ИВАНОВА, Г.И. БОЧАРОВА, В.Г. ФЕКЛИЧЕВ.  
М.Д. ЖЕЛЯЗКОВА—ПАНАЙОТОВА, Г.И. ДОРОХОВА

## ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИТОВ

Микротвердость и анизотропия микротвердости хромсодержащих хлоритов изучались нами впервые — аналогичных исследований в литературе мы не нашли. Материалом для исследований послужили образцы из Минералогического музея АН СССР (кочубейт К, музейный N 12683, Средний Урал), от профессора Софийского университета М.Д. Железковой-Панайотовой (кеммерерит Т, месторождение в Турции, кеммерерит Б, месторождение в Болгарии), от А.В. Миловского (кочубейт А, месторождение Бисерское, Урал), от В.В. Ляховича (кочубейт Л, Южно-Муйский хребет, Восточная Сибирь).

Измерения проводились на микротвердомере ПМТ-3. Образцы для измерений готовились запрессовкой зерен минерала в эпоксидную смолу в ориентированном положении (при наличии хорошо оформленных кристаллов), или параллельно и перпендикулярно спайности или уплощенности пластинок. Поверхности зерен полировались.

Простые формы граней кристаллов кеммерерита Т определены Г.И. Дороховой (кафедра кристаллографии МГУ). Обнаружены формы пинакоидов и ромбических призм. Для остальных образцов надежно определялась только форма пинакоида  $\{001\}$ , параллельная спайности хлоритов. Поэтому детальное исследование анизотропии микротвердости проводилось на кеммерерите Т.

При массовых измерениях использовались графики зависимости микротвердости  $H$  от длины диагонали  $d$  отпечатка [1]. Точность измерения микротвердости  $\pm 2$  кгс/мм<sup>2</sup>.

Подразделение хромсодержащих хлоритов на разновидности кеммерерит и кочубейт условно. К кеммерериту мы относили хлориты с содержанием  $Cr_2O_3$  более 4,5—5 вес. % и отрицательным оптическим знаком, к кочубейту — с содержанием  $Cr_2O_3$  менее 4,5—5 вес. % и до  $\sim 1$ —2 вес. %  $Cr_2O_3$  и положительным оптическим знаком.

*Зависимость микротвердости от величины нагрузки и времени нагрузки.* Для получения сопоставимых результатов измерений выбирались условия измерений микротвердости. Опыты проводились на образцах кеммерерита Т. Зависимость величины микротвердости от величины нагрузки на индентор изучалась в диапазоне 5—70 г. Результаты построенной зависимости, представленной в табл. 1 и на рис. 1, показывают, что оптимальная нагрузка на индентор лежит в диапазоне 20—50 г. Мы брали в основном 30 г.

Для выбора достаточного времени выдержки нагрузки при измерении проводились опыты с тем же образцом кеммерерита Т. На рис. 2 представлен график зависимости времени выдержки нагрузки и длины диагонали отпечатка. Видно, что начиная с выдержки 6 с. и более график идет горизонтально. Поэтому выдержка в 6 с. выбрана достаточной при измерениях. Необходимо отметить, что на пинакоиде  $\{001\}$  естественных граней кеммерерита Т отпечаток появлялся иногда с задержкой выдержки до 20 с., а потом получался сразу на всю глубину. На полированных гранях этого явления не наблюдалось.

*Зависимость микротвердости от химического состава.* Все измеренные образцы были химически проанализированы. При сопоставлении измерений величины микротвердости в стандартной ориентировке (на грани пинакоида  $\{001\}$ ) с

Таблица 1

Величина нагрузки  $P$  (г) на индентор, длина диагонали  $d$  (мк) отпечатка и величина микротвердости  $H$  (кгс/мм<sup>2</sup>) кеммерерита  $T$

$P$	5	10	20	30	50	60	70
$d$	23	37	56	70	117	120	150
$H$	180	140	123	120	118	80	58

Таблица 2

Содержание примесей (вес. %) в хромсодержащих хлоритах и их величина микротвердости  $H$  (кгс/мм<sup>2</sup>)

Номер образца	Минерал	Содержание				$H$	Число замеров
		$Cr_2O_3$	$FeO$	$Fe_2O_3$	$\Sigma$		
T	Кеммерерит	8,33	1,77	1,68	11,78	149,5	48
K	Кочубейт	5,10	0,32	1,78	7,20	90	18
B	Кеммерерит	4,72	1,58	1,13	7,43	77,5	26
L	Кочубейт	3,61	0,83	1,84	6,28	69	17
A	Кочубейт	2,26	0,13	1,32	3,71	56	22

Определение примесей в образцах хлоритов, кроме образца Л, выполнены С.А. Горбачевой (ИГЕМ), анализы для образца Л взяты из работы В.В. Ляховича [4].

химическим составом образцов было подмечено, что величина микротвердости закономерно увеличивается с увеличением содержания  $Cr_2O_3$  (вес.%) (рис. 3, табл. 2). Мы объясняем это тем, что атом хрома, входя в кислородный октаэдр вместо магния, упрочнял структуру хлорита за счет более прочных связей Cr-O, чем Mg-O. На рис. 3 представлена также зависимость микротвердости на пинакоиде {001} от  $\Sigma$  ( $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $FeO$ ), которая по характеру подобна зависимости  $H$  ( $Cr_2O_3$ ).

Образцы хромсодержащих хлоритов подобраны так, что примеси других элементов, в частности железа, в них были близки (табл. 2). Изменение  $\Sigma$  ( $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $FeO$ ) осуществляется в основном за счет  $Cr_2O_3$ . Это и обусловило четкую зависимость величины микротвердости и содержаний  $Cr_2O_3$ .

*Изучение анизотропии микротвердости.* Наличие хорошо оформленных кристаллов кеммерерита в образце T, обладающих формами ромбических призм {132}, {131}, {121}, {122}, {253} и пинакоидов {001},  $\{10\bar{1}\}$  и  $\{10\bar{2}\}$  по данным гониометрических измерений Г.И. Дороховой, позволило изучить анизотропию микротвердости хромсодержащего хлорита. Редкая форма {253} вероятнее всего является вичиналью, осложняющей некоторые призматические грани.

В табл. 3 представлены результаты измерений микротвердости на всех шести гранях образца T. Из измерений, когда диагонали были параллельны ребрам грани, брали максимальные и минимальные и средние значения микротвердости, и выводилась абсолютная ее анизотропия как разность между максимальным и минимальным значениями ( $\Delta H_1$ ) в соответствии с работой Т.Н. Ивановой и В.Г. Фекличева [2]. То же делалось для положений диагоналей под углом 45° к ребрам граней. Кроме того, выводился коэффициент анизотропии микротвердости первого рода  $K_1$ , по С.И. Лебедевой [3], как отношение максимального значения микротвердости к минимальному при диагоналях, параллельных ребрам грани.

Было замечено, что почти на всех гранях хлорита в положении 45° минимальное значение микротвердости было меньше минимального значения при диагоналях, параллельных ребрам грани. Поэтому выводился еще общий коэффициент анизотропии микротвердости первого рода как отношение самого максимального значения микротвердости на соответствующей грани к самому минимальному

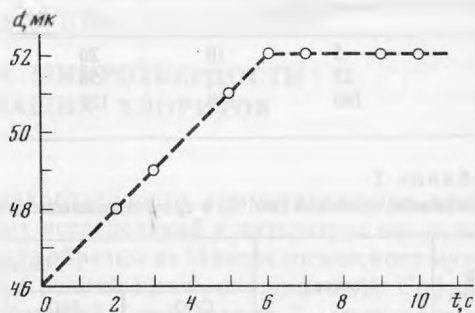
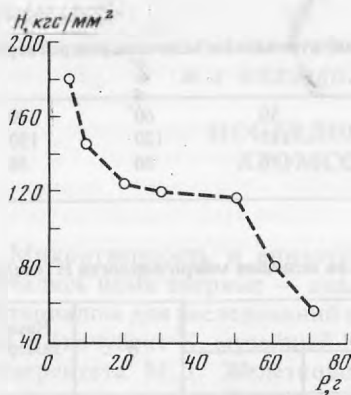


Рис. 1. Зависимость микротвердости  $H$  от нагрузки  $P$  на индентор для кеммерерита Т

Рис. 2. Зависимость длины диагонали  $d$  отпечатка от времени  $t$  выдержки нагрузки для кеммерерита Т

значению. Кроме того, выводилось среднее значение микротвердости для каждой грани.

Наибольшая анизотропия микротвердости зафиксирована на пинакоиде  $\{10\bar{1}\}$ , наименьшая — на пинакоиде  $\{001\}$  и  $\{102\}$ . Грани всех трех измеренных ромбических призм (грани  $\{121\}$  и  $\{122\}$  измерениям микротвердости не подвергались) обладают значительной, но близкой анизотропией микротвердости.

Данные для кеммерерита Т подтверждаются, в общем, данными для кочубейта К (табл. 4). У него измерения проведены на пинакоиде  $\{001\}$ , где обнаружена очень низкая анизотропия микротвердости. На грани ромбической призмы с символом, промежуточным между  $\{132\}$  и  $\{131\}$  анизотропия микротвердости близка к таковой для соответствующих граней обр. Т.

У обр. Т и К пинакоид  $\{001\}$  является гранью, на которой значения микротвердости, полученные в положении  $45^\circ$ , находятся внутри крайних значений, полученных при измерениях, когда диагонали отпечатка параллельны ребрам грани. Поэтому соответствующие коэффициенты первого рода  $K^1$  ( $\parallel$  ребрам и общий) одинаковы.

Анизотропия второго рода (между гранями), как абсолютная  $\Delta H_2$  так и коэффициент анизотропии второго рода  $K_2$  по С.И. Лебедевой [3], вычислялись для всех шести граней образца Т. В табл. 5 эти величины анизотропии представлены в

Таблица 3

Анизотропия микротвердости первого рода кеммерерита (обр. Т) значения микротвердости  $H$  и величины анизотропии микротвердости  $\Delta H_1$ , в кгс/мм<sup>2</sup>

Форма грани	Символ грани	Диагонали отпечатка $\parallel$ ребрам грани				Отпечаток в положении $45^\circ$	
		Макс. $H$	Мин. $H$	Среднее $H$	$\Delta H_1$	Макс. $H$	Мин. $H$
Ромбическая призма	132	284	202	242	82	182	160
	131	304	220	262	84	195	172
	253	325	242	283,5	83	206	184
Пинакоид	001	161	139	150,5	22	151	146
	$10\bar{1}$	162	96	129	66	80	65
	102	130	120	125	10	120	108
$\perp$ спайности		142	60	101	82	78	66



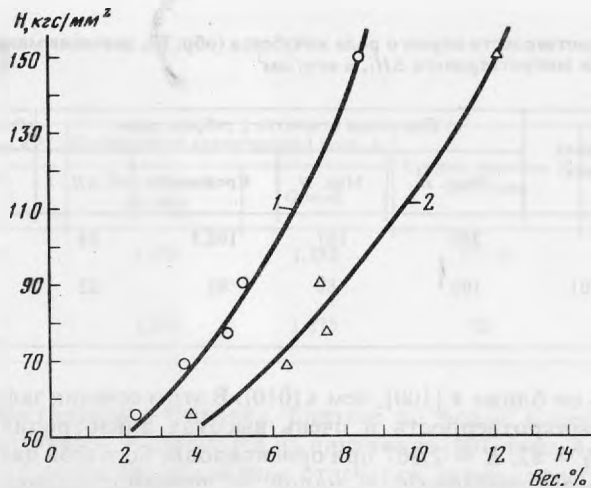


Рис. 3. Зависимость средней величины микротвердости  $H$  на грани  $\{001\}$  хромосодержащих хлоритов от их состава

1 — зависимость от содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 2 — зависимость от  $\Sigma (\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{FeO})$

виде симметричной матрицы (каждая грань с каждой). Для расчетов брались средние значения микротвердости  $H$  для граней.  $\Delta H_2$  вычислялась как разность между средними значениями микротвердости сравниваемых граней, взятая с положительным знаком (абсолютное значение). Коэффициент анизотропии микротвердости  $K_2$  вычислялся как отношение большего среднего значения к меньшему среднему значению для двух сравниваемых граней.

Наибольшая анизотропия микротвердости второго рода наблюдается между гранями ромбических призм с гранью  $\{10\bar{1}\}$ , причем наибольшая из них — между гранями  $\{253\}$  и  $\{10\bar{1}\}$ :  $\Delta H_2 = 138,5$  кгс/мм<sup>2</sup> и  $K_2 = 2,375$ . Наименьшая анизотропия микротвердости второго рода наблюдается между одноименными формами — между гранями ромбических призм, между гранями пинакоидов. Так наименьшая анизотропия микротвердости второго рода наблюдается между гранями ромбических призм  $\{132\}$  и  $\{131\}$ :  $\Delta H_2 = 16,25$  кгс/мм<sup>2</sup>,  $K_2 = 1,079$ , между гранями пинакоидов  $\{10\bar{1}\}$  и  $\{10\bar{2}\}$ :  $\Delta H_2 = 18,75$  кгс/мм<sup>2</sup>,  $K_2 = 1,186$ .

Особо остановимся на значениях микротвердости и ее анизотропии, полученных на сечении  $\perp$  спайности на обр. Т (табл. 3). Точно определить символ этого сечения

Отпечаток в положении 45°		Коэффициент анизотропии I рода $K_1$		Среднее значение $H$ для грани	Общее количество измерений
Среднее $H$	$\Delta H_1$	Диагонали    ребрам	Общий		
171	22	1,406	1,775	206,5	52
183,5	23	1,382	1,767	222,75	39
195	22	1,343	1,766	239,25	28
148,5	5	1,158	1,158	149,5	48
72,5	15	1,6875	2,492	100,75	36
144	12	1,083	1,204	119,5	24
72	12	2,367	2,367	76,5	7

Таблица 4

Анизотропия микротвердости первого рода кочубейта (обр. К), значения микротвердости  $H$  и величины анизотропии микротвердости  $\Delta H_1$ , в кгс/мм<sup>2</sup>

Форма грани	Символ грани	Диагонали отпечатка    ребрам грани				Отпечаток в положении 45°	
		Макс. $H$	Мин. $H$	Среднее $H$	$\Delta H_1$	Макс. $H$	Мин. $H$
Ромбическая призма		240	157	198,5	83	151	137
Пинакоид	001	102	80	91	22	91	87

мы не смогли, но он ближе к  $\{100\}$ , чем к  $\{010\}$ . В этом сечении зафиксирована самая низкая средняя микротвердость и очень высокая анизотропия микротвердости первого рода  $\Delta H_1 = 82$ ,  $K = 2,367$  при ориентировке большой диагонали отпечатка параллельно следам спайности, а малой — перпендикулярно им). Отпечаток представлял правильный ромб. При измерении в этом сечении наблюдалось быстрое исчезновение (затягивание) отпечатков. Наиболее близкой гранью к сечению  $\perp$  спайности по особенностям проявления микротвердости является грань  $\{101\}$ , также круто наклоненная к пинакоиду  $\{001\}$ .

Все данные по измерению анизотропии микротвердости хромсодержащих хлоритов позволяют трактовать механические свойства и распределение сил сцепления в структуре их не в виде простой модели псевдоодноосного эллипсоида, как ожидалось, а гораздо сложнее.

Форма и строение отпечатков от индентора у хромсодержащих хлоритов зависит от нескольких факторов. Как говорилось вначале статьи, размер получаемых отпечатков увеличивается с увеличением нагрузки и (до известного предела) от времени выдержки под нагрузкой. При этом более крупные отпечатки имели около себя больше заметных трещин. На рис. 4, а показаны отпечатки разной величины (полученные при разной нагрузке) и с разной интенсивностью развития трещин около них на призматической грани. В целом, трещиноватость около отпечатка проявлена слабо и не на всех гранях. Она слабо проявлена на гранях пинакоидов, особенно  $\{001\}$ , и чаще развита на гранях ромбических призм, обычно ассиметрично — с одной стороны отпечатка, независимо от его ориентировки (рис. 4, б).

Таблица 5

Анизотропия микротвердости второго рода кеммерерита (обр. Т), значения величины анизотропии микротвердости  $\Delta H_2$ , в кгс/мм<sup>2</sup>, коэффициент анизотропии  $K_2$  — безразмерная величина

Символ грани		132	131	253	001	10 $\bar{1}$	10 $\bar{2}$
132	$H_2$	0	16,25	32,75	57,0	105,75	87,0
	$K_2$	1	1,079	1,159	1,381	2,050	1,728
131	$H_2$	16,25	0	16,5	73,25	122,0	103,25
	$K_2$	1,079	1	1,074	1,490	2,211	1,864
253	$H_2$	32,75	16,5	0	89,75	138,50	119,75
	$K_2$	1,159	1,074	1	1,600	2,375	2,002
001	$H_2$	57,0	73,25	89,75	0	48,75	30,0
	$K_2$	1,381	1,490	1,600	1	1,484	1,251
10 $\bar{1}$	$H_2$	105,75	122,0	138,50	48,75	0	18,75
	$K_2$	2,050	2,211	2,375	1,484	1	1,186
10 $\bar{2}$	$H_2$	87,0	103,25	119,75	30,0	18,75	0
	$K_2$	1,728	1,864	2,002	1,251	1,186	1

Отпечаток в положении 45°		Коэффициент анизотропии 1 рода, $K_1$		Среднее значение $H$ для грани	Общее число измерений
Среднее $H$	$\Delta H_1$	Диагонали    ребрам	Общий		
144	14	1,529	1,752	171,25	22
89	4	1,275	1,275	90	18

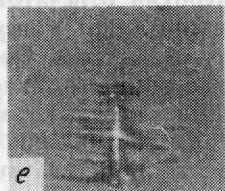
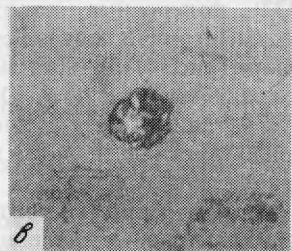
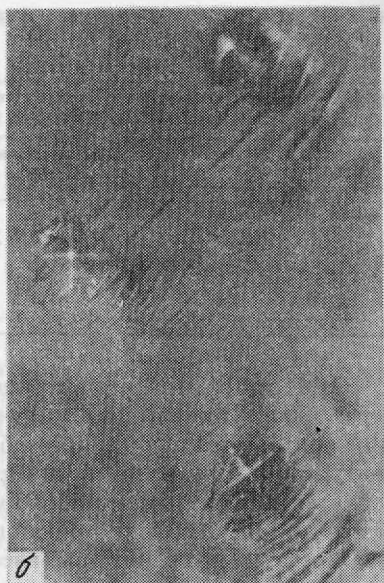
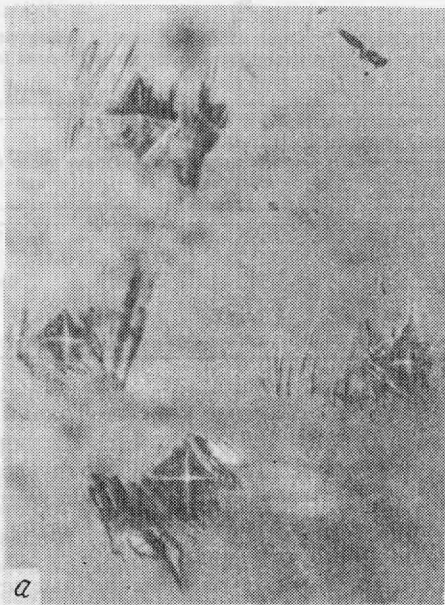
Наиболее симметричные отпечатки, близкие по форме к шестиугольникам со скругленными контурами, получают на пинакоиде  $\{001\}$  (рис. 4, в). На пинакоиде  $\{10\bar{1}\}$  получают удлиненоромбовидные отпечатки, также со слегка округленными контурами и внутренней поверхностью. Для отпечатков на пинакоиде  $\{10\bar{1}\}$  характерна также примыкающая с одной стороны к отпечатку зона смятия, но без развития далеко распространяющейся трещиноватости (рис. 4, з).

Отпечатки на гранях ромбических призм представляют ассиметричные четырехугольники с прямыми или слегка вогнутыми ребрами контуров. На гранях призм  $\{132\}$  поперечные короткие трещины развиты на одном из продолжений несимметрично делящейся диагонали отпечатка при измерении параллельно ребрам грани (рис. 4, д). При измерении в положении 45° направление трещиноватости сохраняется (рис. 4, б). Она развита всегда в узком канале шириной немного более отпечатка, идущем от последнего в основном в одну сторону. Трещины слабо криволинейные, а чаще пересекающиеся под тупым углом в центральной части канала (рис. 4, б, д).

В измерении микротвердости и наблюдении за формой отпечатков были замечены новые явления. Одно из них заключалось в том, что иногда на естественных гранях  $\{001\}$  кеммерерита (обр. Т) отпечаток длительное время (до 20 с) не получался вообще (после съема нагрузки отпечатка не было), при более длительном выдерживании отпечаток получался сразу на всю глубину. Мы это объясняем структурными свойствами грани  $\{001\}$ . Упругие сетки структуры параллельно спайности на пинакоиде  $\{001\}$  пружиня прогибались под индентором, а протыкания не было. Но когда происходило протыкание, то сразу получался глубокий отпечаток, причем не четырехугольной, а шестиугольной формы, две диагонали от индентора внутри которого были однако видны. Симметричным тангенциальным растяжением плотнейших сеток структуры в месте протыкания индентора мы объясняем и относительно небольшую твердость на грани  $\{001\}$  по сравнению с некоторыми гранями, идущими поперек спайности.

Второе явление обнаружилось случайно, когда необходимо было сфотографировать отпечатки от индентора. Отпечатки на некоторых гранях постепенно исчезали. На призматических гранях ребра контура отпечатка были сначала обычно слабо вогнутыми, а при длительном выдерживании отпечатка (1—3 дня) становились сильно вогнутыми. В течение 8—15 дней они теряли четкие контуры (расплылись) — оставались только внутренние диагональные ребра при слабом сохранении трещиноватости (рис. 4, е, ж). На гранях пинакоидов оставались округлые темные ямки. Через 2—5 месяцев некоторые отпечатки исчезали полностью — углубления затягивались при возвращении раздвинутых слоев.

Характер трещиноватости около отпечатков (перекрещенность линий трещин, ограниченность трещиноватости контуром-полосой, исчезновение трещиноватости при затягивании отпечатка) определенно указывает на дислокационную природу механических нарушений около отпечатков.



Общие закономерности строения отпечатков на каждом типе граней изученных хромсодержащих хлоритов индивидуальны и позволяют во многих случаях определять характер грани. Форма и строение отпечатков на кеммерерите и кочубейте принципиально не отличаются.

#### ВЫВОДЫ

1) Установлены условия измерения микротвердости хромсодержащих хлоритов: величина нагрузки 30 г, время выдержки нагрузки 6 с.

2) Средняя микротвердость на пинакоиде {001} закономерно увеличивается от увеличения содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при относительно постоянном количестве других примесей.

3) Грани кристаллов обладают различной анизотропией микротвердости первого рода — минимальной на пинакоидах {001} и {102} и максимальной на пинакоиде {101}. Значительная анизотропия микротвердости первого рода наблюдается на гранях ромбических призм.

4) Грани ромбических призм обладают значительно большей средней микротвердостью, чем грани пинакоидов.

5. Анизотропия микротвердости второго рода наибольшая между гранями ромбических призм и пинакоидом {101}, наименьшая — между одноименными формами: между гранями ромбических призм, между гранями пинакоидов.

6) Форма, строение отпечатков от индентора и их поведение во времени характеризуют тип грани изученных кристаллов.

7) Трещиноватость и зоны смятия около отпечатков от инденторов имеют дислокационную природу.

Все сделанные выводы относятся к хромсодержащим хлоритам, но некоторые из них могут оказаться более общими, имеющими значение для хлоритов вообще.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Иванова Т.Н., Теремецкая А.Г.* Графики для вычисления величины микротвердости при массовых измерениях на приборе ПМТ-3. — В кн.: Методические минералогические исследования. М.: Наука, 1971.
2. *Иванова Т.Н., Фекличев В.Г.* Исследование микротвердости сподуменов. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1973.
3. *Лебедева С.И.* Определение микротвердости минералов. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
4. *Ляхович В.В.* Хромовый хлорит-кочубейт из Восточной Сибири. — Геология и геофизика, 1964, N 11.

**Рис. 4.** Форма и строение отпечатков от индентора на различных гранях хромсодержащих хлоритов  
*a* — характер трещиноватости около отпечатка в зависимости от его величины на призматической грани, увел. 200; *b* — одностороннее развитие трещиноватости около отпечатка независимо от его ориентировки, увел. 200; *c* — отпечаток от индентора на пинакоиде {001}, увел. 100; *d* — односторонние смятия около округленных отпечатков на пинакоиде {101}, увел. 100; *e* — одностороннее развитие трещиноватости около отпечатка на ромбической призме {132}, увел. 200; *e* — исчезновение контуров отпечатка при сохранении внутренних диагоналей и слабой трещиноватости при ориентировке параллельно ребрам грани призмы и при выдерживании отпечатка ~15 дней, увел. 200; *ж* — нечеткость контуров отпечатков при сохранении внутренних диагоналей и трещиноватости при ориентировке 45° на грани призмы и при выдерживании отпечатка ~10 дней, увел. 200

## О ХАРАКТЕРЕ ИЗМЕНЕНИЯ ИЛЬМЕНИТА В МАФИТАХ КОРОСТЕНСКОГО ПЛУТОНА (Украинский щит)

Ильменит — распространенный рудный минерал пород габбро-анортозитовой формации Коростенского плутона. Он встречается в виде изометричных и ксеноморфных зерен, зернистых агрегатов, сростков с титаномагнетитом, сульфидами, силикатами [1, 2]. Содержание ильменита в породе постепенно возрастает от анортозитов к перидотитам, в последних нередко образует вкрапленную руду. Химический состав колеблется незначительно; главным образом, происходит закономерное уменьшение  $Fe_2O_3$  в ильменитах от габбро-анортозитов к габбро-перидотитам, наблюдаются некоторые изменения в содержании  $MgO$ ,  $MnO$ ,  $Al_2O_3$ .

Ильменит относится к устойчивым минералам и в магматических породах обычно не замещен [3]. В разной степени измененный ильменит характерен для каолиновой коры выветривания и россыпей [4—7], встречается в метаморфических горных породах [8, 9].

При изучении ильменитов из пород габбро-анортозитовой формации Коростенского плутона нами обнаружены и впервые исследованы вторичные образования по этому минералу — лейкоксен, рутил, титанит, а также их морфология, состав, приуроченность к определенным породам.

Замещение ильменита наблюдается в породах, расположенных в тектонически ослабленных зонах. Для них характерно влияние позднемагматических и постмагматических растворов. В таких зонах развито частичное замещение главных породообразующих минералов: оливина — серпентином, тальком, пироксена — амфиболом, хлоритом, плагноклаза — соссюритом и др. При этом наблюдается зависимость формы изменения ильменита от характера исходной породы и ее замещения. Лейкоксенизация ильменита происходит в калишпатизированных мафитах (габбро-анортозиты, габбро, нориты), габбро-монцонитах и породах, переходных к ним, рутил развивается по ильмениту в крупнозернистых габбро-пегматитах.

В калишпатизированных породах зерна ильменита имеют неправильные формы, часто изрезанные очертания, включения других минералов. Встречаются пластинчатые, вытянутые, скелетоподобные выделения ильменита, содержащего оторочки биотита. Зерна ильменита трещиноватые, трещины выполнены вторичными минералами. Иногда ильменит образует сростки с титаномагнетитом. В таких измененных породах происходит выщелачивание магнетита из титаномагнетита с сохранением каркаса из ильменитовых пластинок. В этих породах наблюдается частичная лейкоксенизация зерен ильменита.

Как известно [6, 10], лейкоксен не является самостоятельным минералом, а представляет собой смесь из реликтовых зерен ильменита, окислов железа и конечных продуктов изменения — безводных окислов железа и конечных продуктов изменения — безводных окислов титана, среди которых главную роль играет рутил, подчиненную — анатаз и брукит. В исследованных ильменитах лейкоксен развивается по краям зерен или вдоль трещин, пересекающих их (рис. 1). Иногда лейкоксен составляет значительную часть зерен ильменита, полностью замещает мелкие зерна. Поверхность лейкоксенизированных участков в них матовая, обычно неровная, пористая. Отражательная способность меняется в зависимости от степени изменения ильменита. В исследованных лейкоксенизированных зернах она везде была ниже, чем у ильменита. Химический состав переменный.

Для проведения измерений в ильмените, который подвергся замещению, нами

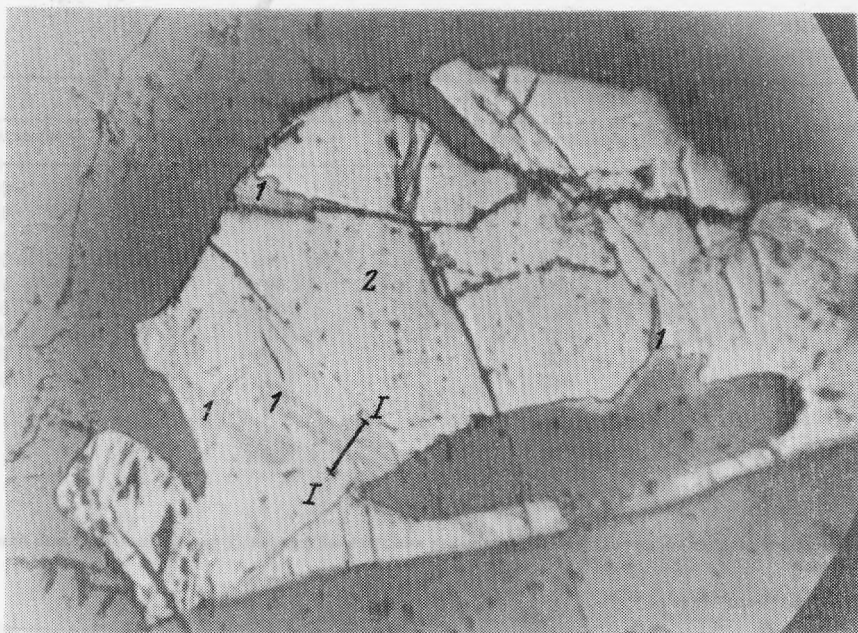


Рис. 1. Частично лейкоксенизированное зерно ильменита. Аншлиф, увел. 140  
1 — лейкоксен, 2 — ильменит

использовалось зерно на начальной стадии лейкоксенизации, когда лейкоксен развивается тонкой полоской по краю зерна и проникает по трещине внутрь (рис. 1). При исследовании использовался рентгеновский микроанализатор Cameca = MS = 46. В отдельных точках матрицы измерялись концентрации железа, титана, магния, алюминия, кремния, серы, ванадия, марганца, кальция, фосфора. При количественном анализе вносились поправки на атомный номер, поглощение с использованием модифицированных коэффициентов Ленарда и вторичную флюоресценцию [11]. Было сделано несколько профилей, показывающих распределение железа, титана, ванадия, фосфора, кальция.

Измерялось содержание основных компонентов в неизменной и измененной части зерна ильменита (табл. 1). По данным анализа состав неизменного ильменита близок среднему составу этого минерала (в %):  $TiO_2$  — 51,  $MnO$  — 0,45,  $MgO$  — 0,52,  $SiO_2$  — 0,21. Несколько ниже содержание железа, которое при пересчете дается в закисной форме, более высокие содержания фосфора и ванадия. При пересчете ильменита на минералы без учета  $Fe_2O_3$  — 82,5% составляет ильменит, 16,6% — рутил.

В лейкоксенизированных участках происходит существенное перераспределение элементов: увеличивается содержание титана и уменьшается — железа, марганца и магния. Значительно увеличивается количество ванадия и уменьшается — фосфора (табл. 1, рис. 2).

Рутил развивается по ильмениту в крупнозернистых габбро-пегматитах (рис. 3). Эти своеобразные породы состоят из крупных выделений (0,8—1,5 мм) оливина, пироксена и плагиоклаза. В плагиоклазе часто отмечаются закономерно ориентированные антипертитовые вросстки калишпата. Характерной особенностью является присутствие в плагиоклазе по плоскостям спайности пластинчатых включений рудного минерала, а также мирмекитовых сростаний плагиоклаза и пироксена с рудным минералом. Пироксен представлен диопсидом; почти все зерна по трещинам спайности также пронизаны многочисленными пластинками рудного минерала. Пироксен в некоторых участках породы претерпел перекристаллизацию с

Таблица 1  
Химический состав\* ильменита и лейкоксена

Компонент	Ильменит		Лейкоксенизированные участки			
	вес. %	молекуляр. к-ва	вес. %	молекулярн. к-ва	вес. %	молекулярн. к-ва
SiO <sub>2</sub>	0,21	003	0,64	011	0,64	011
TiO <sub>2</sub>	51,00	640	81,92	1024	76,33	954
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04	—	0,02	—	—	—
FeO	38,06	528	12,67	176	16,52	229
MnO	0,45	007	0,10	001	0,12	002
MgO	0,52	012	0,05	001	0,12	003
CaO	0,42	007	0,92	016	0,59	010
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,14	008	0,57	008	0,46	006
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,93	010	1,43	016	1,43	016
Сумма	92,77		98,32		96,21	
Минералы						
Ильменит		82,5				
Рутил		16,6				
Прочие		0,9				

\* При пересчете данных микрорентгено-спектральных анализов минеральных фаз на окислы железа приводится в закисной форме



образованием мелкозернистого агрегата того же состава. Кроме того, темноцветные минералы частично серпентинизированы, амфиболизованы, хлоритизированы. В участках породы, где оливин или пироксен почти полностью замещены, среди вторичных минералов присутствует титанит в виде бесформенных зерен или конвертообразных кристаллов.

Зерна ильменита или их агрегаты размером от 2—5 мм до 2 см имеют неправильную форму, иногда заливообразные очертания. Кристаллы обычно характеризуются двойниковым строением. Двойниковые полоски наблюдаются в двух, редко в трех направлениях, которые идут через все зерно; некоторые двойники искривлены. Выделения ильменита трещиноваты, содержат включения других минералов. В этих зернах ильменита обнаружен рутил в виде мелких включений (рис. 3, а) призматической или изометричной формы, а также в виде неправильных обособлений с неровными извилистыми краями (рис. 3б). Вокруг зерен рутила развивается неширокая каемка титанита, которая разграничивает рутил и ильменит.

Рутил диагностируется в аншлифах по более высокой отражательной способности, чем ильменит. По данным рентгеновского микроанализа (табл. 2) содержание TiO<sub>2</sub> достигает 93—98%, что соответствует составу чистого рутила, FeO — 0,3—0,7%. Из элементов-примесей также обнаружены значительные количества ванадия (1,72% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), магния (0,65% MgO), кремния (0,26% SiO<sub>2</sub>) и очень малые алюминия (0,02% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Данные рентгеновского анализа (условия съемки: УРС-55, Си-излучение, экспозиция 5 ч) подтверждают диагностику рутиловой фазы (табл. 3). На дебаеграмме проявляются также линии ильменита, от которого не удалось полностью освободиться при отборе рутила.

Вместе с рутилом в ильмените из габбро-пегматита обнаружена минеральная фаза, отнесенная нами к титаниту. Этот минерал образует каемки вокруг рутила (рис. 3) или отдельные зерна. Цвет его серый, отражательная способность значительно ниже ильменита.

Габбро-пегматиты, в которых обнаружены рутил и титанит, характеризуются значительным присутствием титанита, не связанного с ильменитом. Он наблюдается в измененных пироксенах и образует мелкие ксеноморфные зерна или кристаллы ромбической формы.



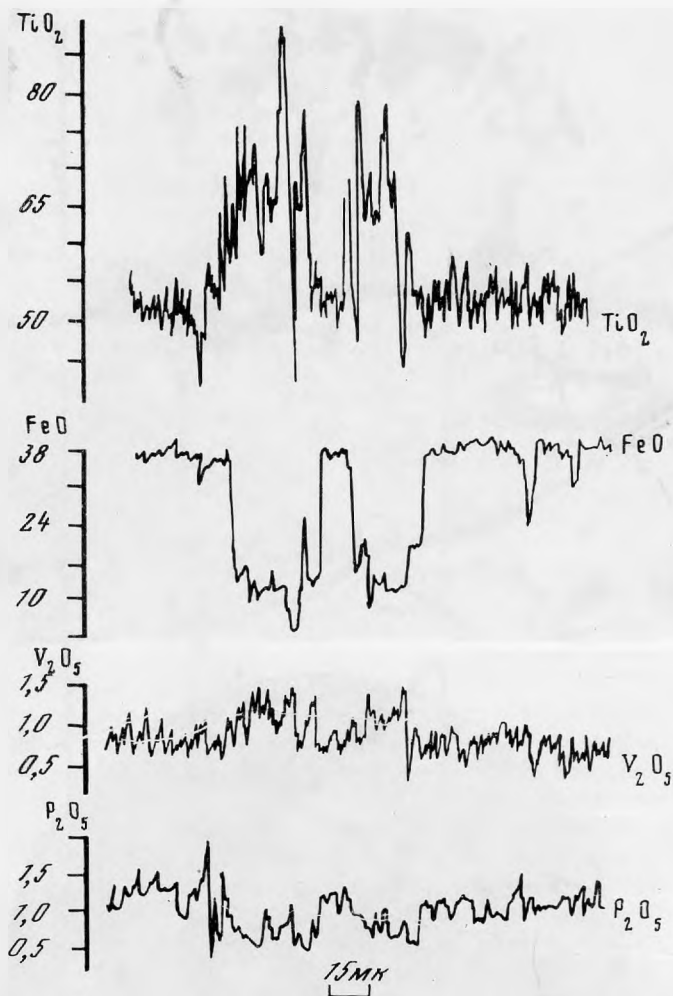


Рис. 2. Профили распределения титана, железа, ванадия, фосфора в лейкоксенизированном зерне ильменита по линии 1—1 (рис. 1)

Рентгеновским микроанализатором проводилось точечное определение элементов в зернах титанита, образующего каемки вокруг рутила. Полнотью количественный состав этой фазы установить не удалось, поэтому отнесение ее к титаниту предварительное. Содержание кальция соответствует среднему содержанию его в титаните [12], а содержание титана и кремния — ниже. Вероятно, состав этой минеральной фазы изменяется в разных частях зерна. Профиль, проведенный через зерно рутила и окружающий его титанит (рис. 4), показывает распределение железа, титана и кальция. Содержание титана падает при переходе от ильменита к титаниту и резко возрастает в рутиле. Количество железа снижается почти до нуля в титаните и рутиле, а кальция — в ильмените и рутиле.

Изменение ильменита и замещение его вторичными минералами в исследуемых породах встречается сравнительно редко и приурочено к тектонически ослабленным зонам. В таких зонах под действием механических деформаций и растворов, проникающих по трещинам, происходят процессы вторичного минералообразования — серпентинизация, хлоритизация, серицитизация, среди которых развиты лейкоксенизация и рутилизация ильменита. Изменению и замещению подвергаются

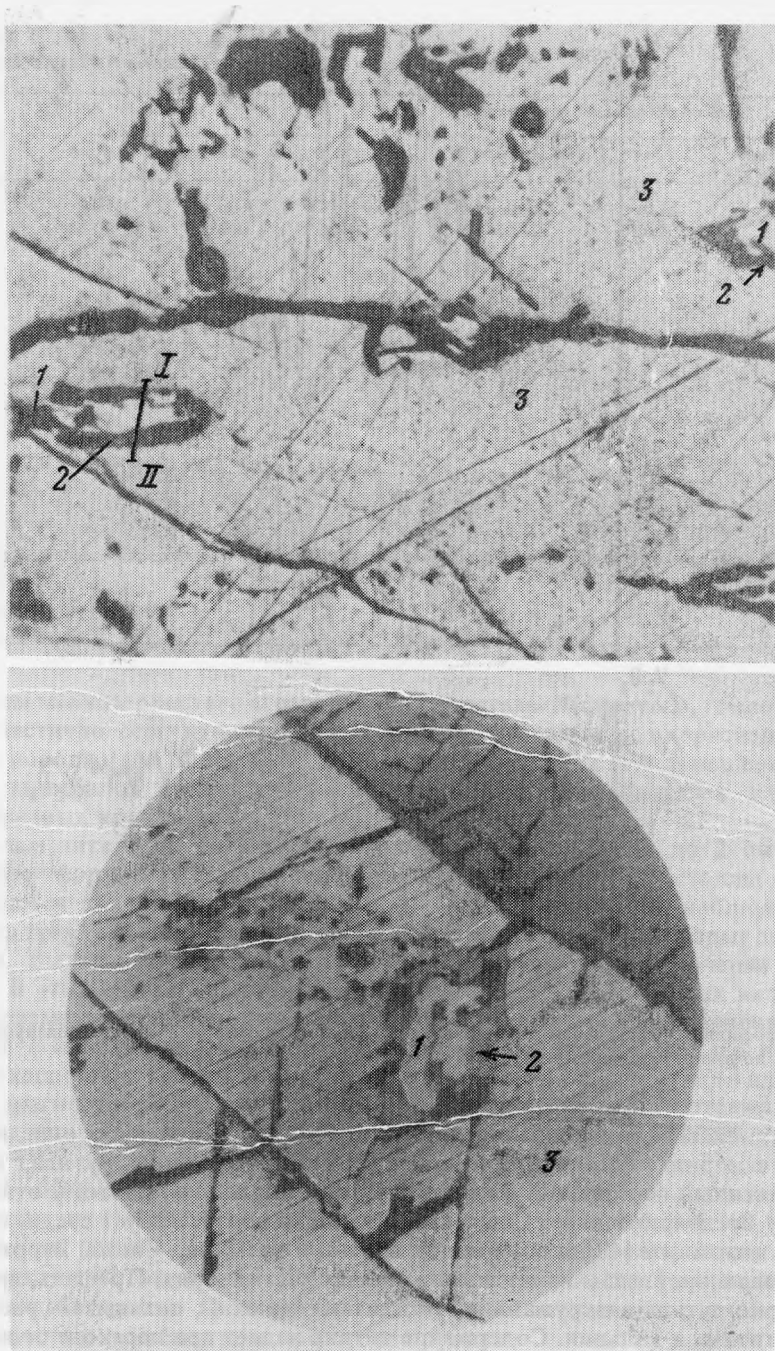


Рис. 3. Выделения рутила и титанита в ильмените в разных породах. Аншлиф, увел. 140  
 1 — рутил, 2 — титанит, 3 — ильменит; I—II — линия сканирования

обычно трещиноватые зерна ильменита, испытавшие динамические нагрузки. Как видно из вышеизложенного, форма изменения ильменита различная.

Наиболее распространена лейкоксенизация ильменита, которая происходит в гидротермальную стадию магматического процесса при изменении физико-химических условий (повышение кислородного потенциала, изменение температуры

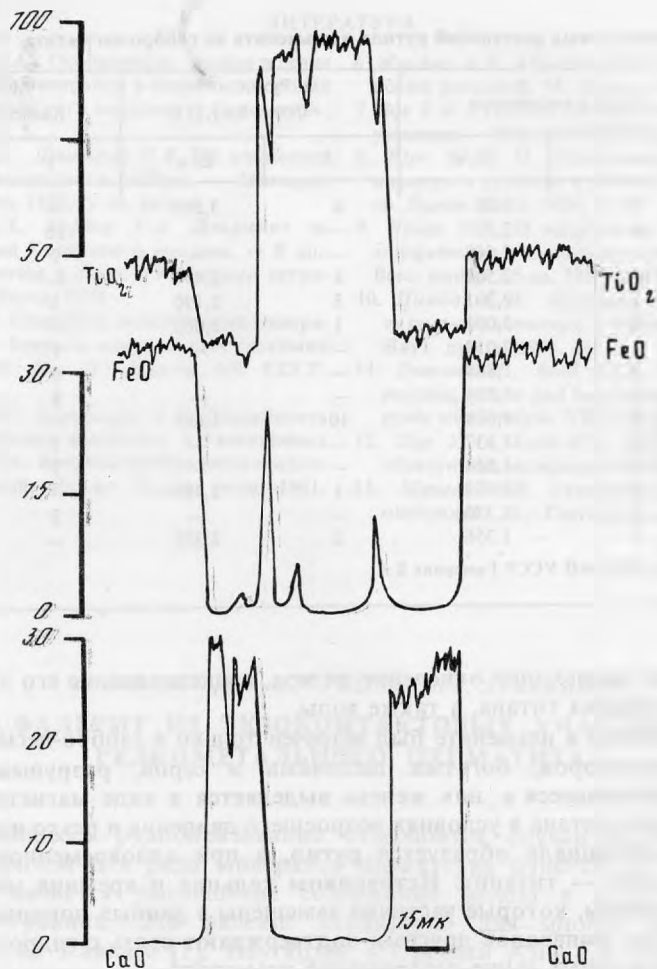


Рис. 4. Профили распределения железа, титана и кальция в ильмените, титаните и рутиле по линии II—II (рис. 3)

Таблица 2  
Химический состав рутила и титанита

Компонент	Рутил		Титанит		Компонент	Рутил		Титанит	
	вес. %	молекулярн. к-ва	вес. %	молекулярн. к-ва		вес. %	молекулярн. к-ва	вес. %	молекулярн. к-ва
SiO <sub>2</sub>	0,26	004	28,92	482	CaO	—	—	28,83	515
TiO <sub>2</sub>	96,33	1204	33,00	413	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	0,37	003
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	—	1,72	017	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,72	019	1,16	013
FeO	0,65	009	0,39	007	Сумма	99,69	—	95,86	—
MnO	0,06	001	—	—					
MgO	0,66	016	1,47	037					

Таблица 3

Значение межплоскостных расстояний рутила и ильменита из габбро-пегматита

N пп	Рутил с ильменитом		Рутил Семиз-Бугу, [13]		Ильменит Квинси, Массачузетс, [13]	
	J	D/n	J	D/n	J	D/n
1	10	3,28	8	3,243	—	—
2	4	2,77	—	—	10	2,74
3	1	2,564	—	—	9	2,53
4	2	2,501	4	2,494	—	—
5	1	2,201	3	2,190	3	2,23
6	1	2,071	1	2,062	—	—
7	1	2,019	—	—	1	2,025
8	1	1,884	—	—	6	1,865
9	1	1,734	—	—	8	1,720
10	8	1,698	10	1,686	—	—
11	3	1,637	—	—	3	1,63
12	1	1,514	—	—	7	1,504
13	1	1,482	1	1,484	—	—
14	1	1,370	—	—	2	1,375
15	1	1,356	2	2,359	—	—

Анализ выполнен в ИГН АН УССР Гамарник Е. А.

и т.д.). При этом происходит окисление железа, выщелачивание его из ильменита, увеличение содержания титана, а также воды.

Рутил с титанитом в ильмените был встречен только в габбро-пегматитах. Под воздействием растворов, богатых щелочами и серой, разрушаются многие минералы, а находящееся в них железо выделяется в виде магнетита и других минералов. За счет титана в условиях возросшего давления и резко изменившегося кислородного потенциала образуется рутил, а при одновременном вхождении кальция и кремния — титанит. Источником кальция и кремния могут служить пироксены и оливины, которые частично замещены в данных породах. Замещение одних силикатных минералов другими подтверждают связь с гидротермальными растворами и описанных выше превращений ильменита.

#### ВЫВОДЫ

1. В породах габбро-анортозитовой формации Коростенского плутона впервые в данных породах изучены продукты изменения ильменита: лейкоксен, рутил, титанит.

2. Среди продуктов изменения наиболее распространен лейкоксен по ильмениту, который встречается в калишпатизированных габбро и габбро-анортозитах, габбро-монзонитах. Значительно реже развиты титанит и рутил, которые обнаружены в габбро-пегматитах.

3. Перекристаллизация ильменита происходит в гидротермальную стадию магматического процесса, когда происходит увеличение кислородного потенциала, CaO и SiO<sub>2</sub>.

4. Измененные породы, в которых обнаружены ильменит с микровключениями, могут служить одним из критериев для поисков богатого титанового оруднения, так как наиболее рудоносные породы в пределах габбро-анортозитовой формации Коростенского плутона обычно изменены.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кудинова Л.А. Особенности распределения окисных Fe—Ti минералов в основных породах Володарск-Волынского массива. — Геол. журн., 1974, т. 34, вып. 5.
2. Кудинова Л.А., Дзыкович И.Я. Об ильмените из рудного оливинового габбро. — Минерал. сб. Львов. ун-та, 1980, N 34, вып. 1.
3. Карпова О.В., Бурова Г.А. Ильменит из основных пород Копанского массива. — В кн.: Минералы базитов в связи с вопросами петрогенезиса. М.: Наука, 1970.
4. Гинзбург И.И. Стадийное выветривание минералов. — В кн.: Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1946.
5. Дядченко М.Г., Хатунцева А.Я. Стадийность процесса изменения ильменита в гипергенных условиях. — В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований. Изд-во Львов. ун-та, 1961, N 6.
6. Жердева А.Н., Абулевич В.К. Минералогия титановых россыпей. М.: Недра, 1964. 238 с.
7. Зив Е.Ф. Рутилизация ильменита в гипергенных условиях. — Изв. АН СССР, Сер. геол., 1956, N 12.
8. Юрк Ю.Ю. О метасоматическом замещении ильменита рутилом и гематитом. — Минералог. сб. Львов. ун-та. 1950, N 4.
9. Ярош П.Я. О выделениях рутила при метаморфических замещениях ильменита. — Зап. Всес. минер. об-ва, 1955, ч. 84, N 4.
10. Цимбал С.Н., Полканов Ю.А. Минералогия титано-циркониевых россыпей Украины. Киев: Наук. думка, 1975. 247 с.
11. Duncumb P., Reed S.J.B. The calculation of stopping power and backscatter effects in electron probe microanalysis. NBS, Special Publ. 1968, N 298.
12. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. М.: Мир, т. 5, 1960. 400 с.
13. Михеев В.И. Рентгеновский определитель минералов. М.: Госгеолтехиздат, 1957. 848 с.

УДК 549. 1

М.А. ПЛЕСКОВА, Е.Г. РЯБЕВА, Л.С. ДУБАКИНА

### СФАЛЕРИТ ИЗ ЭКЗОКОНТАКТОВЫХ УЧАСТКОВ РЕДКОМЕТАЛЬНОГО ПЕГМАТИТА

В ходе процесса рудообразования отмечаются случаи изменения состава минералов, причем для ряда минералов характерна очистка от примесей. Для сфалерита отмечается уменьшение содержания железа в поздних генерациях относительно ранних. Это явление характерно для многих месторождений: Эльбрусского на Кавказе [1], Наугарзан в Средней Азии [2], Згид и Садон на Кавказе [6, 7], для месторождений Забайкалья это явление также характерно [4, 5]. В руднике Хитаги в Японии отмечено уменьшение содержания железа в сфалерите по мере удаления от интрузива [10].

Нами изучены сфалериты из экзоконтактных зон редкометалльных пегматитов микроклин-петалит-альбитового состава. Пегматитовые жилы представлены серией пологих плитообразных тел мощностью 3—8 м, залегающих в ортоамфиболитах. Экзоконтактные изменения проявлены в непосредственной близости от пегматитов и выражаются в турмалинизации, образовании слюдитов и гольмквиститсодержащих пород, а также в развитии серии тонких кальцитовых и эпидот-кальцитовых прожилков.

Сфалерит в пределах экзоконтактов обнаружен в двух различающихся по своей геологической позиции образованиях.

Сфалерит I находится в тонких эпидотовых и кальцит-эпидотовых прожилках, которые развиты вдоль контакта пегматитовой жилы и пересекают как неизменные амфиболы, так и участки слюдитов. В ассоциации с ним находятся пирит, халькопирит, пирротин. Сфалерит черного цвета, непрозрачный. В отраженном свете сфалерит светло-серый, содержит немного эмульсионных выделений халькопирита и пирротина. Внутренние рефлексии малоинтенсивные, красные.

Сфалерит II был обнаружен в протолочках из участков экзоконтактных слюдитов, подвергшихся более позднему процессу грейзенизации. Слюда,

Таблица 1  
Спектры отражения сфалеритов

Длина волны, нм	Отражение, R, %		Длина волны, нм	Отражение, R, %	
	Сфалерит I	Сфалерит II		Сфалерит I	Сфалерит II
440	20,6	19,5	580	17,5	16,45
460	19,8	18,6	600	17,3	16,25
480	19,1	18,0	620	17,1	16,0
500	18,6	17,6	640	17,0	15,9
520	18,3	17,3	660	16,8	15,8
540	17,9	17,0	680	16,7	15,7
560	17,6	16,7	700	16,6	15,6

Таблица 2  
Состав сфалеритов

Элемент, мас. %	Сфалерит I	Сфалерит II
Fe	10,6	2,8
Zn	55,4	62,8
Mn	0,3	0,4
S	32,7	32,7
Сумма	99,0	98,7

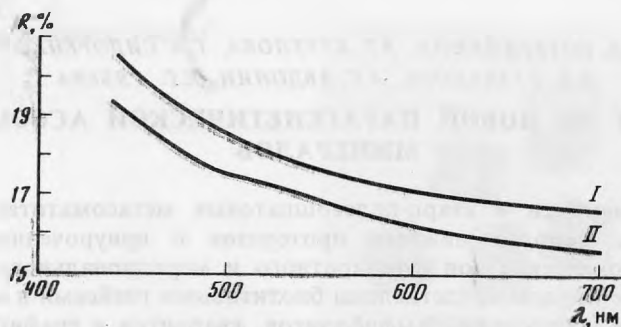
составляющая основную массу слюдитов, относится к ряду литиевого биотита — протолитионита [3]. Помимо слюды, в породе имеются апатит, флюорит, а также тонкая вкрапленность рудных минералов. Процесс грейзенизации, приводящий к образованию обильной мусковитовой минерализации внутри пегматитового тела, иногда выходит за пределы жилы и накладывается на уже сформировавшиеся слюдиты экзоконтактных участков. Биотит при этом замещается светлыми маложелезистыми слюдами, по составу отвечающими фенгит-мусковиту [3]. Одновременно отмечается значительное уменьшение количества рудной вкрапленности в породе.

Сфалерит II — желтого цвета, прозрачный. В отраженном свете он светло-серый, внутренние рефлексы интенсивные желто-оранжевые. Эмульсионных выделений нет, но есть небольшие включения (20—30 мкм) пирита, пирротина, а также еще более мелкие (меньше 5 мкм) выделения кальцита, флюорита и кварца.

Таким образом, исследовались сфалериты, образовавшиеся в двух отличающихся средах. Один — в условиях обильной железистой минерализации (пирит, халькопирит, эпидот), другой — в условиях значительного обеднения породы железом (среди слюд мусковитового состава).

Рентгенометрическое исследование (камера 57,3 мм, излучение железное нефилтрованное) показало, что параметры  $a_0$  близки для сфалерита I  $a_0 = 5,42 \text{ \AA}$ , для сфалерита II —  $5,41 \text{ \AA}$ .

Спектры отражения были сняты на микроскопе—спектрофотометре МСФ-10 по эталону СТФ-2 на участках размером 4 мкм, апертурная диафрагма прикрыта наполовину, полевая диафрагма закрыта до освещения участка размером 20 мкм. Измерения проведены на участках, в которых нет внутренних рефлексов (проверено в скрещенных николях). Спектры отражения приведены в табл. 1 и на рисунке. По интенсивности отражения сфалерит I выше сфалерита II. Микротвердость была измерена на тарированном по каменной соли приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 г и экспозиции 15 сек. Среднее из 10 отпечатков составляет для сфалерита I —  $196 \text{ кг/мм}^2$ , для сфалерита II —  $190 \text{ кг/мм}^2$ .



Спектры отражения сфалеритов

Состав образцов был определен на микронзондовом анализаторе JXA-3A при напряжении 20 кВ и силе тока через образец ~ 20 нА. В качестве стандартных образцов состава применялись элементы Zn, Fe, Cd и галенит. Аналитические линии  $K_{\alpha}$  — для Zn, Fe и  $S, L_{\alpha}$  — для Cd. Расчет концентраций элементов проведен методом гипотетического состава с введением поправок на атомный номер и поглощение [8]. Средние данные по 5 участкам приведены в табл. 2.

Таким образом, рассмотренные сфалериты отличаются содержанием железа и связанными с ним характеристиками. Это хорошо отражает их условия образования в средах с разным содержанием железа. По-видимому, при грейзенизации процесс выноса железа охватил и рудные минералы и произошло изменение состава сфалерита. При этом эмульсионные образования халькопирита и пирротина выделились из сфалерита и сформировали более крупные обособления.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бочарова Г.А. О цинковых обманках Эльбрусского рудного поля. — Вестн. МГУ, 1960, N 5.
2. Вершкова О.В., Краснова В.С., Родионов Д.А. О распределении галлия в сфалеритах из флюоритово-сульфидных месторождений. — Тр. ИМРГЭ, 1961, вып. 6.
3. Загорский В.Е., Макрыгин А.И. Эволюция состава слюд в экзоконтакте танталоносных пегматитов. — Геохимия, 1976, N 9.
4. Кузнецов К.Ф., Мейтув Г.М. Геохимия редких элементов в свинцово-цинковых месторождениях Восточного Забайкалья. М.: Наука, 1967.
5. Павлийтис М.М., Соболева С.В. Комплексное исследование сфалерита различных этапов минерализации на материале Джидинского месторождения. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 1967, вып. 2.
6. Радкевич Р.О., Волкова А.Я. Эффект увеличения параметра кристаллической решетки железосодержащих сфалеритов. — Геохимия, 1966, N 1.
7. Радкевич Р.О., Клинцева А.П., Котельникова Л.П. К геохимии сфалеритов Садонского месторождения (Северный Кавказ). — Геохимия, 1963, N 5.
8. Рыдник В.И., Боровский И.Б. К методике рентгеноспектрального анализа. — Завод. лабор., 1966, N 8.
9. Хетчиков Л.Н., Ефимова М.И., Кучерова М.А., Гуськова А.П. Химический состав водных вытяжек из сфалерита и галенита некоторых сульфидных месторождений Приморья. — Тр. ВНИИСИМС, 1966, N 9.
10. Эндо Масатака. О сфалерите из рудника Хитаца. — Генсеки кобуцу косэ гаккай си, 1963, N 60 (50).

## УРАНИНИТ ИЗ НОВОЙ ПАРАГЕНЕТИЧЕСКОЙ АССОЦИАЦИИ МИНЕРАЛОВ

Уранинит обнаружен в кварц-полевошпатовых метасоматитах, развитых в метаморфических породах нижнего протерозоя и приуроченных к области пересечения тектонических зон субширотного и меридионального простиранья. Метаморфические породы представлены биотитовыми гнейсами и мигматитами с частыми линзами и прослоями амфиболитов, кварцитов и графитовых сланцев. Широким развитием пользуются гранитоидные породы и пегматиты. Преимущественно развиты биотитовые гнейсы, повсеместно и неравномерно мигматизированные.

В результате сложных тектонических процессов породы, слагающие участок, интенсивно деформированы и раздроблены. Относительно более пластичные амфиболиты рассланцованы, гранитоидные породы катаклазированы и испытали будинаж. Интенсивность проявления метасоматических процессов находится в прямой зависимости от степени тектонической активности в данном районе.

Начальный этап процесса изменения пород связан с дислокационным метаморфизмом и происходит без существенного привноса вещества, выражаясь в дроблении и перекристаллизации исходных пород. Дальнейшее преобразование пород происходит под воздействием кремне-щелочных растворов с образованием отличающихся по составу от вмещающих пород парагенетических ассоциаций минералов. В результате этого процесса образовались кварц-полевошпатовые метасоматиты.

В метасоматитах обнаружена необычная парагенетическая ассоциация минералов, отличительной особенностью которой является сонахождение двух первичных минералов молибдена — сульфида и окисла (молибденита и тугариновита). В этой ассоциации широко распространены также циркон, графит, мусковит, галенит. Среди рудных минералов резко преобладает молибденит. Каждый минерал ассоциации имеет свои четкие типоморфные особенности. Ниже приводится характеристика уранинита и основных наиболее интересных минералов ассоциации.

Оптические свойства минералов определялись в полированных шлифах. Спектры отражения снимались на двухлучевом микроскопе—спектрофотометре МСФП-1 с автоматической регистрацией на участках размером 5 мкм с точностью 1,5 отн.%. Настройка прибора проверялась по эталону (W, Ti) С. Микротвердость определялась на тарированном по каменной соли приборе ПМТ-3 при нагрузках 50 и 100 г и экспозиции 15 с. Плотность определялась М.А. Пановой методом М.М. Василевского в барометрической трубке диаметром 1,735 мм из навески 8 мг. Магнитная восприимчивость определена Н.В. Добровольской методом Фарадея из навески 10 мг. Состав минералов определялся локальным рентгено-спектральным методом на приборе Camebax и микрохимическим методом. Рентгенометрический анализ проводился в камере РКУ-114 на железном нефiltroванном излучении при напряжении 35 кВ, силе тока порядка 14 мА. Промер пленок проводился на компараторе ИЗА-2А.

Уранинит образует хорошо ограненные кристаллы в форме куба, вершины которого осложнены гранями октаэдра (рис. 1, 2). Размеры кристаллов 0,2—1,0 мм. Цвет черный густой, блеск сильный, излом раковистый, черта черная, плотность 9,32 г/см<sup>3</sup>, магнитная восприимчивость  $8,5 \cdot 10^{-9}$  м<sup>3</sup>/кг. Микротвердость 975 кг/мм<sup>2</sup> (среднее из 10 измерений), относительная твердость 6,9. Параметр элементарной



Рис. 1. Кристаллы уранинита. Увел. 35

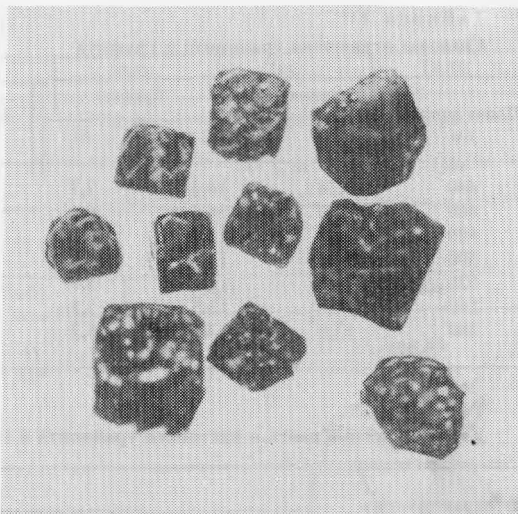
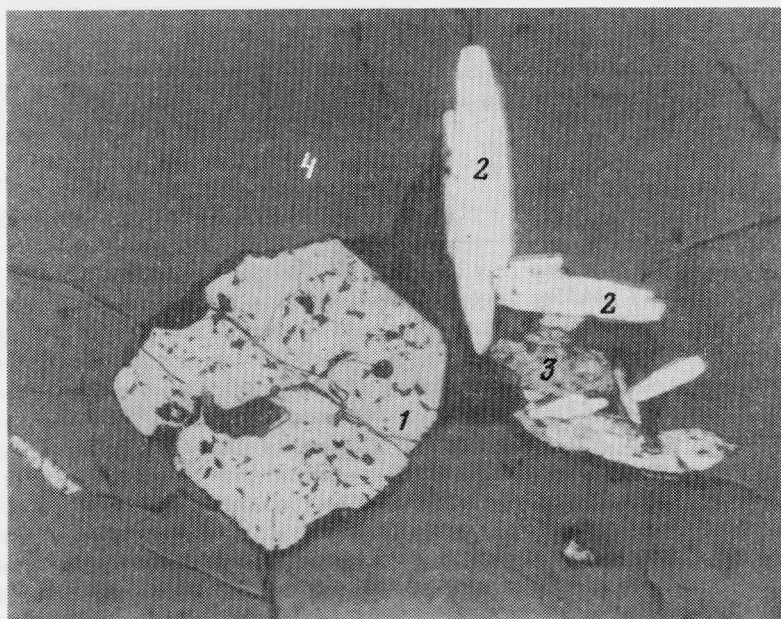


Рис. 2. Кристаллы уранинита (1), молибденита (2), графита (3) и кварца (4). Отраженный свет с одним николем, увел. 90



ячейки  $a_0 = 5,476 \pm 0,007 \text{ \AA}$  близок к параметру элементарной ячейки уранового оксида идеального состава.

В отраженном свете уранинит светло-серого цвета, однородный, внутренних рефлексов нет даже в порошке с иммерсией, полируется хорошо. Спектр отражения приводится в табл. 1, характеристики цвета и цветности — в табл. 2.

Состав уранинита определен для двух образцов, взятых из шурфов на глубине 0,3 м от поверхности (обр. 1) и 1,0 м (обр. 2). Состав обр. 1 исследован микрохимическим методом, обр. 2 — на рентгеновском микроанализаторе. Данные анализов приведены в таблицах 3 и 4. В связи с тем, что чистую мономинеральную фракцию уранинита для микрохимического анализа отобрать не удалось, исследованный материал оказался загрязненным включениями кварца и гетита, а

Таблица 1  
Спектры отражения уранинита и графита

Длина волны, нм	Уранинит			Длина волны, нм	Графит		
	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>		R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
440	15,4	14,3	7,7 <sup>1</sup>	580	13,6	13,9	5,2
460	15,0	14,0	6,6	600	13,3	14,2	5,3
480	14,8	13,8	6,2	620	13,1	14,5	5,4
500	14,6	13,7	5,8	640	13,0	14,8	5,5
520	14,4	13,6	5,6	660	13,0	15,1	5,6
540	14,1	13,6	5,3	680	13,0	15,5	5,7
560	13,8	13,7	5,2	700	13,3	16,0	5,9

Таблица 2  
Характеристики цвета и цветности уранинита и графита

Характеристика	Источники			
	A	B	C	E
	Уранинит			
$\bar{X}$	14,7407	13,4950	13,4645	13,628
$\bar{Y}$	13,7006	13,8290	13,8791	13,849
$\bar{Z}$	5,2896	12,7028	18,5292	14,709
m	33,7309	40,0268	45,8728	42,709
x	0,437	0,337	0,294	0,323
y	0,406	0,346	0,302	0,328
	Графит, R <sub>1</sub>			
$\bar{X}$	15,6441	14,0164	13,8294	14,103
$\bar{Y}$	13,9667	13,8908	13,8667	13,889
$\bar{Z}$	4,9288	11,8224	17,2516	13,684
m	34,5396	39,7296	44,9477	41,676
x	0,453	0,353	0,308	0,338
y	0,404	0,350	0,308	0,333
	Графит, R <sub>2</sub>			
$\bar{X}$	5,9348	5,4638	5,4863	5,540
$\bar{Y}$	5,3538	5,3874	5,4068	5,398
$\bar{Z}$	2,3103	5,6067	8,1588	6,523
m	13,5989	16,4579	19,0319	17,411
x	0,436	0,332	0,288	0,318
y	0,394	0,327	0,284	0,307

также вторичных урановых минералов. Присутствие вторичных минералов урана привело к завышению содержания  $UO_3$  в анализе первого образца.

Микрохимический анализ обр. 1 показывает, что в исследованном уранините четырехвалентный уран значительно преобладает над шестивалентным, кислородный коэффициент равен 2,22. Эта величина несколько завышена за счет загрязнения пробы вторичными минералами урана. Уранинит характеризуется повышенными содержаниями тория  $ThO_2 = 5,57\%$  и редкоземельных элементов  $TR_2O_3 = 3,35\%$ .

Анализ обр. 2 проводился на рентгеновском микроанализаторе JXA-3A и Camebax для 4 кристаллов в 5—8 точках в каждом. При определении катионов рабочее напряжение 20 кВ, ток зонда порядка 10 нА, аналитические линии:  $U_{m\beta}$ ,  $Pb_{m\alpha}$ ,  $Th_{m\alpha}$ ,  $Ti_{K\alpha}$ ,  $Yz_{\alpha}$ . В качестве стандартных образцов состава для урана и кислорода применялся синтезированный окисел теоретического состава  $UO_2$ , для

Таблица 3  
Результаты микрохимического анализа обр. 1

	UO <sub>2</sub>	UO <sub>3</sub>	PbO	ThO <sub>2</sub>	TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Содержание, %	66,52	20,05	2,10	5,57	3,35
Примеси					
Пересчет на 100%	68,16	20,54	2,16	5,70	3,44

Таблица 3 (окончание)

	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	±H <sub>2</sub> O	Сумма
Содержание, %	0,62	1,41	0,73	100,35
Примеси	0,62*	1,41*	0,73*	
Пересчет на 100%				100,00

\* — кварц, \* — гидроокислы железа.

Таблица 4  
Результаты микрорентгено-спектрального анализа обр. 2

	U	Pb	Th	Ti	Y	O <sub>2</sub>	Сумма
Содержание, %	80,6	1,8	3,9	0,07	0,9	12,4	99,67
Атомные количества	0,339	0,009	0,017	—	0,01	0,775	
	UO <sub>2</sub>	UO <sub>3</sub>	PbO	ThO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Сумма
Содержание*, %	82,3	9,7	1,9	4,4	0,1	1,3	99,7

\* Ca < 0,01; La, Ce < 0,06; Fe < 0,05; Si < 0,05.

свинца — галенит, для тория — природный минерал состава Th = 74,4%, Pb = 6,9%, Ca = 3,6%, O<sub>2</sub> = 15,1%; для иттрия — синтезированное соединение Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, для титана — металлический титан. Определение кислорода проводилось при рабочем напряжении 10 кВ и силе тока зонда порядка 100 нА по аналитической линии K<sub>α</sub>. Расчет концентраций элементов проводился с введением поправок на поглощение по Дж. Филиберу [4] и атомный номер по П. Данкамбу — С.Риду [1]. Поскольку в качестве стандарта при определении кислорода использовался синтезированный окисел UO<sub>2</sub>, очень близкий по составу к исследуемому ураниниту, то погрешность анализа определяется в основном не способами расчета поправок, а экспериментальными измерениями относительной интенсивности. Условия анализа кислорода, состояние анализируемой поверхности образца и его гомогенность позволили обеспечить воспроизводимость измерений интенсивности рентгеновского излучения с погрешностью 3—5 отн.% с порогом обнаружения 0,3—0,4%.

В результате исследования уранинита на рентгеновском микроанализаторе установлено, что уранинит химически однороден, все компоненты (U, Th, Y, Pb) распределены равномерно во всех точках кристаллов, за исключением одной точки в одном кристалле, где обнаружено более высокое содержание иттрия (вдвое больше, чем в других точках). Вероятно, кроме иттрия, входящего изоморфно, в уранините имеются иногда мельчайшие включения других минералов, содержащих больше иттрия. Кристаллы уранинита, исследованные на микроанализаторе, лишены вторичных минералов, имеют те же особенности состава, что и кристаллы первого образца, анализированные микрохимическим методом, так как принадлежат к одной и той же генерации, также характеризуются повышенными содержаниями тория и редких земель, высоким содержанием четырехвалентного урана.

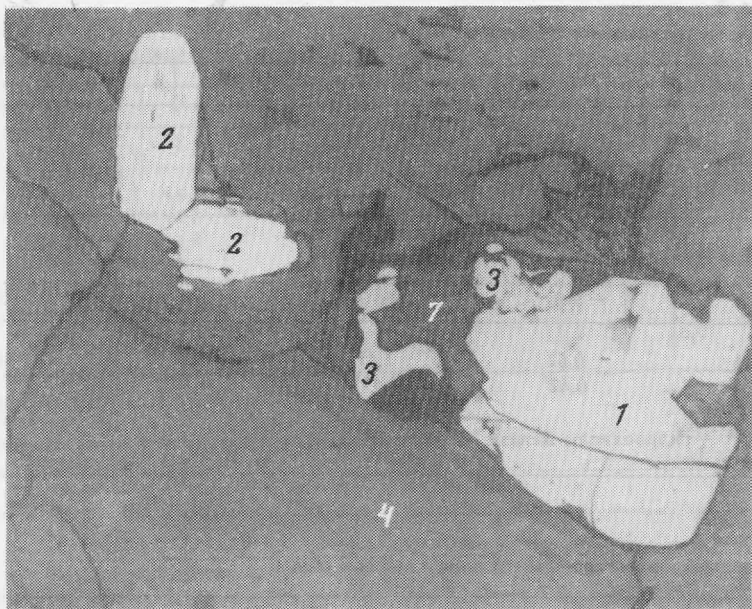


Рис. 3. Взаимоотношения молибденита (2), графита (3) и уранинита (1). Уранинит частично замещен казолитом (7). Отраженный свет с одним николем, увел. 90

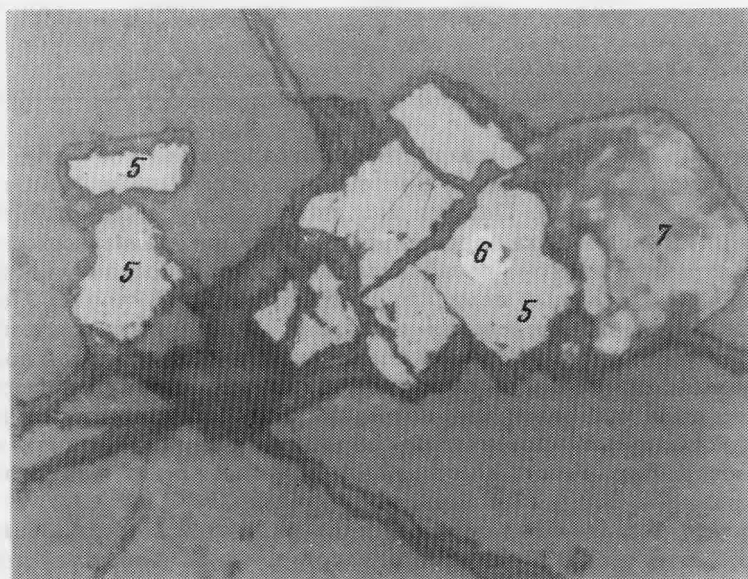


Рис. 4. Взаимоотношения тугариновита (5) и галенита (6). Уранинит псевдоморфно замещен казолитом (7). Отраженный свет с одним николем, увел. 400

Установлено, что исследуемый уранинит отличается от редкоземельных уранинитов из других месторождений составом редких земель. В нем содержится только иттрий, не обнаружены церий и лантан (порог чувствительности 0,06%), характерные для других уранинитов. По результатам определения катионов и кислорода рассчитан кислородный коэффициент, который равен 2,10. Расчет проводился следующим образом: по валентности Pb, Y, Th и Ti находится содержа-

Таблица 5

Результаты микрорентгено-спектрального анализа циркона

Содержание	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HfO <sub>2</sub>	Сумма
Содержание в Циркон-1	65,7	32,3	0,2	0,06	1,20	99,46
в Циркон-2	65,8	31,8	0,8	0,32	1,20	99,92

ние кислорода, связанное с указанными элементами. Для данного состава оно равно 1,03%. Из общего содержания кислорода вычитается кислород, принадлежащий на эти элементы, и находится кислород урана  $12,4 - 1,03 = 11,37$ . Зная содержание урана и кислорода, находят их атомные количества  $U = 0,3386$ ,  $O_2 = 0,7106$ . Их отношение дает кислородный коэффициент урана — 2,10. Отношение  $U^{6+}:U^{4+}$ , исходя из полученного кислородного коэффициента, равно 1:9, т.е. одна девятая часть общего содержания урана приходится на шестивалентный уран:  $U^{6+} = 8,06$ ,  $U^{4+} = 72,54$  или  $UO_3 = 9,7$  и  $UO_2 = 82,3\%$ .

В зоне окисления исследованный уранинит псевдоморфно замещается кюритом и казолитом (рис. 3, 4), часть урана при этом переходит в раствор и переносится на небольшое расстояние, где отлагается в мелких трещинках, входя в состав вторичных минералов, представленных в основном уранофаном, реже — соддиитом.

Широко распространен в метасоматитах графит, наблюдающийся в тесной ассоциации с уранинитом и молибденитом. Он образует тонкочешуйчатые агрегаты или параллельные сростки с молибденитом, часто нарастает на кристаллы молибденита. Графит характеризуется низким до среднего отражением, сильным двуотражением (табл. 1) и существенным плеохроизмом отражения с изменением цвета от темно-серого до светло-серого, что прослеживается в изменении координат цветности (табл. 2).

Как известно [4], некоторые изоморфные примеси существенно влияют на свойства уранинита. Так Робинсон и Сабина [6] показали на образцах канадских уранинитов, что с повышением содержания тория увеличивается размер элементарной ячейки. С повышением содержания редких земель в уранините размер элементарной ячейки уменьшается [4].

Из приведенных выше данных микрохимического и микронзондового анализа следует, что в исследованном уранините содержатся в близких количествах и торий и редкоземельные элементы, в результате чего компенсируется влияние этих элементов на размер элементарной ячейки уранинита. Размер элементарной ячейки остается характерным для уранинитов, не содержащих примесей тория и редкоземельных элементов. Некоторые изоморфные примеси оказывают влияние и на другие свойства уранинита. Например, содержание тория увеличивает стойкость уранинита к процессам гипергенного окисления, понижает интенсивность отражения и увеличивает твердость.

Циркон образует длиннопризматические хорошо ограненные кристаллы. Они полупрозрачны, размер варьирует от 0,4 до 1,6 мм, цвет меняется от светло-желтого до светло-коричневого, блеск жирный.

Встречаются сростки циркона с тугариновитом. Циркон тетрагональной сингонии,  $a_0 = 9,348 \pm 0,003$ ,  $c_0 = 5,970 \pm 0,002$  Å. Под микроскопом обнаруживается сложное микронеоднородное строение кристаллов циркона. Они состоят из двух, отличающихся по оптическим свойствам фаз, и образовались, вероятно, в два этапа. Ранее образованные кристаллы подверглись частичному растворению, а затем при благоприятных условиях произошла их регенерация. В кристаллах участки, представленные цирконом первой фазы — ксенолиты, распределены неравномерно. Наибольшее их количество приурочено к центральной части кристал-

ла. Периферические участки сложены цирконом второй фазы. Ранний циркон ксенолитов — циркон-1 отличается повышенным отражением 12,4% от позднего циркона-2, отражение которого не превышает 10,7%. Микротвердость циркона-1 значительно выше — 824 кг/мм<sup>2</sup>, чем циркона-2 — 470 кг/мм<sup>2</sup>, соответственно относительная твердость 6,6 и 5,5. При изучении кристаллов циркона под люминесцентным микроскопом ЛЮСАМ Р-1 с фильтром УФС-2 установлено, что циркон-1 обладает голубой, а циркон-2 — желтой люминесценцией. Данные локального микрорентгеноспектрального анализа обеих генераций циркона представлены в табл. 5. Циркон-2 содержит в 4 раза больше урана и в 5—6 раз больше иттрия, чем циркон-1. Поскольку циркон-1 отличается от циркона 2 более высокими отражением и твердостью, можно предположить, что вхождение в структуру в повышенных количествах урана и иттрия приводит к некоторому нарушению решетчатой структуры минерала, вследствие чего изменяются его оптические свойства.

Молибденит данной ассоциации гексагональный  $a_0 = 3,167 \pm 0,004$ ,  $c_0 = 12,58 \pm 0,01$  Å. Он обычно образует таблитчатые кристаллы, реже чешуйчатые, иногда бочонковидные кристаллы. Характерно для данной ассоциации образование ступенчатых параллельных сростков по грани {0001}. Встречаются также сростки таблитчатых кристаллов под различными углами — от тупых до острых, что ранее не наблюдалось [3].

Тугариновит моноклинной сингонии,  $a_0 = 5,59 \pm 0,01$ ,  $b_0 = 4,82 \pm 0,001$ ,  $c_0 = 5,51 \pm 0,01$  Å,  $\beta = 119^\circ 32'$ . Кристаллы тугариновита имеют призматический или толстотаблитчатый габитус, темный лилово-коричневый цвет, сильный от жирного до металлического блеск. Черта зеленовато-серая. Кристаллы обычно удлиненные, часто с вертикальной штриховкой. Погасание косое, под углом 5—7°. Внутренних рефлексов нет. Твердость 300 кг/мм<sup>2</sup>, относительная твердость по шкале Мооса 4,6. Вычисленная рентгеновская плотность 6,58. Отражение среднее по интенсивности, характерно сильное двуотражение (26,7—60,3%) с цветным эффектом и сильная анизотропия [2].

## ВЫВОДЫ

1. Уранинит установлен в неизвестной ранее ассоциации минералов совместно с окислом и сульфидом молибдена, графитом, цирконом и галенитом.

2. Исследованный уранинит является редко встречающейся разновидностью с высоким содержанием четырехвалентного урана, тория и редких земель, высокой плотностью и твердостью. В отличие от широко распространенных уранинитов с повышенным содержанием цериевых редких земель, для исследованного образца характерно высокое содержание иттрия и отсутствие редких земель цериевой группы.

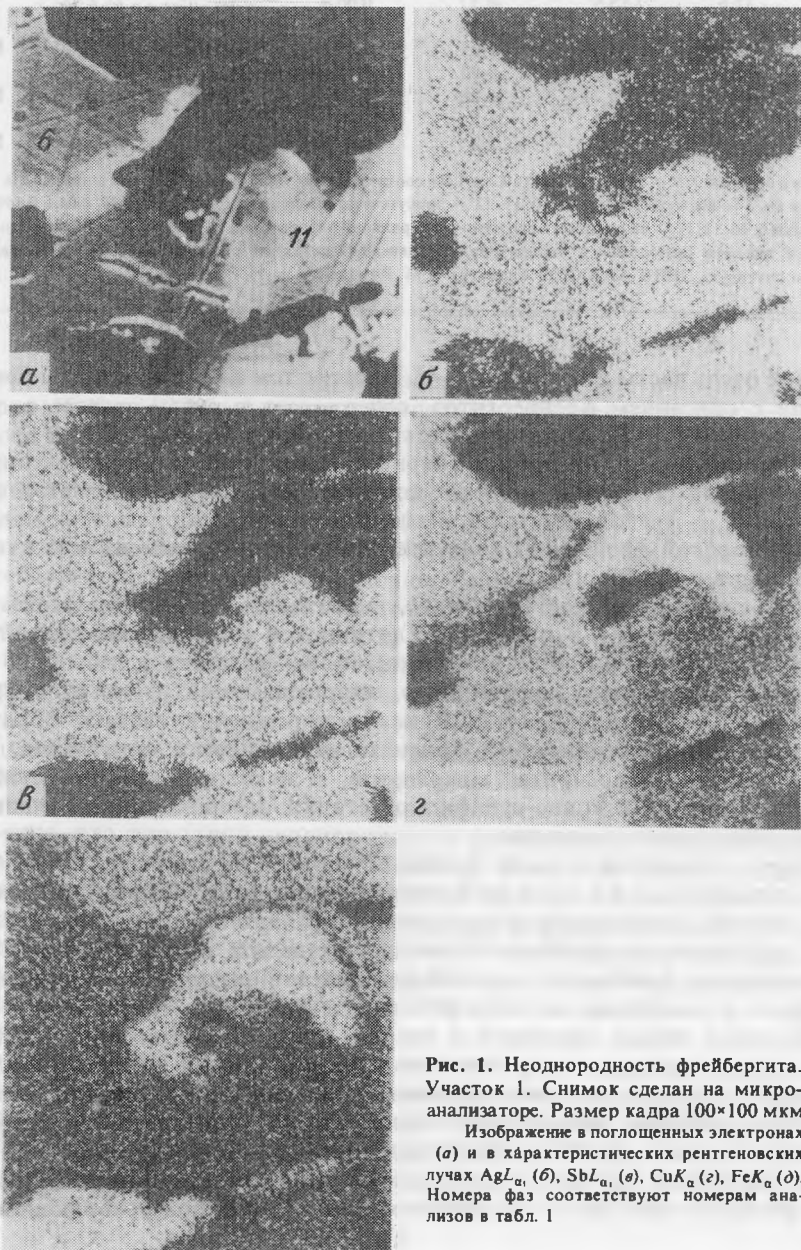
3. Повышенное содержание тория и редких земель в уранините позволяет предположить, что кварц-полевошпатовые метасоматиты образовались при высоких температурах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Данкамб П., Рид С. Физические основы рентгено-спектрального локального анализа. М.: Наука, 1973.
2. Круглова В.Г., Потеряйкина А.А., Сидоренко Г.А. и др. Тугариновит MoO<sub>2</sub> — новый гипогенный молибденовый минерал. — Зап. Всес. минер. об-ва, 1980, N 4.
3. Круглова В.Г., Рябева Е.Г., Дубакина Л.С., Потеряйкина А.А. Молибденит из кварц-полевошпатовых метасоматитов. — В кн.: Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, 1982.
4. Сидоренко Г.А. Кристаллохимия минералов урана. Атомиздат, 1978.
5. Philibert I. Proceedings of the Symposium on X-ray optics and X-ray microanalysis (Stanford, 1962). New-York and London, 1963.
6. Robinson S.C., Sabina A.P. Uraninite and thorianite from Ontario and Quebec. — Amer. Mineral., 1955, vol. 40, N 7—8.

### О ФРЕЙБЕРГИТЕ ОДНОГО ИЗ СКАРНОВО-ШЕЕЛИТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРИМОРЬЯ

Одним из носителей серебра в рудах месторождений различных генетических типов является фрейбергит. Изоморфизм меди и серебра в блеклых рудах осуществляется в широких пределах [1], однако фрейбергиты с содержанием серебра



**Рис. 1.** Неоднородность фрейбергита. Участок 1. Снимок сделан на микроанализаторе. Размер кадра 100×100 мкм  
Изображение в поглощенных электронах (а) и в характеристических рентгеновских лучах  $AgL_{\alpha}$  (б),  $SbL_{\alpha}$  (в),  $CuK_{\alpha}$  (г),  $FeK_{\alpha}$  (д). Номера фаз соответствуют номерам анализов в табл. 1

## Химический состав блеклых, руд

N пп	Весовые проценты							Сумма
	Ag	Cu	Fe	Zn	Sb	S		
1	21,2	23,3	5,4	0,9	27,3	22,5	100,6	
2	21,3	22,9	5,1	0,7	27,4	22,9	100,3	
3	21,4	22,8	5,4	0,9	27,1	23,0	100,6	
4	21,4	21,6	5,2	1,3	26,0	22,4	98,3	
5	28,4	17,6	5,6	—	26,2	21,2	100,1	
6	29,25	17,90	5,62	0,79	27,25	19,94	100,75	
7	29,8	15,1	5,1	2,0	25,4	20,8	98,8	
8	31,6	15,9	4,3	0,3	25,4	21,2	99,3	
9	32,3	14,1	5,0	0,4	25,4	20,3	99,1	
10	33,43	15,09	5,65	0,57	26,11	20,20	101,05	
11	45,08	5,54	5,80	0,38	24,32	18,85	99,97	
12	45,73	4,71	6,08	0,01	24,47	19,18	100,22	
13	46,6	3,4	5,5	—	23,9	19,8	99,2	
14	49,4	2,2	5,2	0,3	24,5	20,7	102,3	

Примечание. В ан. 7, 9 — примесь свинца 0,7 и 1,6% соответственно; в ан. 4, 5, 8 — примесь олова 0,4 и 0,1 и 0,6% соответственно; в ан. 5 — висмута 1,0%; в ан. 10, 11, 12 — присутствует мышьяк в количествах 0,10, 0,04 и 0,16% соответственно. Анализы 6, 10, 11, 12 — выполнены в рентгено-спектральной лаборатории ИГЕМ АН СССР. Аналитик А. И. Цепин. Остальные анализы выполнены в лаборатории физико-химических методов исследования Дальневосточного геологического института ДВНЦ АН СССР. Аналитик И. М. Романенко.

более 30% не очень часты в природе [2—4]. Вместе с тем в последние годы появились публикации с описанием фрейбергитов, содержащих в своем составе около или более 40% серебра [5—7]. Количество таких находок пока невелико. В этой связи находка фрейбергита в одном из скарново-шеелитовых месторождений Приморья, количество серебра в котором достигает 49,4%, представляет известный интерес. Вместе с фрейбергитом из месторождения Хохтор, содержащим 49,5% серебра, приморский фрейбергит является самым серебристым из всех известных в настоящее время фрейбергитов.

Скарново-шеелитовое месторождение, в котором установлен описываемый фрейбергит, расположено в пределах Улиткинской подзоны Бикинской структурно-формационной зоны. Месторождение сформировалось в несколько стадий минерализации: скарновую, грейзеновую, кварцево-шеелитовую, сульфидную и карбонатную. С сульфидной стадией на месторождении связано образование арсенопирита, пирротина, сфалерита, галенита, халькопирита, гудмундита, джемсонита, менегинита, пираргирита, миаргирита и некоторых редких сульфидов. Фрейбергит отлагался в конце сульфидной стадии, завершая продуктивный этап минерализации на месторождении.

Фрейбергит относится к числу редких минералов на месторождении. Мелкие зерна его размером до 0,1 мм в поперечнике встречаются в пирротиновых рудах, где, как правило, приурочены к выделениям сфалерита, реже кварца. По минеральным парагенезисам фрейбергиты можно разделить на две группы. К первой группе относится фрейбергит, ассоциирующийся с галенитом, джемсонитом и менегинитом, с которыми он образует тесные сростания неправильной формы в более крупных зернах сфалерита и кварца. Фрейбергиты второй группы ассоциируют с миаргиритом, пираргиритом и халькопиритом. Эти минералы пространственно тяготеют либо к выделениям джемсонита и менегинита в сфалерите, либо к краевым частям зерен сфалерита. В основном в руках развиты фрейбергиты I группы, фрейбергиты II группы — чрезвычайно редки.

Состав минералов изучался с помощью рентгеноспектрального метода. Большинство анализов выполнено на микронзонде УХА—5А при ускоряющем напря-



Формульные коэффициенты							
Ag	Cu	Fe	Zn	$\Sigma Me$	Sb	S	
3,57	6,65	1,75	0,25	12,22	4,07	12,74	
3,58	6,54	1,66	0,19	11,97	4,08	12,96	
3,58	6,48	1,74	0,25	12,05	4,02	12,95	
3,68	6,31	1,73	0,37	12,09	3,96	12,96	
5,03	5,29	1,92	—	12,24	4,11	12,64	
5,20	5,41	1,93	0,23	12,77	4,29	11,94	
5,36	4,61	1,77	0,59	12,33	4,05	12,60	
5,69	4,86	1,50	0,09	12,14	4,05	12,84	
5,95	4,41	1,78	0,12	12,26	4,15	12,59	
5,98	4,58	1,95	0,17	12,68	4,14	12,16	
8,63	1,80	2,14	0,12	12,69	4,13	12,15	
8,74	1,53	2,24	0,00	12,51	4,14	12,33	
8,96	1,11	2,04	—	12,09	4,07	12,81	
9,23	0,70	1,88	0,09	11,90	4,06	13,02	

жении 25 кВ. В качестве эталонов использовали: PbS (синтетический) и Cu, Ag, Sb, Fe, Zn — металлические. 4 анализа выполнены на микроанализаторе MS-46 (Cameca).

Результаты анализов и рассчитанные по ним формульные коэффициенты фрейбергитов приведены в табл. 3 (Расчет велся на 29 атомов в элементарной ячейке).

Проведенное исследование показало, что фрейбергиты I группы однородны и состав их практически постоянен. Количество серебра в них составляет 21,2—21,4%. Фрейбергиты II группы объединяют минералы с содержанием серебра выше 30%. Максимальным является содержание в 49,4%. Фрейбергиты этой группы чрезвычайно неоднородны. На рис. 1 и 2, где представлены фотографии поверхности фрейбергитов, сделанные на микроскопе в поглощенных электронах и в характеристических рентгеновских лучах, отчетливо видна многофазность фрейбергитов. Причем, кроме тех фаз, которые удалось проанализировать (отмечены цифрами), существуют также фазы промежуточного состава (показаны буквами). Размеры фаз не превышают 50 мк в поперечнике. Взаимоотношения между ними сложны и не подчиняются какой-либо закономерности.

Естественно, что при такой неоднородности фрейбергитов теряет смысл измерение физических констант минерала. Поэтому измерение этих констант проведено только для однородных фрейбергитов I группы, содержащих около 21% серебра. Параметр кристаллической решетки  $a_0$  фрейбергита I равен  $10,52 \pm 0,01 \text{ \AA}$ . Эта величина хорошо согласуется с  $a_0 = 10,514 \text{ \AA}$ , полученным Д. Райли для фрейбергитов с таким же содержанием серебра. Микротвердость фрейбергита I, измеренная на приборе ПМТ-3 при нагрузке в 50 г, составляет  $28 \text{ кгс/мм}^2$  (среднее из 21 замера).

Изученные фрейбергиты интересны прежде всего с точки зрения их необычайно высокой серебртости. Это вторая находка в мире столь богатого серебром фрейбергита. Причем сделана она в скарново-шеселитовом, а не в серебро-полиметаллическом или золото-серебряном месторождении, для которых довольно обычны богатые серебром минералы.

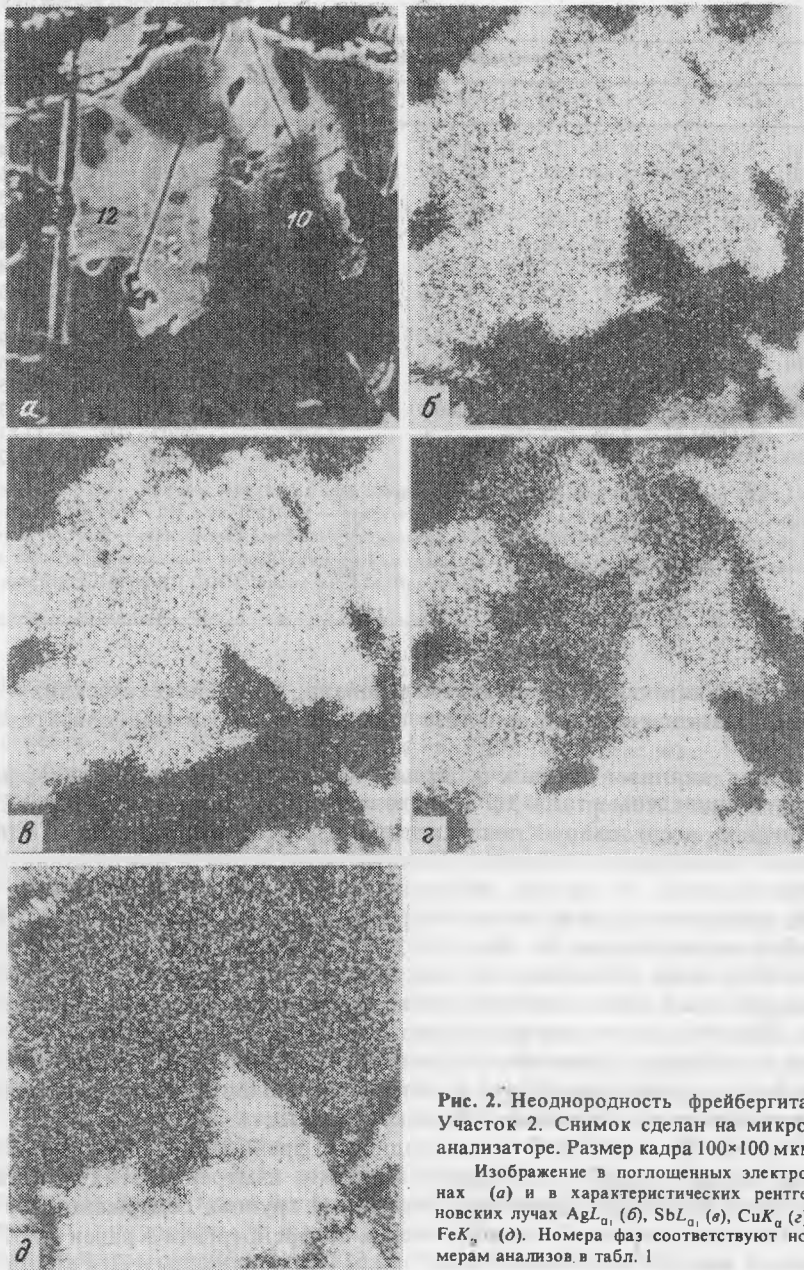


Рис. 2. Неоднородность фрейбергита. Участок 2. Снимок сделан на микроанализаторе. Размер кадра  $100 \times 100$  мкм. Изображение в поглощенных электронных лучах (а) и в характеристических рентгеновских лучах  $AgL_{\alpha}$ , (б),  $SbL_{\alpha}$ , (в),  $CuK_{\alpha}$  (г),  $FeK_{\alpha}$ , (д). Номера фаз соответствуют номерам анализов в табл. 1

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Поваренных А.С.* Основные черты кристаллохимии минералов меди и серебра. — В кн.: Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования. М.: Наука, 1967.
2. *Индолев Л.Н., Невойса Г.Г., Брызгалов И.А.* Новые данные о составе сурьмяных блеклых руд и изоморфизм меди и серебра. — Докл. АН СССР, 1971, т. 199, N 5.
3. *Тимофеевский Д.А.* О первой находке в СССР фрейбергита с высоким содержанием серебра. — Докл. АН СССР, 1967, т. 176, N 6.
4. *Riley J.F.* The Tetrahedrite — Freibergite Series with Reference to the Mount Jse Pb—Zn—Ag Orebody. — Mineral. Deposita (Berl.), 1974, T 9.
5. *Kvacek M., Novak F., Draben M.* Canfieldite and Silverrich tetrahedrite from the Kutna Hora ore district. — Neues Jb. Mineral., Monatsheft. 1975, N 4.
6. *Paar W.A., Chen T.T., Günther W.* Extrem silberreicher Freibergit in Pb—Zn—Cu. Erzen des Bergbaues "Knappenstube". Hochtort, Salzburg. — Carinthia II, 1978.
7. *Некрасова А.Н., Сандомирская С.М.* Химический состав блеклых руд из вулканогенных золото-серебряных месторождений. — В кн.: Минералогические исследования месторождений цветных и благородных металлов. 1979, вып. 142.

УДК 549.211:548.74

К.Е. ФРОЛОВА, Т.М. ПАВЛОВА

### ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ ПРИРОДНОГО АЛМАЗА

Изучение тончайшего микрорельефа поверхности граней кристаллов алмаза дает возможность выяснить ряд особенностей процесса кристаллизации этого минерала.

В литературе имеются описания электронно-микроскопических снимков поверхности природных [1—4] и синтетических [5] кристаллов алмаза. Наиболее распространенными элементами микрорельефа граней природных алмазов являются треугольные впадины, шагреневые узоры различной интенсивности, слои и черепитчатые узоры роста. Для синтетических алмазов, кроме обратно параллельных трехгранных и шестигранных впадин, на гранях {111} отмечены также дендритные узоры.

В настоящей работе излагаются результаты электронно-микроскопического изучения поверхности октаэдрических граней и сколов природных кристаллов алмаза.

Для исследования было отобрано три кристалла: обр. 84, 214 и 229. Все три кристалла октаэдрического габитуса, с гладкими гранями, острыми ребрами и вершинами, прозрачные, бесцветные; относятся к наиболее распространенной в кимберлитовых месторождениях разновидности I. Для извлечения включений минералов из внутренних зон кристалла, обр. 84 и 214 были разрушены. Исследовались поверхности сколов (обр. 84 и 214) и граней (обр. 229). Работы проводились в лаборатории электронной микроскопии ИГЕМ АН СССР на просвечивающем электронном микроскопе JEM-6а, причем применяли метод реплик (угольные, целлюлозо-угольные, коллодиевые, реплики с извлечением) и метод микродифракции электронов [6]. Сколы кристаллов изучались на сканирующем электронном микроскопе фирмы "Philips".

Известно, что форма алмазов разновидности I — октаэдр, и формирование кристалла происходит путем послойного нарастания граней {111}. На рис. 1 представлена микрофотография естественного скола октаэдрического кристалла алмаза (обр. 84). Видны четкие зоны роста, толщину которых можно оценить от 2 до 8 мкм. Микрофотография хорошо иллюстрирует механизм образования ступенчатой поверхности сколов, характерной для алмаза.

Электронно-микроскопическое изучение граней октаэдрического кристалла

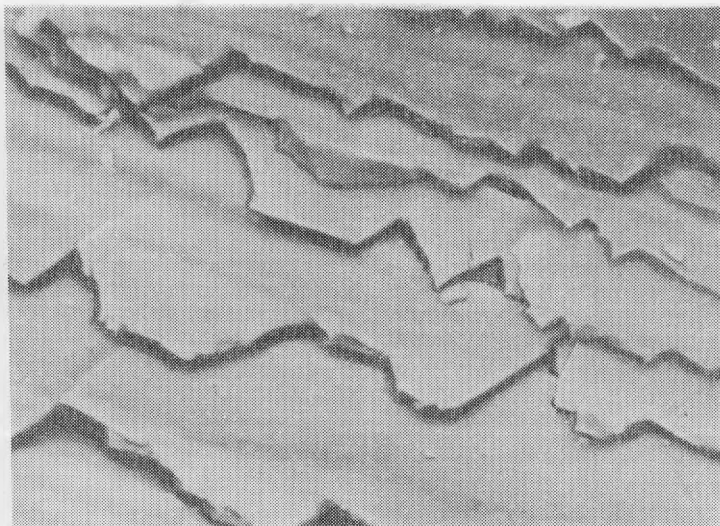


Рис. 1. Микрофотография поверхности естественного скола октаэдрического кристалла алмаза. Изображение снято на сканирующем электронном микроскопе, увел. 550

алмаза (обр. 229) методом целлюлозо-угольных и коллодиевых реплик, выявило поверхность с интересными элементами рельефа.

На рис. 2, *а* приведена микрофотография грани  $\{111\}$ , где на фоне тонкошагренового рельефа выделяется нескульптурованный участок грани изометричной формы. При большем увеличении (рис. 2, *б*) проявляется структура шагренового рельефа: он представляет собой скопление каплевидных бугорков, которые имеют примерно одинаковые размеры и равномерно распределены по исследуемой поверхности. В то же время другие участки грани характеризуются иным распределением каплевидных бугорков, которые нередко группируются вдоль полос пластической деформации, имеющих определенную ориентировку. Так, на рис. 2, *в* видны бугорки, маркирующие выход на поверхность кристалла группы взаимно-параллельных полос пластической деформации.

На одной из граней исследуемого кристалла алмаза были обнаружены необычные для природных алмазов дендритные формы роста (рис. 3). На фоне общего тонкошагренового рельефа четко выделяются обособленные, хорошо оформленные дендриты с густыми ответвлениями. Основной ствол дендрита сильно вытянут, боковые ветви образуют асимметричный рисунок. Имеются участки грани, на которых дендриты равномерным рисунком покрывают всю поверхность. Боковые ветви таких дендритов развиты равномерно и, переплетаясь, образуют характерный тонкошагреновый рельеф. Ранее [5] дендритные формы отмечались как интересная особенность синтетических кристаллов алмаза, полученных в метастабильной области. В этих условиях выращивают хорошо ограненные прозрачные кристаллы, преимущественно октаэдрического габитуса. Образование дендритов связывают с резким падением концентрации углерода в конце процесса.

На рис. 4 видны образования сферической формы, размером приблизительно 2 мкм, с шероховатой кавернозной поверхностью, которые на первый взгляд можно интерпретировать как выступы на поверхности кристалла. Однако в действительности выступы на коллодиевой реплике, оттененной углеродом, отвечают впадинам на исследуемой поверхности (и наоборот). Это объясняется методикой приготовления коллодиевых реплик: коллодий, заливая ямки на исследуемой поверхности, создает выпуклости на контактной с поверхностью минералов стороне реплики.

Более детальное изучение таких образований показало, что дно впадин (на

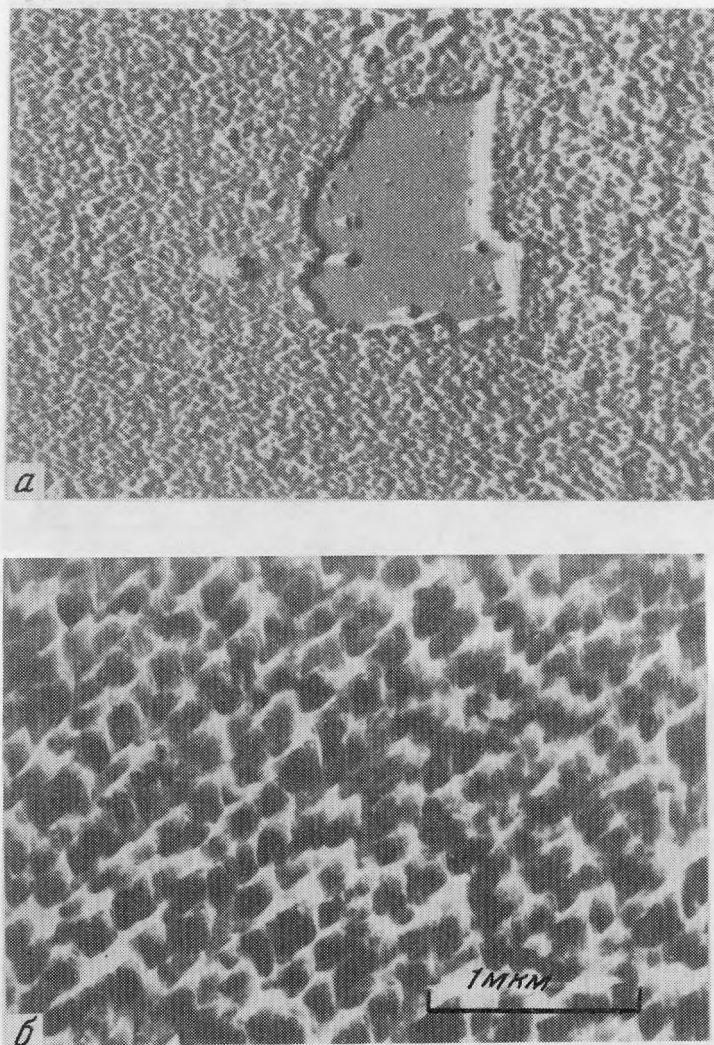


Рис. 2. Микрофотографии поверхности грани {111}. Целлюлозо-угольные реплики  
*a* — увел. 6000, *б, в* — увел. 28000

снимке выступы) сложено предельно мелкими чешуйками (размером примерно 100—200 Å), расположенными послойно. Это дает основание предполагать, что чешуйки представляют собой углеродоподобное вещество (графит). Такая интерпретация, по-видимому, справедлива, так как в данном случае нам удалось получить экстрагированную частицу, которая согласно микродифракции оказалась плохо окристаллизованным графитом (рис. 5).

Аналогичные по форме образования ранее [1] были обнаружены при изучении микрофотографии граней {100} природных кубических алмазов и интерпретировались авторами, как камеры-каверны, которые были заполнены газообразным веществом или жидкостью (водой).

Во внешних зонах кристалла обнаружено большое количество микровключений (рис. б), изучение морфологии которых показало, что частицы в основном имеют форму, близкую к изометричной, расположены изолированно друг от друга или, реже, образуют небольшие скопления. Микровключения имеют харак-

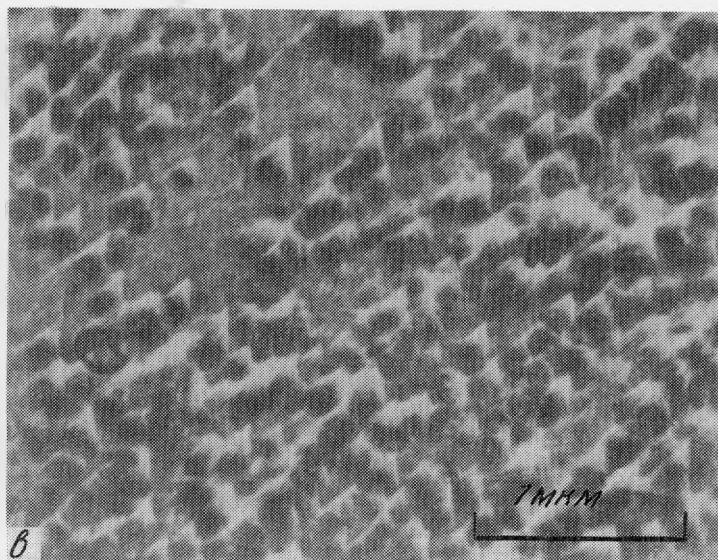


Рис. 2 (окончание)

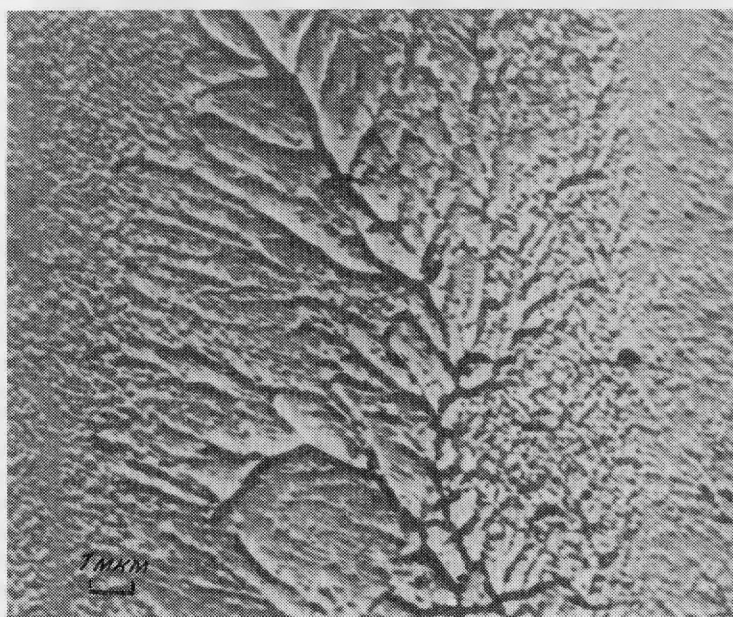


Рис. 3. Микрофотография участка грани {111} с дендритными формами роста. Целлюлозо-угольная реплика. Увел. 4000

терный рельеф, что позволяет отличать их от других скульптурных элементов микрорельефа исследуемых участков граней кристалла. Поверхность частиц часто неровная, шероховатая, но по структуре отличается от рельефа матрицы. Границы частиц четкие ровные, без постепенных переходов. Размер от 1 до 4 мкм.

Анализ дифракционных картин, полученных с некоторых извлеченных на реплику микровключений, позволяет определить их как слоистые силикаты.

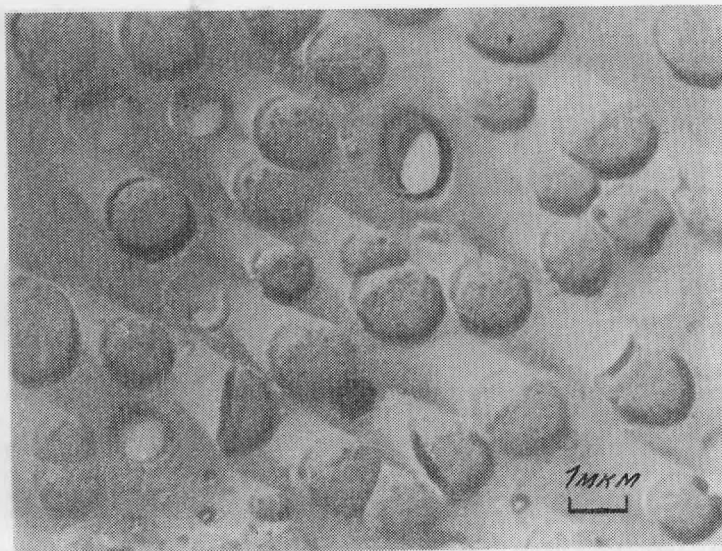


Рис. 4. Сферические впадины на грани {111}. Микрофотография, коллодиево-угольная реплика, увел. 6000

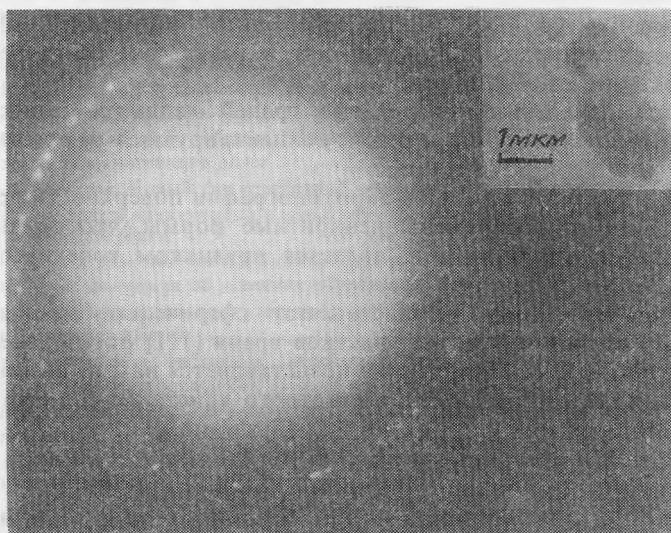


Рис. 5. Частица графита, извлеченная на реплику (в правом верхнем углу снимка) и дифракционная картина от нее. Целлюлозо-угольная реплика. Увел. 6000

Настоящие результаты электронно-микроскопического исследования природных кристаллов алмаза носят предварительный характер. Вместе с тем полученные данные, обзор которых представлен в работе, позволяют сделать определенные выводы.

1. Микрорельеф поверхности граней природных кристаллов алмаза представляет собой результат взаимодействия кристалла с окружающей средой. Он является достаточно сложным и обусловлен разнообразными скульптурными особенностями.

2. Характер микрорельефа меняется в зависимости от природы процессов,

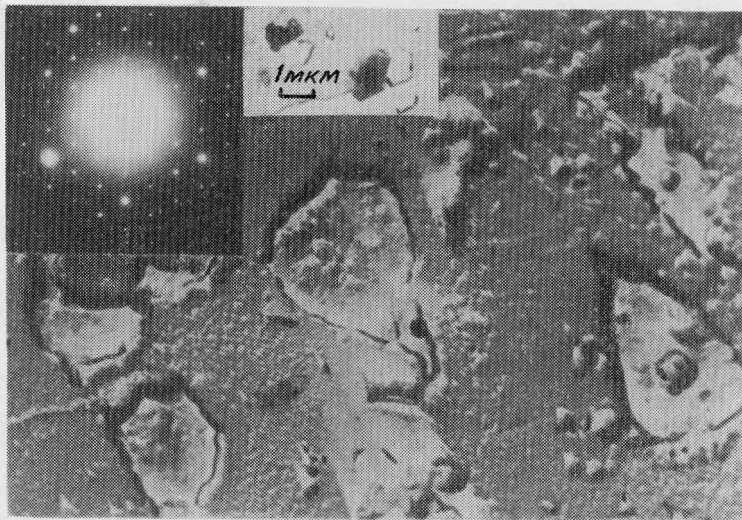


Рис. 6. Микровключения слоистого силиката во внешних зонах кристалла алмаза. Целлюлозо-угольная реплика, увел. 6000

На врезках — извлеченные частицы слоистого силиката и дифракционная картина от одной из них

сформировавших его. Так, например, рельеф, обусловленный каплевидными бугорками, возникающими, по-видимому, в результате растворения и коррозии, имеет грубошагреневый рисунок.

3. Важной деталью микрорельефа граней являются полосы пластической деформации, вдоль которых нередко концентрируются различные скульптурные элементы.

4. Кроме известных деталей микротопографии поверхности граней природных кристаллов алмаза, обнаружены дендритные формы, что по аналогии с синтетическими кристаллами алмаза, является признаком конечного этапа кристаллизации.

5. Несомненный интерес представляют сферические впадины, образующие своеобразный рельеф одного из участков грани  $\{111\}$  октаэдрического кристалла алмаза. Природа этих образований представляется нам не совсем ясной.

6. Внешние зоны прозрачного бесцветного кристалла содержат большое количество микровключений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рыбалко С.И., акад. АН УССР Ткачук Л.Г., Кирикилица С.И. и др. К вопросу о состоянии воды в верхней мантии. — Докл. АН УССР, 1978, N 12.
2. Бартошинский З.В., Марков В.А., Полканов Ю.А. Электронно-микроскопические исследования уплощенных, сильно деформированных алмазов из россыпей Украины. — Минер. сб. Львовск. ун-та, 1977, N 31, вып. 2.
3. Tolansky S. Microstructures of diamond surfaces. London, 1955.
4. Tolansky S. Some growth characteristic of synthetic diamonds: a distinction between natural and synthetic diamond. — Ind. Diamond Rev., 1960, N 20.
5. Безруков Г.Н., Бутузов В.П., Королев Д.Ф. Некоторые кристаллографические черты синтетических и природных алмазов. — В кн.: Рост кристаллов, 1967, т. VII.
6. Грицаенко Г.С., Звягин Б.Б., Боярская Р.В. и др. Методы электронной микроскопии минералов. М.: Наука, 1969.



## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Г.П. Барсанов, М.Е. Яковлева, Л.И. Потапова, В.И. Ермакова.</i> О некоторых свойствах обыкновенного и благородного опала .....	3 ✓
<i>Н.А. Бульенков.</i> Анализ структурного механизма стадийного окисления стильпномелана по особенностям его кристаллохимии и изменениям состава .....	13 ✓
<i>Р.А. Виноградова, С.С. Боришанская.</i> Таблица для определения минералов никеля и кобальта в отраженном свете .....	24
* <i>Г.Н. Гамянин, Ю.А. Жданов, Н.В. Лескова.</i> Сульфосоли золоторудных месторождений восточной Якутии .....	35
<i>Т.И. Гетманская, Н.В. Добровольская, И.И. Куприянова, В.К. Политов.</i> Типоморфное значение железистости слюд грейзеновых месторождений вольфрама и бериллия и магнетохимический метод ее определения .....	48
<i>М.Г. Добровольская, О.Н. Заозерина, В.С. Малов, Е.А. Корина, Т.А. Петрова.</i> Минералогеохимические особенности руд месторождения Встречное (Южное Приморье) .....	64
<i>И.И. Куприянова, Л.А. Березина.</i> О распределении примесного урана в слюдах грейзеновых месторождений бериллия .....	76
<i>М.Ю. Поваренных.</i> Новые данные о некоторых редкометальных минералах из карбонатитов Черниговской зоны .....	82
<i>М.С. Сахарова, И.А. Брызгалов, А.В. Ефимов.</i> Минералогия серебра галенит-сфалеритовых жил Охотско-Чукотского вулканогенного пояса .....	90
29 <i>О.Л. Свешникова, В.В. Ермилов.</i> Новый тип серебряной минерализации в Приморье .....	106 ✓
<i>В.А. Слетов.</i> К онтогении кристаллититовых и геликтитовых агрегатов кальцита и арагонита из карстовых пещер Южной Ферганы .....	119
<i>Э.М. Спиридонов.</i> О видах и разновидностях блеклых руд и рациональной номенклатуре минералов группы. Некоторые замечания об условиях образования блеклых руд .....	128
<i>А.Б. Успенская.</i> Температурные зависимости удельного электрического сопротивления жильного кварца оловорудных месторождений .....	146
<i>А.Б. Успенская.</i> Температурные и частотные зависимости диэлектрических характеристик жильного кварца оловорудных месторождений .....	154
<i>А.Б. Успенская.</i> Температурные зависимости упругих свойств жильного кварца разного генезиса оловорудных месторождений .....	162
<i>В.Г. Фекличев, Д.К. Щербачев, Ю.И. Ильяшенко, В.В. Рюхин.</i> Изучение дозированного воздействия лазерного луча на минералы .....	171

### Минералогические заметки

* <i>Н.В. Булавко, О.Л. Свешникова.</i> О глинистых минералах в полиметаллических скарнах Дальнегорска (Приморье) .....	186 ✓
<i>Р.А. Виноградова, Е.П. Захаров, Г.А. Крутов.</i> Аллоклазит из месторождения Хову-Аксы (Тувинская АССР) .....	188
<i>А.В. Волошин, Я.А. Пахомовский, Ф.Н. Тюшева, С.В. Тумаков.</i> Новые разновидности гарронита из Кольского полуострова .....	192
<i>И.Г. Жильцова, С.А. Перлина, Г.А. Сидоренко, А.А. Горшков, Л.И. Тайчикова.</i> Новые данные об условиях образования ванадатов уранила .....	197
<i>И.Г. Жильцова, Г.А. Сидоренко, С.А. Перлина, Л.П. Фисенко, Л.И. Тайчикова.</i> Новые данные об условиях образования кальциевого болтвудита .....	204

<i>Т.Н. Иванова, Г.И. Бочарова, В.Г. Фекличев, М.Д. Желязкова-Панайотова, Г.И. Дорохова.</i> Исследование микротвердости хромсодержащих хлоритов .....	206
✓ <i>Л.А. Кудинова, Г.Н. Гордань.</i> О характере изменения ильменита в мафитах Коростенского плутона .....	214
<i>М.А. Плескова, Е.Г. Рябева, Л.С. Дубакина.</i> Сфалерит из экзоконтактных участков редкометального пегматита .....	221
<i>А.А. Потеряйкина, В.Г. Круглова, Г.А. Сидоренко, Н.Н. Кузнецова, А.С. Авдонин, Е.Г. Рябева.</i> Уранинит из новой парагенетической ассоциации минералов .....	224
✓ <i>Г.Н. Степанов, В.И. Гвоздев, Н.М. Романенко, О.Л. Свешникова.</i> О фрейбергите одного из скарново-шеелитовых месторождений Приморья .....	231
✓ <i>К.Е. Фролова, Т.М. Павлова.</i> Электронно-микроскопическое исследование поверхности кристаллов природного алмаза .....	235

УДК 549.514.53

Барсанов Г.П., Яковлева М.Е., Потапова Л.И., Ермакова В.И. **О некоторых свойствах обыкновенного и благородного опала.** — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1985; вып. 32.

В статье отражены оптические и термические свойства, содержание воды и содержание битумоида в простом опале; приведены кривые люминесценции простого опала, битумоида и благородного опала. Табл. 1, ил. 3, библиогр. 15 назв.

УДК 548.712; 549.623

Бульенков Н.А. **Анализ структурного механизма стадийного окисления стильпномелана по особенностям его кристаллохимии и изменениям состава.** — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1985, вып. 32.

Описаны особенности кристаллохимии стильпномелана и закономерности изменения его состава при двухстадийном процессе окисления. Проанализирована различная "химическая активность" разных по строению фрагментов структуры стильпномелана; анализ возможных структурных изменений в этих фрагментах на разных стадиях окисления находится в соответствии с экспериментальными результатами изменения химического состава и локальным балансом валентности. Ил. 8, библиогр. 16 назв.

УДК 549.086:553.48

Виноградов Р.А., Боришанская С.С. **Таблица для определения минералов никеля и кобальта в отраженном свете.** — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1985, вып. 32.

Для диагностики в отраженном свете 90 минералов никеля и кобальта составлена таблица, которая учитывает три важнейших свойства минералов: отражение, микротвердость и эффект анизотропии, а также цвет в отраженном свете, двуотражение, внутренние рефлексии и морфологию агрегатов. По сочетанию этих свойств минералы в таблице разделены на 3 группы и 19 подгрупп. К таблице прилагается "ключ" и алфавитный список минералов. Библиогр. 9 назв.

УДК 549:549.623.5:553.3.064.34:546.78/79

Гетманская Т.И., Добровольская Н.В., Куприянова И.И., Политов В.К. **Типоморфное значение железистости слюд грейзеновых месторождений бериллия и вольфрама и магнетохимический метод ее определения.** — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1985, вып. 32.

Общей тенденцией изменения состава слюд на грейзеновых месторождениях является уменьшение железистости в процессе минералообразования при понижении температуры. Эта зависимость проявляется при анализе последовательности рудообразования каждого конкретного месторождения. Поэтому железистость слюд в сочетании с другими свойствами позволяет судить о последовательности минералообразования в различных пространственно-временных масштабах, об эрозийном срезе рудных зон в пределах месторождения и конкретного рудного тела. Для использования железистости слюд в качестве поисково-оценочного критерия предлагается экспрессный магнетохимический метод определения суммарного содержания железа в минералах по их магнитной восприимчивости. Табл. 2, ил. 11, библиогр. 21 назв.

УДК 549.35. (571.56)

Гамянин Г.Н., Жданов Ю.Я., Лескова Н.В. **Сульфосоли золоторудных месторождений Якутии.** — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1985, вып. 32.

В статье рассматриваются распространенность, положение в рудных телах, взаимоотношения с различными минералами сульфоантимонитов свинца, меди, железа, золото-сурьмяных и золото-серебро-полиметаллических месторождениях. Показано большое видовое разнообразие сульфоантимонитов полиформационных месторождений, обусловленное явлениями замещения и перетолжения. Приводятся составы буланжерита, цинкенита, джемсонита, менегенита, бурнонита, халькостибита, фаматинита, бертьерита, овихита, пираргирита, миаргирита. Табл. 2, ил. 5, библиогр. 28 назв.

УДК 553.452 (571.63)

Добровольская М.Г., Заозерина О.Н., Малов В.С. и др. **Минералого-геохимические особенности руд месторождения Встречное (Южное Приморье).** — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1985, вып. 32.

Приводятся первые результаты исследования минерального состава руд и распределения типоморфных элементов-примесей в главных рудообразующих минералах оловянно-полиметаллического месторождения Встречное (Краснореченский рудный район). Установлено, что формирование рудных тел происходило в три стадии: кварц-арсенопирит-касситеритовую, каль-

копирит-пирротин-сфалеритовую и кварц-карбонат-касситеритовую. Показаны особенности формирования руд, место и особенности проявления оловянной минерализации в процессе рудоотложения. Использован станин-сфалеритовый геотермометр для определения температур образования халькопирит-пирротин-сфалеритового парагенезиса сульфидной стадии. Табл. 2, ил. 4, библиогр. 10 назв.

УДК 549.623.5+546.791

**Куприянова И.И., Березина Л.А. О распределении примесного урана в слюдах грейзеновых месторождений бериллия.** — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1985, вып. 32.

В слюдах отмечается три формы распределения урана: рассеянный, сорбированный кристаллической решеткой; сконцентрированный в микровключениях, и наложенный, сосредоточенный в трещинах и других дефектах. Соотношение между этими формами и содержанием урана в слюдах меняется в зависимости от генезиса. Установлена корреляция между рассеянным и другими формами нахождения урана в слюдах. По способности захватывать уран слюды располагаются в ряд биотит — маргарит — мусковит. Табл. 1, ил. 3, библиогр. 8 назв.

УДК 549.6

**Поваренных М.Ю. Новые данные о некоторых редкометалльных минералах из карбонатитов Черниговской зоны.** — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1985, вып. 32.

Приведены новые данные о минералах группы пирохлора, ферсмите, эшините и бадделеите из карбонатитов Черниговской зоны. Отмечается особенность морфологии зерен гатчеттолита и пирохлора, заключающаяся в образовании ими как округленных форм, так и скелетных (вершинных и реберных) форм. Для кристаллов ферсмита характерно наличие поликристаллических участков; отмечается обратная корреляция между долей занимаемого ими пространства в ферсмите и степенью кристалличности последнего. Выявлены закономерные сростки бадделеита и циркона. Особенности химического состава и взаимоотношений редкометалльных минералов дают основание полагать, что эволюция редкометалльной минерализации, отражает тенденцию развития физико-химических условий карбонатитообразования от ранней щелочной к поздней более кислотной стадии. Табл. 3, ил. 6, библиогр. 21 назв.

УДК 549.282

**Сахарова М.С., Брызгалов И.А., Ефимов А.В. Минералогия серебра галенит-сфалеритовых жил Охотско-Чукотского вулканогенного пояса.** — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1985, вып. 32.

Приведены результаты изучения минералогии сереброносных галенит-сфалеритовых жил, в которых установлены такие серебряные минералы, как фрейбергит, содержащий до 46 мас. % серебра, пираргирит, стефанит, миаргирит, диафорит, акантит, алларгентум и др. Определена стадийность рудоотложения и выявлены типоморфные парагенезисы (фрейбергит-пираргиритовый, пираргирит-стефанитовый и др.), которые имеют индикаторное значение при оценке физико-химических условий образования оруденения данного типа. Табл. 5, ил. 7, библиогр. 11 назв.

УДК 553.412.4

**Свешникова О.Л., Ермилов В.В. Новый тип серебряной минерализации в Приморье.** — Новые данные о минералах. М.: Наука, 1985, вып. 32.

В статье дается описание минерального состава одной из кварцсульфидных жил, обнаруженных на территории Приморского края. Комплекс минералов, слагающих жилу, характерен для серебро-полиметаллических месторождений, но отличается своеобразием и не имеет аналогов в других районах нашей страны. Из минералов серебра здесь установлены: андорит, пользующийся значительным распространением, овихнит, диафорит, миаргирит, пираргирит, фрейбергит и акантит. Для большинства минералов приводятся результаты их рентгеноспектрального, рентгеновского и оптического исследований. Табл. 5, ил. 4, библиогр. 10 назв.

УДК 548.2

**Слетов В.А. Жонтогении кристаллититовых и геликтитовых агрегатов кальцита и арагонита из карстовых пещер Южной Ферганы.** — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1985, вып. 32.

Охарактеризованы строение карстовых пещер и морфология агрегатов кальцита и арагонита, покрывающих стенки в пещерах. Предложена онтогения агрегатов, рассмотрены вопросы эволюции карста. Ил. 6, библиогр. 15 назв.

УДК 549.355+553.252.1

С п и р и д о н о в Э.М. О видах и разновидностях блеклых руд и рациональной номенклатуре минералов группы. Некоторые замечания об условиях образования блеклых руд. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1985, вып. 32.

Рассмотрены вопросы классификации блеклых руд (Б), стехиометрия их состава, ряды Б, зависимости состав — свойства, некоторые условия образования разновидностей Б. Химический состав видов и основных разновидностей Б охарактеризован 52 ан. опубликов. и 22 ан. оригинальными. Виды Б — теннантит ( $As_{ф.е.} > Sb, Bi, Te$ ); тетраэдрит ( $Sb_{ф.е.} > As, Bi, Te$ ); аннит ( $Bi_{ф.е.} > Sb...$ ); голдфилдит ( $Te_{ф.е.} > Sb, As...$ ); хакит ( $Se_{ф.е.} > S$ ); аргентотетраэдрит ( $Ag_{ф.е.} > Cu, Sb > As$ ); аргентотеннантит ( $Ag_{ф.е.} > Cu, As > Sb$ ); голдфилдит и хакит чаще сурьмянистые, реже мышьяковистые ( $As_{ф.е.} > Sb$ ), мышьяковистому хакиту отвечает жироидит. Все прочие наименования Б — биннит, малиновскит, спаниолит... — представляются излишними. Названия разновидностей удобно давать прилагательными к названию вида: для  $Cu^{2+}$ ,  $Zn, Fe$  — начиная с 0.5 ф.е., для малых компонентов —  $Ag, Hg, Cd, Mn, Sn, Ge, Tl...$  — начиная с 0.1 ф.е. Табл. 5, библиогр. 53 назв.

УДК 549.514.5; 537.312.6; 553.1

У с п е н с к а я А.Б. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления жильного кварца оловорудных месторождений на постоянном и переменном токе. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1985, вып. 32.

Изучение удельного электрического сопротивления на токе  $\rho$ - и токе  $\rho_{\infty}$  жильных кварцев разного генезиса при нагревании от 20 до 1050°C показало, что для всех типов кварца во всех температурных интервалах постоянный ток всегда больше переменного за счет процессов поляризации, протекающих в жильных кварцах. Величины тока зависят от генезиса кварца, и поэтому могут служить типоморфным признаком на месторождениях разного типа. Различные в значениях постоянного и переменного токов для низкотемпературных кварцев исчезает при 600°C, для параморфозы  $\alpha$ -кварца по  $\beta$ -кварцу при температурах выше 800°C. Измерения температурных зависимостей тока показывают, что измерения тока следует вести только на переменном токе большой частоты. Результаты исследований могут быть использованы при поиске и оценке гидротермальных месторождений. Такие исследования для пегматитового и гидротермального кварца проведены впервые. Табл. 2, ил. 3, библиогр. 24 назв.

УДК 549.514.5; 537.312.6; 553.1

У с п е н с к а я А.Б. Температурные и частотные зависимости диэлектрических характеристик жильного кварца оловорудных месторождений. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1985, вып. 32.

Температурные и частотные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  позволили определить число релаксаторов и оценить порядок их величины: одни из них соизмеримы с размерами зерен, другие с газово-жидкими включениями. Вид температурной зависимости  $\epsilon'$  ( $T$ ) определяется генезисом жильного кварца. Выделяются три типа зависимости  $\epsilon'$  ( $T$ ), что может служить типоморфным признаком кварца на месторождениях разных формаций. Величина  $\epsilon'$  зависит от генезиса кварца и от ориентировки образца относительно оси пьезоэлектрической текстуры. В области низких частот сильнее проявляются процессы поляризации, на высоких частотах  $\epsilon'$  принимает постоянное значение. Такие исследования пегматитового и жильного гидротермального кварца проведены впервые. Табл. 4, ил. 3, библиогр. 16 назв.

УДК 549.514.51:553.1

У с п е н с к а я А.Б. Температурные зависимости упругих свойств жильного кварца разного генезиса оловорудных месторождений. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1985, вып. 32.

Изучение упругих свойств жильного кварца оловорудных месторождений при нагревании от 20 до 800°C проведено впервые. Величина модуля упругости зависит от генезиса кварца.

Жильные кварцы оловорудных месторождений имеют пьезоэлектрическую текстуру симметрии  $m\bar{3}m$ . Для коэффициента линейного расширения  $\beta$  и модуля упругости  $E$  обнаружена анизотропия: величины упругих характеристик, измеренные в направлении параллельном оси симметрии третьего порядка пьезоэлектрической текстуры  $\beta_{\parallel}, E_{\parallel}$ , во всем интервале температур нагревания имеют ниже значения, чем величины  $\beta_{\perp}, E_{\perp}$ , измеренные в направлении перпендикулярном этой оси.

Температурные зависимости  $E_x$  и  $E_y$  имеют разный характер. В поведении  $\beta_x$  и  $E_x$  наблюдаются аномалии, связанные со вскрытием газово-жидких включений. Табл. 2, ил. 4, библиогр. 22 назв.

УДК 549

Фекличев В.Г., Щербачев Д.К., Ильяшенко Ю.И., Рюхин В.В. Изучение дозированного воздействия лазерного луча на минералы. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1985, вып. 32.

С помощью специальной установки изучалось воздействие дозированного лазерного излучения (импульсного) на большое количество разнообразных минералов. Установлено большое разнообразие в размерах и других особенностях (форма, характер поверхности кратера, кратерные образования, величина ореола, характер валика, выбросы, запах, дым, пламя, звук, отжигивание слоев, новообразования) лазерных кратеров на минералах. Табл. 3, ил. 5, библиогр. 14 назв.

УДК 549.623.9

Булавко Н.В., Свешникова О.Л. О глинистых минералах в полиметаллических скарнах Дальнегорска (Приморье). — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1985, вып. 32.

Глинистый минерал в полиметаллических скарнах месторождения Восточный Партизан (Дальнегорск), согласно данным ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, представлен смешанослойным хлорит-монтмориллонитовым соединением. Высказывается мнение о гидротермальном происхождении этого глинистого минерала. Ил. 1, библиогр. 4 назв.

УДК 549.324.64

Виноградова Р.А., Захаров Е.П., Крутов Г.А. Аллоклазит из месторождения Хову-Аксы (Тувинская АССР). — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1985, вып. 32.

Приведены данные по составу и свойствам новой находки аллоклазита в СССР из мышьяково-кобальт-никелевого месторождения Хову-Аксы. Табл. 3, ил. 2, библиогр. 15 назв.

УДК 549.676 (470.21)

Волошин А.В., Пахомовский Я.А., Тюшева Ф.Н., Туманов С.В. Новые разновидности гарронита из Кольского полуострова. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1985, вып. 32.

Обнаружены в метаморфических породах Кольского полуострова в ассоциации с хлоритом, актинолитом и шабазитом. Цеолиты образуют сферолиты зонального строения: лучистый минерал центральной зоны — Са-гарронит, тонкая краевая зона — К-гарронит. Приведены рентгенометрические характеристики, физические свойства и химический состав обеих разновидностей. Табл. 3, ил. 2, библиогр. 9 назв.

УДК 549.755.35.01

Жильцова И.Г., Перлина С.А., Сидоренко Г.А., Горшков А.А., Тайчикова Л.И. Новые данные об условиях образования ванадатов уранила. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1985, вып. 32.

На основе синтеза аналогов наиболее распространенных природных уранилванадатов (карнотит, тюямунит), и их идентификации оптическим, рентгеновским и химическим методами выяснены основные физико-химические параметры процесса образования этих минералов. Карнотит формируется и сохраняет свою конституцию в широком диапазоне кислотно-щелочных и температурных условий при наличии в минералообразующем растворе калия.

Тюямунит, напротив, образуется только в специфических условиях нейтральной среды и отсутствия других, кроме кальция, катионов. Табл. 3, ил. 1, библиогр. 8 назв.

УДК 549.755.35.01

Жильцова И.Г., Сидоренко Г.А., Перлина С.А., Фисенко Л.П., Тайчикова Л.И. Новые данные об условиях образования кальциевого болтвудита. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1985, вып. 32.

На основании синтеза кальций-аммонийного болтвудита, показано, что образование кальциевой разновидности минерала может реализоваться при условии смешанного состава межслоевых катионов, когда партнером кальция является крупный ион, обеспечивающий формирование болтвудитовой кристаллической постройки. Библиогр. 5 назв.

УДК 549.623.7

Иванова Т.Н., Бочарова Г.И., Фекличев В.Г., Желязкова-Панайотова М.Д. Исследование микротвердости хромсодержащих хлоритов. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1985, вып. 32.

Изучена микротвердость и анизотропия микротвердости хромсодержащих хлоритов. Выведены средние величины микротвердости и коэффициенты анизотропии микротвердости

для различных граней. Установлено увеличение средней микротвердости на грани (001) с ростом содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Табл. 5, ил. 4, библиогр. 4 назв.

УДК 552.3:552.124.3 (447.42)

Кудинова Л.А., Гордань Г.Н. **О характере изменения ильменита в мафитах Коростенского плутона.** — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1985, вып. 32.

В результате микроскопического исследования и микронзондового анализа ильменитов из мафитов Коростенского плутона в них впервые изучены два типа замещения ильменита: тонкозернистой массой и кристаллическим рутилом иногда с титанитовой оторочкой. Выявлена приуроченность ильменита, содержащего данные микровключения к определенным породам основного состава. Лейкоксен наблюдается в калишпатизированных породах, рутил и титанит — в габбро-пегматитах. Табл. 3, ил. 4, библиогр. 13 назв.

УДК 549.1

Плескова М.А., Рябева Е.Г., Дубакина Л.С. **Сфалерит из эконоктактовых участков редкометалльного пегматита.** — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1985, вып. 32.

В эконоктактовых участках редкометалльного пегматита выявлены две разновидности сфалерита и установлено снижение содержания железа в ходе процесса грейзенизации. Табл. 2, ил. 1, библиогр. 10 назв.

УДК 564.755.35

Потеряйкина А.А., Круглова В.Г., Сидоренко Г.А., Кузнецова Н.Н., Авдонин А.С., Рябева Е.Г. **Уранинит из новой парагенетической ассоциации.** — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1985, вып. 32.

Уранинит обнаружен в новой парагенетической ассоциации минералов, содержащей сульфид и окисел молибдена (молибденит и тугариновит). В ассоциации широко развиты циркон, графит, мусковит, галенит. Уранинит обогащен торием и редкими землями иттриевой группы. Плотность  $9,32 \text{ г/см}^3$ , твердость 6,9; параметр элементарной ячейки  $a_0 = 5,476 \text{ \AA}$  близок к таковому окисла идеального состава, кислородный коэффициент 2,1. Табл. 5, ил. 4, библиогр. 6 назв.

УДК 549.355+571.63

Степанов Г.Н., Гвоздев В.И., Романенко Н.М., Свешникова О.Л. **О фрейбергите одного из скарново-шеелитовых месторождений Приморья.** — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1985, вып. 32.

Среди фрейбергитов, впервые установленных в одном из скарново-шеелитовых месторождений Приморья, по минеральным парагенезисам выделяются две группы минералов. Фрейбергиты I группы ассоциируют с галенитом, джемсонитом и менегинитом, фрейбергиты II — с миаргитом, пираргиритом и халькопиритом. Фрейбергиты I — однородны и содержат около 21% серебра. Фрейбергиты II — многофазны. Содержание серебра в различных фазах колеблется от 28,4 до 49,4%. Последняя величина характеризует максимальное количество серебра, которое установлено в настоящее время во фрейбергитах. Табл. 1, ил. 2, библиогр. 7 назв.

УДК 549.211.:548.74

Фролова Ж.Е., Павлова Г.М. **Электронно-микроскопическое исследование поверхности кристаллов природного алмаза.** — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1985, вып. 32.

Изучался тончайший микрорельеф поверхности граней октаэдрических кристаллов алмаза I разновидности, который формируется различными скульптурными элементами: каплевидные бугорки, полосы пластической деформации, треугольные впадины. На одном из участков грани {111} обнаружены дендритные формы роста алмаза, что по аналогии с синтетическими алмазами свидетельствует о кристаллизации в метастабильных условиях. Ил. 6, библиогр. 6 назв.

**НОВЫЕ ДАННЫЕ О МИНЕРАЛАХ**

**Выпуск 32**

*Утверждено к печати  
Минералогическим музеем им. А.Е. Ферсмана  
АН СССР*

**Редактор**

*Л.М. Бекасова*

**Художник**

*Н.Н. Якубовская*

**Художественный редактор**

*Л.В. Кабатова*

**Технический редактор**

*Н.М. Бурова*

**Корректор**

*В.Н. Пчелкина*

**Набор выполнен в издательстве  
на электронной фотонаборной системе**

**ИБ N 29203**

Подписано к печати 11.02.85.Т — 00824  
Формат 70×100 1/16. Бумага офсетная N 1  
Гарнитура Таймс. Печать офсетная  
Усл. печ.л. 20,2. Усл.кр.-отт. 20,4  
Уч.-изд.л. 22,4. Тираж 850 экз. Тип. зак. 4  
Цена 3р. 40к

Ордена Трудового Красного Знамени  
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