

МАТЕРИАЛЫ
ПО ГЕНЕТИЧЕСКОЙ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
МИНЕРАЛОГИИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
НОВОСИБИРСК

ACADEMY OF SCIENCES OF USSR
SIBERIAN BRANCH

TRANSACTIONS OF THE INSTITUTE OF GEOLOGY AND GEOPHYSICS

MATERIALS
ON GENETIC
AND EXPERIMENTAL
MINERALOGY

VOLUME VI

PUBLISHING OFFICE «SCIENCE»
SIBERIAN BRANCH
NOVOSIBIRSK

1971

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

МАТЕРИАЛЫ
ПО ГЕНЕТИЧЕСКОЙ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
МИНЕРАЛОГИИ

ТОМ VI

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
НОВОСИБИРСК

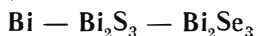
1971

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

А. А. Годовиков, Н. Л. Добрецов, Ю. А. Долгов, Д. В. Калинин,
В. А. Киркинский (отв. секретарь), *Г. Р. Колонин, В. С. Соболев*
(отв. редактор)

А. А. ГОДОВИКОВ, Н. А. ИЛЬЯШЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ



Изучение диаграммы состояния $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ было предпринято в связи с тем, что в последнее время в природе обнаружены два весьма любопытных минерала: лайтакариит — субселенид висмута переменного состава (Vogta, 1959, 1960; Годовиков, Ферьянчик, 1960, 1963) и икунолит — субсульфид висмута (Kato, 1959). Рентгенографическое изучение показало сходство структур обоих минералов, близкими оказались также их формулы, что позволило высказать предположение о существовании непрерывной изоморфной серии от икунолита до лайтакариита (Kato, 1959; Vogta, 1960). Многочисленные исследования системы $\text{Bi} - \text{S}$ методом пиросинтеза (Pelabon, 1904; Aten, 1905; Van Hook, 1960; Cubiccotti, 1962) и электронографически (Семилетов, Пинскер, 1955) не подтвердили существование икунолитовой фазы. Однако не исключалось ее появление при «стабилизирующем» влиянии селена.

Работ, посвященных изучению тройной системы $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$, неизвестно, хотя соответствующие бинарные системы и описаны.

Система $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ исследована термографически, минераграфически и методом измерения электрических свойств (Бегларян, Абрикосов, 1959; Дьячкова, 1961). Границы твердых растворов в ней уточнены рентгенографически (Годовиков, Ненашева, 1965). Во всех случаях результаты исследований достаточно хорошо совпадают.

Систему $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ изучали многие исследователи (Pelabon, 1904; Aten, 1905; Семилетов, Пинскер, 1955; Van Hook, 1960; Cubiccotti, 1962), получившие сходные результаты.

В нашей работе за исходную была принята диаграмма Кубиккотти как наиболее новая.

Система $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ также изучалась в нескольких работах (Абрикосов, Банкина, 1956, 1960; Годовиков и др., 1965; Годовиков, Ильяшева, Федорова, 1966). За исходную была принята диаграмма, построенная в последней из перечисленных работ.

Методика. Система $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ исследовалась минераграфическим, термографическим и рентгенографическим методами. В качестве исходных использовались висмут и сера класса А-2 и селен для выпрямителей чистоты 99,992%. Образцы, полученные переплавлением из навесок простых тел в запаянных кварцевых ампулах, подвергались длительному отжигу при температурах, выбранных по данным термограмм плавления и затвердевания неотожженных образцов. Всего было исследовано 136 образцов (рис. 1).

Необходимо отметить трудность достижения равновесия, которая усугубляется большим расстоянием между температурами ликвидуса и солидуса, наличием нескольких стадий кристаллизации и существованием широких областей растворимости фаз. Кроме того, фазы имеют различную плотность и разделяются по весу. Поэтому для ряда образцов не удалось получить структуры согласно построенной диаграмме, и часть границ проведена по косвенным данным, что в дальнейшем оговорено в каждом конкретном случае.

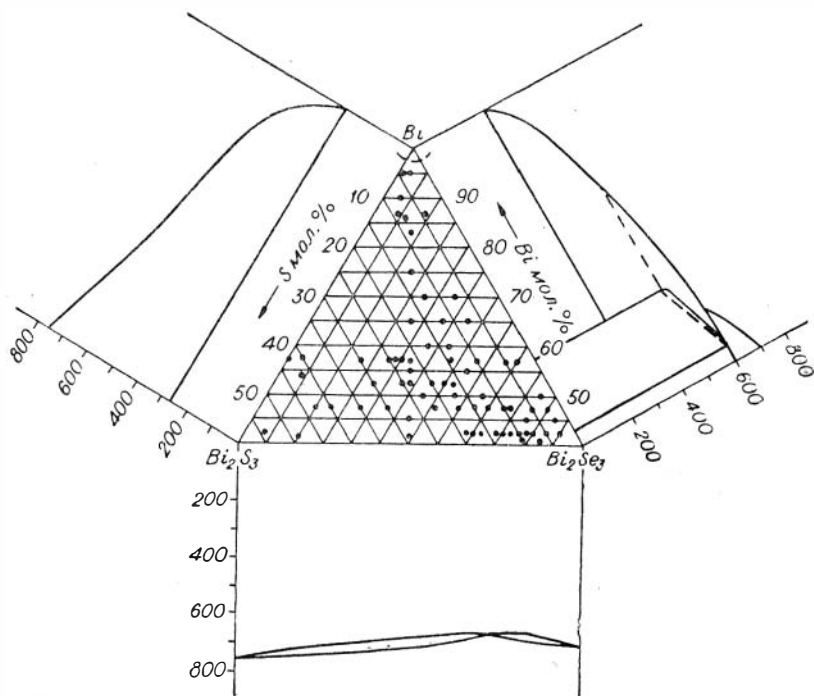


Рис. 1. Исходные диаграммы состояния двойных систем и составы исследованных образцов.

Минераграфические исследования проводились на микроскопе МИН-9, термограммы получены на пирометре Курнакова, рентгенограммы сняты на кобальтовом излучении в камере РКД диаметром 57,3 мм. Микротвердость измерялась микротвердометром фирмы «Reichert» на универсальном микроскопе «MeF».

В системе $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ установлены четыре области первичной кристаллизации (рис. 2).

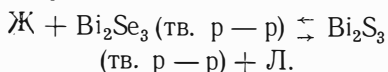
Имеются три линии тройного трехфазного равновесия, разделяющие поля кристаллизации:

- 1) $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Bi}_2\text{S}_3 (\text{тв. р} - \text{р}) + \text{Bi}_2\text{Se}_3 (\text{тв. р} - \text{р}),$
- 2) $\text{Bi}_2\text{Se}_3 (\text{тв. р} - \text{р}) + \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Л},$
- 3) $\text{Bi}_2\text{S}_3 (\text{тв. р} - \text{р}) + \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Л},$

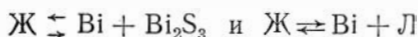
где Ж — жидкая фаза,

Л — фаза со структурой лайтакариита.

Указанные три линии пересекаются в точке тройного четырехфазного равновесия второго типа, образуя приподнятую развилку. В этой точке происходит реакция



В системе, очевидно, есть еще одна точка четырехфазного равновесия — точка пересечения котектических линий



и уже упомянутая линия 3, которая, как и область существования твердых растворов на основе висмута, в данной работе не рассматривается.

Ниже линии солидус в системе имеется шесть фазовых областей (рис. 3). Область лайтакариита 1, которая начинается на стороне $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{Se}_3$, постепенно суживается с увеличением содержания серы и выклинивается при соотношении $\text{S} : \text{Se} = 1 : 1$. Однофазными из этой области удалось получить только образцы, находящиеся в заштрихованном участке на рис. 3. Заключение о полной границе этой области сделано на основании того, что образцы с высоким содержанием висмута и соотношением $\text{S} : \text{Se} = 1 : 1$ кроме висмута содержат только одну фазу лайтакариита. Образцы с большим избытком висмута и соотношением $\text{S} : \text{Se} > 1$ уже содержат третью фазу, которая является первичной и находится внутри зерен лайтакариита в виде сильно изрезанных остатков.

Согласно рентгенографическим данным, эта фаза представлена чистым висмутином. На фоне лайтакариита она более темная, имеет более сильное двуотражение и более сильную анизотропию. В этом случае линия, проведенная из вершины Bi в вершину клина однофазной области, соответствующая соотношению $\text{S} : \text{Se} = 1 : 1$, является одной из сторон трехфазного треугольника висмут — висмутин — лайтакариит (см. 8 на рис. 3).

Нижняя граница построена условно, а способ определения второй координаты точки выклинивания рассмотрен ниже.

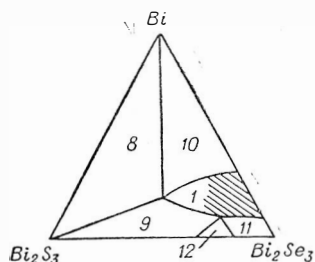


Рис. 3. Изотермическое сечение диаграммы ниже поверхности солидус (обозначение областей см. в подписи к рис. 5).

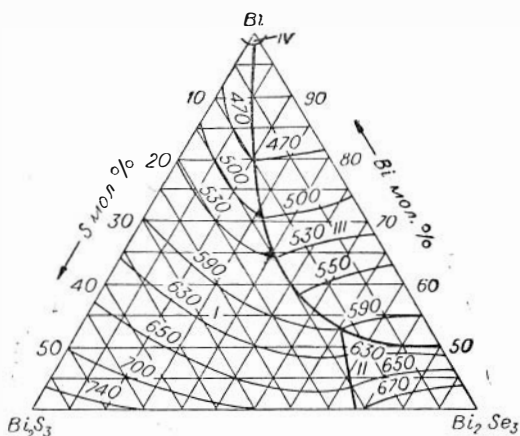


Рис. 2. Поверхность ликвидуса системы $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$:

I — область кристаллизации висмутина; II — область кристаллизации гуанахуатита; III — область кристаллизации лайтакариита; IV — область висмута.

Из-за трудности достижения фазового равновесия в изучаемой системе строить границы между областями с большим содержанием селена и серы по данным минераграфии нельзя. Эти границы построены следующим образом: в двухфазной области $\text{Bi}_2\text{S}_3 (\text{тв. р} - \text{р}) + \text{Л}$ (9, рис. 3) через точки, соответствующие отчетливо двухфазным областям, были проведены конноды с помощью рентгенографического анализа с учетом ранее полученных данных (Годовиков, Ненашева, 1965). Граница трехфазного треугольника $\text{Bi}_2\text{Se}_3 (\text{тв. р} - \text{р}) + \text{Bi}_2\text{S}_3 (\text{тв. р} - \text{р}) + \text{Л}$ (12, рис. 3) и области $\text{Bi}_2\text{S}_3 (\text{тв. р} - \text{р}) + \text{Л}$ проведена из границ растворимости на стороне

$\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ соответственно наклону построенных коннод до пересечения с границей однофазной области. Положение вершины было уточнено по межплоскостным расстояниям фазы лайтакариита. Следует указать, что ни висмутин, ни гуанахуатит во всем ряду твердых растворов существенно не растворяет висмут, поскольку образцы с избытком висмута уже в 1 мол. % после отжига содержали либо фазу лайтакариита, либо Л + В.

Провести конноды в двухфазной области Bi_2Se_3 (тв. р — р) + Л рентгенографически не удалось, так как расхождение в величине межплоскостных расстояний для гомогенной области Bi_2Se_3 (тв. р — р) имеют место лишь в третьем десятичном знаке, а на рентгенограммах смесей получают размытые линии из-за близкой структуры сосуществующих фаз.

Структура образцов в двухфазной области Bi_2Se_3 (тв. р — р) + Л аналогична структуре образцов в двухфазной области Bi_2Se_3 + Л двойной системы и представляет собой первичные пластинчатые зерна селенида висмута, участки между которыми заполнены лайтакариитом. Оптические свойства фаз близки и различаются только путем структурного травления HNO_3 (1 : 1): примерно через 30 сек лайтакариит травится до серого цвета, а селенид висмута — гуанахуатит остается светлым.

В образцах из трехфазной области (12, рис. 3) твердый раствор на базе висмутинна отличается от селенидов более сильным двуотражением, становясь при вращении столика то темнее, то светлее селенидов. Он имеет также более сильную анизотропию.

При структурном травлении раствором Na_2S висмутин темнеет через несколько минут, тогда как селениды остаются белыми.

Таблица 1

Рентгенограммы лайтакариитов из двухфазной области В + Л

№ линии	Химический состав, мол. %											
	Se — 18,6/ Bi — 81,33		S — 5 Se — 30 Bi — 60		S — 10 Se — 30 Bi — 60		S — 10 Se — 20 Bi — 70		S — 8,64 Se — 8,64 Bi — 82,72		S — 9 Se — 4,5 Bi — 86,5	
	<i>l</i>	<i>d</i> / <i>n</i>	<i>l</i>	<i>d</i> / <i>n</i>	<i>l</i>	<i>d</i> / <i>n</i>	<i>l</i>	<i>d</i> / <i>n</i>	<i>l</i>	<i>d</i> / <i>n</i>	<i>l</i>	<i>d</i> / <i>n</i>
1	3	4,402	4	4,44	5	4,42	3	4,42	3	4,33		
2	2	3,61	4	3,59	2	3,58	3	3,55			3	3,58
3	2	3,32	4	3,28	3	3,29	3	3,25	3	3,18	3	3,29
4	10	3,07	10	3,09	10	3,06	10	3,04	9	3,01	10	3,06
5	9	2,248	7	2,247	10	2,243	8	2,225	10	2,209	9	2,225
6	8	2,112	6	2,112	3	2,108	6	2,085	3	2,072	8	2,100
7	4	2,058	2	2,066	3	2,062	2	2,055	3	2,021	2	2,040
8	6	1,895	5	1,901	9	1,892	6	1,886	6	1,867	4	1,880
9	1	1,824			1	1,810	2	1,804	2	1,797		
10	1	1,791					2	1,761			1	1,777
11	6	1,743	5	1,743	3	1,731	3	1,726	2	1,727	4	1,736
12			1	1,639			1	1,637				
13	4	1,568	1p	1,576	2	1,570	1	1,566	1	1,553		
14	5	1,549	4	1,537	3	1,535	5	1,528	4	1,519	3	1,528
15	1	1,480	1p	1,487	1	1,475	1	1,471			1p	1,452
16	8	1,415	5	1,412	8	1,408	6	1,406	6	1,397	6	1,405
17	5	1,352	3p	1,352	1	1,346	4	1,335			5	1,343
18	4	1,324	3p	1,329	6	1,325	4	1,323	3	1,312	5	1,315
19	3	1,226	1p	1,222			3	1,235	2	1,231	2	1,224
20	2	1,213	1p	1,213	2	1,210	2p	1,210	2	1,198	2	1,206
21					1	1,175	1	1,168	1	1,165	1	1,176
22	3	1,130	3p	1,130	3	1,124	1	1,120	2	1,110	2	1,123
23	3	1,088	3p	1,091	3	1,089	2p	1,085	1	1,083	2	1,081
24					1	1,047	3p	1,043				
25	2p	1,033	3p	1,032	3p	1,025	4p	1,019	1	1,018	3	1,026
26	1p	0,996	3p	0,997	3p	0,991	4p	0,988	2	0,987	2	0,989
27	2p	0,963	2p	0,970	1p	0,965	1p	0,964				

Селениды можно после этого различить по травлению HNO_3 (1 : 1). При этом необходимо следить, чтобы капля травителя не попала на зерна висмутита, так как в этом случае он будет травиться первым.

Структура образцов из двухфазной области Bi_2S_3 (тв. р — р) + Л состоит из первичных вытянутых выделений твердого раствора висмутита с изрезанными краями и литакариита. С уменьшением содержания селена в образцах он легче отличается на фоне селенида своим более темным цветом. Дополнительную диагностику можно провести с помощью структурного травления HNO_3 (1 : 1) и раствора Na_2S , как было указано выше.

Для образцов из двухфазной области Л + В и однофазной области Л при соотношении S : Se до 1 : 2 наблюдался термический эффект при t 480°C, отмеченный в работе (Годовиков и др., 1966), который с увеличением содержания серы сглаживается и, наконец, совсем затухает. Никаких новых соединений, связанных с этой реакцией, не обнаружено.

Таблица 3

Рентгенограммы литакариитов из гомогенной области

№ лн- нин	Химический состав, мол. %															
	S — 0 Se — 43,48 Bi — 56,52		S — 5 Se — 40 Bi — 55		S — 10 Se — 35 Bi — 55		S — 0 Se — 50 Bi — 50		S — 5 Se — 45 Bi — 50		S — 10 Se — 40 Bi — 50		S — 0 Se — 37,14 Bi — 62,86		S — 10 Se — 45 Bi — 45	
	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
1	3	4,47	3	4,49	6	4,44			3	4,51	6	4,47	4	4,63	3	4,56
2			3	3,60	3	3,61	1	3,59	2	3,57	3	3,54	3	3,57	3	3,58
3	1	3,34	3	3,32	3	3,28			2	3,26	3	3,24	1	3,20	2	3,25
4			10	3,08	10	3,10					10	3,03			3	3,18
5	10	3,09			10	3,06	10	3,07	10	3,04			10	3,04	10	3,04
6	10	2,25	9	2,249	8	2,235	10	2,245	7	2,232	9	2,229	8	2,231	9	2,230
7	1	2,13	8	2,211	6	2,111										
8	1	2,06	2	2,067	2	2,061	7	2,100	7	2,086	6p	2,076	7	2,086	9	2,080
9	10	1,900	5	1,901	9	1,893	10	1,903	5	1,900	9	1,891	7	1,896	8	1,893
10			1	1,819	1	1,811	1	1,821	1	1,807	2	1,793			10	1,882
11			1	1,778	1	1,781										
12	2	1,752	4	1,741	3	1,739	2	1,733	5	1,727	3	1,719	3	1,721	6	1,721
13			1	1,643	1	1,643					1	1,629			3	1,708
14	3	1,577	1	1,574	3	1,568	3	1,577	1	1,580	3	1,574	2	1,584		
15	3	1,543	4	1,539	3	1,534	3	1,534	5	1,529	4	1,526	3	1,522	4	1,501
16	1	1,473	1	1,476	1	1,488									4	1,573
17			1	1,455	1	1,455										
18	3	1,416	5	1,413	6	1,407	9	1,410	6	1,408	7	1,404	5	1,402	5	1,455
19	1	1,353	4	1,344	2	1,339									7	1,402
20	7	1,329	3	1,329	6	1,324	9	1,329	7	1,330	8	1,324	5	1,324	8	1,324
21					1	1,297										
22					1	1,271										
23	2	1,50			1	1,258	1	1,268			1	1,258	1	1,264	1	1,257
24			2p	1,243	3	1,239	2	1,239	3	1,236	4	1,232	2	1,229	4	1,231
25	2	1,214	2p	1,212	3	1,204	2	1,212	2	1,208	3	1,206			3	1,204
26					1	1,196									2	1,195
27																
28	3	1,127	2p	1,127	4	1,123	3	1,123	1p	1,125	3	1,170				
29					2	1,105					2	1,118			2	1,118
30	3	1,088	1p	1,085	4	1,086	3	1,088	1p	1,082	3	1,087	2p	1,085	2	1,116
31	1	1,056	1p	1,052	2	1,045	2	1,040	1p	1,050	2p	1,041	2p	1,043	3	1,082
32					1	1,034									4	1,041
33	2	1,032	2p	1,025	3p	1,023	2	1,022	2p	1,024	3p	1,020	2p	1,016	5	1,017
34	2	0,997	3p	0,991	3p	0,990	2	0,991	3p	1,008	6p	0,972	4p	0,986	6	0,985
35	1	0,964			2p	0,965									6p	0,981
36					1p	0,960	2	0,968			2p	0,964			5	0,963
37			2p	0,955	1p	0,949	2	0,952	3p	0,944	4p	0,947			3	0,959
38	1	0,928			2p	0,932					1p	0,932			3	0,941
39					2p	0,920					1p	0,915				

Полная диаграмма, построенная на основании изложенных данных, приведена на рис. 4, некоторые вертикальные сечения даны на рис. 5, а изотермические сечения диаграммы, построенные по вертикальным разрезам, — на рис. 6.

Для фазы литакариита были сняты рентгенограммы и измерена твердость. Изучались однофазные образцы из середины области, наиболее богатые висмутом составы изучались на двухфазных образцах из области $L + \text{Bi}$, а наиболее бедные висмутом — из областей $\text{Bi}_2\text{S}_3 + L$ и $\text{Bi}_2\text{Se}_3 + L$.

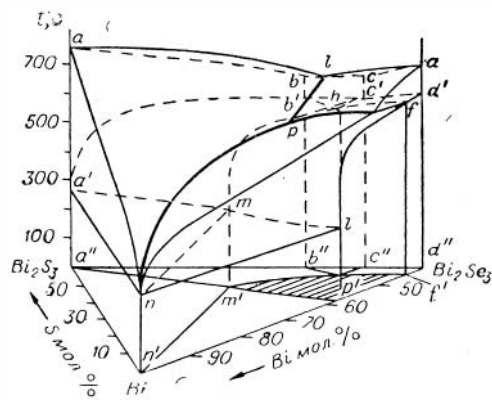


Рис. 4. Общий вид диаграммы состояния $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$.

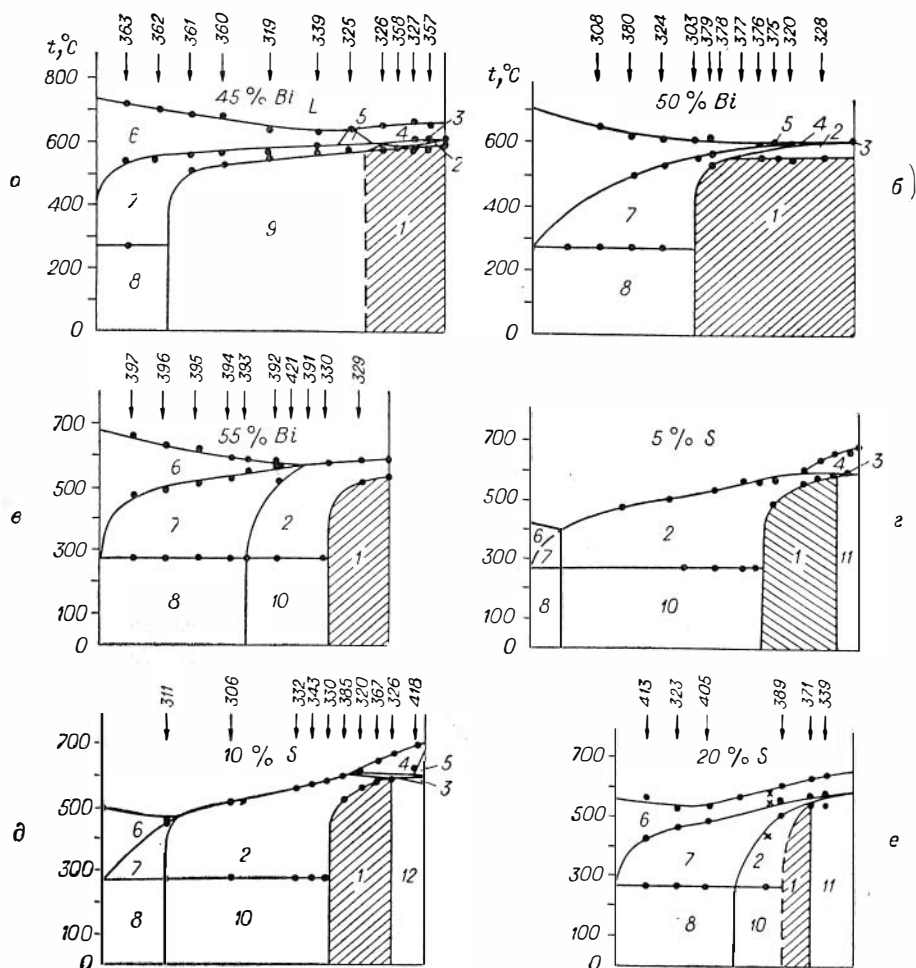


Рис. 5. Вертикальные сечения диаграммы:

a — 45 мол. % Bi ; $б$ — 50 мол. % Bi ; $в$ — 55 мол. % Bi ; $г$ — 5 мол. % S ; $д$ — 10 мол. % S ; $е$ — 20 мол. % S .
 1 — L ; 2 — $L + L$; 3 — $L + L + \text{Bi}_2\text{S}_3$ тв. $p-p$; 4 — Bi_2S_3 тв. $p-p + L$; 5 — Bi_2S_3 тв. $p-p + \text{Bi}_2\text{Se}_3$ тв. $p-p + L$; 6 — Bi_2Se_3 тв. $p-p + L$; 7 — Bi_2S_3 тв. $p-p + L + L$; 8 — Bi_2S_3 тв. $p-p + L + \text{Bi}$; 9 — Bi_2S_3 тв. $p-p + L$; 10 — $\text{Bi} + L$; 11 — Bi_2Se_3 тв. $p-p + L$; 12 — Bi_2S_3 тв. $p-p + \text{Bi}_2\text{Se}_3$ тв. $p-p + L$.

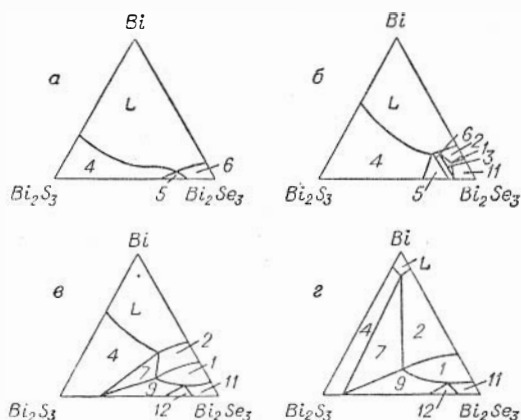


Рис. 6. Изотермические сечения диаграммы:
а — 650°, б — 600°, в — 550°, г — 450° (обозначения областей см. на рис. 5).

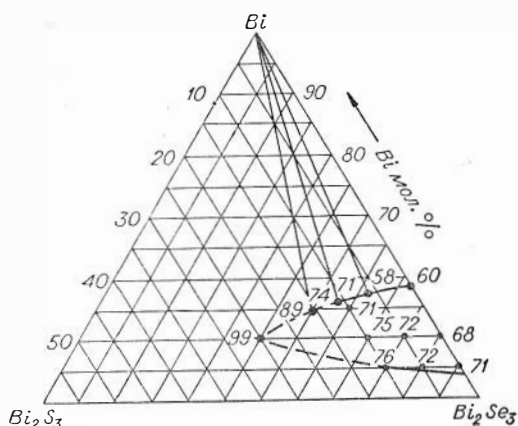


Рис. 7. Распределение твердости по области лаяткариита.

Следует обратить внимание на то, что рентгенограммы селенидов (табл. 1, 2, 3) имеют много близких линий, которые в двухфазных образцах, сливаясь, дают размытые линии, и выделить уверенно линии лаяткариита на рентгенограммах двухфазных образцов, как уже отмечалось выше, очень трудно. Этим объясняется малое количество линий, приведенных для составов, наиболее бедных висмутом. Вместе с тем отчетли-

Таблица 4

Твердость наиболее богатых висмутом образцов фазы лаяткариита. Измерение на двухфазных образцах из области $Bi + L$

S : Se	0 : 1	1 : 5	1 : 3	1 : 2	1 : 1
H_v	58	71	74	99	95

Примечание. Отношения S:Se даны по исходной шихте.

во видно, что межплоскостные расстояния рассматриваемых образцов уменьшаются с уменьшением содержания в них висмута и увеличением содержания серы. Они минимальны для образца с составом узловой точки, которая служит границей между областью L и $L + Bi_2S_3 + Bi_2Se_3$. Для получения сопоставимых результатов твердость (табл. 4 и 5) измерялась на плоскостях спайности. Если нанести полученные числа твердости на треугольник составов (рис. 7), видно монотонное повышение твердости с увеличением содержания серы и уменьшением содержания висмута, что соответствует уменьшению межплоскостных расстояний.

Таблица 5

Твердость образцов из области лаяткариита

Химический состав, мол. %			H_v
S	Se	Bi	
10	35	55	71
10	40	55	75
5	45	50	72
10	45	45	76
5	50	45	72
0	55,5	44,5	71
0	50	50	88

Примечание. Химический состав дан по исходной шихте.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описанные выше результаты работ по изучению системы $Bi - Bi_2S_3 - Bi_2Se_3$ показали, что путем пиросинтеза синтетический икунолит получить невозможно. Твердый же раствор на базе лаяткариита с замещением

селена на серу простирается лишь до составов с отношением $S : Se = 1 : 1$. Присутствие икунолита в природе (Kato, 1959) заставляет признать, что для его образования требуются какие-то специфические условия, для выяснения которых необходимы дополнительные эксперименты с использованием гидротермальных растворов. Учитывая полученные данные и редкое нахождение икунолита в природе, можно предполагать, что он возникает в узком интервале физико-химических параметров. Поэтому выяснение условий синтеза икунолита представляет особый интерес, поскольку может позволить применение его в качестве своеобразного индикатора на эти условия.

Полученные результаты по закономерным изменениям рентгенограмм и твердости изоморфных смесей на базе лйткарита могут быть использованы при дальнейшем изучении природных минералов и при исследовании синтетических продуктов соответствующего состава.

ЛИТЕРАТУРА

- Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф. (1956). Исследование диаграммы состояния системы $Bi - Se$ и $Bi - Te$. Докл. на совещ. по исслед. диаграмм состояний металлургических систем. М., Металлургиздат.
- Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Харитонович К. Ф. (1960). Исследование диаграммы состояния системы $Bi - Se$. — Ж. неорг. хим., № 9.
- Бегларян М. Л., Абрикосов Н. Х. (1959). Исследование системы $Bi_2Se_3 - Bi_2S_3$. — Докл. АН СССР, № 2.
- Годовиков А. А., Ферьянчик Ф. А. (1963). О селениде висмута — лйткарните. — В сб. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии», т. 1. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР.
- Годовиков А. А., Ферьянчик Ф. А. (1960). Находка в СССР редкого селенида висмута-литкарита. — Геол. и геофиз., № 10.
- Годовиков А. А. и др. (1965). Новые данные по физико-химическому исследованию системы $Bi - Se$. — В сб. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии», т. 3. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР.
- Годовиков А. А., Ненашева С. Н. (1965). Рентгенографическое исследование системы $Bi_2S_3 - Bi_2Se_3$. В сб. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии», т. 4. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР.
- Годовиков А. А., Ильяшева Н. А., Федорова Ж. Н. Уточнение диаграммы состояния системы $Bi - Bi_2Se_3$. — Геол. и геофиз. (в печати).
- Дьячкова И. Б. (1961). Об изоморфизме минералов в системе $Bi_2S_3 - Bi_2Se_3$. Тр. ИМГРЭ, вып. 7.
- Семилетов В. А., Пинскер Э. Г. (1955). Электронографическое исследование системы сплавов $Bi - Se$. — Докл. АН СССР, т. 100, № 6.
- Atten A. H. W. (1905). Zs. anorg. Chem. 47, 386.
- Cubiccotti (1962). The Bismuth — Sulfur Phase Diagram. J. Phys. chem. 66 p., № 6.
- Hook Van H. I. (1960). The ternary System $Ag_2S - Bi_2S_3 - PbS$. Economic Geology. V. 55, 14.
- Kato (1959). Japan Mineralogical Journal, 2, № 6.
- Pelabon H. (1904). J. Phys. chem. 2, 320.
- Vorma A. (1960). Laitakarite a new $Bi - Se$ — mineral. Bull. Comm. Geol. Finland № 188.

AN INVESTIGATION OF THE SYSTEM $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$

The phase diagram for the system $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ is constructed for the first time. The samples were made from mixtures of elemental bismuth, sulfur and selenium in the desired proportion, which were sealed in silica tubes and fused, and then annealed for the month. Samples — prepared as described above were studied with methods of mineralograph, X-ray, thermograph and measuring of hardness.

In the investigated system there is one field of the solid solution with structure identical that of laitacariite. This field expands from the $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ join toward $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ join until $\text{S} : \text{Se} = 1 : 1$.

Detailed description of this phase is given. Attempts of preparing of ikunolite (Bi_4S_3) by described methods were unsuccessful. Besides mentioned field in the system there are three two phased fields: laitacariite + Bi , laitacariite + Bi_2Se_3 , Bi_2S_3 + laitacariite and two tree-phased fields: laitacariite + $\text{Bi} + \text{Bi}_2\text{S}_3$ and laitacariite + Bi_2S_3 + Bi_2Se_3 .

Г. Р. КОЛОНИН

**О САМОРОДНОМ ВИСМУТЕ
КАК ГЕОЛОГИЧЕСКОМ ТЕРМОМЕТРЕ.
V. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ВИСМУТА
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ**
(Экспериментальные данные)

Попытка гидротермальной кристаллизации висмута преследовала две цели. Во-первых, в связи с проблемой использования этого минерала в качестве геологического термометра (Годовиков, Колонин, 1964 а и б; Колонин, 1966) представляло большой интерес получить его кристаллы из раствора. Во-вторых, поскольку металлический висмут имеет валентное состояние, резко отличающееся от валентности его в других природных минералах (висмутин, сульфосоли, окислы висмута и т. д.) или в растворимых формах (Колонин, 1965) интересно было осуществить те электрохимические условия, в которых устойчивой фазой будет именно элементарный висмут.

Кристаллизация висмута проводилась в автоклавах конструкции Института кристаллографии АН СССР с применением, в случае необходимости, плавающих титановых или кварцевых вкладышей. Было использовано три различных способа кристаллизации. В первом из них в качестве исходного вещества брался металлический висмут, для которого в случае значительного температурного перепада в автоклаве можно было ожидать хотя бы некоторую перекристаллизацию. Во втором — исходным веществом являлась окись висмута, а в растворе создавались восстановительные условия. Наконец, при третьем способе восстановлению подвергался раствор хлористого висмута.

Условия и результаты опытов с использованием в качестве шихты металлического висмута приведены в табл. 1. Полученные данные прежде всего говорят об отсутствии перекристаллизации металлического висмута* в самых разнообразных растворах. По-видимому, причинами неудач в данном случае были как малая растворимость висмута в подобных растворах вообще, так и относительно низкая температура опытов, которая обычно не превышала его точки плавления, т. е. 271°C. Между тем известно, что для большинства веществ характерно значительное увеличение растворимости с температурой (Файф и др., 1962).

При температуре 250°C только для сильно щелочных растворов отмечались некоторые признаки взаимодействия их с металлическим висмутом.

* В качестве исходного материала в опытах использовались опилки металлического висмута марки «ч».

Условия и результаты опытов по выяснению растворимости висмута

№ опыта	Состав раствора	Условия опыта	Длительность опыта в сутках	Результаты
1	NaCl 10%	Титановый вкладыш; t низа автоклава 250° , верха -240° ; $P=750$ $\kappa\Gamma/\text{см}^2$	10	Следов переноса и перекристаллизации не наблюдалось
2	NH ₄ Cl 10%	То же	10	То же
3	NH ₄ Cl 32%	Условия те же, но $P=1000$ $\kappa\Gamma/\text{см}^2$	7	—»—
4	NaCl 10%	Автоклав; t низа 290° , верха -270° ; P около 1000 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$	4,5	—»—
5	LiCl 10%	То же	4,5	—»—
6	Na ₂ C ₂ O ₄ 10%	—»—	4,5	—»—
7	KOH 20%	Автоклав; t низа 250° , верха -230° ; P около 1000 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$	4	
		Навеска висмута помещалась как в нижней, так и в верхней частях автоклава	4	Видимых следов перекристаллизации не наблюдалось
8	То же	То же	5	То же
9	BiCl ₃ 10% в HCl 6,5%	Запаянная кварцевая ампула во вкладыше; t низа автоклава 250° , верха -230° ; $P=350$ $\kappa\Gamma/\text{см}^2$	4	Следов переноса нет, но исходный Bi (в виде опилок) уплотнился
10	NaF 2%	Автоклав; t низа $400-430^{\circ}$ в течение 1,5 суток, остальное время t низа $270-400^{\circ}$, верха $-на 20^{\circ}$ меньше; P до 750 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$	3	Следов переноса и перекристаллизации не наблюдалось
11	NH ₄ Cl 10%	Титановый вкладыш, остальное то же	3	На поверхности пробки вкладыша и в верхней части его стенок большое количество очень мелких шариков Bi
12	BiCl ₃ 2% в HCl 1,5%	Запаянная кварцевая ампула во вкладыше, остальное то же	3	Следов переноса исходной навески Bi нет
16	0,1 н. Na ₂ S	Автоклав с тремя короткими вкладышами; t низа 250° ; $P=500$ $\kappa\Gamma/\text{см}^2$	7	Видимых изменений с Bi не наблюдалось
19	0,4 н. Na ₂ S	То же	7	То же
20	0,5 н. Na ₂ S	—»—	7	Некоторые плоскости спайности Bi стали матовыми
21	1,0 н. Na ₂ S	—»—	7	Почти все плоскости спайности Bi стали матовыми за счет растворения; на некотором расстоянии от него наблюдаются тонкокристаллические новообразования
22	2,0 н. Na ₂ S	—»—	7	То же

Так, в 20 %-ном растворе КОН видимой перекристаллизации не наблюдается, но установлено заметное изменение веса исходных навесок после опыта. Например, в одном из опытов вес висмута, находившегося в тигле, подвешенном к обтюрату автоклава, увеличился с 3,4889 до 3,5040 г, т. е. на

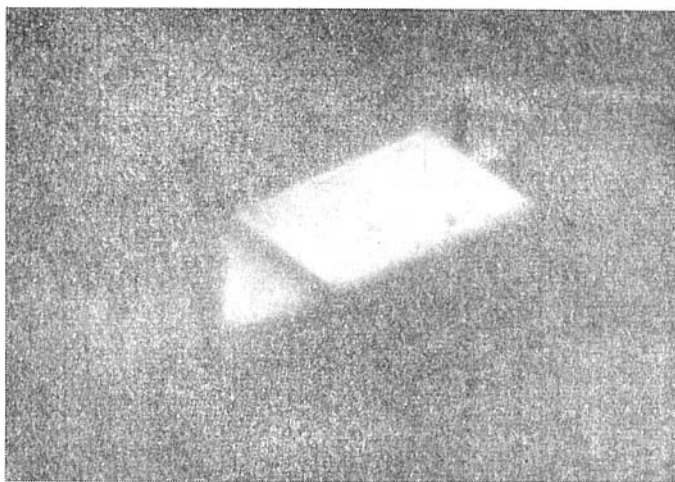


Рис. 1. Кристалл висмута, образовавшийся за счёт перекристаллизации в растворе Na_2S 2,0 н. Ув. 440.

0,0151 г, а вес висмута в нижнем тигле при подобной же навеске увеличился всего на 0,0026 г.

В другом опыте вес висмута в верхнем тигле увеличился с 3,2574 до 3,2843 г, т. е. на 0,0269 г, а в нижнем он, наоборот, уменьшился на 0,0382 г (с 3,0253 до 2,9871 г). Изменение веса висмута в двух опытах неодинаково, что, по-видимому, объясняется их несколько различными условиями (продолжительность и, возможно, некоторое различие в температурах и др.). Что касается причин изменения веса навесок, то это явление можно связывать с некоторой растворимостью висмута, причем различной в холодной и горячей зонах, и с его окислением (образование Bi_2O_3).

В опытах с использованием растворов Na_2S различной концентрации, начиная с 0,5 н. раствора на плоскостях спайности висмута можно было наблюдать следы растворения — некоторые из них становились матовыми. Одновременно с этим на самом тигле появлялось заметное количество очень

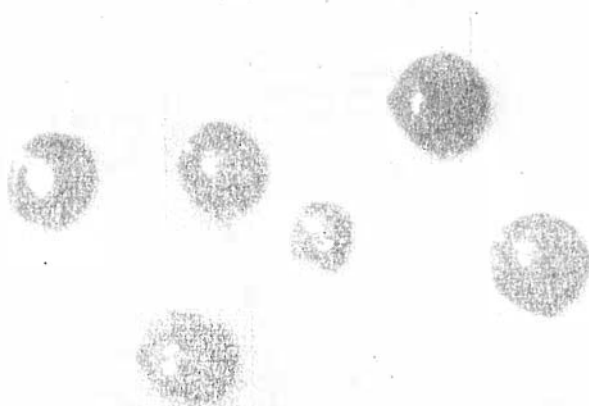


Рис. 2. Шарики висмута, образовавшиеся в растворе NH_4Cl на пробке вкладыша. Ув. 40.

Условия и результаты опытов по восстановлению висмута из растворов

№ опыта	Состав раствора	Условия опыта	Длительность опыта в сутках	Результаты
30	КОН 10%	Автоклав; t низа 250° , верха — 225° ; $P=850$ $\kappa\Gamma/\text{см}^2$	2,5	На обтюраторе игольчатые и пластинчатые кристаллики Вi до 0,3 мм, а также зеленовато-желтые кристаллы Bi_2O_3
31	Na_2CO_3 5% + NaOH 1%	То же	2,5	По всей поверхности обтюратора значительный налет тонкозернистого Вi
32	КОН 1% (на обтюраторе укреплялась медная проволока)	»	2,5	На медной проволоке очень тонкозернистый налет Вi; подобный налет также на стенках автоклава выше тигля
33	NH_4Cl 5% (на пробке вкладыша укреплялась медная проволока)	Короткий титановый вкладыш; t низа автоклава 250° ; P во вкладыше 500 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$	2,5	Очень тонкие дендритообразные выделения Вi наблюдались только на поверхности раствора
34	NH_4Cl 5% + органический восстановитель (глюкоза)	То же	2,5	Пробка, стенки вкладыша и тигель покрыты темно-бурым до черного углистым веществом; Bi_2O_3 в тигле не осталось, но в подобном веществе было видно большое количество тонкозернистого Вi и дендритообразные выделения до 1 мм
35	Na_2S 0,1Н	»	2,5	Налет мелкопластинчатого Вi в сотые мм на пробке и в верхней части вкладыша; на ней же и на всей поверхности тигля мелкокристаллические Bi_2O_3 (?) оранжевого цвета
36	SnCl_2 0,05 Н + NH_4Cl 0,5 Н + КОН 1,0Н;	»	2,5	Мелкокристаллический Вi на пробке, на тигле и по поверхности навески
37	SnCl_2 0,1Н + NH_4Cl 1,0Н + HCl (до $\text{pH} \approx 1,0$);	»	2,5	Вi практически не наблюдалось
38	NH_4Cl 1,0Н + Cu_2O	»	2,5	Вi не наблюдалось
39	КОН 20%	Автоклав; t низа 250° , верха — 225° ; $P=1000$ $\kappa\Gamma/\text{см}^2$	30	На обтюраторе корка из сростков кристалликов Вi, достигающих 0,5 мм
40	NaOH 10%	То же	30	На обтюраторе преобладают хорошо образованные оранжевые кристаллы Bi_2O_3 размером до 0,5 мм; вместе с ними также кристаллы Вi
41	Na_2SO_3 5% + NaOH 1%	»	30	На обтюраторе очень большое количество кристаллов Вi самой разнообразной формы размером до 1 мм
42	Na_2S 0,1Н + HCl ($\text{pH} = 7,0$)	Короткий титановый вкладыш; t низа автоклава 250° ; P во вкладыше 500 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$	30	На пробке значительный слой кристаллов Вi размером в сотые мм; на поверхности тигля выделения мелкокристаллической Bi_2O_3 (?) оранжевого цвета

№ опыта	Состав раствора	Условия опыта	Длительность опыта в сутках	Результаты
43	Na_2S 0,1N + HCl (pH = 8,35)	То же	30	На пробке налет тонкозернистого Bi , на стенках тигля мелкокристаллическая $\text{Bi}_2\text{O}_3(?)$
44	Na_2S 0,1N + HCl (pH = 10,2)	»	30	То же

мелких выделений металлического висмута. Особенно отчетливо эти явления наблюдались в 1,0 и 2,0 н. растворах Na_2S .

В последнем случае вес исходного кусочка висмута уменьшился на 0,0005 г, а все его плоскости спайности стали матовыми. На дне тигля имелось несколько скоплений тонкозернистого висмута и отдельные более крупные его кристаллики, достигавшие размера 0,07 мм. Форма одного из них показана на рис. 1.

При температуре, превышающей точку плавления висмута, заметную растворимость и перенос удалось наблюдать только в 10%-ном растворе NH_4Cl . В этом случае вес висмута уменьшился после опыта на 0,1119 г (с 2,0548 до 1,9429 г), т. е. за двое суток, при которых температура превышала точку плавления, растворилось около 5% первоначально взятого висмута. Переотложенный металл в виде правильных шариков размером менее 0,1 мм находился по краю нижней поверхности пробки вкладыша, а также на верхних частях его стенок и по верхнему краю титанового тигля, в который помещалась первоначальная навеска (рис. 2).

Этот опыт показал, что растворение и перенос металлического висмута при температурах около 400° возможен не только в условиях присутствия в растворе сульфидной серы, как это неоднократно наблюдалось В. А. Кляхиным (Годовиков, Ильяшева, Кляхин и др., 1965), но и просто в хлоридных растворах.

Десятипроцентный раствор NH_4Cl является слабокислым (за счет гидролиза), причем его кислотность вряд ли существенно изменяется при температуре 400°. Поэтому растворимость висмута в растворах служит определенным доказательством существования в слабокислых нейтральных условиях и при температуре около 400° области устойчивости каких-то растворимых хлоридных (типа BiCl_4^-) или окисных (типа BiO^+) ионов висмута, которая имеется на соответствующих диаграммах для 25° (Колонин, 1965б).

При втором способе кристаллизации для получения Bi -содержащих растворов в автоклав или вкладыш помещалась навеска реактива Bi_2O_3 марки «ч.д.а.», растворимость которой значительно выше растворимости металлического висмута, особенно в щелочных средах. Состав использовавшихся растворов подбирался таким образом, чтобы в них можно было ожидать более низкий нормальный окислительный потенциал, чем у реакции $\text{Bi}^{+3} \rightarrow \text{Bi}$ (+0,226 в).

В результате этих экспериментов (табл. 2) установлено*, что металлический висмут кристаллизуется в холодной зоне автоклава в растворах KOH и NaOH (опыты 30, 39, 40). Кроме того, в 10%-ных растворах щелочей происходит перекристаллизация значительного количества окиси висмута,

* Коротко результаты этих опытов были изложены в статье А. А. Годовикова и др. «Некоторые результаты работ лаборатории экспериментальной минералогии ИГиГ СО АН СССР в 1964 г.» Геол. и геофиз., 1965, № 9.

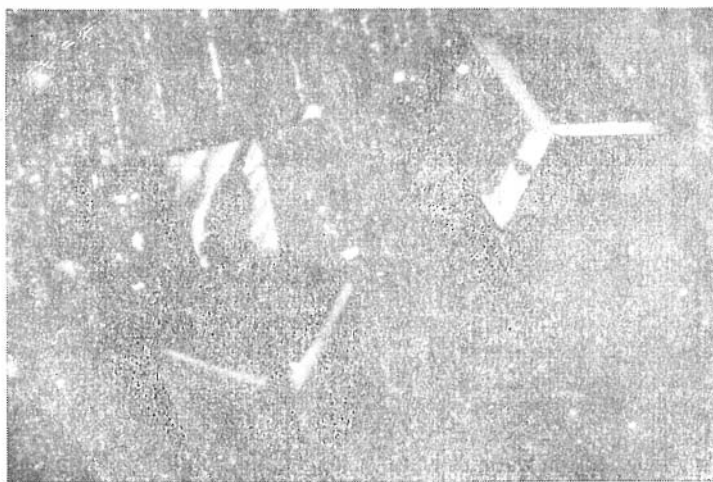


Рис. 3. Кристаллы кубической модификации Bi_2O_3 (силленит), полученные в растворе NaOH . Ув. 60.

покрывающей обычно стенки автоклава и в виде очень правильных кристаллов нарастающей на поверхность обтюратора.

Особенно хорошие ее кристаллы были получены в опыте 40. Большинство из них имели сильно развитые грани куба и менее развитые грани ромбододекаэдра (рис. 3). В более редких случаях ромбододекаэдрические грани даже преобладали. Часто кристаллы Bi_2O_3 находились в непосредственной близости от кристаллов и сростков висмута или даже срастались с ними.

Одновременная кристаллизация Bi_2O_3 и Bi указывает на то, что условия в растворе были слабо восстановительными. По-видимому, они возникали за счет образования устойчивого в щелочных условиях магнетита согласно полуреакции, приводимой Гаррелсом (1962),

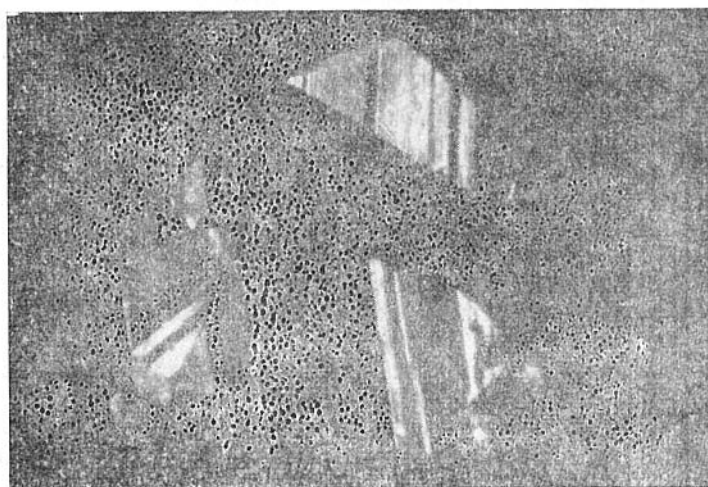
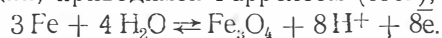


Рис. 4. Пластинчатые кристаллы висмута, полученные в растворе Na_2SO_3 . Ув. 45.

Это в свою очередь делало возможным реакцию типа:



В случае использования 20%-ного раствора КОН кристаллизации Bi_2O_3 на обтюраторе не наблюдалось, что, вероятно, объясняется слишком высокой растворимостью этого соединения в столь щелочной среде или более восстановительной обстановкой.

Особенно крупные кристаллы Bi были получены в растворах Na_2SO_3 , содержащих некоторое количество NaOH (опыты 31 и 41). Размер кристаллов, представленных преимущественно очень тонкими пластинками (рис. 4), иногда резко удлиненными и принявшими уже игольчатый габитус, достигал в отдельных случаях 1—1,5 мм. Кроме них наблюдалось большое количество неправильных сростков (рис. 5) и немного таблитчатых гексагональных кристаллов.

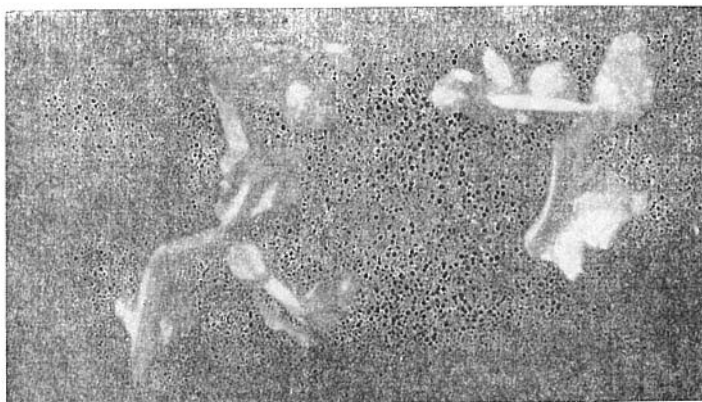
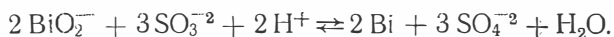


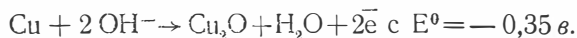
Рис. 5. Сростки висмута неправильной формы, полученные в растворе Na_2SO_3 . Ув. 45.

По-видимому, образование висмута в этом случае можно объяснить реакцией



Опыт 32 был поставлен в связи с тем, что в работе Я. И. Михайленко (1932) приведена реакция

$\text{Cu} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\bar{e}$, для которой $E^0 = -0,21 \text{ в}$,
и реакция



Этот опыт показал, что металлическая медь в щелочных условиях действительно восстанавливает растворы трехвалентного Bi. Опытom 33 мы хотели проверить возможность образования висмута в результате имеющейся в той же работе реакции:



После эксперимента раствор приобрел густосинюю окраску, а на его поверхности плавала тонкая пленка металлического Bi. Возможно, что разность в нормальных окислительных потенциалах этой реакции и реакции $\text{Bi} \rightarrow \text{Bi}^{+3} + 3\bar{e}$, составляющая всего около 0,1 в, недостаточна для восстановления больших количеств Bi^{+3} из раствора.

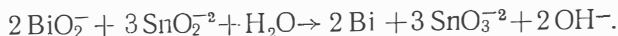
Отрицательными были и результаты опыта 38, в котором можно было ожидать появления металлического висмута благодаря восстановительному действию ионов Cu^+ (по Я. И. Михайленко реакция $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{+2} + \bar{e}$ имеет $E^0 = +0,16$ в).

Опыт 37 также не привел к появлению металлического Bi , хотя в растворе имелось большое количество ионов Sn^{+2} , что в соответствии с реакцией



должно было обеспечить восстановительные условия.

В то же время опыт 36 показал, что в щелочных растворах двухвалентное олово легко приводит к восстановлению растворов трехвалентного Bi . По-видимому, в данном случае происходит реакция типа:



Обращает на себя внимание то, что образование металлического висмута не происходило в тех случаях, когда растворы не были щелочными (опыты 33, 37, 38). Сравнение же результатов опытов 36 и 37 показывает, что добавление в раствор щелочи сразу приводит к появлению висмута. Это заставляет предположить, что отрицательные результаты перечисленных опытов могут быть связаны и с ничтожной растворимостью Bi_2O_3 в нейтральных и слабокислых растворах.

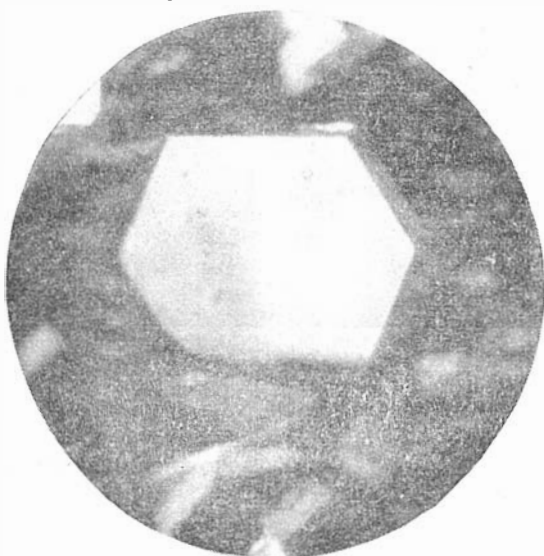


Рис. 6. Кристалл висмута, полученный из Bi -содержащего раствора за счет восстановительного действия Na_2S . Ув. 360.

Наконец, особый интерес представляют опыты 35, 42, 43 и 44. Они показали, что несмотря на высокую концентрацию сульфидной серы устойчивыми в этих условиях являются все же металлические Bi и Bi_2O_3 , но не Bi_2S_3 . Образования хотя бы следов сульфида Bi обнаружить в

этих экспериментах не удалось. Форма одного из кристаллов показана на рис. 6. Интересно, что подкисление растворов Na_2S с помощью HCl (вплоть до нейтральных pH растворов перед опытом) не приводит к сколько-нибудь существенным изменениям: по-прежнему Bi_2O_3 обнаруживает значительную растворимость, а устойчивыми оказываются Bi и Bi_2O_3 , но не Bi_2S_3 . Однако наиболее крупные кристаллы металлического висмута были получены за счет восстановления водородом исходных солянокислых растворов BiCl_3 . Эти растворы помещались в автоклавы, снабженные вкладышами из титана марки ВТ-1. В своей верхней части вкладыши до некоторой степени растворялись в HCl с выделением водорода, который и восстанавливал хлористый висмут.

При этих опытах во вкладышах оказывалось очень большое количество кристаллов металлического висмута, которые нарастали на нижнюю поверхность пробки вкладыша и его внутренние стенки в верхней части,

а также находились среди продуктов гидролиза BiCl_3 , интенсивно происходившего, вероятно, в результате уменьшения кислотности раствора в процессе взаимодействия HCl с титаном. Форма и некоторые морфологические особенности полученных кристаллов и выделений висмута были описаны ранее (Годовиков, Колонин, 1964б).

Особенно крупные дендритные кристаллы образовались в одном из опытов с использованием кварцевой ампулы*, когда в результате прорыва ее верхней части, в которой находился раствор $\text{BiCl}_3 + \text{HCl}$, восстановительная обстановка возникла только около образовавшегося отверстия. Пучок частично переплетенных между собой дендритов достигал в этом случае 20 мм, а отдельные дендриты — 7 мм. Они имели очень четко выра-

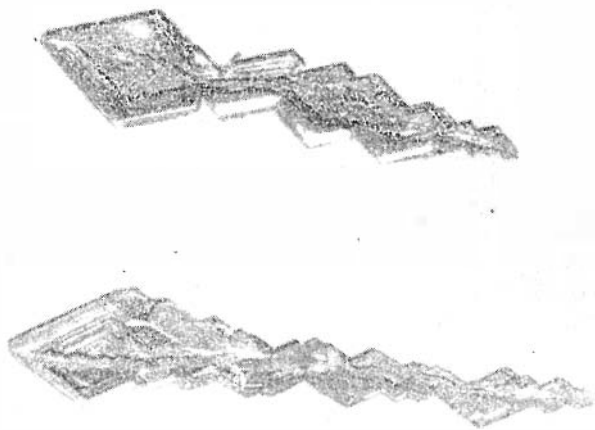
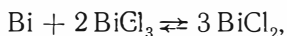


Рис. 7. Копьевидные дендриты висмута, образовавшиеся при восстановлении раствора BiCl_3 водородом. Ув. 20.

женную копьевидную форму (рис. 7), незначительную толщину (десятые и сотые миллиметра) и иногда представляли сrostок нескольких пластин, ориентированных под углом 60° . По своей форме они были очень похожи на природные дендритные кристаллы самородного висмута из месторождений рудных гор (Годовиков, Колонин, 1964а).

Если кварцевая ампула, в которой находился раствор, оставалась целой и раствор не взаимодействовал с титаном, то никакой перекристаллизации висмута не наблюдалось. Отрицательными были и результаты подобного опыта при температуре 430° . Это заставляет пересмотреть возможность привлечения к объяснению результатов описанных опытов реакции типа:



которая предположительно смещается вправо в горячей зоне автоклава и влево в холодной. Хотя признаки такой реакции как будто бы наблюдались Денхэмом (Denham, 1908), в данном случае, по всей вероятности, происходит простое восстановление BiCl_3 водородом.

* Для предотвращения взаимодействия HCl с титаном в ряде опытов раствор заливался в ампулу, которая запаивалась и помещалась в титановый вкладыш.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом гидротермального синтеза получены достаточно крупные кристаллы металлического висмута самого разнообразного морфологического облика и формы. По своим особенностям эти кристаллы резко отличаются от выделяющихся из расплавленного висмута. Часто кристаллизующиеся в автоклавных условиях дендриты копьевидной формы, очень похожие по своему внешнему виду на природные, дают основание считать, что последние должны были образовываться из растворов при температуре ниже 271° .

2. Перенос металлического висмута в растворе NH_4Cl при 400°C и выделение его в виде капелек расплавленного металла экспериментально свидетельствуют о том, что в растворах еще до достижения сверху точки плавления могут наступить условия, при которых какие-то растворимые комплексные соединения висмута типа иона BiCl_4^- оказываются неустойчивыми. Теоретическая возможность подобного образования расплавленного висмута была показана в другой работе (Колонин, 1967).

3. Кристаллизация элементарного висмута довольно легко происходит при существовании в Bi -содержащих растворах относительно восстановительных условий. Каким способом создаются эти восстановительные условия, принципиального значения не имеет. Особо интересно, что в восстановительных растворах Na_2S , несмотря на высокую активность сульфид-иона, кристаллизуется висмут, а не его сульфид. Этот факт хорошо согласуется с теоретически рассчитанной высокой, относительно висмутина, устойчивостью элементарного висмута в щелочных условиях (Колонин, 1965а).

Можно полагать также, что несмотря на заведомое изменение величин нормальных электродных потенциалов изучавшихся реакций как за счет высокой температуры, так и в связи с существованием Bi в растворе не в виде иона Bi^{+3} , а в форме комплексных хлоридных, сульфидных и других ионов, относительные величины потенциалов этих реакций существенно не меняются.

4. Заметная растворимость висмутовых соединений только в щелочных растворах или в растворах с высокой активностью сульфид-иона позволяет думать, что и в природных условиях для переноса и перекристаллизации висмутовых соединений необходимы были гидротермальные растворы с довольно высокими величинами pH . Подобное предположение хорошо согласуется и с экспериментальными данными Кнокса (Кнох), установившего значительную растворимость Bi_2S_3 и Bi_2O_3 в щелочных растворах. В качестве конкретных растворимых форм висмута можно рассматривать комплексные ионы типа BiO_2^- и BiS_2^- . Подобные ионы не только хорошо известны для близких аналогов висмута — мышьяка и сурьмы, но и охарактеризованы в этом случае термодинамическими константами (Бабко, Лисецкая, 1956; Ejlertsen и др., 1958; Pourbaix, 1963).

По нашему мнению, значительные трудности в поисках форм переноса тяжелых металлов, которые были бы ответственны за образование крупных месторождений указанных элементов, нужно пытаться преодолеть прежде всего на основе всестороннего изучения подобных окси- и тиоионов. Важную геологическую роль должны играть и аналогичные комплексные соединения золота, серебра, ртути и т. д. Все указанные здесь и выше элементы объединяются, с одной стороны, тесными парагенетическими связями в большинстве гидротермальных месторождений, а с другой — очень низкой растворимостью в кислых сульфидных растворах, по сравнению с щелочными растворами.

- Б а б к о А. К., Л и с е ц к а я Г. С. (1956). О равновесии реакций образования тиосолей олова, сурьмы и мышьяка в растворе. — Ж. неорг. хим., т. 1, вып. 5.
- Г а р р е л с Р. (1962). Минеральные равновесия. М., ИЛ.
- Г о д о в и к о в А. А., К о л о н и н Г. Р. (1964). О самородном висмуте как геологическом термометре. I. Морфологические особенности природного висмута. — В сб. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии», т. II. Новосибирск, РИО СО АН СССР.
- Г о д о в и к о в А. А., К о л о н и н Г. Р. О самородном висмуте как геологическом термометре II. «Морфологические и микроскопические особенности искусственного висмута». Там же.
- Г о д о в и к о в А. А. и др. (1965). Новые данные по физико-химическому исследованию системы Bi — Se. Там же, т. III.
- К о л о н и н Г. Р. (1965a). Некоторые физико-химические условия образования самородного висмута и висмутина. — Докл. АН СССР, т. 163, № 1.
- К о л о н и н Г. Р. (1965b). Условия образования самородного висмута и некоторые вопросы физико-химии гидротермальных растворов. (Канд. дисс.) Новосибирск.
- К о л о н и н Г. Р. (1966). О самородном висмуте как геологическом термометре. III. Природа двойникования висмута. — В сб. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии», т. IV. Новосибирск, «Наука».
- К о л о н и н Г. Р. (1967). О самородном висмуте как геологическом термометре. IV. Существование поля устойчивости металлического висмута при температурах, превышающих его точку плавления. Там же, т. V.
- М и х а й л е н к о Я. И. (1932). Таблицы окислительно-восстановительных потенциалов и выводы из них. Изд. Моск. хим.-технол. ин-та.
- Ф а й ф У., Т е р н е р Ф., Ф е р х у г е н Д. ж. (1962). Метаморфические реакции и метаморфические фации. М., ИЛ.
- B j e r g u m J., S c h w a r z e n b a c h G., S i l l e n L. (1958). Stability Constants. Part II. Inorganic Ligands. London,
- D e n h a m H. G. (1908). The existence in aqueous solutions of univalent cadmium ion, subvalent thallium ion and bivalent bismuth ion. Journ. Chem. Soc. (London), 93, april.
- P o u r b a i x M. (1963). Atlas d'équilibres électrochimiques. Paris.

G. R. Kolonin

ON NATURAL BISMUTH AS GEOLOGICAL THERMOMETER. V. CRYSTALLIZATION OF BISMUTH UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS (EXPERIMENTAL DATA)

It is established that metallic bismuth doesn't dissolve essentially in the solutions of chloride, fluoride, carbonate and alkalies at 250°C and pressures up to 1000 atm. In the Na₂S solutions bismuth begins to dissolve and recrystallize at these temperatures and pressures if concentration exceeds 1 N. Solubility and transfer of bismuth in 10% NH₄Cl solutions take place only at the temperature above 400°C. Crystallization of metallic bismuth was observed to be in cold autoclave zone if the charge was bismuth oxide and the medium were NaOH, Na₂SO₃ and Na₂S solutions. The addition of reducing substances such as Na₂SO₃, SnCl₂ and others promotes formation of bismuth. Sometimes the recrystallization of initial Bi₂O₃ takes place simultaneously with bismuth formation.

Д. В. КАЛИНИН

ВЛИЯНИЕ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПОЛЯ СИНТЕЗА НЕКОТОРЫХ СИЛИКАТОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

От выбора исходных материалов при экспериментальном изучении минеральных равновесий во многом зависит нахождение оптимальных условий для определения полей устойчивости фаз. Связанные с этим вопросы уже неоднократно поднимались в литературе. Файф (1962), обсуждая экспериментальный материал, акцентирует внимание на разнице в свободной энергии исходных материалов и конечных продуктов, большая величина которой ведет к появлению промежуточных фаз или ассоциаций. Карр и Файф (Carr, Fyfe, 1960), а затем Карр (Carr, 1963), изучая поля синтеза силикатов алюминия с использованием различных исходных материалов, пришли к выводу о влиянии на продукты синтеза уровня свободной энергии исходных материалов и активностей реагирующих компонентов. Гольдсмит (Goldsmith, 1953), рассматривая степень легкости кристаллизации фаз в зависимости от сложности их структуры с кинетических позиций, не затрагивал кинетических различий гидротермальных реакций, связанных с влиянием разных начальных материалов на кристаллизацию структурно простых или сложных фаз.

В настоящей статье возможность синтеза стабильных фаз при выбранных исходных материалах рассматривается именно с кинетической точки зрения. Кроме упоминаемых Файером (1962) работ Шоу нам неизвестно специальных исследований, посвященных кинетике гидротермальных реакций синтеза силикатов. Однако имеющиеся экспериментальные данные позволяют сделать некоторые выводы относительно скоростей протекания реакций образования стабильных и метастабильных фаз при использовании различных начальных материалов в гидротермальных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Исследование силикатных систем, не содержащих легкорастворимых окислов, показывает, что при использовании окислов, стекол или гелей в качестве исходных материалов кристаллизация метастабильных фаз — обычное явление. Примеры можно найти в работах Иодера (1954), Роя и Осборна (1954), Роя Д. и Роя Р. и многих др. Закономерно, что смесь, отвечающая по составу какой-либо одной сложной фазе в пограничной области устойчивости этой фазы, при малых продолжительностях опыта дает мета-

стабильную ассоциацию нескольких структурно более простых фаз. Например, в области устойчивости эпидота при составах эпидота метастабильно кристаллизуются гранат, анортит, гематит (Winkler, Nitsen, 1963). Обычно метастабильно образуются ортосиликаты, силикаты с четверной координацией алюминия, а также относительно сложные минералы: тальк, пиррофиллит, серпентин. Легкость метастабильного роста последних может быть объяснена реакциями в смесях гидратированных окислов. В общем случае возможные для данного состава метастабильные фазы могут быть предсказаны исходя из «принципа простоты структуры» Гольдсмита (Goldsmith, 1953).

Результаты гидротермальной кристаллизации различных начальных материалов

Начальные материалы	Полученные фазы
<i>1. Состав тремолита при 500° и 500 ат (длительность опыта 170 ч)</i>	
Окислы + SiO ₂	Диопсид + тальк
Окислы 90% + хлориды 10% + SiO ₂	»
Окислы 90% + хлориды 10% + + SiO ₂ + 7% -ный раствор NaCl	»
Карбонаты + SiO ₂	Диопсид + тальк + остатки нач. матер.
Карбонаты 90% + хлориды 10% + + SiO ₂	Тальк + тремолит + отд. кристаллы диопсида
Карбонаты 90% + хлориды 10% + + SiO ₂ + 7% -ный раствор NaCl	Тремолит + тальк + отд. кристаллы форстерита
<i>2. Состав тремолита при 540°С и 460 ат (длительность опыта 100 ч)</i>	
Окислы + SiO ₂	Диопсид + тальк
Окислы 90% + хлориды 10% + SiO ₂	»
Окислы + SiO ₂ + 9% -ный раствор NaCl	»
Карбонаты 90% + хлориды 10% + + SiO ₂	Тремолит + тальк
Карбонаты + SiO ₂	Диопсид + тальк
Карбонаты 90% + хлориды 10% + + SiO ₂ + 10% -ный раствор NaCl	Тремолит + тальк + отд. кристаллы форстерита
<i>3. Состав диопсида при 500° и 500 ат (длительность опыта 340 ч)</i>	
Окислы + SiO ₂	Диопсид + остатки окислов
Окислы 90% + хлориды 10% + SiO ₂	Диопсид + отд. кристаллы форстерита
Окислы 90% + хлориды 10% + SiO ₂ + 8% -ный р-р	Диопсид + немного форстерита
Карбонаты 90% + хлориды 10% + + SiO ₂	Диопсид + тремолит
Карбонаты + SiO ₂	Диопсид + остатки исх. матер.
<i>4. Состав диопсида при 540° и 460 ат (длительность опыта 190 ч)</i>	
Окислы + SiO ₂	Диопсид + остатки исх. матер.
Окислы 90% + хлориды 10% + SiO ₂ + + 10% -ный р-р NaCl	Диопсид + отдельные иглы тремолита
Карбонаты 90% + хлориды 10% + SiO ₂ 10% -ный р-р NaCl	Диопсид + тремолит
Карбонаты 90% + хлориды 10% + + SiO ₂	»
Карбонаты + SiO ₂	Диопсид + остатки исх. матер.

Представляло интерес провести ряд экспериментов по кристаллизации различных составов в системе $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ с использованием в качестве исходных материалов тонкоизмельченных окислов кальция, магния и аморфной SiO_2 ; окислов с добавкой 10 мол. % хлоридов и SiO_2 ; карбонатов и SiO_2 ; карбонатов с добавкой хлоридов и SiO_2 . Методика работы была описана ранее (Калинин, Лохова, 1965). Результаты экспериментов для составов тремолита и диопсида приведены в таблице.

Обращают на себя внимание следующие факты.

1. При гидротермальной кристаллизации состава тремолита, в случае использования окислов и карбонатов в качестве исходных материалов, тремолит не синтезируется за выбранное время. Синтезируется смесь диопсида и талька.

2. Тремолит образуется при использовании карбонатов с добавкой 10 мол. % хлоридов, когда реакции осуществляются через раствор.

3. Добавление к смеси окислов хлоридов в количестве 10 мол. % не приводит к появлению тремолита при составах, отвечающих тремолиту. Синтезируются диопсид и тальк. Увеличение ионной силы раствора за счет введения NaCl не меняет результата в отношении тремолита, но ведет к образованию отдельных кристалликов форстерита.

4. Синтез тремолита и талька при составах тремолита из карбонатов с добавками хлоридов, а также диопсида и тремолита при составах диопсида является следствием смещения точек диопсида и тремолита ввиду изменения активностей хлористых кальция и магния при протекании реакции через раствор (Калинин, Лохова, 1965).

5. Появление тремолита в точке диопсида при использовании окислов с хлоридами и с добавкой NaCl свидетельствует о некотором сближении механизма этих реакций с реакциями на основе карбонатов и хлоридов. Однако тремолит образуется лишь при 540° и в очень незначительных количествах, следовательно, увеличение растворимости окислов в присутствии хлоридов невелико.

6. Отсутствие четко выраженного смещения точек диопсида и тремолита при реакциях в смеси окислов с хлоридами (аналогичного отмеченному в пункте 4) говорит о том, что растворимость окислов в присутствии хлоридов невелика и активность кальция и магния не изменяется.

Метастабильный рост диопсида и талька вместо тремолита в точке тремолита в смесях окислов или карбонатов и некоторые другие факты могут быть объяснены только при рассмотрении общих кинетических особенностей реакций в смесях окислов и в смесях карбонатов с добавками хлоридов.

РЕАКЦИИ В СМЕСЯХ ОКИСЛОВ

Аморфные тонкоистертые и тщательно перемешанные окислы достаточно реакционно способны, благодаря их большой реакционной поверхности и высокому уровню свободной энергии. Реакции в смеси окислов в гидротермальных условиях возможны как в твердой фазе, так и через раствор. Файф (1962) считает, что реакции протекают через раствор. Однако этот механизм реакций еще мало обоснован и ряд обстоятельств заставляет усомниться в нем.

За немногими исключениями системы карбонат—вода, окисел—вода попадают в класс систем с критической конечной точкой, в которой растворимость твердых фаз падает практически до нуля. В надкритической области растворимость указанных соединений возрастает с увеличением плотности пара и диэлектрической константы. Но в области температур $400\text{—}700^\circ$ и давлений $500\text{—}1000\text{ ат}$ растворимость большинства важных окислов и

карбонатов не настолько велика, чтобы придавать ей существенное значение в процессах гидротермальной кристаллизации и протекании реакций через раствор.

О.И. Мартынова (1964) показала, что, принимая механизм растворения малолетучего соединения по схеме



можно выразить константу реакции в виде

$$K_C = \frac{C_{ka_m} H_2O}{C_{H_2O}^m} = \frac{C_{ka_m} H_2O}{\rho^m},$$

где ρ — плотность пара, а m — координационное число в окружении частиц водой. Число m обычно больше единицы, и малолетучее соединение находится в паре в молекулярной форме. Константа K_C в интервале температур 400—600° и плотностей 0,2—0,78 для труднорастворимых соединений находится в пределах 10^{-6} — 10^{-12} .

Если скорость реакции прямо связывать с растворимостью окислов, то при уменьшении плотности пара в надкритической области скорость реакций должна резко снижаться параллельно падению давления и уменьшению растворимости почти до нуля. Однако в действительности этого не происходит. По мнению Файфа, такое несоответствие объясняется тем, что реакции протекают через пленки адсорбированной воды, благодаря чему и сохраняется большая скорость реакций. Но при давлениях в 5—6 раз меньших, чем давление насыщения, вода может быть адсорбирована лишь в виде монослоя, с этим соглашаются Файф и др. (1962). Плотность воды в адсорбированной пленке, будучи выше плотности равновесного с ней пара все же не может быть сопоставима с плотностью жидкой воды при больших температурах. Это следует из уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра (Мелвин-Хьюз, 1962), согласно которому число адсорбированных молекул на единице поверхности при постоянной температуре пропорционально давлению, когда оно мало, и при постоянном давлении сильно уменьшается с повышением температуры. Представляется вероятным, что при этих условиях плотность воды в адсорбированном монослое будет недостаточной для объяснения растворимости и переноса материала через адсорбированный слой в ходе реакции. Желательно проведение экспериментов по переносу материала в адсорбированном слое по поверхности кристаллов при давлении 50—100 ат и температуре 400—500°.

В ходе реакций в смесях окислов в присутствии воды не наблюдается перемещения новообразованных фаз в полости сосуда высокого давления за счет диффузии. Обычно отмечается лишь вынос части SiO_2 в связи с его несколько большей растворимостью по сравнению с другими окислами. Если бы, например, MgO или Al_2O_3 также растворялись, то реакции в растворе после достижения необходимой степени пресыщения по отношению к какой-либо фазе, приводили бы к отложению новых фаз на стенках сосуда, чего не происходит.

Отсутствие смещения мономинеральных точек на концентрационных парагенетических изобарно-изотермических диаграммах в экспериментах со стеклами, смесями окислов или гелями, свидетельствует о том, что коэффициенты активности реагирующих компонентов были близки и минералообразование определялось их концентрациями. Это могло быть при реакциях в твердой фазе или при незначительной растворимости. При реакции через раствор различная растворимость окислов привела бы к смещению мономинеральных точек.

Перечисленные обстоятельства вызывают сомнение в возможности протекания реакций только через раствор в смесях окислов, без введения в систему добавок, действующих как растворители.

Можно допускать, что реакции в смеси труднорастворимых окислов в гидротермальных условиях протекают в твердой фазе через стадию гидратации окислов, а если частично и через раствор, то в молекулярной форме. Имеются экспериментальные данные, говорящие о том, что скорости реакций гидратации окислов при высокой температуре больше скоростей силикатообразования. Например, энергия активации реакции гидратации периклаза равна приблизительно 16 ккал/моль, тогда как энергия активации реакций образования форстерита или энстатита оценивается в интервале 100—200 ккал/моль (Файф и др., 1962).

Реакции гидратированных окислов в твердой фазе объясняют отсутствие перемещения материала в ходе кристаллизации и очень маленькие размеры новообразованных фаз, кроме того, они позволяют избежать трудностей, связанных с необходимостью большого пресыщения при росте новых фаз и т. д.

Следует оговориться, что термин «твердая фаза» в данном случае применим к реагирующим гидратированным окислам с некоторой условностью. Логично допустить, что при гидратации тонкоизмельченных и равномерно перемешанных окислов при их разбухании и частичном растворении в молекулярной форме образуется промежуточная фаза, близкая по своему строению к сосажденному гелю, в которой и протекают реакции силикатообразования.

Реакции в сосажденных гелях, стеклах определенного состава или смесях окислов имеют одну общую черту — молекулярность. В данном случае это позволяет объяснить обильное образование метастабильных фаз в соответствии с принципом простоты Гольдсмита (Goldsmith, 1953).

В общем виде кинетику молекулярных реакций в смесях окислов или гелей лучше рассмотреть с помощью теории соударений ввиду ее наглядности. Согласно этой теории, константа скорости реакции определяется из

выражения $k = pZ_0 e^{-\frac{E}{RT}}$, где Z_0 — вероятность соударения двух частиц в течение секунды в объеме 1 см³; p — вероятность необходимой для реакции пространственной ориентации частиц при соударении (стерический фактор);

E — энергия активации; $e^{-\frac{E}{RT}}$ — мера вероятности существования активированного состояния.

Из теории абсолютных скоростей реакций (Глессон и др., 1948) сле-

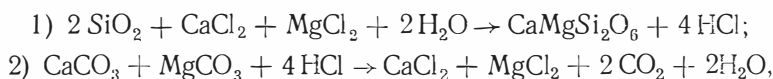
дует, что множитель pZ_0 может быть выражен в виде: $pZ_0 = e^{\frac{kT}{h}} e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}}$,

где k — константа Больцмана; h — постоянная Планка; $\Delta S_0^\ddagger$ — изменение энтропии при образовании активированного комплекса. Экспериментальный материал по многочисленным молекулярным реакциям привел некоторых авторов (Мелвин-Хьюз, 1938) к выводу о том, что активированное состояние близко к конечному и $\Delta S_0^\ddagger$ не сильно отличается от ΔS реакции в целом. Так как Z_0 мало меняется при переходе от одной реакции к другой, то наблюдается прямая связь между p и энтропией активации и реакции в целом, следовательно, стерический фактор является по своей сути энтропийным. Отсюда видна прямая связь между стерическим фактором и легкостью кристаллизации фаз в зависимости от степени их простоты по прин-

ципу Гольдсмита, согласно которому фазы с большей энтропией будут кристаллизироваться легче, чем эквивалентные им низкоэнтропийные фазы. Таким образом, получает объяснение метастабильный рост ортосиликатов вместо пироксенов, пироксенов и талька вместо тремолита и т. п. Различия в скоростях образования стабильных и метастабильных фаз при молекулярных реакциях смесей окислов, стекол или гелей являются определяющими для метастабильного роста. Одно различие в ΔZ реакции образования стабильных и метастабильных фаз при условии равенства скоростей реакций не может объяснить метастабильного роста. Возможность прохождения системы через ряд последовательных промежуточных ступеней определяется соотношением движущих сил последовательных реакций (ΔZ) и скоростей их протекания. При равенстве скоростей последовательных реакций образуются сразу же стабильные конечные продукты, что обусловлено большей движущей силой процесса их образования.

ИОННЫЕ РЕАКЦИИ ЧЕРЕЗ РАСТВОР

Реакции в системе CaCO_3 90 % CaCl_2 10 % — MgCO_3 90 % MgCl_2 10 % — SiO_2 — H_2O отличаются от реакций в смеси окислов тем, что осуществляются в данном случае только через раствор и в них принимают участие ионы кальция и магния. Например, ход реакций в точке диопсида имеет вид:



и снова первая реакция. Таким образом, в растворе постоянно присутствуют ионы кальция и магния. Доказательством такого механизма реакций является смещение точек диопсида, тремолита, доломита ввиду большей активности хлористого магния в сравнении с активностью хлористого кальция и изменение облика парагенетической диаграммы системы (Калинин, Лохова, 1965).

Так как реакции идут через раствор, наблюдается локальное перемещение фаз в полости сосуда* хорошая раскристаллизация фаз и резкое увеличение скоростей реакций. SiO_2 присутствует в растворе в молекулярной форме. Реакции ионов с молекулярной SiO_2 относятся к классу ионных. Чисто ионное взаимодействие типа $A^+ + B^- \rightarrow AB^0$ в растворе протекает мгновенно и энергия активации таких реакций равна нулю. Подобные условия были бы идеальными для синтеза сразу же стабильных фаз. Реакции между ионами и нейтральными молекулами принадлежат к группе реакций с нормальными скоростями, константа которых определяется из выражения

$k = 2,8 \cdot 10^9 e^{-\frac{E}{RT}}$ (Мелвин-Хьюз, 1938). Прямых доказательств того, в какой мере приложимо это уравнение к реакциям в силикатных системах, не имеется. Однако такой факт, например, как синтез тремолита в точке тремолита, указывает, что для роста диопсида в данном случае не имеется преимуществ, обусловленных стерическим фактором. Можно ожидать, что различия в скоростях ионных реакций силикатообразования будут связаны только с различиями в энергиях активации. Для ионных реакций эмпирическое правило близости значения энтропии активации к энтропии реакции в целом неприменимо.

Энергия активации ионных реакций, как правило, значительно ниже энергий активации молекулярных реакций. Это следует хотя бы из того,

* В изотермических условиях.

что при молекулярном взаимодействии необходим разрыв большого числа связей. Оценка конкретных значений энергии активации силикатных реакций без специальных кинетических исследований нецелесообразна. Существующие эмпирические закономерности расчетов (Мелвин-Хьюз, 1938) для молекулярных и ионных реакций имеют узкую область приложения и не апробированы для реакций гидротермального силикатообразования. Подсчеты с их помощью дают снижение величины энергии активации ионной реакции в сравнении с молекулярной, например, для реакций образования энстатита в 4—5 раз.

Из общих особенностей реакций ионов с нейтральными молекулами необходимо отметить прямую зависимость $\ln k$ реакции от ионной силы раствора при повышенных концентрациях растворенных солей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенный материал приводит к выводу, что реакции в системах из труднорастворимых окислов в гидротермальных условиях протекают преимущественно в твердой фазе через стадию гидратации окислов и являются молекулярными. Общие особенности кинетики молекулярных реакций позволяют объяснить преимущественный рост высокоэнтропийных метастабильных фаз в соответствии с «принципом легкости кристаллизации» Гольдсмита.

Ионные реакции через раствор, примером которых являются реакции в системе $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3 - \text{SiO}_2 +$ добавки хлоридов кальция и магния, обладают важными кинетическими преимуществами в сравнении с молекулярными реакциями. Энергии активации ионных реакций ниже, и в них, по-видимому, не проявляются энтропийные факторы, ведущие к возникновению метастабильных фаз.

Несмотря на общий и предварительный характер данной работы она с очевидностью показывает необходимость кинетических исследований гидротермальных реакций. В большинстве случаев трудно разрешаемые задачи гидротермального синтеза являются по существу задачами преодоления кинетических барьеров. Такова, например, проблема гидротермального синтеза эпидота при небольших давлениях. С другой стороны, изучая экспериментально различные равновесия, необходимо отчетливо представлять механику реакций при использовании разных материалов.

Автор выражает благодарность А. А. Годовикову за критическое суждение и замечания, сделанные при подготовке рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

- Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. (1948). Теория абсолютных скоростей реакций. М., ИЛ.
- Калинин Д. В., Лохова Г. Г. (1965). О синтезе силикатов в системе $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 540° и 400 ат в присутствии добавок хлоридов кальция и магния. — Геол. и геофиз., 1.
- Мартынова О. И. (1964). Некоторые вопросы растворимости малолетучих неорганических соединений в водяном паре при высоких температурах и давлениях. — Ж. физ. хим., 38, 5.
- Мелвин-Хьюз Э. А. (1938). Кинетика реакций в растворах. М., ИЛ.
- Мелвин-Хьюз Э. А. (1962). Физическая химия. Кн. II. М., ИЛ.
- Матвеев М. А., Матвеев Г. М. (1963). О термодинамическом анализе твердофазовых реакций. Сб. «Силикаты и окислы в химии высоких температур». М.
- Рой Р. и Осборн Е. (1954). Исследования в системе глинозем — кремнезем — вода. Сб. «Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования». М., ИЛ.

- Файф У. С., Тернер Ф. и Ферхуген Дж. (1962). Метаморфические реакции и метаморфические фации. М., ИЛ.
- Иодер Х. С. (1954). Система $MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ и соответствующие метаморфические фации. Сб. «Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования». М., ИЛ.
- Fyfe W. S. (1960). Hydrothermal synthesis and determination. Of equilibrium between minerals in the subliquidus region. Journ. of Geol.; v. 68, № 5.
- Carr R. M. and Fyfe W. S. (1960). Synthesis fields of some aluminium silicates. Geoch. et Cosm. Acta, v. 21, p. 101.
- Carr R. M. (1963). Synthesis fields of some aluminium silicates — further studies. Geoch. et Cosm. Acta v. 27, p. 133.
- Goldsmith I. R. (1953). A «simplicity principle» and its use of crystallization. Journ. of Geol. 61. p. 439.
- Winkler H. G. F., Nitseh R. H. (1963). Bildung von Epidot. Naturwissenschaften 50, 19, 612—613.

Kalinin D. V.

**THE INFLUENCE
OF INITIAL MATERIALS OVER SYNTHESIZED FIELDS
OF SOME SILICATES UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS**

The analysis of experimental material shows that hydrothermal reactions in the systems with oxides, heliums, glasses in the capacity of initial materials are molecular.

Common peculiarities of kinetics of molecular reactions are allowed to explain the priority growth of the high entropy metastable phases.

Ionic reactions through solution in strong dissolvents' presence are allowed to achieve better conditions for stable phases' growth.

Н. Д. ДЕНИСКИНА

О ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ СИНТЕЗЕ ЭГИРИНА

Гидротермальным способом эгирин получен Дж. Виартом и М. С. Мишель-Леви (Wyart, Michel-Levi, 1954) в системах $\text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при температурах 450 — 500°C и давлении 520 бар.

И. Нолан и А. Д. Эдгар (Михеев, 1957) для рентгеновского изучения акмит-диопсидового ряда получили чистый эгирин в системе $\text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{NaCO}_3 - \text{MgO} - \text{H}_2\text{O}$ при температуре 750°C и давлении 1000 кг/см².

В настоящей работе сообщается о получении эгирина, преимущественно в виде примеси, в экспериментах по синтезу щелочных амфиболов в системах с SiO_2 , NaF, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и галоидными солями в качестве исходных материалов. Для подкисления растворов использовались AlCl_3 и FeCl_3 . Отсутствие хлоридов железа или алюминия способствовало образованию эгирина.

Навески основных компонентов брались в различных соотношениях, при этом выход эгирина почти всегда был довольно значительным.

Синтез осуществлялся в стальных автоклавах объемом 170 см³ при температуре от 420 до 550° и давлении от 340 до 1000 атм.

В результате экспериментов получены различные щелочные амфиболы, нейборит (NaMgF), кварц, иногда фаялит и описываемый эгирин.

При изучении результатов опытов выявились две разновидности эгирина, макроскопически различающиеся по цвету. В экспериментах, проведенных при температуре от 450 до 550°, получена первая разновидность эгирина грязно-темно-зеленого цвета. В опытах при температуре от 420 до 450° синтезирован эгирин светло-зеленой окраски.

Микроскопическое исследование показало, что первая разновидность образует короткопризматические несколько оплавленные зерна размерами до 0,1 мм с неровными изъеденными гранями (см. рисунок). Вторая, светло-зеленая разновидность представляет мелкие тонкоигольчатые кристаллы, на вершинах которых нарастают в виде розеток более мелкие игольчатые кристаллы. Часты сноповидные срастания или плотные волокнистоподобные массы. Встречаются единичные крупные до 0,2 мм призматические кристаллы.

Под микроскопом обе разновидности окрашены слабо. Первая из них плеохроирует от серо-бледно-зеленого по N_p до зеленовато-желтого по N_g , вторая — плеохроирует весьма слабо от бледно-зеленого по N_p до бесцветного по N_g (крупные единичные кристаллы плеохроируют от травяно-зеленого по N_p до зелено-желтого, желтого по N_g).



Кристаллы синтетического эгирина первой разновидности.

Показатели преломления для обеих разновидностей эгирина заметно не отличаются и колеблются от 1,800 до 1,806 по N_g и от 1,762 до 1,769 по N_p , $N_g - N_p$ от 0,040 до 0,044. Угол погасания эгирина из различных опытов варьирует от 2 до 10°.

Данные рентгеновского анализа существенного различия между этими разновидностями не обнаруживают (см. таблицу). По значениям межплоскостных расстояний эгирин, синтезированный в системах с хлоридами, близок к акмиту, полученному И. Ноланом и А. Д. Эдгаром (Nolan, Edgar, 1963), а также к природному эгирину (Михеев, 1957).

Результаты рентгеноструктурного анализа синтезированного эгирина в сравнении с литературными данными

Эгирин, синтезированный в системах с хлоридами		Природный эгирин (по Михееву)		Синтетический эгирин (по Нолану и Эдгару)		Эгирин, синтезированный в системах с хлоридами		Природный эгирин (по Михееву)		Синтетический эгирин (по Нолану и Эдгару)	
d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I
6,578	4	6,54	4			1,634	2				
6,350	5			6,36	90	1,608	4	1,562	4	1,610	25
4,500	4	4,49	4			1,588	2			1,591	20
4,405	5			4,40	45	1,530	3	1,521	4		
4,244	1	4,045	1			1,500	2	1,497	4		
3,402	2	3,67	1	3,61	10	1,462	3	1,468	1		
3,340*	5					1,390	5	1,385	4	1,394	17
2,168	1			3,18	20	1,371*	4				
3,029	3					1,324	3	1,327	2		
2,983	10	3,012	10	2,985	90	1,298	3	1,294	2		
2,937	2					1,265	3	1,261	2		
2,818	8	2,916	7	2,900	100	1,225	3	1,227	2		
2,535	8	2,545	10	2,545	30	1,195	2	1,194	1		
2,469	7	2,483	6	2,458	45	1,160	2	1,154	1		
2,152	2	2,287	1	2,197	10	1,073*	2				
2,113	5	2,119	4	2,118	30	1,059	2				
2,051	4	2,033	4	2,095	15	1,051	4	1,062	2		
1,930	2	1,942	1			1,038	1	1,038	1		
1,818	3	1,820	1			1,020	2				
1,723	5	1,729	3	1,728	20	1,001	1				
1,657*	1					0,963	2				

Примечание. Звездочками отмечены линии кварца.

По оптическим и рентгеновским данным синтетический эгирин близок к чистому акмиту с незначительным замещением Fe^{3+} на Mg и Fe^{2+} , что подтверждается химическим анализом на эти элементы: FeO — 2,11%, MgO — 1,78%. Содержание Fe_2O_3 и Na_2O , как и в природном эгирине, составляет соответственно 32,34 и 11,48%.

Проведенные эксперименты показывают, что эгирин может быть получен в системах с хлоридами в кислой обстановке при высоком химическом потенциале Na, введенного в систему в виде NaF и NaCl. Однако в данных конкретных системах эгирин неустойчив и образуется, по-видимому, метастабильно. Об этом свидетельствуют морфологические особенности роста эгирина и наблюдения по замещению его щелочным амфиболом.

Синтез тонкоигольчатого и волокнистого эгирина при относительно низких температурах (420—450°) вместо короткопризматического при 450—550° (при сохранении остальных условий) также представляет интерес.

С этой точки зрения заслуживают внимания наблюдения В. Т. Пекора (Pecora, 1942), описавшего призматический и волокнистый эгирин из пегматитов. Призматический эгирин по его данным образовался в начальную стадию гидротермального процесса при относительно высокой температуре. Волокнистый эгирин появляется гораздо позднее, когда температура гидротермальных растворов падает.

Состав и оптические свойства волокнистого и призматического эгирина существенно не отличаются, в связи с чем различия в морфологии кристаллов обусловлены, по-видимому, температурным фактором, что подтверждается нашими экспериментами.

ЛИТЕРАТУРА

- Михеев В. И. (1957). Рентгенометрический определитель минералов. М., Гостехиздат.
- Nolan I. and Edgar A. D. 1963. An x-ray investigation of synthetic pyroxenes in the system acmite-diopside-water at 1000 kg/cm² water vapour pressure. *Miner. Magazin* v. 33, № 263, p. 625.
- Пекора В. Т. 1942. Nepheline syenite pegmatites, Rocky Roy Stock, Bearpaw Mountain, Montana. *Amer. Mineral.* 27, p. 397.
- Wyart J., Michel-Levi M. C. 1954. *Bull. Soc. franc. miner. et cristallogr.* v. 77, 10—12, p. 1322—9.

N. D. Deniskina

ABOUT HYDROTHERMAL AEGIRIN'S SYNTHESIS

Aegirin is synthesized at the temperatures of 420—550° and the pressures from 340 to 1000 atmospheres in the systems with SiO_2 , NaF, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and haloid-salt in acid condition under the high chemical Na-potential introduced in the systems of NaCl and NaF.

Two aegirin's varieties are received, which differ in crystalline morphology. It's found out that morphological differences of aegirin are connected with temperature factor. Optical, X-ray and chemical findings of synthesized aegirin are listed.

А. А. ГОДОВИКОВ

О РОЛИ МЕДИ И СЕРЕБРА В СВИНЦОВО-ВИСМУТОВЫХ МИНЕРАЛАХ*

В результате обработки имеющихся в литературе химических анализов минералов ряда $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{PbS}$ (Годовиков, 1965а) было показано, что многие из них характеризуются частыми или постоянными (особенно козалит) примесями меди и серебра, которые нельзя связать полностью с механическими примесями простых медь- и серебросодержащих минералов, таких, например, как халькопирит или простые сульфиды Cu и Ag . Вместе с тем была показана малая вероятность прямого изоморфного замещения Pb на $(\text{Cu}, \text{Ag})_2$, принимавшегося ранее многими авторами и служившего часто причиной объединения под одним названием минералов с весьма значительными колебаниями Cu и Ag . Особенно отчетливо это видно из приложений к указанной работе, в которых для всех анализов приводится также пересчет на формулу типа $(\text{Pb}, \text{Cu}_2, \text{Ag}_2)_x \text{Bi}_y\text{S}_z$.

Весьма интересные особенности состава свинцово-висмутовых минералов, содержащих примеси Cu и Ag , можно установить, используя треугольные диаграммы $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$, $\text{Cu}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ и $\text{Ag}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$. На такие диаграммы были нанесены химические анализы минералов ряда $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{PbS}$ после пересчета их с извлечением различных механических примесей, в частности пирита, арсенопирита, халькопирита (табл. 1), исходя из данных, помещенных в приложениях к упомянутой работе (Годовиков, 1965а). При этом анализы с содержанием примесей Cu и Ag меньше тех, которые можно учитывать на диаграммах принятого масштаба (примерно ниже 0,30 вес. %), не рассматривались. Отпали и те анализы, в которых медь можно полностью связать в халькопирит или в которых содержалась медь (или серебро), но не было свинца или висмута. При рассмотрении недостаточно достоверных анализов из их числа исключались те, для которых установлен чрезмерно высокий избыток висмута (ан. 18, 36, 66, 325**).

При пересчете анализов в группу недостаточно достоверных отнесен ряд анализов, ранее по недоразумению попавших в число достоверных: ан. 102, поскольку он является средним из двух анализов, сумма в одном из которых равна 98,61 (кроме того, оба анализа характеризуются большим количеством нерастворимого остатка — 20,67 и 19,66 %); ан. 132 и 151 из-за

* Текст доклада, прочитанного автором на заседании Международной минералогической ассоциации в Кембридже (Англия) в сентябре 1966 г.

** Здесь и далее использована нумерация анализов, принятая ранее (Годовиков, 1965а).

Таблица 1

Результаты пересчета анализов свинцово-висмутовых минералов, содержащих примеси меди и серебра

№ анализ- зон*	Атомные количества				Молекулярные %			$\frac{\text{Cu}}{\text{Ag} + \text{Cu}}$ (%)
	(Cu, Ag) ₂	Pb	Bi ₂ **	Σ	(Cu, Ag) ₂ S	PbS	Bi ₂ S ₃	
Достоверные анализы								
Висмутин								
11	9	33	1915	1957	0,3	1,69 ~ 1,7	97,85 ~ 98	100
22	63	159	1836	2058	3,06	7,72	89,21	100
25	86	179	1825	2090	4,11	8,56	87,32	100
28	250	242	1744	2236	11,18	10,82	78,00	100
29	100	291	1744	2135	4,68	13,63	81,69	100
37	414	663	1496	2573	16,09	25,77	58,14	89,86
Чивитит								
64	99	807	1458	2364	4,19	34,14	61,68	100
65	75	839	1357	2271	3,30	36,94	59,75	90,72
Рецбаниит								
71	287	887	1418	2592	11,07	34,22	54,71	100
72	284	874	1416	2574	11,03	33,95	55,01	100
73	219	953	1409	2581	8,48	36,92	54,59	60,27
75	464	994	1239	2697	17,20	36,86	45,94	100
Галенобисмутит								
76	677	569	<u>1363</u>	2609	<u>25,95</u>	<u>21,81</u>	<u>52,24</u>	40,18
			1388***	2634	25,70	21,60	52,70	
78	471	918	1335	2724	17,29	33,70	49,01	67,94
Вейбулит								
93	17	1141	1208	2466	0,69	46,27	53,04	100
Ковалит								
101	128	1624	1082	2834	4,52	57,30	38,18	71,48
105	695	1356	1596***	3647	19,06	37,18	43,76	90,50
109	189	1783	1021	2993	6,32	59,57	34,11	93,65
111	159	1915	1062	3136	5,07	61,06	33,87	100
115	918	1085	1028	3031	31,68	35,08	33,24	57,46
117	165	1879	1013	3057	5,40	61,46	33,14	79,09
119	321	1748	1013	3082	10,42	56,72	32,87	100
122	148	1918	996**	3062	4,83	62,64	32,53	78,38
123	74	1948	964	2986	2,48	65,24	32,28	35,14
127	86	1840	870	2796	3,08	65,81	31,12	19,19
130	283	1988	942	3213	8,81	61,87	29,32	100
131	462	1563	994	3019	15,30	51,77	32,92	100% Ag
133	51	2116	863***	3030	1,68	69,83	28,48	100% Ag
								Cu—6CuFeS ₂
Лиллианит								
136	<u>138</u>	<u>2115</u>	<u>850***</u>	<u>3103</u>	<u>4,45</u>	<u>68,16</u>	<u>27,39</u>	83,73
	249			3214	7,75	65,80	26,45	
140	88	2327	822	3237	2,72	71,89	25,39	100
Гунгаррит								
144	48	2618	694***	3360	1,43	77,92	20,65	100% Ag
145	115	2632	674	3421	3,36	76,94	19,70	58,69

№ анали- зов*	Атомные количества				Молекулярные %			Cu Ag+Cu (%)
	(Cu, Ag) ₂	Pb	B ^{2*}	Σ	(Cu, Ag) ₂ S	PbS	Bi ₂ S ₃	
Галенит								
150	280	3090	284***	3654	7,66	84,56	7,77	100% Ag Cu — в CuFeS ₂
152	160	3607	182	3949	4,05	91,34	4,61	100% Ag
156	70	3807	97	3974	1,76	95,80	2,44	100% Ag
157	64	3897	94	4055	1,58	96,10	2,32	100% Ag
Гладит								
320	296	598	1554	2448	12,09	24,43	63,48	100
321	457	909	1380	2746	16,64	33,10	50,25	100
Хаммарит								
324	598	1322	1138	3058	19,56	43,23	37,21	100
Айкинит								
326	875	1435	991	3301	26,51	43,47	30,02	100
327	834	1740	872	3446	24,20	50,49	25,30	100
329	858	1738	869	3465	24,76	50,16	25,08	100
331	847	1721	860	3428	24,71	50,20	25,09	100
Недостовверные анализы								
Висмутин								
16	38	81	1896	2015	1,88	4,02	94,09	100
17	41	87	1892***	2020	2,03	4,31	93,66	100
24	63	156	1831***	2050	3,07	7,61	89,32	100
30	153	66	1736	1955	7,83	3,38	88,80	100
32	140	410	1700	2250	6,22	18,22	75,56	100
35	427	461	1613***	2501	17,07	18,43	64,49	100
38	555	502	1480	2537	21,88	19,79	58,34	90,09
Канницарит (бончевит)								
62	134	748	1594	2476	5,41	30,21	64,38	100
Рецбаниит								
68	401	670	1506	2577	15,56	26,00	58,44	71,57
69	373	729	1498	2600	14,35	28,04	57,62	76,41
70	284	853	1455	2592	10,96	32,91	56,13	100
Галенобисмутит								
77	631	695	1342	2668	23,65	26,05	50,30	33,41
80	668	743	1323	2734	24,43	27,17	48,39	18,71
84	101	1155	1387***	2643	3,82	43,70	52,47	100
85	688	580	1278***	2546	27,02	22,78	50,20	47,57
89	532	1215	1215	2962	17,96	41,02	41,02	69,36
Вейбуллит								
92	30	680	1428	2138	1,40	31,80	66,79	100
Козалит								
100	284	1541	1064	2889	9,83	53,34	36,83	96,48
102	726	1188	1113***	3027	23,98	39,25	36,77	63,29

№ анали- зов *	Атомные количества				Молекулярные %			$\frac{\text{Cu}}{\text{Ag} + \text{Cu}}$ (%)
	(Cu, Ag) ₂	Pb	Bi ₂ ^{***}	Σ	(Cu, Ag) ₂ S	PbS	Bi ₂ S ₃	
107	707	1292	1042	3041	23,24	42,49	34,26	91,16
112	130	1640	896	2666	4,88	61,52	33,61	100 % Ag
113	78	1828	956	2862	2,72	63,87	33,40	100 % Ag
116	403	1362	866	2631	15,32	51,77	32,92	100 % Ag
118	222	1818	999	3039	7,30	59,82	32,87	93,26
120	446	1525	962	2933	15,21	51,99	32,80	100
121	115	1820	934	2869	4,01	63,44	32,56	100 % Ag
	729				28,11	40,03	31,86	
124		1038	826	2593				14,33
	807				30,21	38,86	30,92	
126	192	1909	964	3065	6,26	62,28	31,45	100
128	57	1836	848	2741	2,08	66,98	30,93	100 % Ag
129	225	1167	597	1989	11,31	58,67	30,02	73,33
132	294	1103	1031	2428	12,11	45,43	42,46	40,88
Se — козалит								
<i>Бурсаит</i>								
134	398	1781	888	3067	12,97	58,07	28,95	100 % A g
<i>Лиллианит</i>								
135	1582	871	1027	3480	45,46	25,03	29,51	100
139	40	2319	810	3169	1,26	73,18	25,56	100
141	262	2127	796	3185	8,22	66,78	24,99	100 % Ag
142	204	2331	800***	3335	6,11	69,89	23,99	100 % Ag
143	137	2327	805***	3269	4,19	71,19	24,62	100
<i>Беггерит</i>								
147	462	2214	463	3139	14,71	70,53	14,77	100 % Ag
148	134	3100	492	3726	3,59	83,20	13,20	100
149	714	2421	474	3609	19,78	67,08	13,14	100 % Ag
<i>Галенит</i>								
151	54	3562	204	3820	1,41	93,25	5,34	100 % Ag
155	138	3703	102	3943	3,50	93,91	2,59	100 % Ag
<i>Линдстремит</i>								
322	460	914	1366	2740	16,79	33,36	49,85	100
<i>Минерал X</i>								
323	594	1170	1219	2983	19,91	39,22	40,86	100
<i>Айкинит</i>								
325	952	1174	1034	3160	30,13	37,15	32,72	100
328	874	1696	877	3447	25,36	49,20	25,44	100
330	846	1706	861	3413	24,79	49,98	25,23	100
332	882	1731	850	3463	25,47	49,98	24,54	100
333	863	1752	834	3449	25,02	50,80	24,18	100
334	928	1722	828	3478	26,68	49,51	23,81	100
335	818	1897	727	3442	23,76	55,11	21,12	100
336	986	1935	668	3589	27,47	53,91	18,61	100

* Сохранена нумерация анализов, принятая ранее (Годовиков, 1965а).

** Учитывается валовое содержание висмута, независимо от того получался ли при пересчете анализа его избыток или недостаток.

*** Суммированы атомные количества Bi и Sb.

чрезмерного избытка серы (1,43 и 3,04% соответственно); ан. 135 — из-за чрезмерного избытка Bi (3,72%) и примечаний автора, согласно которым исходный материал неоднороден. Наоборот, ан. 324, удовлетворяющий всем требованиям, предъявляемым к достоверным анализам, рассматривается среди последних.

Отобранных таким образом «достоверных» анализов оказалось 43, «недостоверных» 52, т. е. всего 95. Если учесть, что число анализов свинцово-висмутовых сульфосолей, имевшихся в нашем распоряжении, составляет всего около 120, становится ясным сколь велика роль меди и серебра в рассматриваемых минералах.

Диаграмма состава $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$, построенная по «достоверным» анализам, обнаруживает ряд любопытных особенностей (рисунков, а).

Все точки на ней локализованы ближе к стороне $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{PbS}$. Поле их сверху ограничивает прямая $\text{PbS} - (\text{Cu}, \text{Ag})\text{PbBiS}_3 - (\text{Cu}, \text{Ag})\text{BiS}_2$, отвечающая составам галенит-матильдитовых твердых растворов (состав айкинита попадает на середину этой прямой). На этой прямой и вблизи от нее оказывается 9 анализов (галениты — 157, 156, 152, 150, айкиниты — 327, 329, 331, попадающие строго в точку теоретического состава айкинита, и один «айкинит», располагающийся заметно выше нее (326); самый верхний анализ (115) относится к так называемому «серебросодержащему козалинту»*.

Рассматриваемые анализы галенита отличаются тем, что в качестве «примесей» содержат либо только серебро и вовсе не содержат меди, либо серебро в них резко преобладает над медью. Связь между Ag и Bi в них очень близка к отношению, требуемому формулой матильдита (Годовиков, 1965а, 1965б, 1966).

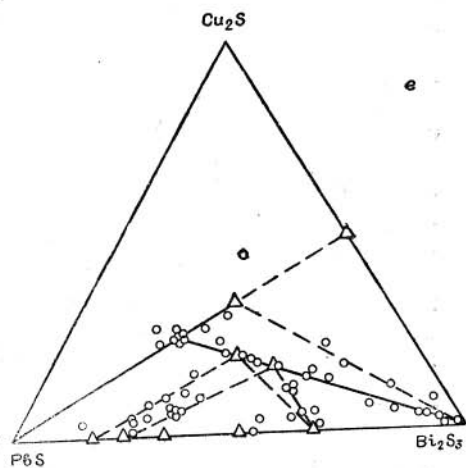
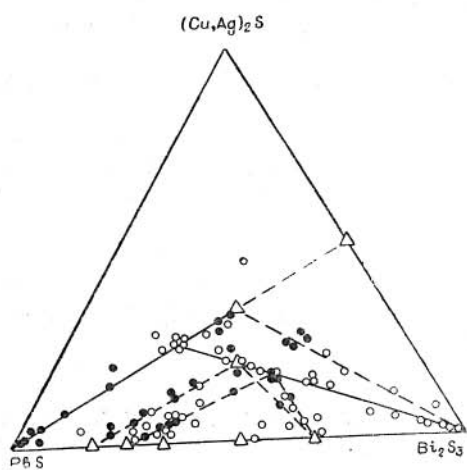
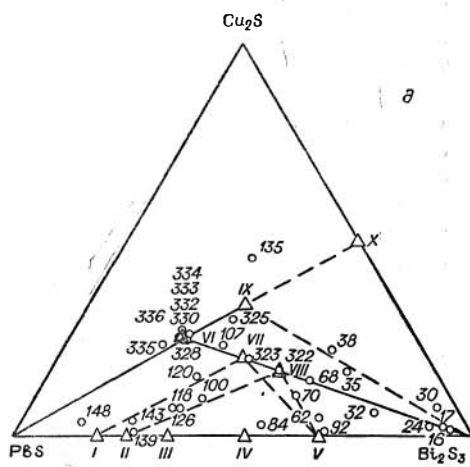
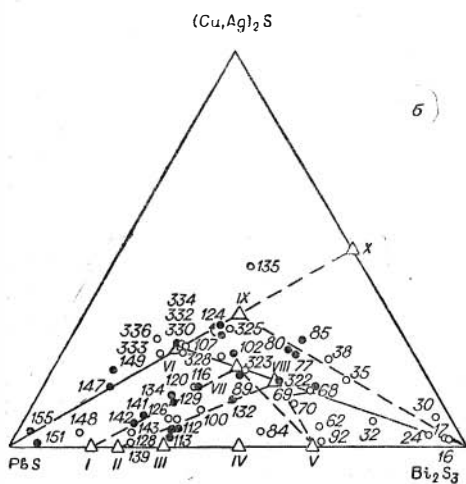
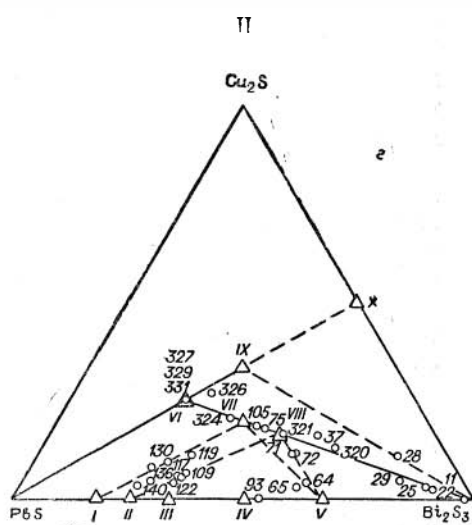
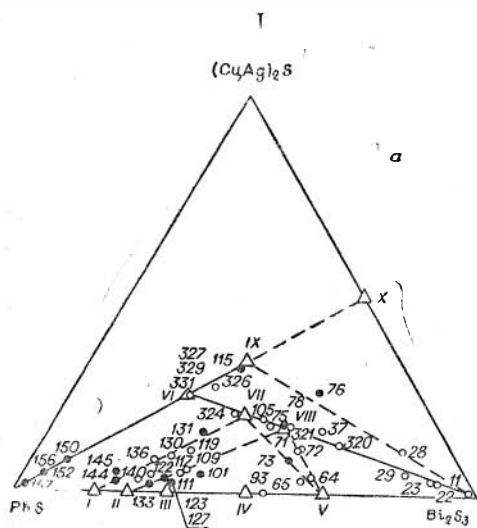
Из остальных особым интерес представляет анализ «серебросодержащего козалинта» (ан. 115) из рудника Комсток (Колорадо, США). Анализ этот имеет хорошую сумму и выполнен таким авторитетом как Гиллебранд. Пересчет его показывает небольшой избыток висмута (0,88%) и приводит к формуле $(\text{Cu}, \text{Ag})_{1,808}\text{PbBi}_{1,895}\text{S}_{4,688}$, т. е. этот материал близок к узловой точке $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{S} \cdot \text{PbS} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$. Легко видеть, что если Pb в этом соединении объединить с $(\text{Cu}, \text{Ag})_2$, то получится формула козалинта: $(\text{Pb}, \text{Cu}_2, \text{Ag}_2)_2\text{Bi}_2\text{S}_5$, что и послужило причиной первоначального названия рассматриваемого минерала. Однако оно должно быть признано неудачным и лучше, после дополнительного исследования этого минерала, вместо него ввести какое-то новое, имея в виду, что оно отвечает соединению $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{S} \cdot \text{PbS} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$.

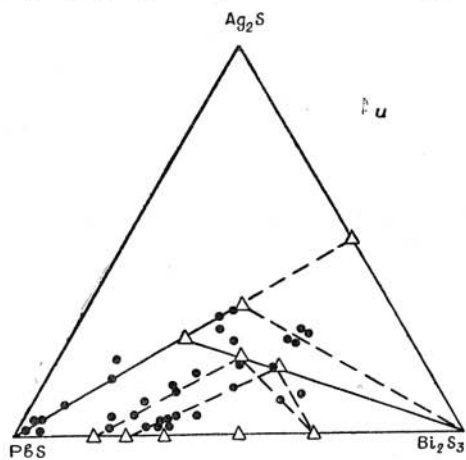
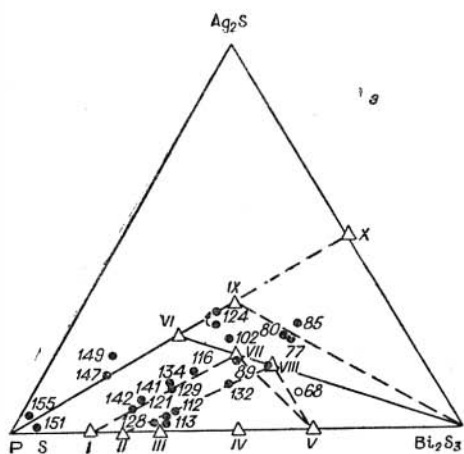
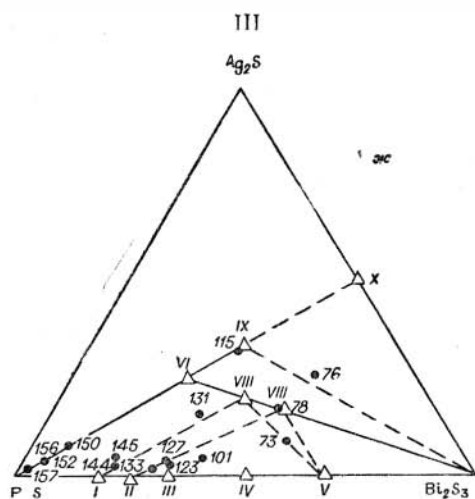
Большое количество анализов, как и следовало ожидать, группируется вблизи линии висмутинов—айкинит (14 анализов). Здесь оказываются точки, соответствующие не только анализам минералов, первично названных хаммаритом, гладитом, линдстремитом, рецбаниитом, айкинитом, но также точки, отвечающие анализам, относившимся к аляскаиту (ан. 78) и козалинту (ан. 105)**.

Подобные данные свидетельствуют о возможности существования в природе изоморфного ряда висмутинов—айкинит и об ошибочности отнесения некоторых промежуточных его членов к аляскаиту (как серебросодержащему галенобисмутиту) или козалинту.

* Возможность существования соединения $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{S} \cdot \text{PbS} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$, являющегося механической примесью к козалинту или образующего с ним изоморфные смеси, отмечалось и ранее (Годовиков, 1965а, стр. 39).

** Формулы последних при объединении Cu и Ag с Pb в $(\text{Pb}, \text{Cu}_2, \text{Ag}_2)$ близки к $(\text{Pb}, \text{Cu}_2, \text{Ag}_2)\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$ и $2(\text{Pb}, \text{Cu}_2, \text{Ag}_2)\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$ соответственно.





Распределение анализов медно-серебро-свинцово-висмутовых сульфосолей на диаграммах
 $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ (I),
 $\text{Cu}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ (II)
и $\text{Ag}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ (III):

а, з, ж — достоверные, б, д, з — недостаточно достоверные, а, е, и — те и другие анализы вместе. Черные кружки соответствуют анализам, содержащим 25 и более ат. % Ag (от Cu + Ag), светлые — менее 25% Ag, треугольниками обозначены теоретические составы: I — гунгарита $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_{15}$, II — лиллианита $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_{10}$, III — козалита $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_5$, IV — галенобитмута PbBi_2S_4 , V — канницарита PbBi_2S_3 , VI — айкинита $(\text{Cu}, \text{Ag})\text{PbBiS}_2$, VII — хаммарита $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_8$, VIII — линдстремита $(\text{Cu}, \text{Ag})\text{PbBi}_2\text{S}_6$, IX — $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{PbBi}_2\text{S}_6$, X — матильдита AgBiS_2 , эмплектита CuBiS_2 . Во всех этих формулах Cu и Ag объединены условно.

Вместе с тем один из рассматриваемых анализов (висмутин № 37) находится на значительном расстоянии от указанной прямой. Это может быть либо случайностью, либо он не относится к рассматриваемому ряду. Последнее кажется тем более возможным, что другие анализы висмутинов Северо-Коунрадского месторождения, за исключением одного, не попадают на висмутин-айкинитовую прямую, а лежат выше нее и могут быть связаны друг с другом, как будет показано ниже, иной закономерностью.

Остальные точки делятся висмутин-айкинитовой прямой на две части. Основная масса их располагается ниже этой прямой и заключена в треугольнике галенит — висмутин — айкинит.

Небольшое число их, однако, оказывается заметно выше висмутин-айкинитовой прямой и находится вблизи прямой, проходящей из висмутинового угла диаграммы до состава $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{S} \cdot \text{PbS} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$. На эту прямую попадают анализы минералов, названных первоначально висмутином, аляскаитом или серебросодержащим козалитом. К сожалению, таких анализов всего лишь 3 (ан. 28, 76, 115), но подобное обстоятельство весьма интересно, поскольку может свидетельствовать либо о существовании еще одного (возможно изоморфного) ряда — висмутин — $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{S} \cdot \text{PbS} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$, более редкого в природе, чем ряд висмутин — айкинит, либо о самостоятельном существовании в природе соединения $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{S} \cdot \text{PbS} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3 = (\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{PbBi}_2\text{S}_5$ и механических смесей его с висмутином, которые могут также образоваться и в результате распада соответствующих твердых растворов. Для ответа на этот вопрос нужны дополнительные исследования.

Если принять во внимание, что экспериментальными работами (Годовиков, Кляхин, Федорова, Лейбсон, 1966) в ряду $\text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ установлены 4 промежуточные фазы известного химического состава: гунгаррит, лиллианит, галенобисмутит и канницарит, то можно было бы ожидать деления треугольника висмутин — галенит — айкинит на ряд более мелких в соответствии с делением стороны $\text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ на отрезки, отвечающие указанным фазам. В этом случае состав образцов, отвечающих точкам, лежащим в треугольнике галенит — висмутин — айкинит, мог представлять результат анализа механических (или изоморфных) смесей, соответствующих каждому из малых треугольников. Однако на подобные прямые попадает очень мало анализов.

При рассмотрении точек, лежащих в этой области диаграммы, прежде всего бросается в глаза тенденция расположения их в линейно вытянутом направлении под некоторым углом к стороне $\text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$. Если провести прямую, соединяющую наибольшее число точек анализов козалита, она одним своим концом попадает в точку теоретического состава лиллианита, а другим — в точку на висмутин-айкинитовой прямой, причем на проведенной таким образом прямой и в непосредственной близости от нее оказывается 9 точек.

Нетрудно видеть, что из точки ее пересечения с висмутин-айкинитовой прямой можно провести прямую и в точку теоретического состава канницарита. Правее полученной прямой до висмутиновой вершины треугольника никаких анализов нет. Вблизи же нее находятся несколько анализов, относившихся авторами к чивиятиту (ан. 64) или рецбанииту (ан. 71, 72).

Интересно, что вблизи рассматриваемой точки на висмутин-айкинитовой прямой наблюдается некоторое сгущение анализов (321, 78, 75). Линдстремит поэтому может являться не простым членом ряда твердых растворов висмутин—айкинит, а отвечать промежуточному соединению с упорядоченной структурой. Пересчет анализа линдстремита (321) приводит к формуле $\text{CuPb}_{0,993}\text{Bi}_{3,018}\text{S}_{6,033}$, т. е. очень близок к теоретическому со-

ставу $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$. Близкую формулу имеет и анализ «алаяскита» (78) — $(\text{Ag}, \text{Cu})\text{Pb}_{0,973}\text{Bi}_{2,951}\text{S}_{5,797}$, который в этом случае следует рассматривать как анализ серебросодержащей разновидности линдстремита (а не галенобисмутита, как это было принято до сих пор), резервируя термин аляскаит для других минералов.

В этом случае «козалиты», попадающие на прямую лиллианит—линдстремит (133, 127, 123, 122, 117, 101, 109), могут оказаться членами особой изоморфной серии: $(\text{Cu}, \text{Ag})_x\text{Pb}_{3-2x}\text{Bi}_{2+x}\text{S}_6$ или, что то же $(\text{Cu}, \text{Ag})_{1-x}\text{Pb}_{1+2x}\text{Bi}_{3-x}$, где $0 \leq x \leq 1$.

В связи с этим объединение их с другими «козалитами», особенно с теми, которые находятся за прямой висмутин—айкиннит (ан. 105, 115) представляется неправильным.

Для выяснения того, насколько тесно рассматриваемые анализы располагаются у прямой лиллианит—линдстремит, была произведена статистическая обработка результатов 9 анализов, попадающих на рассматриваемую прямую, в том числе и анализов, находящихся на прямой висмутин—айкиннит (75, 78, 321), после исключения наиболее далеко отстоящего ан. 101. Она дала следующие величины: $\overline{\text{Pb}} = 1589$, $\overline{(\text{Cu} + \text{Ag})} = 468$, $\overline{\text{Bi}} = 2151$ при $\sigma_{\text{Pb}} = 469$, $\sigma_{\text{Cu}+\text{Ag}} = 335$, $\sigma_{\text{Bi}} = 362$ (в атомных количествах).

Как и следовало ожидать, сильная положительная связь устанавливается между содержаниями меди (с серебром) и висмута ($r_{\text{Cu}+\text{Ag}/\text{Bi}} = +0,974$; $t = 5,31$) и сильная отрицательная связь между содержаниями Pb и Bi ($r_{\text{Pb}/\text{Bi}} = -0,554$; $t = 4,59$) и $(\text{Cu} + \text{Ag})$ и Pb ($r_{\text{Cu}+\text{Ag}/\text{Pb}} = -0,987$; $t = 6,17$).

На основе полученных величин, определены линейные уравнения регрессии типа $y = a + bx + cz$ по следующим исходным формулам (Плохинский, 1961):

$$b = \frac{r_{xy} - r_{yz} \cdot r_{xz}}{1 - r_{xz}^2} \cdot \frac{\sigma_y}{\sigma_x},$$

$$c = \frac{r_{yz} - r_{yx} \cdot r_{xz}}{1 - r_{xz}^2} \cdot \frac{\sigma_y}{\sigma_z},$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} - c\bar{z},$$

где r_{xy} , r_{yz} и r_{xz} — коэффициенты корреляции между соответствующими элементами x , y , z , σ_x , σ_y , σ_z — средние содержания и дисперсии каждого из элементов.

Уравнения линейной регрессии для рассматриваемого ряда имеют следующий вид: $\text{Pb} = 1946 - 1,59 (\text{Cu} + \text{Ag}) + 0,18\text{Bi}$; $\text{Bi} = 1195 + 1,33 (\text{Cu} + \text{Ag}) + 0,21\text{Pb}$; $(\text{Cu} + \text{Ag}) = 489 - 0,46\text{Pb} + 0,33\text{Bi}$, где Pb, Bi и $(\text{Cu} + \text{Ag})$ — атомные количества соответствующих элементов. Рассчитанные по этим уравнениям величины достаточно близки к приведенным в соответствующих анализах (табл. 2).

Сравнение величин, высчитанных по приведенным уравнениям, с теоретическими формулами крайних членов ряда $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ (лиллианит) — $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$ (линдстремит) показывает, что отклонения и в этом случае находятся в допустимых пределах (табл. 2), хотя в целом выявляется тенденция перемещения чистого свинцово-висмутитового члена от точки лиллианита в более богатую висмутом область, что может явиться результатом переменного состава природного лиллианита и, в частности, образования на его основе более богатого висмутом твердого раствора, как это устанавливалось неоднократно экспериментально (Малевский и др., 1963; Salanci,

Сопоставление атомных количеств Pb, Bi и (Cu + Ag), вычисленных по уравнениям линейной регрессии, с опытными данными для ряда лиллианит — линдстремит

№ анализов	Pb			Bi			Cu+Ag		
	вы- числ.	измер.	Δ	вы- числ.	измер.	Δ	вы- числ.	измер.	Δ
Pb ₃ Bi ₂ S ₆	2238	2435	— 197	1706	1623	+ 83	— 95	0	— 95
133	2095	2116	— 21	1775	1726	+ 49	86	102	— 16
127	1986	1840	+ 146	1789	1739	+ 50	217	172	+ 45
123	2056	1948	+ 108	1802	1927	— 125	229	149	+ 80
122	1838	1918	— 80	2003	1991	+ 12	264	293	— 29
117	1786	1879	— 93	2059	2026	+ 33	293	330	— 37
109	1713	1783	— 70	2072	2042	+ 30	343	378	— 35
75	917	994	— 77	2638	2478	+ 160	850	928	— 78
78	929	918	+ 11	2641	2670	— 29	948	942	+ 6
321	1010	909	+ 101	2602	2760	— 158	982	914	+ 68
CuPbBi ₃ S ₈	983	917	+ 66	2609	2752	— 143	975	918	+ 57

1965; Годовиков и др., 1966). Ближе к расчетному находится теоретический состав линдстремита, хотя для него и выявляется противоположная тенденция некоторого смещения в область более высоких содержаний Pb и Cu.

Таким образом, полученные данные подтверждают возможность существования установленной закономерности, т. е. выделения среди «козалитов» части из них, группирующихся вокруг ряда лиллианит—линдстремит.

Внутри треугольника лиллианит — линдстремит — канницарит лежит всего один анализ — 93, относящийся к вейбуллит и находящийся вблизи стороны PbS — Bi₂S₃. На исключено, что он относится к недостаточно чистому материалу.

Своеобразное положение занимают и ан. 65 и 73. Тяготая к линии канницарит—линдстремит, они все же отстоят от нее на значительном расстоянии. Вместе с тем они оказываются на прямой канницарит—хаммарит. Рядом с этой прямой находится и второй анализ чиввиатита (64). Не исключено, что это какой-то самостоятельный ряд, но пока данных для его выделения мало.

Остальные анализы, заключенные между лиллианит-линдстремитовой и галенит-айкинитовой прямыми, практически группируются вокруг одной прямой, соединяющей точку, соответствующую гунгарриту, с точкой на висмутин-айкинитовой прямой, отвечающей теоретическому составу (Cu, Ag)PbBi₂S_{4,5}. Здесь располагаются анализы гунгаррита (144), вартаита (145), лиллианита (140), селенистого лиллианита (136), два анализа козалита (130, 119), «серебросодержащего» козалита (131) и хаммарита (324). При этом лишь ан. 119 и 140 отходят от этой прямой дальше остальных. Анализ же 136 может быть перемещен практически на эту прямую, если Cu в нем не связывать в халькопирит.

Анализ хаммарита (324) после пересчета (CuPb_{1,106} Bi_{1,904} S_{4,436}) оказывается довольно близким к теоретическому составу (CuPbBi₂S_{4,5}) и весь ряд можно рассматривать как промежуточный между гунгарритом и хаммаритом. Не исключено, что и этому составу в ряду висмутин—айкинит будет соответствовать упорядоченный твердый раствор с общей формулой Cu_x Pb_{27-0,8x} Bi_{12+0,8x} S₄₅, где 0 ≤ x ≤ 10.

Статистическая обработка этих анализов дала следующие результаты:

$$\overline{\text{Pb}} = 2039 (\sigma = 448); \quad \overline{(\text{Cu} + \text{Ag})} = 541 (\sigma = 356);$$

$$\text{Bi} = 1782 (\sigma = 298); r_{\text{Pb/Bi}} = -0,999 (t = 7,76);$$

$$r_{(\text{Cu} + \text{Ag})\text{Pb}} = -0,963 (\sigma = 4,30); r_{(\text{Cu} + \text{Ag})\text{Bi}} = +0,938 (t = 2,85);$$

$$\text{Pb} = 4330 - 1,20 \text{ Bi} - 0,27 (\text{Cu} + \text{Ag});$$

$$\text{Bi} = 5713 - 0,87 \text{ Pb} - 0,28 (\text{Cu} + \text{Ag}); (\text{Cu} + \text{Ag}) = 4018 - 1,19 \text{ Pb} - 0,59 \text{ Bi}.$$

Сопоставление рассчитанных по приведенным уравнениям регрессии величин атомных количеств с соответствующими величинами химических анализов (табл. 3) показывает вполне удовлетворительное их совпадение, причем два крайних члена ряда — гунгаррит ($\text{Pb}_9\text{Bi}_4\text{S}_{15}$) и хаммарит ($\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{S}_9$) — вполне укладываются в найденную закономерность.

Т а б л и ц а 3

Сопоставление атомных количеств Pb, Bi и (Cu + Ag), вычисленных по уравнениям линейной регрессии, с опытными данными для ряда гунгаррит — хаммарит

№ анализов	Pb			Bi			Cu+Ag		
	вы- числ.	измер.	Δ	вы- числ.	измер.	Δ	вы- числ.	измер.	Δ
$\text{Pb}_9\text{Bi}_4\text{S}_{15}$ (гунгаррит)	2822	2832	— 10	1249	1257	— 8	— 94	0	— 94
144	2639	2618	+ 21	1308	1387	— 79	85	97	— 12
145	2650	2632	+ 18	1359	1348	+ 11	91	230	— 139
140	2310	2327	— 17	1640	1644	— 4	279	176	+ 103
136	2157	2115	+ 32	1734	1699	+ 35	499	498	+ 1
130	1918	1988	— 70	1955	1883	+ 72	541	566	— 25
119	1726	1748	— 22	2012	2026	— 14	743	642	+ 101
131	1694	1563	+ 131	2094	1989	+ 105	984	925	+ 59
324	1276	1322	— 46	2228	2217	+ 11	1102	1196	— 94
$\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{S}_9$ (хаммарит)	1126	1200	— 74	2333	2400	— 67	1268	1200	+ 68

Поскольку среди «недостоверных» анализов могут оказаться анализы, близкие к достоверным, попавшие в эту группу по каким-то формальным причинам (чаще всего из-за недостатка суммы), определенный интерес представляет рассмотрение и этих анализов. Легко видеть, что в этом случае (см. рисунок, б) выявляются практически те же закономерности, хотя разброс точек, естественно, несколько более значительный.

Особенно странное положение занимает ан. 135. Однако, судя по описанию автора, этот анализ, так же как ан. 30, 34, 92, 134 и 323, относится к неоднородному материалу. При этом в целом разброс точек недостоверных анализов более значителен, чем достоверных.

Особый интерес представляет появление на прямой галенит—матильдит двух анализов «беегеритов», богатых серебром, один из которых оказывается точно на этой прямой (ан. 147), а другой немного выше ее (ан. 149). Эти анализы очевидно ошибочно относились до сих пор к беегериту и их следует признать анализами максимально богатых серебром природных представителей изоморфного ряда галенит — матильдит, содержащих до 15 вес. % Ag.

Отличается от беегерита и третий анализ (148), занимающий какое-то неопределенное положение (см. рисунок, б), хотя именно этот анализ и послужил основой для выделения беегерита в качестве самостоятельного минерала. Он отличается прежде всего полным отсутствием серебра, что вызывает большое удивление (в том числе и у авторов анализа Кенигов),

поскольку практически все подобные минералы с Колорадских месторождений характеризуются особенно высоким содержанием серебра*.

Таким образом остается всего один анализ беегерита с рудника Юлия (ан. 146), который может служить подтверждением самостоятельности беегерита как минерального вида.

Вблизи прямой висмутин— $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{PbBi}_2\text{S}_3$ находится 6 точек. Два из трех анализов висмутина принадлежат материалу с Северо-Коунрадского месторождения (35, 38), а один — из Догнэчки СРР (30). Для всех них характерно практически полное отсутствие серебра, причем наиболее богатый медью висмутин (ан. 38) пересчитывается на $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{Pb}_{0,991}\text{Bi}_{5,336}\text{S}_{10,162}$, т. е. сравнительно близок к $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{PbBi}_3\text{S}_{9,5}$. Остальные три анализа (77, 80, 85) кучно располагаются несколько выше ан. 38 и отличаются значительными содержаниями серебра. Они относятся к материалу с серебряных месторождений Колорадо и Боливии и первоначально имели название аляскаита. Если вспомнить, что примерно в этом же месте располагается еще один анализ аляскаита (ан. 76, см. рисунок, б, ж) также с колорадского месторождения, очевидно, можно впредь именно за подобным минералом и сохранить название аляскаита.

На прямой висмутин — айкинит и вблизи от нее, кроме точек айкинита, оказывается еще 10 точек. Среди них специального внимания заслуживают «особые» точки, соответствующие анализам линдстремита и минерала X (хаммарита). Анализ минерала X (323) пересчитывается на $\text{CuPb}_{0,985}\text{Bi}_{2,052}\text{S}_{4,039}$. Правда, в этом анализе большой избыток висмута (8,26%) или соответственно большой недостаток серы. Именно по этой причине и из-за недостаточно высокой суммы (99,11%) он и отнесен в разряд недостоверных. Подобное явление может быть результатом частичного окисления первичного материала с образованием труднорастворимых вторичных минералов висмута, а возможно, и самородного висмута, с сохранением в образовавшемся агрегате отношений катионов, близких к исходному минералу.

Довольно близка к указанному составу и формула недостоверного (из-за избытка Bi — 6,31%) анализа так называемого бенжаминита— $(\text{Cu}, \text{Ag})\text{Pb}_{1,143}\text{Bi}_{2,286}\text{S}_{4,647}$, который в этом случае может рассматриваться как серебросодержащий хаммарит.

Точно так же близка к теоретическому составу $(\text{Cu}, \text{Ag})\text{PbBi}_3\text{S}_6$ формула, полученная при пересчете анализа линдстремита (322) — $\text{Cu Pb}_{0,994}\text{Bi}_{2,996}\text{S}_{6,067}$, который отнесен в разряд недостоверных только потому, что сера в нем определена по разности.

Вблизи прямой канницарит—линдремит находятся анализы вейбуллита (92), бончевита (62) и рецбаниита (70). Правее никаких анализов вплоть до Bi_2S_3 нет. Здесь особого внимания заслуживает положение бончевита, который может оказаться членом серии канницарит—линдремит. Учитывая путаницу с названиями вейбуллита и рецбаниита, также попадающих на эту прямую, очевидно, члены этой серии стоит пока называть бончевитами, имея в виду необходимость их дополнительного изучения. В связи с этим следует отметить подчеркиваемое Костовым отсутствие в бончевите (ан. 62) примесей медных минералов, а также отличие его дебаеграммы

* В этом анализе бросается в глаза, что висмут определялся всего один раз (хотя автор пишет о трудностях его отделения от Pb), а также значительные колебания в содержании серы, составляющие в двух определениях почти 1,50%, чрезмерно высокая сумма анализа (101, 49). Все это не позволяет считать указанный анализ достаточно основательным для выделения нового минерального вида. Что же касается «ромбической формы кристаллов», то не исключено, что Кенне мог описать столбчатые кубооктаэдрические кристаллы типа получающихся при гидротермальной перекристаллизации галенита (Бадиков, Годовиков, 1966).

от дебаграммы типичного канницарита (Годовиков, Федорова, Колонин, 1966). По своей дебаграмме он имеет большое сходство с висмутином.

На лиллианит-линдстремитовой прямой оказывается 9 анализов, относившихся ранее к лиллианиту (139) и козалиту (128, 113, 121, 112, 126, 118, 100, 132).

Лишь один анализ «галенобисмутита» (84) лежит в поле треугольника лиллианит—линдстремит—канницарит. Учитывая сказанное ранее, его скорее следует отнести к анализу незакономерной смеси ряда минералов.

На прямой гунгаррит—хаммарит (минерал «X») лежит 7 анализов: три лиллианита (143, 142, 141), один бурсаита (134) и три козалита (129, 116, 120). Кроме того, в ее окончании находится анализ минерала «X», а недалеко от этой прямой анализ «бенжаминита» (89).

При рассмотрении недостоверных анализов совместно с достоверными все указанные закономерности проявляются значительно четче (см. рис. в).

I. Висмутин-айкинитовая прямая (рецбаниты). Всего 29 анализов, из них 14 достоверных. В точке айкинита всего 8 анализов, из них 3 достоверных, вблизи точки хаммарита—3 анализа, из них 1 достоверный, вблизи точки линдстремита — 4 анализа, из них 3 достоверных. Определенное сгущение анализов наблюдается и на участке рассматриваемой прямой, более близком к висмутиновой вершине диаграммы.

II. Ряд галенит— $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{PbBi}_2\text{S}_3$. Всего 19 анализов, из них 9 достоверных. Повышенных концентраций анализов, кроме точки айкинита, не наблюдается, хотя вблизи галенитовой вершины число их несколько и возрастает (галенит-матильдитовые твердые растворы).

III. Ряд висмутин— $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{PbBi}_2\text{S}_5$. Всего 9 анализов, из них 3 достоверных. Внимания заслуживает наличие анализа, близкого к особой точке — $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{PbBi}_2\text{S}_5$ (115), и сгущение аляскаитовых анализов (4 точки). В связи с изложенным представляется весьма желательным более детальное изучение «висмутинов» Северо-Коунрадского месторождения.

IV. Гунгаррит-хаммаритовый ряд. Всего 16 анализов, из них 7 достоверных.

V. Лиллианит-линдстремитовый ряд. Всего 19 анализов, из них 9 достоверных.

VI. Канницарит-линдстремитовый ряд. Всего 9 анализов, из них 6 достоверных. В случае подтверждения этого ряда промежуточные члены могли бы называться бончевитами.

VII. Канницарит-хаммаритовый ряд. Всего 5 анализов, из них 3 достоверных.

Учитывая кристаллохимические особенности Ag и Cu и малую вероятность непрерывного изоморфизма между этими элементами, было рассмотрено распределение анализов в треугольниках $\text{Cu}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ (см. рис., г, д, е) и $\text{Ag}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ (см. рис., ж, з, и); анализы, в которых содержание Ag составляло 25 ат. % от суммы Ag + Cu и выше, рассматривались среди серебряных.

При этом четко выявляется, что серебро содержится далеко не во всех частях выделенных рядов, а концентрируется во вполне определенных их участках. То же относится и к меди. Так, отрезок галенит-матильдитовых (эмплектитовых) твердых растворов на участке от галенита почти до айкинита представлен серебряными минералами. Медь в них практически отсутствует. Лишь за айкинитом на этой прямой появляются анализы, в которых одновременно отмечаются медь и серебро.

Ряд висмутин— $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{PbBi}_2\text{S}_5$ характеризуется преимущественным содержанием меди от висмутинового конца примерно до его середины. Средняя же часть характеризуется рядом анализов (образцов из Колорадо) с значительными количествами серебра.

Ряд висмутинов—айкинит является почти чисто медным. Серебро появляется лишь в редких его представителях (серебристый линдстремит — ан. 75; серебристый хаммарит (?) — ан. 89).

Серебро практически полностью отсутствует в ряду канницарит—линдремит (хаммарит).

В ряду лиллианит—линдремит серебросодержащие минералы тяготеют к лиллианиту, в ряду гунгаррит — хаммарит они занимают неопределенное положение.

Все изложенное показывает необходимость пересмотра номенклатуры медно-серебро-свинцово-висмутовых минералов примерно так, как это сделано в табл. 4, хотя большинство из используемых для этого терминов нуждается в дальнейшем уточнении, а соответствующие минералы в дополнительном изучении и прежде всего путем синтеза соответствующих соединений.

Если исключить из всех обнаруженных в литературе анализов (Годовиков, 1965а) анализы свинцово-висмутовых сульфосолей, которые характеризуются наличием меди и серебра, а также анализы висмутита, селенистого висмутита, гуанахуатита, икунолита, лайтакаринита, с одной стороны, и галенита и серебросодержащего галенита — с другой, то остается всего 26 анализов, 13 из которых можно считать достоверными.

Распределение этих анализов по отношению $Pb : Bi$ (табл. 5) показывает, что максимальное число анализов приходится на галенобисмутит (вейбуллит): 4 достоверных и 4 недостоверных анализа. Следующее место по числу анализов принадлежит козалиту: 4 достоверных, 2 недостоверных. Далее идут лиллианит (1 достоверный, относящийся к материалу, называвшемуся ранее вейбуллитом, и 2 недостоверных) и канницарит (1 достоверный, 1 недостоверный). Среди достоверных анализов, кроме того, имеется еще один анализ беегерита. Интересно, что появляется 3 анализа бисмутоплагинита (2 достоверных и 1 недостоверный), соответствующие формуле $Pb_5Bi_8S_{17} = 5PbS \cdot 4Bi_2S_3$.

Помимо этого, имеются 2 недостоверных анализа по $Pb : Bi$, относящиеся к так называемому устараситу, и один недостоверный анализ минерала типа рецбаниита.

Дополнительное рассмотрение недостоверных анализов показывает, что некоторые из них попали в эту категорию из-за низкой суммы (обычно в пределах 99—99,5%), например, галенобисмутиты (81, 83, 96), козалит (99) и лиллианит (139), другие не попали в нее из-за большого избытка висмута. В связи с этим представляет определенный интерес пересчет отношений $Pb : Bi$ для анализов, в которых избыток висмута особенно велик (5% и больше — ан. 60, 61, 74, 86), после предварительного вычитания избыточного висмута в виде самородного. Подобный пересчет показывает, что в этом случае отношение $Pb : Bi$ изменится следующим образом: 1 : 5,647 (ан. 60), 1 : 5,011 (61), 1 : 1,966 (74) и 1 : 1,399 (ан. 86). Приведенные цифры показывают, что и в этом случае «устараситы» будут значительно отличаться по своему составу от всех остальных свинцово-висмутовых сульфосолей. В то же время «минерал типа рецбаниита» окажется эквивалентным галенобисмутиту. Учитывая это обстоятельство и отсутствие других анализов, близких к рассматриваемому, следует признать, что для выделения «минерала типа рецбаниита» в качестве самостоятельного вида оснований пока недостаточно. Пересчет анализа «галенобисмутита» (86) также мало меняет положение, поскольку приводит к отношению $Pb : Bi$, отличному от всех остальных, в том числе и от козалита.

Распределение анализов медно(серебро)-свинцово-висмутовых минералов по рядам

№ анализов*	Месторождение	Старое название	Примечания
I. Висмутин — айкинит			
<i>Достоверные</i>			
11	Васкё, СРР	висмутин	примесь Pb относит за счет механического загрязнения свинцово-висмутовыми сульфосолями
22	— » —	— » —	
25	Кьеннер, Норвегия	— » —	скопления лучистой структуры длиною до 10 см и в палец толщиной; иглолки на кварце
29	Синалоа, Мексика	— » —	крупнотаблитчатый агрегат с халькопиритом и кварцем
320	Гладхаммар, Швеция	гладит	кристаллические вrostки в кварце с рецбаниитом и галеновисмутитом
37	Северо-Коунрадское, КазССР	висмутин	в ассоциации с пиритом и редко халькопиритом
321	Джидинское, РСФСР	линдстремит	
78	Аляска, Колорадо, США	аляскаит	среднее из 3-х анализов; с халькопиритом и баритом
75	Добшина, ЧССР	рецбаниит	в ассоциации с халькопиритом
105	Аляска, Колорадо, США	козалит	в ассоциации с кварцем и халькопиритом
324	Гладхаммар, Швеция	хаммарит	кристаллы в кварце
327	Березовск, РСФСР	айкинит	
329	Березовск, РСФСР	— » —	
331	Акчагыльское, КазССР	— » —	

Недостоверные

16	Джонкиер, Квебек, Канада	висмутин	пластинчатый с кварцем, мусковитом, шерлом, спессартином
17	Белуха, РСФСР	— » —	
24	Караоба, КазССР	— » —	
32	Северо-Коунрадское, КазССР	— » —	в ассоциации редко пирит и халькопирит
68}	Рецбанья, СРР	рецбаниит	в ассоциации с кальзитом и халькопиритом
69}			
322	Гладхаммар, Швеция	линдстремит	кристаллы в кварце
323	То же	минерал X	
89	Невада, США	бенжаминит	среднее из 4-х анализов; с примесями молибденита и халькопирита
107	Аляска, Колорадо, США	козалит	с аляскаитом и халькопиритом
330	Гладхаммар, Швеция	айкинит	
328}	Березовск, РСФСР	— » —	
332}			
333}			
334}			

II. Галенит — (айкинит) — матильдит (эмплектит)*Достоверные*

157	Баявка, РСФСР	галенит	
156}	Букука, РСФСР	— » —	в кварце с молибденитом, вольфрамитом, пирротинном, беггеритом
152}			

№ анализов*	Месторождение	Старое название	Примечания
150	Ледвилл, Колорадо, США	галенит	с пиритом, марматитом, халькопиритом, айкиннитом, алтанитом галенобисмутитом, гесситом, тетраэдритом
327 (I)** 329 (I) 331 (I) 326 115	См. ряд I висмутин—айкиннит Джида, РСФСР Комсток, Колорадо, США	айкиннит — » — серебросодержащий козалиит	в ассоциации со сфалеритом, пиритом, золотом и каким-то теллуридом

Недостовверные

155	Букука, РСФСР	галенит	со сфалеритом, пиритом, халькопиритом, пирротинном, станнинном, беегеритом
151 147	Оридда, Сардиния Олд, Лоут, Колорадо, США	тиннит беегерит	с гранатом в ассоциации с пиритом, халькопиритом, баритом, кварцем
149	Трежури, Колорадо, США	— » —	
335 (I) 333 (I) 332 (I) 328 (I) 334 (I) 124	См. ряд I висмутин—айкиннит Лорето, Мексика	айкиннит серебросодержащий козалиит	с кварцем, пиритом и халькопиритом

III. Висмутин — (Cu, Ag)₂PbBi₂S₅*Достовверные*

28	Северо-Коунрадское, КазССР	висмутин	в ассоциации редко пирит и халькопирит
76	Аляска, Колорадо, США	аляскаит	среднее из 2-х анализов; с халькопиритом и баритом
115	См. ряд I галенит—айкиннит—матильдит		в ассоциации со сфалеритом, пиритом, золотом и каким-то теллуридом

Недостовверные

30	Догнэчка, СРР	висмутин	неоднородный; содержит много примесей халькопирита и жилки халькозина
35 38 85	Северо-Коунрадское, КазССР Аляска, Колорадо, США	— » — аляскаит	в ассоциации редко пирит и халькопирит
77 80	Боливия Сильвертон, Колорадо, США	— » — — » —	с пиритом

IV. Гунгаррит—хаммарит (минерал X Юханссона)*Достовверные*

144	Оз. Гунгарди, Западная Австралия	гунгаррит	в кварце; никаких других минералов нет
-----	----------------------------------	-----------	--

№ анализов *	Месторождение	Старое название	Примечания
145	Васкё, СРР	вартаит	Из известняков со сфалеритом, пиритом и гематитом
140	Гладхаммар, Швеция	лиллианит	Среднее из двух анализов
136	Иллиярви, Финляндия	селенистый лиллианит	Ассоциируется с галенитом, халькопиритом, магнетитом, арсенопиритом, пиритом, сфалеритом и серым кварцем, андалузитом, слюдой и самородным золотом
130	Карибу, Британская Колумбия	козалит	
131	Янки Герл, Колорадо, США	серебросо- державший козалит	С халькопиритом
324 (I)	См. ряд I висмутин — айкинит	хаммарит	

Недостовверные

143	Гладхаммар, Швеция	лиллианит	Очень однороден
142	Букука, РСФСР	— » —	с козалитом и галенитом
141	Лиллиан, Колорадо, США	— » —	среднее из трех анализов; с галенитом, пиритом и сфалеритом
129	Гоцеделчевско, НРБ	козалит	с шеелитом, халькопиритом и пиритом в пироксеновом скарне
134	Баллард	бурсаит	прорастание висмутина, галенита и аргентита
116	Янки Герл, Колорадо, США	козалит	
120	Догнэчка, СРР	козалит с примесями	редкие игольчатые кристаллы
323 (I) 89 (I)}	См. ряд I висмутин — айкинит	минерал X бенжами- нит	среднее из 4-х анализов

V. Лиллианит — линдстремит

Достовверные

133	Вэстерботтен, Швеция	селенкозалит	среднее из 2-х анализов; с халькопиритом, пирротинном и штернбергитом
127	Рецбанья, СРР	козалит	
123	Югодзыра, Монголия	— » —	
122	Бергель, Швейцария	— » —	главный компонент из смеси трех, образующих структуру, близкую к структуре распада, с молибденитом и халькопиритом
117	Букука, РСФСР	— » —	иглы из полостей в жильном кварце
111	Мак Элрой, Канада	— » —	игольчатый
109	Мак Элрой, Канада	— » —	массивный с пиритом
75 (I) 78 (I) 321 (I)}	См. ряд I висмутин — айкинит	рецбаниит алаяскант айкинит	см. ряд I висмутин — айкинит

Недостовверные

139	Гладхаммар, Швеция	лиллианит	
128	Рецбанья, СРР	козалит	
113	Колумбусгрубе, Канада	— » —	На шмальтине и кабальтине

№ анализов*	Месторождение	Старое название	Примечания
121	Козала, Мексика	козалит	с кобальтином
126	Васкё, СРР	— » —	
112	Козала, Мексика	— » —	
118	Васкё, СРР	— » —	волокнистые агрегаты в доломите
100	Рецбанья, СРР	— » —	с кальцитом, сфалеритом, арсенопиритом и халькопиритом
132	Рецбанья, СРР	селенкозалит	
322 (I)	См. ряд I висмутин—айкиннит	линдстремит	см. ряд I висмутин — айкиннит

VI. Канинцарит — линдстремит

Достоверные

64	Чивиато, Перу	чивиатит	
71	Васкё, СРР	рецбаниит	
72		линдстремит	
321 (I)		аяскаит	
78 (I)		рецбаниит	
75 (I)	См. ряд I висмутин—айкиннит		см. ряд I висмутин—айкиннит

Недостоверные

92	Фалун, Швеция	вейбуллит	авторы считают смесью на 1/3 из козалита + висмутин + гуанахуатит (Bi_2Se_3)
62	Родопы, НРБ	бончевит	самостоятельные медные минералы не установлены.
70	Гладхаммар, Швеция	рецбаниит	

VII (?) Канинцарит — хаммарит

Достоверные

65	Фалун, Швеция	селенчивиатит	с халькопиритом
64 (VI)	Чивиато, Перу	чивиатит	
73	Рецбанья, СРР	рецбаниит	

Недостоверные

89 (I)	См. ряд I висмутин—айкиннит	бенжаминит	
323 (I)		минерал X	

VIII. Не вошедшие ни в один из выделенных рядов

Достоверные

93	Фалун, Швеция	вейбуллит	
101	Диэ Парк, Вашингтон	козалит	с гюбнеритом в кварце; кристаллы, исстрихованные вдоль

Недостоверные

84	Кварцбург, Айдахо, США	галенобисмутит	
102	Гладиатор, Колорадо, США	козалит	среднее из 2-х анализов

№ анализов*	Месторождение	Старое название	Примечания
135	Гладиатор, Швеция	лиллианит	по автору не является гипогенным, а представляет смесь 2-х минералов с небольшой примесью самородного висмута и, вероятно, магнетита.
148	Болбик Лоуд, Колорадо, США	беегерит	с кварцем, свинец среднее из 4-х определений, сера — из 2-х
336	Березовск, РСФСР	айкинит	

* Номера анализов те же, что в работе Годовикова (1965а); анализы расположены в порядке, соответствующем переходу от одного крайнего члена ряда к другому.

** В скобках римскими цифрами указывается порядковый номер ряда, где эти минералы уже рассмотрены.

Таблица 5

Отношения Pb : Bi в свинцово-висмутовых сульфосолях (после исключения медно-серебро-свинцово-висмутовых минералов)

Минерал	Теоретическое отношение Pb:Bi	Отношение Pb:Bi по анализам			
		Достоверные анализы		Недостоверные анализы	
		№ анализов	Pb:Bi	№ анализов	Pb:Bi
Устарасит	1 : 6,000			60 уст. 61 уст.	1 : 6,166 (5,50 Bi) 1 : 5,666 (7,5 Bi)
Каннищарит	1 : 4,000	91 (шв.)	1 : 3,788 (вейбуллит)	63 (вулкану)	1 : 4,144 (4,56 Bi)
Типа рецбаниита	1 : 2,750			74 уст.	1 : 2,754 (типа рецбаниита) (10,28 Bi)
Галенобисмутит (вейбуллит)	1 : 2,000	72 (шв.) 82 (шв.) 94 (шв.) 95 (шв.)	1 : 2,002 1 : 1,962 1 : 2,066 (вейбуллит) 1 : 2,027 (вейбуллит)	81 (шв.) 83 (шв.) 96 (шв.) 97 (шв.)	1 : 1,981 1 : 1,974 1 : 2,002 1 : 1,774
Бисмутоплагионит	1 : 1,600	87 (вулкану) 88 (монтано)	1 : 1,622 1 : 1,562	86 (Карибу)	1 : 1,568 (галенобисмутит) (7,96% Bi)
Козалит	1 : 1,000	106 (шв.) 108 (шв.) 110 (шв.) 114 (Кара-Оба)	1 : 1,059 1 : 1,038 1 : 1,027 1 : 1,002	99 (шв.) 125 (Карибу)	1 : 1,269 (виттит) 1 : 0,919
Лиллианит	1 : 0,666	138 (шв.)	1 : 0,721	139 (шв.) 137 (Ильинское)	0,698 0,750
Беегерит	1 : 0,333	146 (Юлия)	1 : 0,346		
Всего анализов		13		13	

Примечания. 1. Номера анализов те же, что в работе Годовикова (1965а).

2. Сокращения: Шв. — месторождения Швеции; Уст. — Устарасайское месторождение.

3. В последней, правой графе в скобках избыток (вес. %), остающийся после пересчета анализа.

- Бадиков В. В., Годовиков А. А. (1966). Особенности морфологии кристаллов галенита, полученных в гидротермальных условиях. — Зап. Всесоюз. минералог. об-ва, вып. 5.
- Годовиков А. А. (1965a). Минералы ряда висмутин—галенит. Новосибирск, «Наука».
- Годовиков А. А. (1965b). О примесях серебра к галениту и серебросодержащем галените некоторых месторождений Западных Карпат. Докл. VII конгр. Карпато-Балканск. геол. ассоц., ч. III. София.
- Годовиков А. А. (1966). О примесях серебра, сурьмы и висмута к галениту. — Геол. рудн. месторожд. № 2.
- Годовиков А. А. и др. (1966). Некоторые результаты работ Лаборатории экспериментальной минералогии ИГиГ СО АН СССР в 1965 г. — Геол. и геофиз., № 8.
- Годовиков А. А., Кляхин В. А., Федорова Ж. Н., Лейбсон Р. М. (1966). Экспериментальное исследование системы $PbS - Bi_2S_3$. — В сб. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии», т. 5. Новосибирск, «Наука».
- Годовиков А. А., Федорова Ж. Н., Колонин Г. Р. (1966). Рентгенограммы минералов ряда $PbS - Bi_2S_3$. Там же.
- Малевский А. Ю., Рихтер Т. Л., Верес Г. И. (1963). О свинцово-висмутовых сульфосолях и изоморфном замещении в них серы селеном. Тр. ИМГРЭ, вып. 18.
- Плохинский Н. А. (1961). Биомерия. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР.
- Salancé, Berkin (1965). Untersuchungen am System $PbS - Bi_2S_3$. Noues Jahrbuch Mineral., Monatshefte. Hf. 12.

A. A. Godovikov

ON THE ROLE COPPER AND SILVER IN THE LEAD-BISMUTH MINERALS

Majority of the lead-bismuth sulphosalts are characterized by some contents of copper and or silver. Total amount of analyses of such minerals together with silver-containing galena and copper-containing bismuthinite reaches 95, while there are only 26 analyses of the pure lead-bismuth sulphosalts.

Examination of chemical composition features of these minerals with the aid of the triangle diagrams $(Cu, Ag)_2S - PbS - Bi_2S_3$, $Cu_2S - PbS - Bi_2S_3$ and $Ag_2S - PbS - Bi_2S_3$ permits to establish the fact that their bulk groups into several series: galena — aikinite — matildite (emphactite); bismuthinite — aikinite; bismuthinite — $(Cu, Ag)_2S \cdot PbS \cdot Bi_2S_3$. In addition cannizzarite — lindströmite, lillianite — lindströmite and goongorrite — hammarite series are outlined.

The distribution of analyses shows that the role of copper or silver is not equivalent in considered minerals and the possibility of the presence of regular solid solution in the bismuthinite — aikinite series.

Some of the terms being used by mineralogists must have other meaning. Thus several «beegerites» turned out to be the representatives of the galena — matildite series. Some cosalites are found on the bismuthinite — aikinite line, other are on the diagram plot near the $(Cu, Ag)_2S \cdot PbS \cdot Bi_2S_3$ composition, the third cosalites fall into the lillianite — lindströmite line, the fourth fall into the goongorrite — hammarite series. «Benjaminite» and some alaskaites seem to be the silver — containing representatives of the bismuthinite — aikinite series, but not of the galenabismuthinite, as it was previously thought. Other alaskaites are in the bismuthinite — $(Cu, Ag)_2S \cdot PbS \cdot Bi_2S_3$ series. The same is true concerning the rezbanyite, bonchevite and several other minerals.

All these data not only give a new approach to understanding the above minerals, but also allow to outline further ways of their studies and synthesis.

А. А. ГОДОВИКОВ

К СИСТЕМАТИКЕ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНО-ВИСМУТОВЫХ СУЛЬФОСОЛЕЙ

Кобеллит долгое время оставался единственной сурьмяно-свинцовой сульфосолю, известной на целом ряде рудных месторождений (Satterberg, 1839; Rammelsberg, 1875; Keller, 1889; Borgstrom, 1910; Flink, 1914; Sannon, Washington, 1921; Raimondi, 1939; Ödman, 1941; Hak, Kupka, 1958; Novak, 1961).

Известны селен-козалит и селен-лиллианит, содержащие значительные примеси сурьмы. Сравнительно недавно М. С. Сахаровой (1955) на Устарасайском месторождении открыт ряд минералов, отнесенных ею к свинцово-висмутовым сульфосолям, но содержащих различные количества сурьмы. Среди них — устарасит, «минерал типа рецбаниита» и висмутовый джемсонит. Последний Ив. Костов (1959) назвал сахароваитом, считая, что он имеет состав $PbSbBiS_4$ с отношением $Sb : Bi = 1 : 1$. Подобную формулу для сахароваита Ив. Костов предложил, основываясь на представлениях об ограниченном изоморфизме между Sb и Bi, требующем простых целочисленных отношений между ними в формулах соответствующих минералов.

Во взглядах на химизм кобеллитов (табл. 1) существуют значительные расхождения. Большинство исследователей склонно рассматривать кобеллит

Таблица 1

Формулы свинцово-сурьмяно-висмутовых минералов по различным авторам

Название	Формула	Авторы
Кобеллит	$Pb_2(Bi, Sb)_2S_5$ $Pb_3(Sb, Bi)_2S_6$ $FePb_6Bi_4Sb_2S_{16}$	Satterberg (1839), Keller (1889) Rammelsberg (1875), Flink (1914) Nuffield (1948); Рамдор (1962), Бонштед-Куплетская (1960) Костов (1957) Штруни (1962)
Se — кобеллит	Pb_2BiSbS_5 $6PbS \cdot 2Bi_2S_3 \cdot Sb_2S_3 = Pb_6Bi_4Sb_2S_{15}$ $(Pb + Ag):(Bi + Sb):(S + Se) =$ $= \text{от } 2:2,1:5,2 \text{ до } 2:2,7:6:3$	Odman (1941)
Висмутовый джемсонит	$2PbS \cdot Bi_2S_3 \cdot Sb_2S_3$ или $PbS \cdot (Bi, Sb)_2S_3$	Сахарова (1955)
Сахароваит	$PbBiSbS_4$	Костов (1959)
Минерал типа рецбаниита	$4PbS \cdot 5(Bi, Sb)_2S_3$	Сахарова (1955)
Устарасит	$PbS \cdot 3(Bi, Sb)_2S_3$	Сахарова (1955)

Результаты пересчета анализов свинцово-

№ анализ- зов	Исходный анализ			Расчет примесей	Пересчет	
	комп.	вес. %	ат. кол.		вес. %	ат. кол.
1	Pb	10,51	507	FeS — 0,53	11,55	558
	Fe	0,60	107	CuFeS ₂ — 0,86	—	—
	Cu	0,30	47	Bi — 4,66	—	—
	Ag	нет	—	Нер. ост. — 0,34	—	—
	As	нет	—	—	—	—
	Sb	2,96	243	—	3,26	268
	Bi	65,33	3126	—	66,74	3193
	S	17,25	5380	—	18,44	5751
	Нер. ост.	0,34	—	—	—	—
	Сумма	97,29		6,39	100,00	
2	Pb	11,35	548	FeS — 1,02	12,85	620
	Fe	1,40	251	CuFeS ₂ — 2,12	—	—
	Cu	0,74	116	FeAsS — 0,32	—	—
	Ag	нет	—	Bi — 5,89	—	—
	As	0,15	20	—	—	—
	Sb	1,87	154	Нер. ост. — 0,54	2,12	174
	Bi	64,90	3105	—	59,01	3197
	S	17,25	5379	—	18,21	5679
	Нер. ост.	0,54	—	—	—	—
	Сумма	98,20		9,89	100,00	
3	Pb	23,93	1155	CuFeS ₂ — 1,28	24,64	1189
	Fe	0,39	70	Cu ₂ S — 1,61	—	—
	Cu	1,73	272	—	—	—
	Sb	2,56	210	—	2,64	217
	Bi	53,59	2564	—	55,18	2640
	S	[17,80]	5551	—	17,54	5470
	Сумма	100,00		2,89	100,00	
4	Pb	22,80	1100	FeS — 0,78	25,38	1225
	Fe	0,50	89	Bi — 9,05	—	—
	Cu	нет	—	Нер. ост. — 0,55	—	—
	As	нет	—	—	—	—
	Sb	4,56	374	—	5,08	417
	Bi	55,50	2655	—	51,71	2474
	S	16,30	5083	—	17,83	5560
	Нер. ост.	0,55	—	—	—	—
	Сумма	100,21		10,38	99,99	
5	Pb	13,68	660	CuFeS ₂ — 0,54	32,15	1552
	Fe	0,15	27	Ag ₂ S — 2,30	—	—
	Cu	0,20	31	BaSO ₄ — 2,30	—	—
	Ag	2,00	185	S — 6,18	—	—
	Sb	11,24	923	Кварц. — 45,50	26,42	2170
	Bi	9,00	431	—	21,15	1012
	S	15,30	4771	—	20,28	6324
	BaSO ₄	2,30	—	—	—	—
	SiO ₂	45,50	—	—	—	—
	Сумма	99,37		56,82	100,00	

Таблица 2

сурьмяно-висмутовых сульфоселей

на 100 %	Формулы и отношения PbS, Sb ₂ S ₃ , Bi ₂ S ₃ (в %)	Прежнее наз- вание, место- рожд., ссылка	Предполага- емое название
молекулярн. отношения			
0,98 — — — — 0,47) 6,00 5,53) 9,98	Pb _{0,98} (Sb _{0,47} Bi _{5,53}) ₆ S _{9,98} Pb (Sb, Bi) ₆ S ₁₀ Sb : Bi = 1 : 11,80 PbS — 24,4 Sb ₂ S ₃ — 5,8 Bi ₂ S ₃ — 69,8	Устарасит; Устарасай (Сахарова, 1955)	То же
1,14 — — — — 0,30) 6,00 5,70) 10,12	Pb _{1,14} (Sb _{0,30} Bi _{5,70}) ₆ S _{10,12} Pb (Sb, Bi) ₆ S ₁₀ Sb : Bi = 1 : 17,98 PbS — 26,9 Sb ₂ S ₃ — 3,8 Bi ₂ S ₃ — 69,3	Устарасит; Устарасай (Сахарова, 1955)	То же
5,83 — — 1,06) 14,00 12,94) 26,81	Pb _{5,83} (Sb _{1,06} Bi _{12,94}) ₁₄ S _{26,81} Pb ₆ (Sb, Bi) ₁₄ S ₂₇ Sb : Bi = 1 : 12,17 PbS — 45,4 Sb ₂ S ₃ — 4,2 Bi ₂ S ₃ — 50,4	Галенобис- мутит; Квар- цбург, Айда- хо (Shannon, Washington, 1921)	Висмуто- вый цинке- нит
6,08 — — — — 2,07) 14,00 11,93) 27,09	Pb _{6,08} (Sb _{2,07} Bi _{11,93}) ₁₄ S _{27,09} Pb ₆ (Sb, Bi) ₁₄ S ₂₇ Sb : Bi = 1 : 5,93 PbS — 46,5 Sb ₂ S ₃ — 7,7 Bi ₂ S ₃ — 45,8	Минерал «типа рецба- нитта»; Ус- тарасай (Са- харова, 1955)	То же
0,98 — — — — 1,37) 2,00 0,63) 3,96	Pb _{0,98} (Sb _{1,37} Bi _{0,63}) ₂ S _{3,96} Pb (Sb, Bi) ₂ S ₄ Pb _{2,94} (Sb _{4,11} Bi _{1,89}) ₆ S _{11,88} Pb ₃ Sb ₄ Bi ₂ S ₁₂ Sb : Bi = 2 : 1 PbS — 49,4 Sb ₂ S ₃ — 34,5 Bi ₂ S ₃ — 16,1	Кобеллит; Гранадина, Перу (Rai- mondi, 1939)	Сурьмяны; галенобис- мутит

№ анализ- зон	Исходный анализ			Расчет примесей	Пересчет	
	комп.	вес. %	ат. кол.		вес. %	ат. кол.
6	Pb	31,81	1535		34,81	1680
	Zn	0,07	10	ZnS — 0,10	—	—
	Fe	0,75	134	CuFeS ₂ — 2,46	—	—
	Cu	1,20	186	(Cu, Ag) ₂ S — 0,53	—	—
	Ag	0,10	9		—	—
	Sb	6,26	514	Bi — 3,34	6,85	562
	Bi	41,04	1962	Нер. ост. — 0,39	40,84	1954
	S	17,05	5317		17,49	5454
	Te	не опр.			—	—
	Нер. ост.	0,39			—	—
С у м м а		98,67		6,80	99,99	
7	Pb	31,53	1522	FeS — 0,34	35,47	1712
	Zn	не обн.	—	CuFeS ₂ — 2,20	—	—
	Fe	0,89	159	Bi ₃ TeS — 0,63	—	—
	Cu	0,76	120	Bi — 3,38	—	—
	Sb	7,60	624	Нер. ост. — 0,40	8,55	702
	Bi	37,93	1815		38,30	1832
	S	16,64	5189		17,68	5513
	Te	~ 0,10	8		—	—
	Нер. ост.	0,40			—	—
С у м м а		95,85		6,95	100,00	
8	Pb	32,25	1556	FeS — 1,77	36,70	1771
	Fe	1,39	249	CuFeS ₂ — 0,86	—	—
	Cu	0,30	47	Bi — 8,05	—	—
	Sb	16,50	1355		18,77	1542
	Bi	30,50	1459	Нер. ост. — 1,59	25,55	1222
	S	17,62	5495		18,98	5919
	Нер. ост.	1,59	—		—	—
С у м м а		100,15		12,27	100,00	
9	Pb	36,08	1741	ZnS — 0,55	41,55	2005
	Zn	0,37	56	CuFeS ₂ — 4,44	—	—
	Fe	1,35	242	(Cu, Ag) ₂ S — 4,80	—	—
	Cu	2,26	356	S — 2,72	—	—
	Ag	3,39	314	Нер. ост. — 0,65	—	—
	Sb	7,25	595		8,35	686
	Bi	28,51	1364		32,83	1571
	S	[20,14]	6281		17,27	5386
	Нер. ост.	0,65	—		—	—
С у м м а		100,00		13,16	100,00	
10	Pb	36,25	1749	ZnS — 0,46	41,11	1984
	Zn	0,31	47	CuFeS ₂ — 5,41	—	—
	Fe	1,65	295	(Cu, Ag) ₂ S — 4,90	—	—
	Cu	2,76	434	S — 0,37	—	—
	Ag	3,30	306	Нер. ост. — 0,49	—	—
					—	—

на 100%	Формулы и отношения PbS, Sb ₂ S ₃ , Bi ₂ S ₃ (в %)	Прежнее название, мес- торожд., ссылка	Предполагае- мое название
молекулярн. отношения			
4,00 — — — 1,33 } 6,00 4,67 } 13,00 — —	$Pb_4(Sb_{1,33}Bi_{4,67})_{6,00}S_{13,00}$ $Pb_4(Sb, Bi)_6S_{13}$ $Sb : Bi = 1 : 3,50 \sim 2 : 7$ $PbS - 57,1$ $Sb_2S_3 - 9,6$ $Bi_2S_3 - 33,3$	Устарасай, обр. 14	Висмутовый джемсонит
4,05 — — — 1,66 } 6,00 4,34 } 13,05 — —	$Pb_{4,05}(Sb_{1,66}Bi_{4,34})_{6,00}S_{13,05}$ $Pb_4(Sb, Bi)_6S_{13}$ $Sb : Bi = 1 : 2,61 \approx$ $\approx 2 : 5 (5,22)$ $PbS - 57,5$ $Sb_2S_3 - 11,8$ $Bi_2S_3 - 30,7$	Устарасай, обр. 30а	То же
3,84 — — 3,35 } 6,00 2,65 } 12,82 —	$Pb_{3,84}(Sb_{3,35}Bi_{2,65})_6S_{12,84}$ $Pb_4(Sb, Bi)_6S_{13}$ $Sb : Bi = 1,25 : 1$ $PbS - 56,2$ $Sb_2S_3 - 24,4$ $Bi_2S_3 - 19,4$	Висмутовый джемсонит; Устарасай (Сахарова, 1955)	—»—
7,09 — — — — 2,42 } 8,00 5,58 } 19,06 —	$Pb_{7,09}(Sb_{2,42}Bi_{5,58})_8S_{19,06}$ $Pb_7(Sb, Bi)_8S_{19}$ $Sb : Bi = 1 : 2,29$ $PbS - 64,0$ $Sb_2S_3 - 11,0$ $Bi_2S_3 = 25,0$	Кобеллит; Урей, Коло- радо (Keller, 1889), с халь- копиритом и сфалери- том	Висмутовый гетероморфит
6,92 — — — —	$Pb_{6,92}(Sb_{2,56}Bi_{5,44})_8S_{18,93}$ $Pb_7(Sb, Bi)_8S_{19}$ $Sb : Bi = 1 : 2,11$ $\sim Pb_{14}Sb_5Bi_{11}S_{38}$	То же	То же

№ анализ- зов	Исходный анализ			Расчет примесей	Пересчет	
	комп.	вес. %	ат. кол.		вес. %	ат. кол.
	Sb	7,9	650		8,97	737
	Bi	28,68	1372		32,52	1556
	S	18,46	5757		17,40	5426
	Нер. ост.	0,49	—		—	—
	Сумма	98,81		11,63	100,00	
11	Pb	36,20	1747	ZnS — 0,46	41,25	1991
	Zn	0,31	47	CuFeS ₂ — 5,41	—	—
	Fe	1,65	295	(Cu, Ag) ₂ S — 4,90	—	—
	Cu	2,76	434	S — 0,32	—	—
	Ag	3,32	308	Нер. ост. — 0,49	—	—
	Sb	7,84	644		8,93	733
	Bi	28,46	1362		32,43	1552
	S	18,33	5716		17,38	5420
	Нер. ост.	0,49	—		—	—
	Сумма	99,36		11,58	99,99	
12	Pb	36,11	1743	ZnS — 0,74	41,92	2023
	Zn	0,50	76	CuFeS ₂ — 4,30	—	—
	Fe	1,31	243	(Cu, Ag) ₂ S — 4,87	—	—
	Cu	2,43	382	S — 1,05	—	—
	Ag	3,22	298	Нер. ост. — 0,43	—	—
	Sb	7,19	590		8,35	686
	Bi	27,97	1338		32,47	1554
	S	18,37	5729		17,26	5383
	Нер. ост.	0,43	—		—	—
	Сумма	97,53		11,39	100,00	
13	Pb	40,74	1966	FeS — 1,97	42,87	2069
	Fe	2,02	362	CuFeS ₂ — 2,53	—	—
	Cu	0,88	138	S — 0,47	—	—
	Sb	9,38	770		9,87	811
	Bi	28,37	1357		29,85	1428
	S	[18,61]	5804		17,40	5426
	Сумма	100,00		4,97	99,99	
14	Pb	43,85	2116	FeS — 0,28	46,03	2221
	Fe	0,29	52	CuFeS ₂ — 0,37	—	—
	Cu	0,13	20	Ag ₂ S — 1,26	—	—
	Ag	1,10	102	Bi — 1,71	—	—
	Sb	2,90	230	Нер. ост. — 1,14	2,94	241
	Bi	31,26	1496		31,02	1484
	S	12,31	3839		12,51	3901
	Se	6,35	804		6,66	843
	Te	0,80	63		0,84	66
	Нер. ост.	1,14	—		—	—
	Сумма	100,03		4,76	100,00	

на 100%	Формулы и отношения PbS, Sb ₂ S ₃ , Bi ₂ S ₃ (в %)	Прежнее наз- вание, место- рожд., ссылка	Предполагае- мое название
2,56 } 5,44 } 8,00 18,93 —	PbS — 63,4 Sb ₂ S ₃ — 11,8 Bi ₂ S ₃ — 24,8		
7,04 — — — — 2,59 } 8,00 5,41 } 19,04	Pb _{7,04} (Sb _{2,59} Bi _{5,41}) _{8,00} S _{19,04} Pb ₇ (Sb, Bi) ₈ S ₁₉ Sb : Bi = 1 : 2,12 PbS — 63,5 Sb ₂ S ₃ — 11,7 Bi ₂ S ₃ — 24,8	То же	То же
1,81 — — — — 0,62 } 2,00 1,38 } 4,81 —	Pb _{1,81} (Sb _{0,62} Bi _{1,38}) _{2,00} S _{4,81} Pb ₃ (Sb, Bi) ₂ S ₅ Sb : Bi = 1 : 2,27 Pb _{7,22} (Sb _{2,46} Bi _{5,54}) _{8,00} S _{19,22} Pb ₇ (Sb, Bi) ₈ S ₁₉ PbS — 64,4 Sb ₂ S ₃ — 10,9 Bi ₂ S ₃ — 24,7	—»—	Сурьмяный козалит или сурьмяный гетеромор- фит
1,85 — — 0,72 } 2,00 1,28 } 4,84	Pb _{1,85} (Sb _{0,72} Bi _{1,28}) _{2,00} S _{4,84} Pb ₃ (Sb _{0,72} Bi _{1,28}) ₂ S ₅ Sb : Bi = 1 : 1,76 PbS — 64,9 Sb ₂ S ₃ — 12,7 Bi ₂ S ₃ — 22,4	Кобеллит; Хвена, Шве- ция (Rammels- berg, 1875)	Сурьмяный козалит
5,18 — — — 0,56 } 4,00 3,44 } 11,16 —	Pb _{5,18} (Sb _{0,56} Bi _{3,44}) _{4,00} (S, Se, Te) _{11,16} Pb ₅ (Sb, Bi) ₄ (S, Se, Te) ₁₁ Sb : Bi = 1 : 6,15 PbS — 72,0 Sb ₂ S ₃ — 3,9 Bi ₂ S ₃ — 24,1	Селен-коза- лит; Боли- ден, Швеция (Odman, 1941), с халь- копиритом, пиррогином и штернбер- гитом	Висмутовый буланжерит

№ анализ- зов	Исходный анализ			Расчет примесей	Пересчет	
	компл.	вес. %	ат. кол.		вес. %	ат. кол.
15	Pb	43,83	2115	ZnS — 0,73	47,46	2290
	Zn	0,49	75	CuFeS ₂ — 4,05	—	—
	Fe	1,23	220	(Cu, Ag) ₂ S — 2,59	—	—
	Cu	2,65	417	—	—	—
	Ag	0,88	81	—	—	—
	Sb	5,30	435	—	5,74	471
	Bi	26,43	1264	—	28,62	1369
	S	15,93	4967	—	14,96	4665
	Se	2,97	376	—	3,22	408
С у м м а		99,71		7,37	100,00	5073
16	Pb	44,25	2134	FeS — 1,83	50,77	2450
	Fe	3,81	682	CuFeS ₂ — 3,67	—	—
	Co	0,68	115	(Fe, Co) AsS — 5,90	—	—
	Cu	1,27	200	S — 0,31	—	—
	As	2,56	342	—	—	—
	Sb	9,46	777	—	10,86	892
	Bi	18,60	890	—	21,34	1022
	S	18,22	5682	—	17,03	5311
С у м м а		98,85		11,71	100,00	
17	Pb	50,66	2445	FeS — 0,65	53,70	2592
	Fe	1,70	304	CuFeS ₂ — 4,22	—	—
	Cu	1,46	230	Bi — 0,25	—	—
	Sb	10,14	833	—	10,75	883
	Bi	17,89	856	—	18,70	895
	S	17,62	5495	—	16,85	5255
С у м м а		99,47		5,12	100,00	
18	Pb	50,50	2437	FeS — 0,81	53,28	2571
	Fe	1,37	245	CuFeS ₂ — 2,80	—	—
	Cu	0,97	153	Нер. ост. 0,62	—	—
	Sb	10,25	842	—	10,81	888
	Bi	18,02	862	—	19,01	910
	S	17,41	5429	—	16,99	5270
	Нер. ост.	0,62	—	—	—	—
С у м м а		99,14		4,23		

как свинцово-висмутовую сульфосоль переменного состава от $Pb_2(Sb, Bi)_2S_5$ до $Pb_3(Sb, Bi)_2S_6$, т. е. находящуюся в пределах составов сурьмяных козалинта и лиллианита (Satterberg, 1839; Rammelsberg, 1875; Flink, 1914; Ödman, 1941). Эти же взгляды нашли отражение в справочниках Дэна и др. (1957) и Штрунца (1962).

Учитывая присутствие в кобеллите из Хвены железа и сопоставив плотность кобеллитов двух месторождений с рентгеновской, Наффильд (Nuffield, 1948) пришел к выводу, что кобеллит должен иметь скорее формулу $FePb_6Bi_4Sb_2S_{16}$. Эту же формулу со ссылкой на Наффильда находим у Э. М. Бонштедт-Куплерской (1960) и П. Рамдора (1962). Правда, Рамдор приводит ее с оговорками.

на 100%	Формулы и отношения PbS, Sb ₂ S ₃ , Bi ₂ S ₃ (в %)	Прежние наз- вание, место- рожд., ссылка	Предполагае- мое название
молекулярн. отношения			
4,98 — — — — 1,02 } 4,00 2,98 } } 11,03	$Pb_{1,93}(Sb_{1,02}Bi_{2,98})_{4,00}S_{11,03}$ $Pb_3SbBi_3S_{11}$ $Sb : Bi = 1 : 2,91$ $PbS - 71,4$ $Sb_2S_3 - 7,3$ $Bi_2S_3 - 21,3$	Селенистый лиллианит; Илльярви (Borgström, 1910)	Висмутовый буланжерит
5,12 — — — — 1,86 } 4,00 2,14 } 11,10	$Pb_{5,12}(Sb_{1,86}Bi_{2,14})_{4,00}S_{11,10}$ $Pb_5(Sb, Bi)_1S_{11}$ $Sb : Bi = 1 : 1,15$ $PbS - 71,9$ $Sb_2S_3 - 13,1$ $Bi_2S_3 - 15,0$	Кобеллит; Хвена, Шве- ция (Ran- nismelsberg, 1875)	То же
2,91 — — 0,99 } 2,00 1,01 } 5,91	$Pb_{2,91}(Sb_{0,93}Bi_{1,01})_{2,00}S_{5,91}$ Pb_3SbBiS_5 $Sb : Bi = 1 : 1,01$ $PbS - 74,5$ $Sb_2S_3 - 12,7$ $Bi_2S_3 - 12,8$	Кобеллит; месторожден. нензв. (Rannismels- berg, 1875)	Сурьмяный лиллианит
2,86 — — 0,99 1,01 5,86 —	$Pb_{2,86}(Sb_{0,93}Bi_{1,01})_{2,00}S_{5,36}$ Pb_3SbBiS_5 $Sb : Bi = 1 : 1,00$ $PbS - 74,1$ $Sb_2S_3 - 12,8$ $Bi_2S_3 - 13,1$	Кобеллит; Хвена, Шве- ция (Flink, 1914)	То же

Оставив пока в стороне вопрос о роли железа в кобеллите, обратим внимание на то, что после исключения железа в виде FeS, формула Наффильда изменится в $Pb_8(Bi_4Sb_2)_6S_{15} = 3 \times Pb_2(Bi_{1,33}Sb_{0,67})_2S_5$, т. е. окажется близкой к сурьмяному козалиту.

Ив. Костов (1957) в своем курсе минералогии дает для кобеллита формулу Pb_2BiSbS_5 , не сопровождая ее никакими пояснениями.

Относительно химизма устаревших минералов разногласий меньше, хотя предложенный Костовым теоретический состав сахароваита не совсем согласуется с результатами анализа, приведенными М. С. Сахаровой (1955) и рассчитанной ею формулой.

Учитывая сказанное, ниже делается попытка выяснения основных особенностей химизма кобеллита, а также других свинцово-сурьмяно-висмутовых сульфосолей.

Всего в распоряжении автора имелось 18 анализов (табл. 2), относящихся к свинцово-сурьмяно-висмутовым сульфосолям. Из них ан. 6 и 7 выполнены на нашем материале с Устарасайского месторождения В. И. Богдановой, И. Л. Добрецово и О. А. Карпушиной.

Рассмотрение анализов показывает, что только три из них (10, 14, 15) могут считаться достаточно достоверными, еще три очень близки к достоверным (небольшой недостаток до 99,50% суммы компонентов — ан. 11, 17 и 18). Что же касается остальных двенадцати, то в большинстве из них низкая сумма (ан. 1, 2, 6, 7, 12, 16) или сера определена расчетом (ан. 3, 9, 13), в некоторых — высокий избыток висмута (ан. 4, 8) и даже серы (ан. 5). Однако исследование висмутового джемсонита Устарасайского месторождения (Годовиков, Кочеткова, Колонин, Богданова, 1969) показало, что, несмотря на недостаток суммы, оба новых его анализа превосходно пересчитываются на формулу висмутового джемсонита. Недостаток же суммы обусловливается наличием вторичных продуктов, прежде всего карбонатов и окислов висмута, и мало влияет на результаты пересчета. Поэтому использование всех собранных в табл. 2 анализов представляется вполне оправданным, поскольку недостаток суммы в большинстве анализов скорее всего является результатом тех же причин, что и в отмеченных анализах висмутового джемсонита. В пользу достоверности анализов также говорит и весьма высокий авторитет химиков, выполнивших их*.

Все анализы сурьмяно-свинцово-висмутовых сульфосолей, после исключения наиболее вероятных примесей, а также всего железа, меди и серебра, можно пересчитать достаточно точно на восемь минералов (см. табл. 2): устарасит $\text{Pb}(\text{Bi}, \text{Sb})_6\text{S}_{10}$ (ан. 1 и 2), висмутовый цинкенин $\text{Pb}_6(\text{Bi}, \text{Sb})_{14}\text{S}_{27}$ (ан. 3 и 4), сурьмяный галенобисмутит $\text{Pb}(\text{Sb}, \text{Bi})_2\text{S}_4$ (ан. 5), висмутовый джемсонит $\text{Pb}_4(\text{Sb}, \text{Bi})_6\text{S}_{13}$ (ан. 6, 7, 8), висмутовый гетероморфит $\text{Pb}_7(\text{Bi}, \text{Sb})_8\text{S}_{19}$ (ан. 10, 11, 12 (?), сурьмяный козалин $\text{Pb}_2(\text{Sb}, \text{Bi})_2\text{S}_5$ (ан. 13), висмутовый буланжерит $\text{Pb}_5(\text{Sb}, \text{Bi})_4(\text{S}, \text{Se})_{11}$ (ан. 14, 15, 16) и сурьмяный лиллианит $\text{Pb}_3(\text{Sb}, \text{Bi})_2\text{S}_6$ (ан. 17 и 18). Минерал «типа рецбаниита» Сахаровой хорошо пересчитывается на висмутовый цинкенин. Оба новых анализа сульфосоли лучше даже, чем известный ранее анализ М. С. Сахаровой, пересчитываются на висмутовый джемсонит.

Рассмотрение положения всех имеющихся анализов на треугольной диаграмме состава $\text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ (рисунок) показывает, что основная масса их тяготеет к галенитовому углу диаграммы. Ниже пограничной линии $\text{PbSb}_2\text{S}_4 - \text{PbBi}_2\text{S}_4$ находятся лишь четыре прижатые к стороне $\text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ анализа. Значительная часть диаграммы вблизи ее сурьмяного (Sb_2S_3) угла остается свободной.

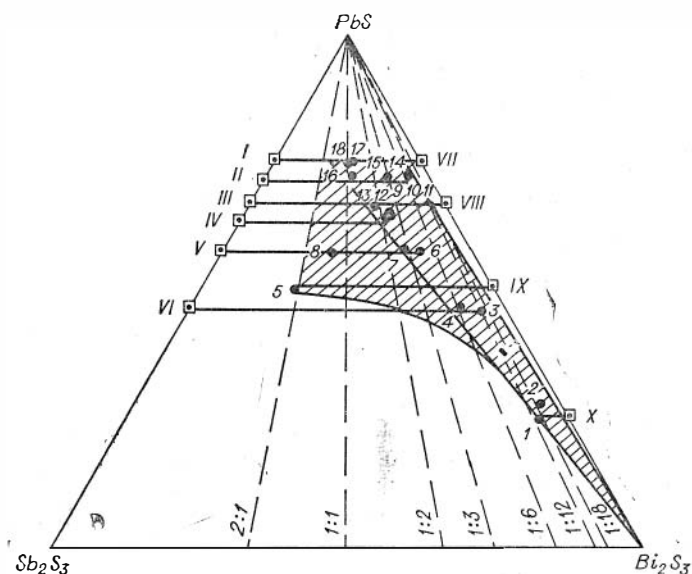
В поле распределения (на рисунке заштриховано) анализы проявляют тенденцию отхода от стороны $\text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ диаграммы по мере увеличения в их составе роли свинца.

Определение отношений $\text{Sb} : \text{Bi}$ в рассматриваемых минералах показывает, что в первом приближении их можно считать целочисленными (табл. 3). Это же хорошо видно и на диаграмме состава. Причем особо следует отметить, что начиная с отношения $\text{Sb} : \text{Bi} = 1 : 3$ (ан. 6, 7, 15) дальнейшее увеличение доли Bi происходит степенями, кратными трем ($1 : 6, 1 : 12, 1 : 18$).

Выводы изменения отношений $\text{Sb} : \text{Bi}$ в каждом из минеральных видов (табл. 4) показывает, что оно имеет также ступенчатый характер. При

* Учитывая все это, очевидно, следует с большим доверием относиться к считавшимся ранее (Годовиков, 1965) недостоверными анализам свинцово-висмутовых сульфосолей и частично галенита.

этом важно, что одни и те же отношения $Sb : Bi$ характеризуют разные минералы с разных месторождений, подтверждая тем самым возможность существования подобной закономерности. Так, отношение $1 : 12$ характерно для одного образца устарасита (ан. 1) и одного из образцов висмутовых цинкениитов (ан. 3), $1 : 6$ — для висмутового цинкениита с Устарасая (4) и одного из висмутовых буланжеритов (ан. 14), близкое $1 : 3$ отношение



Распределение анализов свинцово-сурьмяно-висмутовых минералов на диаграмме $PbS - Sb_2S_3 - Bi_2S_3$. Номера анализов соответствуют табл. 2. Квадратиками обозначены теоретические составы:

I — сурьмяного лиллианита $Pb_3Sb_7S_{18}$, II — буланжерита Pb_2SbS_{11} , III — сурьмяного козалита $Pb_2Sb_2S_{10}$, IV — гетероморфита $Pb_7Sb_8S_{16}$, V — джемсонита $Pb_3Sb_6S_{13}$, VI — цинкениита $Pb_4Sb_{14}S_{27}$, VII — лиллианита $Pb_3Bi_2S_{10}$, VIII — козалита $Pb_2Bi_2S_6$, IX — галенобисмутита $PbBi_2S_4$, X — устарасита $PbBi_6S_{10}$. Горизонтальные линии означают соответствующие изоморфные ряды с равным суммарным содержанием $Sb + Bi$, штриховые линии соответствуют одинаковым отношениям $Sb : Bi$ (указаны у соответствующих линий цифрами). Заштриховано поле анализов природных минералов.

$Sb : Bi$ имеют два образца висмутовых джемсонита с Устарасая (ан. 6, 7) и висмутовый буланжерит Иллиарви (ан. 16), $1 : 2$ — висмутовые гетероморфиты (ан. 9—12) и сурьмяный козалит (ан. 13), $1 : 1$ — висмутовый джемсонит Устарасая (ан. 8), висмутовый буланжерит Хвены (ан. 16) и сурьмяный лиллианит (ан. 17, 18). Наиболее характерными являются отношения $Sb : Bi$, равные $1 : 2$ и $1 : 1$. Напротив, каждое из найденных предельных отношений — $1 : 18$ (ан. 2) и $2 : 1$ (ан. 5) встречаются лишь по одному разу.

Из табл. 4 видно также, что отдельные месторождения характеризуются различными свинцово-сурьмяно-висмутовыми сульфосолями, группирующимися в зависимости от содержания свинца. Так, для Устарасайского месторождения характерны более бедные свинцом сульфосоли, заключенные в интервале от устарасита до висмутового джемсонита, и широкие изменения отношений $Sb : Bi$ (от $1 : 18$ до $1 : 1$). Для Хвены намечается более узкий интервал в отношениях $Sb : Bi$ (в пределах $1 : 2$ — $1 : 1$) и более высокое относительное значение свинца (от сурьмяного козалита до сурьмяного лиллианита).

Строго говоря, в соответствии с основной формулой минерала и отношением $Sb : Bi$ в нем, из рассматриваемой группы минералов следовало бы

Отношение Sb : Bi в свинцово-сурьмяно-висмутозных сульфосолях

№ анализ- зов	По анализам	Округленно	№ анализ- зов	По анализам	Округленно
5	2 : 1	2 : 1	7	1 : 2,61 = 2 : 5,22	2 : 5
			15	1 : 2,91	1 : 3
			6	1 : 3,47 = 2 : 6,94	2 : 7
8	1,25 : 1 = 5 : 4	5 : 4			
17	1 : 1,01	1 : 1			
18	1 : 1,00				
16	1 : 1,15 = 7 : 8,05	7 : 7	4	1 : 5,93	1 : 6
			14	1 : 6,15	1 : 6
					1 : 3 × 2
13	1 : 1,76 = 4 : 6,96	4 : 7	1	1 : 11,80	1 : 12
9	1 : 2,29 = 4 : 9,16	4 : 9	3	1 : 12,17	1 : 12
12	1 : 2,27 = 4 : 9,08	4 : 9			1 : 3 × 4
11	1 : 2,12 = 8 : 16,96	8 : 17	2	1 : 17,98	1 : 18 = 1 : 3 × 6
10	1 : 2,11 = 9 : 18,99	9 : 19			

выделять не восемь, а тринадцать минеральных видов — два среди устаревших (Sb : Bi = 1 : 18 и 1 : 12), два среди висмутовых цинкенинов (Sb : Bi = 1 : 12 и 1 : 6), висмутовый галенобисмутит (Sb : Bi = 2 : 1), два среди висмутовых джемсонитов (Sb : Bi = 1 : 3 и 1 : 1), висмутовый гетероморфит (Sb : Bi = 1 : 2), сурьмяный козалин (Sb : Bi = 1 : 1,75), три среди висмутовых буланжеритов (Sb : Bi = 1 : 6, 1 : 3, 1 : 1), сурьмяный лиллианит (Sb : Bi = 1 : 1). Для одного из них (ан. 8) Ив. Костов предложил название сахароваита и формулу $PbSbBiS_4$. Однако, если учесть, что это название Костов предложил для минерала с анализом, более близким к висмутовому джемсониту и Sb : Bi = 1 : 1, то, очевидно, за сахароваитом следует закрепить формулу $Pb_4Sb_3Bi_3S_3$. Остальные минеральные виды также заслуживают собственных названий.

Принятой в табл. 2 схемой пересчета исключаются все примеси и анализ рассчитывается на свинцово-сурьмяно-висмутовый остаток, по которому и дается название минерала. Однако во всех анализах, кроме Pb, Sb, Bi, устанавливаются другие катионы, причем содержание некоторых из них достигает в ряде случаев весьма заметных величин. Наиболее часты примеси железа, характерные для всех 18 анализов в количествах, доходящих до 3,81% (ан. 16). Медь установлена в 16 анализах (до 2,76% — ан. 10 и 11), серебро — в восьми (до 3,39% — ан. 9), цинк — в шести (до 0,50% — ан. 12).

Для выяснения роли этих элементов атомные количества их были приведены к формуле соответствующего свинцово-сурьмяно-висмутового «остатка», на который рассчитывается анализ после исключения из него Zn, Fe, Cu, Ag (табл. 5).

Поскольку цинк встречается реже всего и в наименьших количествах, он исключался при всех вариантах пересчета в виде ZnS. Пересчет производился дважды: один раз с учетом всех определенных анализом количеств Fe, Cu, Ag, второй раз — со связыванием соответствующих количеств Cu и Fe в $CuFeS_2$ — наиболее обычную примесь к рассматриваемым минералам. Редкие примеси мышьяка вычитались в виде $FeAsS$ или $(Fe, Co)AsS$. Девять анализов из восемнадцати, после исключения из них указанных примесей (в табл. 5 помещены под соответствующими номерами, но с буквой «а»), показали только избыток железа, семь — избыток меди и серебра и лишь в анализе 14 остаются железо и серебро, но последнего очень мало.

Сопоставление количественных соотношений Fe : Cu : Ag как до, так и после пересчета с исключением халькопирита, показывает близость их,

Отношение Sb : Bi в различных свинцово-сурьмяно-висмутовых сульфосолях

Минерал	$1 : 3 \times 6$ (1 : 18)	$1 : 3 \times 4$ (1 : 12)	$1 : 3 \times 2$ (1 : 6)	1 : 3	1 : 2	1 : 1	2 : 1
Устарасит Pb (Bi, Sb) ₈ S ₁₀	2*—Устарасай	1—Устарасай					
Висмутовый цинкнит Pb ₆ (Sb, Bi) ₁₄ S ₂₇		3—Кварцбург	4—Устарасай				
Сурьмяный галенобисмутит Pb (Sb, Bi) ₂ S ₄							5—Гранадина
Висмутовый джемсонит Pb ₁ (Sb, Bi) ₆ S ₁₃				6—Устарасай 7—Устарасай		8—Устарасай	
Висмутовый гетероморфит Pb ₇ (Sb, Bi) ₈ S ₁₉					9) 10) Урей 11) 12)		
Сурьмяный козалит Pb ₂ (Sb, Bi) ₂ S ₆					13—Хвена		
Висмутовый буланжерит Pb ₅ (Sb, Bi) ₄ (S, Se) ₁₁			14—Болиден	15—Иллярви		16—Хвена	
Сурьмяный лиллианит Pb ₃ (Sb, Bi) ₂ S ₆						17—М-ние не изв. 18—Хвена	

* Номера анализов по табл. 2.

Пересчет анализов с учетом в их составе Fe, Cu и Ag

№ анализ	Атомные количества на свинцово-сурьмяно-висмутый «остаток»				Свинцово-сурьмяно-висмутый «остаток» (см. табл. 2)	Атомные отношения						Место-рождение
	Fe	Cu	Ag	сумма		по анализам			округлены			
						Fe	Cu	Ag	Fe	Cu	Ag	
Устарасит												
1	0,21	0,09	—	0,30	$Pb_{0,98}(Sb_{0,47}Bi_{5,53})_6$	1	0,43	—	1	0,5	—	Уста-расай
1a	0,12	—	—	0,12			Только Fe					
2	0,48	0,24	—	0,72	$Pb_{1,14}(Sb_{0,30}Bi_{5,70})_6$	1	0,50	—	1	0,5	—	»
2a	0,24	—	—	0,24			Только Fe					
Bi-цинкениит												
4	0,49	—	—	0,49	$Pb_{6,08}(Sb_{2,07}Bi_{11,93})_{14,00}$		Только Fe					» Кварц-бург
3	0,35	1,40	—	1,75	$Pb_{5,83}(Sb_{1,06}Bi_{12,96})_{14,00}$	1	4	—	1	4	—	
3a	—	1,05	—	1,05			Только Cu					
Sb-галенобисмутит												
5	0,04	0,05	0,27	0,36	$Pb_{0,98}(Sb_{1,37}Bi_{0,63})_{2,00}$	1	1,22	6,75	1	1	7	Перу
5a	—	—	0,27	0,27			Только Ag					
Bi-джерсонит												
7	0,40	0,32	—	0,72	$Pb_{1,05}(Sb_{1,66}Bi_{4,34})_{6,00}$	1	0,8	—	1	1	—	Уста-расай
7a	0,08	—	—	0,08			Только Fe					
6	0,36	0,48	0,02	0,86	$Pb_4(Sb_{1,33}Bi_{4,67})_{6,00}$	1	1,35	0,03	1	1,5	—	Уста-расай
6a	—	0,12	0,02	0,14		—	6	1	—	6	1	
8	0,61	0,11	—	0,72	$Pb_{3,84}(Sb_{3,35}Bi_{2,65})_{6,00}$	1	0,18	—	1	0,2	—	»
8a	0,50	—	—	0,50			Только Fe					
Bi-гетероморфит												
9	0,99	1,42	1,28	3,69	$Pb_{7,09}(Sb_{2,42}Bi_{5,58})_{8,00}$	1	1,43	1,29	1	1,5	1	Урей
9a	—	0,43	1,28	1,71		—	1	3	—	1	3	
10	1,18	1,73	1,18	4,09	$Pb_{8,92}(Sb_{2,56}Bi_{5,44})_{8,00}$	1	1,46	1	1	1,5	1	»
10a	—	0,55	1,18	1,73		—	1	2,15	—	1	2	
11	1,20	1,76	1,27	4,23	$Pb_{7,04}(Sb_{2,59}Bi_{5,41})_{8,00}$	1	1,46	1,05	1	1,5	1	»
11a	—	0,56	1,27	1,83		—	1	2,27	—	1	2	
12	0,94	1,59	1,23	3,76	$Pb_{7,22}(Sb_{2,46}Bi_{5,54})_{8,00}$	1	1,67	1,29	1	1,5	1	»
12a	—	0,65	1,23	1,88		—	1	2,00	—	1	2	
Sb-козалиит												
13	0,34	0,13	—	0,47	$Pb_{1,85}(Sb_{0,72}Bi_{1,28})_{2,00}$	1	0,38	—	1	0,5	—	Хвена
13a	0,21	—	—	0,21			Только Fe					
Bi-буланжерит												
14	0,12	0,05	0,23	0,40	$Pb_{5,18}(Sb_{0,56}Bi_{3,44})_{4,00}$	1	0,42	1,92	1	0,5	2	Боли-ден
14a	0,07	—	0,23	0,30		1	—	3,29	1	—	3	
16	1,08	—	—	1,08	$Pb_{5,12}(Sb_{1,86}Bi_{2,14})_{4,00}$		Только Fe					Хвена
15	0,50	1,00	0,19	1,69	$Pb_{4,98}(Sb_{1,02}Bi_{2,98})_{4,00}$	1	2,00	0,38	1	2	0,5	
15a	—	0,50	0,19	0,69		—	1	0,38	—	3	1	Илли-ярви
Sb-миллианит												
18	0,29	0,17	—	0,46	$Pb_{2,86}(Sb_{0,99}Bi_{1,01})_{2,00}$	1	0,59	—	1	0,5	—	Хвена
18a	0,12	—	—	0,12			Только Fe					
17	0,35	0,26	—	0,61	$Pb_{2,91}(Sb_{0,99}Bi_{1,01})_{2,00}$	1	0,74	—	1	1	—	Без-м-ия
17a	0,09	—	—	0,09			Только Fe					

особенно после пересчета, к целочисленным величинам, что заставляет дополнительно рассмотреть роль этих элементов в описываемых минералах.

Ранее отмечалось, что еще Наффильд ввел в формулу кобеллита железо, считая, что наиболее близкой к экспериментальным данным является формула $\text{FePb}_6\text{Sb}_2\text{Bi}_4\text{S}_{16}$.

Сопоставление этой формулы с анализами, приведенными в работе Наффильда, показывает, что железо указано лишь в одном из двух рассмотренных им анализов (материал с месторождения Хвены — ан. 13, табл. 2). Что же касается второго анализа (среднее из четырех анализов Келлеров — ан. 9—12, табл. 2), то в нем вообще по каким-то причинам не указано железо, хотя оно и имеется. Кроме того, в этом анализе много серебра и меди, не учитываемых Наффильдом.

Рентгенометрические исследования Наффильда были выполнены на «типичном материале из Хвены», для которого не было сделано химического анализа. В то же время среди собранных анализов три относятся к «кобеллиту» из Хвены (ан. 13, 16 и 18), один (ан. 17), месторождение которого не указано, — вероятнее всего, также из Хвены. Эти анализы пересчитываются на разные свинцово-сурьмяно-висмутовые «остатки»: сурьмяный козалит (ан. 13), висмутовый буланжерит (ан. 16) и сурьмяный лиллианит (ан. 17 и 18), т. е. параметры элементарной ячейки и плотность, определенные Наффильдом, равновероятно могут относиться к любому из них.

Чтобы выяснить, к какому из образцов ближе всего параметры ячейки Наффильда и какой должна быть его формула, по различным величинам плотности материала из Хвены, определявшимся Сеттербергом (ан. 6, 14), Раммельсбергом (ан. 6, 30) и Наффильдом (ан. 6, 48), и параметрам ячейки Наффильда, были рассчитаны числа формульных единиц на объем элементарной ячейки, исходя из всех возможных вариантов формул каждого из анализов (табл. 6, графы 4, 5, 6). На основе этих величин были рассчитаны рентгеновские плотности (графы 8—11), которые оказались сравнительно близки к экспериментальным, но в большинстве случаев, как это и должно быть, выше последних.

Было установлено, что для формулы сурьмяного лиллианита $\text{Pb}_3\text{SbBiS}_3$ число формульных единиц на элементарную ячейку равно 11 и что молекулярные веса, исходя из различных вариантов формул материала из Хвены, оказываются почти всегда кратными молекулярному весу сурьмяного лиллианита (табл. 6, графа 7). Таким образом, число формульных единиц Z для каждой из формул будет равно 11 (число формульных единиц $\text{Pb}_3\text{SbBiS}_3$ в объеме элементарной ячейки), деленному на частное от деления данного молекулярного веса на молекулярный вес лиллианита. На последнюю же величину необходимо, очевидно, умножить каждую из исходных формул, чтобы получить число атомов в элементарном объеме (графа 12).

Сопоставление полученных таким образом величин показывает, что у сурьмяного лиллианита число атомов в элементарном объеме должно составлять $11 \times \text{Pb}_3\text{SbBiS}_3$ и сумма катионов равняться 55. Именно при таком допущении в двух его анализах (17 и 18) рассчитанная плотность ($d=6,79$) оказывается ближе всего к наиболее правдоподобной величине Наффильда ($d=6,48$).

В то же время сурьмяному лиллианиту, опираясь на ан. 17, можно приписать формулу $\text{FePb}_{32}\text{Sb}_{11}\text{Bi}_4\text{S}_{66}$. В этом случае плотность 6,71 оказывается еще ближе к экспериментальной, хотя и не намного отличается от первого варианта. Однако, учитывая, что во втором анализе (18) такой формулы при пересчете не получается, представляется более оправданным взять в качестве формулы сурьмяного лиллианита из Хвены $\text{Pb}_3\text{SbBiS}_6$. Именно эта формула и была положена в основу дальнейших расчетов.

Из табл. 6 также видно, что для анализа Сеттерберга, приведенного Наффильдом (ан. 13), наиболее правдоподобной формулой будет $\text{FePb}_5(\text{Sb}_{2,66}\text{Bi}_{6,40})_{10}\text{S}_{25}$. Именно при такой формуле теоретическая плотность (6,67) оказывается ближе всего к экспериментальной, а число катионов в формуле равно 55. Пересчитав содержание элементарной ячейки на 1/4 ее объема (Наффильд принял $Z=4$), получил формулу $\text{Fe}_{0,69}\text{Pb}_{6,19}(\text{Sb}_{2,42}\text{Bi}_{4,40})_{6,88}\text{S}_{17,19}$, т. е. приблизительно соответствующую формуле Наффильда $\text{FePb}_6\text{Sb}_2\text{Bi}_4\text{S}_{16}$, хотя и заметно отличающуюся от нее.

Опираясь на те же рассуждения, для ан. 16, очевидно, правильнее всего принять формулу $\text{FePb}_5(\text{Sb}_{1,86}\text{Bi}_{2,14})_4\text{S}_{12}$.

Таким образом, вести пересчет анализов рассматриваемых сульфосолей только на свинцово-сурьмяно-висмутовый «остаток», как это было сделано в табл. 2, недостаточно.

Общим в трех разных формулах, получаемых при принятом способе пересчета для материала из Хвены, — $\text{Pb}_5\text{SbBiS}_6$ (ан. 17 и 18), $\text{FePb}_6(\text{Sb}_{3,60}\text{Bi}_{1,40})_{10}\text{S}_{25}$ (ан. 13) и $\text{FePb}_5(\text{Sb}_{1,86}\text{Bi}_{2,14})_4\text{S}_{12}$ — является то, что сумма катионов в них, приходящая на объем элементарной ячейки, равна 55. Из этой суммы 22 катиона в образцах 16, 17 и 18 падает на $\text{Sb} + \text{Bi}$. Остальные 33 катиона в ан. 17 и 18 представлены свинцом, а в ан. 16 делятся между железом и свинцом (5,5 Fe + 27,5 Pb). Поэтому образец 16 можно представить себе как сурьмяный лиллианит, в котором ряд атомов свинца замещен на железо.

Подобное замещение, в соответствии с кристаллохимическими свойствами свинца и железа, скорее всего явится не изоморфным (т. е. не непрерывным), а будет сопровождаться появлением надструктуры.

Своеобразный случай представляет ан. 13. При общей сумме катионов 55 в нем оказывается равное количество Fe + Pb и Sb + Bi. Это представляется вполне допустимым, поскольку Pb и Bi близки по своим кристаллохимическим свойствам. Возможность подобного изоморфного замещения свинца на висмут доказана и всеми экспериментальными работами по системе $\text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ (Малевский и др., 1964; Salanci, 1965; Годовиков и др., 1966), установившими существование области твердых растворов на базе лиллианита в сторону более высоких содержаний висмута. В этой связи становится понятным и более высокое, по сравнению с сурьмой, относительное содержание висмута в этом образце ($\text{Sb} : \text{Bi} = 1 : 2$) по сравнению с тремя другими образцами ($\text{Sb} : \text{Bi} = 1 : 1$). Поэтому правильнее было бы, очевидно, для ан. 13 формулу в пересчете на элементарный объем писать в виде $\text{Fe}_{2,75}\text{Pb}_{24,75}\text{Bi}_{5,50}(\text{Sb}_{9,90}\text{Bi}_{12,10})_{22,00}\text{S}_{68,75}$, что соответствует $2,75 \times \times \text{FePb}_9\text{Bi}_2(\text{Sb}_{3,00}\text{Bi}_{4,40})_8\text{S}_{25}$.

Исследование свинцово-сурьмяно-висмутовых сульфосолей Устарасайского месторождения показало, что дебаегранмы большинства из них и в первую очередь висмутового джемсонита чрезвычайно близки не только дебаегранме материала из Хвены, приведенной Наффильдом, но и всем остальным «кобеллитам» (Годовиков и др., 1967). Если же учесть, что и плотность висмутового джемсонита Устарасайского месторождения очень близка к плотности материала из Хвены, естественно допустить, что и в том и в другом случае мы должны иметь близкие объемы элементарных ячеек и одинаковое содержание атомов, прежде всего катионов, на элементарную ячейку.

Поскольку висмутовый джемсонит по содержанию свинца находится почти в противоположном по сравнению с сурьмяным лиллианитом конце серии рассматриваемых минералов, если их расположить по возрастающей роли Pb (табл. 2), все возможные варианты формул для всех имевшихся в нашем распоряжении анализов были приведены к единому стандарту (табл. 7), соответствующему содержанию атомов в объеме минерала, эквивалентному

Вывод наиболее вероятных формул свинцово-сурьмяно-висмутовых сульфосолой

№ анализа- зона	Формула	Мол. вес	Мол. вес 1145	Множи- тель	Число атомов на элементарный объем	Сумма катио- нов
1	Pb (Sb _{0,47} Bi _{5,53}) _{6,00} S ₁₀	1697,03	1,48~1,5	7,33	Pb _{7,33} (Sb _{3,44} Bi _{40,53})43,97 S _{73,30}	51
	Fe _{0,63} Cu _{0,27} Pb _{2,94} (Sb _{1,41} Bi _{16,59}) _{18,00} S _{30,84}	5289,45	4,62~4,75	2,32	Fe _{1,46} Cu _{0,63} Pb _{6,82} (Sb _{3,27} Bi _{38,49})41,76 S _{71,55}	50,66
	Fe Pb _{3,00} (Sb _{1,41} Bi _{16,59}) _{18,00} S _{31,00}	5315,89	4,64~4,75	2,32	Fe _{2,32} Pb _{6,96} (Sb _{3,27} Bi _{38,49})41,76 S _{71,92}	51,04
	Fe _{0,96} Pb _{7,84} (Sb _{3,76} Bi _{44,24}) _{48,00} S _{80,80}	13973,06	12,20~12,25	0,90	Fe _{0,86} Pb _{7,06} (Sb _{3,38} Bi _{39,82})43,20 S _{72,72}	51,12
	Pb (Sb _{0,30} Bi _{5,70}) _{6,00} S _{10,00}	1755,7	1,53~1,5	7,33	Pb _{7,33} (Sb _{2,20} Bi _{41,78})43,98 S _{73,00}	51,31
2	Fe _{3,00} Pb _{3,00} (Sb _{0,07} Bi _{17,10}) _{18,00} S _{32,00}	5442,92	4,75~4,75	2,32	Fe _{4,64} Pb _{6,96} (Sb _{2,00} Bi _{39,67})41,76 S _{74,24}	53,36
	Fe _{1,44} Cu _{0,72} Pb _{3,42} (Sb _{0,50} Bi _{17,10}) _{18,00} S _{32,58}	5563,02	4,86~4,75	2,32	Fe _{3,34} Cu _{1,67} Pb _{7,93} (Sb _{2,09} Bi _{39,67})41,76 S _{75,59}	54,70
	Fe Pb _{4,00} (Sb _{0,90} Bi _{17,10}) _{18,00} S _{32,00}	5594,28	4,89~5,0	2,2	Fe _{3,2} Pb _{8,8} (Sb _{1,98} Bi _{37,62})39,60 S _{70,40}	50,60
	Fe _{0,92} Pb _{4,56} (Sb _{0,50} Bi _{17,10}) _{18,00} S _{32,38}	5718,04	5,00~5,0	2,2	Fe _{2,02} Pb _{10,03} (Sb _{1,98} Bi _{37,62})39,60 S _{71,24}	51,65
	Pb _{6,83} (Sb _{1,06} Bi _{12,84}) _{14,00} S _{26,81}	4900,25	4,28~4,25	2,59	Pb _{15,10} (Sb _{2,71} Bi _{33,51})36,25 S _{69,44}	51,35
3	Pb _{6,00} (Sb _{1,06} Bi _{12,94}) _{14,00} S _{27,00}	4941,57	4,32~4,25	2,59	Pb _{15,54} (Sb _{2,74} Bi _{33,51})36,25 S _{69,93}	51,79
	Cu ₂ Pb _{6,00} (Sb _{1,06} Bi _{12,94}) _{14,00} S _{28,00}	5100,72	4,46~4,5	2,44	Cu _{1,88} Pb _{14,64} (Sb _{2,50} Bi _{31,57})34,16 S _{68,32}	53,68
	Fe _{0,35} Cu _{1,40} Pb _{5,83} (Sb _{1,03} Bi _{12,94}) _{14,00} S _{27,88}	5043,07	4,41~4,5	2,44	Fe _{0,85} Cu _{3,42} Pb _{14,22} (Sb _{2,50} Bi _{31,57})34,16 S _{68,03}	52,65

№ анализа	Формула	Мол. вес	Мол. вес 1145	Множи- тель	Число атомов на элементарный объем	Сумма катио- нов
4	$\text{Cb}_2 \text{ Pb}_{12,00} (\text{Sb}_{2,12} \text{ Bi}_{5,68})_{28,00} S_{55,00}$	1,044, 28	8, 77 ~ 8, 75	1, 26	$\text{Cu}_{2,52} \text{ Pb}_{15,12} (\text{Sb}_{2,67} \text{ Bi}_{32,61})_{35,28} S_{69,30}$	52, 92
	$\text{Cu}_{2,10} \text{ Pb}_{11,66} (\text{Sb}_{2,12} \text{ Bi}_{25,88})_{28,00} S_{54,71}$	9970, 88	8, 71 ~ 8, 75	1, 26	$\text{Cu}_{2,65} \text{ Pb}_{14,69} (\text{Sb}_{2,67} \text{ Bi}_{32,61})_{35,28} S_{68,93}$	52, 62
	$\text{Pb}_{6,08} (\text{Sb}_{2,07} \text{ Bi}_{11,93})_{14,00} S_{27,08}$	4873, 60	4, 26 ~ 4, 25	2, 59	$\text{Pb}_{15,75} (\text{Sb}_{5,36} \text{ Bi}_{30,90})_{36,26} S_{70,14}$	52, 01
	$\text{Pb}_{6,00} (\text{Sb}_{2,07} \text{ Bi}_{11,93})_{14,00} S_{27}$	4854, 45	4, 24 ~ 4, 25	2, 59	$\text{Pb}_{15,54} (\text{Sb}_{5,36} \text{ Bi}_{30,90})_{36,26} S_{69,93}$	51, 80
5	$\text{Fe}_{0,98} \text{ Pb}_{12,16} (\text{Sb}_{4,14} \text{ Bi}_{23,86})_{28,00} S_{55,14}$	9833, 35	8, 59 ~ 8, 50	1, 29	$\text{Fe}_{1,26} \text{ Pb}_{15,69} (\text{Sb}_{5,34} \text{ Bi}_{30,78})_{36,12} S_{71,13}$	53, 07
	$\text{Fe}_{1,00} \text{ Pb}_{12,00} (\text{Sb}_{4,14} \text{ Bi}_{23,86})_{28,00} S_{55}$	9796, 83	8, 56 ~ 8, 50	1, 29	$\text{Fe}_{1,29} \text{ Pb}_{15,48} (\text{Sb}_{5,34} \text{ Bi}_{30,78})_{36,12} S_{70,95}$	52, 89
	$\text{Pb}_{0,98} (\text{Sb}_{1,37} \text{ Bi}_{0,63})_{2,00} S_{3,98}$	627, 56	0, 55 ~ 0, 5	22	$\text{Pb}_{21,36} (\text{Sb}_{30,14} \text{ Bi}_{13,86})_{44} S_{87,56}$	66
	$\text{Pb}_{1,00} (\text{Sb}_{1,37} \text{ Bi}_{0,63})_{2,00} S_{4,00}$	633, 95	0, 55 ~ 0, 5	22	$\text{Pb}_{22} (\text{Sb}_{30,14} \text{ Bi}_{13,86})_{44} S_{88,00}$	66
	$\text{Fe}_{0,24} (\text{Cu}_{0,30}^{+1} \text{ Ag}_{1,62})_{1,92} \text{ Pb}_{6,88} (\text{Sb}_{8,22} \text{ Bi}_{3,78})_{12,00} S_{25,08}$	4020, 68	3, 51 ~ 3, 5	3, 14	$\text{Fe}_{0,75} (\text{Cu}_{0,94} \text{ Ag}_{5,09})_{6,04} \text{ Pb}_{18,46} (\text{Sb}_{25,81} \text{ Bi}_{11,87})_{37,68} S_{78,75}$	62, 93 59, 79
	$\text{Ag}_{2,00} \text{ Pb}_{6,00} (\text{Sb}_{8,22} \text{ Bi}_{3,78})_{12,00} S_{25,00}$	4051, 55	3, 54 ~ 3, 5	3, 14	$\text{Ag}_{6,28} \text{ Pb}_{18,84} (\text{Sb}_{25,81} \text{ Bi}_{11,87})_{37,68} S_{78,50}$	62, 80 59, 66
	$\text{Ag}_{1,89} \text{ Pb}_{6,86} (\text{Sb}_{9,59} \text{ Bi}_{4,41})_{14,00} S_{28,81}$	4639, 54	4, 05 ~ 4, 0	2, 75	$\text{Ag}_{5,20} \text{ Pb}_{18,87} (\text{Sb}_{26,37} \text{ Bi}_{12,13})_{38,50} S_{79,23}$	62, 57 59, 97
	$\text{Ag}_{2,00} \text{ Pb}_{7,00} (\text{Sb}_{9,59} \text{ Bi}_{4,41})_{14,00} S_{29,00}$	4685, 51	4, 09 ~ 4, 0	2, 75	$\text{Ag}_{5,50} \text{ Pb}_{19,25} (\text{Sb}_{26,37} \text{ Bi}_{12,13})_{38,50} S_{79,75}$	63, 25 61, 00
6	$\text{Pb}_{4,00} (\text{Sb}_{1,33} \text{ Bi}_{4,67})_{6,00} S_{13,00}$	2383, 67	2, 08 ~ 2	5, 5	$\text{Pb}_{22,00} (\text{Sb}_{7,32} \text{ Bi}_{25,68})_{33,00} S_{71,50}$	55
	$\text{Fe}_{1,00} \text{ Pb}_{4,00} (\text{Sb}_{1,33} \text{ Bi}_{4,67})_{6,00} S_{13,00}$	2471, 58	2, 16 ~ 2	5, 5	$\text{Fe}_{3,5} \text{ Pb}_{22,00} (\text{Sb}_{7,32} \text{ Bi}_{25,68})_{33,00} S_{77,00}$	60, 5

Fe _{0,36} Cu _{0,48} Ag _{0,02} Pb _{1,00} (Sb _{1,33} Bi _{1,67}) _{6,00} S _{13,00}	2436, 44	2, 13~2	5, 5	Fe _{1,98} Cu _{2,64} Ag _{0,11} Pb ₂₂ (Sb _{7,32} Bi _{25,68}) _{33,00} S _{71,50}	59, 73 58, 36
(Cu _{0,96} Ag _{0,16}) _{1,12} Pb _{32,00} (Sb _{10,64} Bi _{37,36}) _{48,00} S _{104,56}	19165, 57	16, 74~17	0, 65	(Cu _{0,62} Ag _{0,10}) _{0,72} Pb _{20,80} (Sb _{6,92} Bi _{24,28}) _{31,20} S _{67,96}	52, 72 52, 36
Cu _{1,00} Pb _{32,00} (Sb _{10,64} Bi _{37,36}) _{48,00} S _{104,5}	19148, 93	16, 73~17	0, 65	Cu _{0,65} Pb _{20,80} (Sb _{6,92} Bi _{24,28}) _{31,20} S _{67,92}	52, 65 52, 32
Pb _{4,05} (Sb _{1,66} Bi _{4,34}) _{6,00} S _{13,05}	2366, 84	2, 07~2	5, 5	Pb _{22,28} (Sb _{9,13} Bi _{23,87}) _{33,00} S _{71,78}	55
Pb _{4,00} (Sb _{1,66} Bi _{4,34}) _{6,00} S _{13,00}	2354, 88	2, 06~2	5, 5	Pb _{22,00} (Sb _{9,13} Bi _{23,87}) _{33,00} S _{71,50}	55
Fe _{1,00} Pb _{4,00} (Sb _{1,66} Bi _{4,34}) _{6,00} S _{14,00}	2442, 79	2, 13~2	5, 5	Pb _{22,00} (Sb _{9,13} Bi _{23,87}) _{33,00} S _{77,00}	60, 5
Fe _{0,40} Cu _{0,32} ⁺² Pb _{4,05} (Sb _{1,66} Bi _{4,34}) _{6,00} S _{13,79}	2433, 24	2, 13~2	5, 5	Fe _{5,50} Pb _{22,00} (Sb _{9,13} Bi _{23,87}) _{33,00} S _{75,84}	59, 24 58, 36
Fe _{1,20} Cu _{0,96} ⁺² Pb _{12,15} (Sb _{4,98} Bi _{13,02}) _{18,00} S _{41,29}	7297, 16	6, 37~6, 5	1, 69	Fe _{2,03} Cu _{1,62} Pb _{20,53} (Sb _{8,42} Bi ₂₂) _{30,42} S _{69,78}	54, 60 53, 79
Fe _{1,00} Cu _{1,00} Pb ₁₂ (Sb _{4,98} Bi _{13,02}) _{18,00} S _{41,00}	7248, 16	6, 33~6, 5	1, 69	Fe _{1,69} Cu _{1,69} Pb _{20,28} (Sb _{8,42} Bi ₂₂) _{30,42} S _{69,29}	54, 08 53, 19
Fe _{0,96} Pb _{56,70} (Sb _{23,24} Bi _{60,76}) _{84,00} S _{183,66}	33220, 22	29	0, 379	Fe _{0,36} Pb _{21,49} (Sb _{8,81} Bi _{23,03}) _{31,84} S _{69,61}	53, 69
Fe _{1,00} Pb ₅₇ (Sb _{23,24} Bi _{60,76}) _{84,00} S _{184,00}	33295, 37	29	0, 379	Fe _{0,38} Pb _{21,60} (Sb _{8,81} Bi _{23,03}) _{31,84} S _{69,74}	53, 82
Pb _{3,84} (Sb _{3,35} Bi _{12,65}) _{6,00} S _{12,84}	2169, 15	1, 89~2, 00	5, 5	Pb _{21,12} (Sb _{18,42} Bi _{14,58}) _{33,00} S _{70,62}	54, 12
Pb _{4,00} (Sb _{3,35} Bi _{2,65}) _{6,00} S ₁₃	2207, 84	1, 93~2, 00	5, 5	Pb _{22,00} (Sb _{18,42} Bi _{14,58}) _{33,00} S _{71,50}	55
Fe _{0,61} Cu _{0,11} ⁺² Pb _{3,84} (Sb _{3,35} Bi _{12,65}) _{6,00} S _{13,56}	2233, 29	1, 95~2, 00	5, 5	Pb _{21,12} (Sb _{18,12} Bi _{14,58}) _{33,00} S _{74,58}	54, 12

№ авали- зор	Формула	Мол. вес	Мол. вес 1115	Множи- тель	Число атомов на элементарный объем	Сумма катио- нов
9	Fe _{1,00} Pb _{1,00} (Sb _{3,35} Bi _{2,65}) _{6,00} S ₁₄	2295,35	2,00=2,00	5,5	Fe _{5,5} Pb _{22,00} (Sb _{18,42} Bi _{14,58}) _{33,00} S _{77,00}	60,50
	Fe _{1,00} Pb _{7,68} (Sb _{6,70} Bi _{5,30}) _{12,00} S _{26,68}	4426,23	3,87~4,0	2,75	Fe _{2,75} Pb _{21,12} (Sb _{18,42} Bi _{14,58}) _{33,00} S _{73,37}	56,87
	Fe _{1,00} Pb _{8,00} (Sb _{6,70} Bi _{5,30}) _{12,00} S ₂₈	4534,87	3,96~4,0	2,75	Fe _{2,75} Pb _{22,00} (Sb _{18,42} Bi _{14,58}) _{33,00} S _{77,00}	57,75
	Pb _{7,00} (Sb _{2,42} Bi _{5,58}) _{8,00} S _{19,09}	3542,14	3,09~3,0	3,67	Pb _{26,02} (Sb _{8,88} Bi _{20,48}) _{29,36} S _{70,06}	55,38
	Pb _{7,00} (Sb _{2,42} Bi _{5,58}) _{8,00} S _{19,00}	3520,60	3,07~3,0	3,67	Pb _{25,69} (Sb _{8,88} Bi _{20,48}) _{29,36} S _{69,73}	55,05
	Fe _{0,99} (Cu _{1,42} Ag _{1,28}) _{2,70} Pb _{7,00} (Sb _{2,42} Bi _{5,58}) _{8,00} S _{21,34}	3879,25	3,39~3,5	3,14	Fe _{3,11} (Cu _{4,46} Ag _{4,02}) _{8,48} Pb _{21,98} (Sb _{7,60} Bi _{17,52}) _{25,12} S _{67,00}	58,69 54,45
	Fe _{1,00} (Cu _{1,60} Ag _{1,40}) _{3,00} Pb _{7,00} (Sb _{2,42} Bi _{5,58}) _{8,00} S _{21,50}	3909,31	3,41~3,5	3,14	Fe _{3,14} (Cu _{5,02} Ag _{4,40}) _{9,42} Pb _{21,98} (Sb _{7,60} Bi _{17,52}) _{25,12} S _{67,51}	59,66 54,95
	(Cu _{0,43} Ag _{1,28}) _{1,71} Pb _{7,00} (Sb _{2,42} Bi _{5,58}) _{8,00} S _{19,85}	3713,27	3,24~3,25	3,38	(Cu _{1,45} Ag _{4,33}) _{5,78} Pb _{23,66} (Sb _{8,18} Bi _{18,86}) _{27,04} S _{67,09}	56,48 53,59
	(Cu _{0,50} Ag _{1,50}) _{2,00} Pb _{7,00} (Sb _{2,42} Bi _{5,58}) _{8,00} S _{20,00}	3746,26	3,27~3,25	3,38	(Cu _{1,69} Ag _{5,07}) _{6,76} Pb _{23,66} (Sb _{8,18} Bi _{18,86}) _{27,04} S _{67,60}	57,46 54,48
10	Pb _{6,92} (Sb _{2,56} Bi _{5,44}) _{8,00} S _{18,93}	3489,57	3,05~3,0	3,67	Pb _{25,40} (Sb _{9,40} Bi _{19,95}) _{29,36} S _{69,47}	54,76
	Pb _{7,00} (Sb _{2,56} Bi _{5,44}) _{8,00} S _{19,00}	3508,39	3,06~3,0	3,67	Pb _{25,69} (Sb _{9,40} Bi _{19,95}) _{29,36} S _{69,73}	55,05
	Fe _{1,18} (Cu _{1,73} Ag _{1,18}) _{2,91} Pb _{6,92} (Sb _{2,56} Bi _{5,44}) _{8,00} S _{20,69}	3849,22	3,36~3,5	3,14	Fe _{3,70} (Cu _{5,43} Ag _{3,70}) _{9,14} Pb _{21,73} (Sb _{8,04} Bi _{17,08}) _{25,12} S _{64,97}	59,69 55,12
	Fe _{1,00} (Cu _{2,00} Ag _{1,00}) _{3,00} Pb _{7,00} (Sb _{2,56} Bi _{5,44}) _{8,00} S _{21,50}	3879,37	3,39~3,5	3,14	Fe _{3,14} (Cu _{6,28} Ag _{3,14}) _{9,42} Pb _{21,98} (Sb _{8,04} Bi _{17,08}) _{25,12} S _{67,51}	59,66 54,95
	(Cu _{0,55} Ag _{1,18}) _{1,73} Pb _{6,92} (Sb _{2,56} Bi _{5,44}) _{8,00} S _{19,80}	3679,72	3,21~3,25	3,38	(Cu _{1,86} Ag _{3,99}) _{5,85} Pb _{23,39} (Sb _{8,65} Bi _{18,39}) _{27,04} S _{66,92}	56,28 53,63

14	$(\text{Cu}_{0.62}\text{Ag}_{1.38})_{2.00}\text{Pb}_{7.00}(\text{Sb}_{2.50}\text{Bi}_{3.44})_{8.00}\text{S}_{20.00}$	3728, 72	3, 26 ~ 3, 25	3, 38	$(\text{Cu}_{2.10}\text{Ag}_{4.65})_{6.75}\text{Pb}_{23.66}(\text{Sb}_{3.65}\text{Bi}_{18.39})_{27.04}\text{S}_{67.60}$	57, 46 54, 08
	$\text{Pb}_{5.18}(\text{Sb}_{0.56}\text{Bi}_{3.44})_{4.00}\text{S}_{11.18}$	2219, 00	1, 94 ~ 2	5, 5	$\text{Pb}_{28.49}(\text{Sb}_{3.08}\text{Bi}_{18.92})_{22.00}\text{S}_{61.49}$	50, 49
	$\text{Pb}_{5.00}(\text{Sb}_{0.56}\text{Bi}_{3.44})_{4.00}\text{S}_{11.00}$	2175, 93	1, 90 ~ 2	5, 5	$\text{Pb}_{27.50}(\text{Sb}_{3.08}\text{Bi}_{18.92})_{22.00}\text{S}_{60.50}$	49, 50
	$\text{Fe}_{0.12}(\text{Cu}_{0.05}\text{Ag}_{0.23})_{0.28}\text{Pb}_{5.18}(\text{Sb}_{0.56}\text{Bi}_{3.44})_{4.00}\text{S}_{11.44}$	2296, 66	2, 01 ~ 2	5, 5	$\text{Fe}_{0.66}(\text{Cu}_{0.28}\text{Ag}_{1.26})_{1.54}\text{Pb}_{28.49}(\text{Sb}_{3.08}\text{Bi}_{18.92})_{22.00}\text{S}_{62.92}$	52, 69 51, 92
	$\text{Fe}_{0.18}(\text{Cu}_{0.20}\text{Ag}_{0.92})_{1.12}\text{Pb}_{20.72}(\text{Sb}_{2.24}\text{Bi}_{13.76})_{16.00}\text{S}_{45.76}$	9037, 16	8, 17 ~ 8	1, 375	$\text{Fe}_{0.66}(\text{Cu}_{0.28}\text{Ag}_{1.26})_{1.54}\text{Pb}_{28.49}(\text{Sb}_{3.08}\text{Bi}_{18.92})_{22.00}\text{S}_{62.92}$	52, 69 51, 92
	$\text{Fe}_{0.50}(\text{Cu}_{0.15}\text{Ag}_{0.85})_{1.00}\text{Pb}_{21}(\text{Sb}_{2.24}\text{Bi}_{13.76})_{16.00}\text{S}_{46}$	9095, 61	7, 95 ~ 8	1, 375	$\text{Fe}_{0.69}(\text{Cu}_{0.21}\text{Ag}_{1.17})_{1.38}\text{Pb}_{28.88}(\text{Sb}_{3.08}\text{Bi}_{18.92})_{22.00}\text{S}_{63.25}$	52, 95 52, 26
	$\text{Fe}_{0.28}\text{Ag}_{0.92}\text{Pb}_{20.72}(\text{Sb}_{2.24}\text{Bi}_{13.76})_{16.00}\text{S}_{45.46}$	9014, 58	7, 87 ~ 8	1, 375	$\text{Fe}_{0.38}\text{Ag}_{1.26}\text{Pb}_{28.49}(\text{Sb}_{3.08}\text{Bi}_{18.92})_{22.00}\text{S}_{62.51}$	52, 13 51, 50
	$\text{Fe}_{0.25}\text{Ag}_{1.00}\text{Pb}_{21.00}(\text{Sb}_{2.24}\text{Bi}_{13.76})_{16.00}\text{S}_{45.75}$	9088, 85	7, 94 ~ 8	1, 375	$\text{Fe}_{0.34}\text{Ag}_{1.38}\text{Pb}_{28.88}(\text{Sb}_{3.08}\text{Bi}_{18.92})_{22.00}\text{S}_{62.91}$	52, 60 51, 91
	$\text{Pb}_{4.98}(\text{Sb}_{1.02}\text{Bi}_{2.98})_{4.00}\text{S}_{11.03}$	2132, 67	1, 86 ~ 2	5, 5	$\text{Pb}_{27.39}(\text{Sb}_{5.61}\text{Bi}_{16.39})_{22.00}\text{S}_{60.66}$	49, 39
	$\text{Pb}_{5.00}(\text{Sb}_{1.00}\text{Bi}_{3.00})_{4.00}\text{S}_{11.00}$	2138, 54	1, 87 ~ 2	5, 5	$\text{Pb}_{27.50}(\text{Sb}_{5.5}\text{Bi}_{16.50})_{22.00}\text{S}_{60.50}$	49, 50
15	$\text{Fe}_{0.50}(\text{Cu}_{1.00}\text{Ag}_{0.19})_{1.19}\text{Pb}_{5.00}(\text{Sb}_{1.00}\text{Bi}_{3.00})_{4.00}\text{S}_{12.10}$	2284, 77	1, 99 ~ 2	5, 5	$\text{Fe}_{2.75}(\text{Cu}_{0.55}\text{Ag}_{1.04})_{6.64}\text{Pb}_{27.50}(\text{Sb}_{5.5}\text{Bi}_{16.50})_{22.00}\text{S}_{66.55}$	58, 89 55, 57
	$\text{Fe}_{0.50}(\text{Cu}_{0.90}\text{Ag}_{0.10})_{1.00}\text{Pb}_{5.00}(\text{Sb}_{1.00}\text{Bi}_{3.00})_{4.00}\text{S}_{12.00}$	2266, 52	1, 98 ~ 2	5, 5	$\text{Fe}_{2.75}(\text{Cu}_{0.95}\text{Ag}_{0.55})_{5.50}\text{Pb}_{27.50}(\text{Sb}_{5.5}\text{Bi}_{16.50})_{22.00}\text{S}_{66.00}$	57, 75 55, 00
	$(\text{Cu}_{0.50}\text{Ag}_{0.19})_{0.69}\text{Pb}_{5.00}(\text{Sb}_{1.00}\text{Bi}_{3.00})_{4.00}\text{S}_{11.40}$	2202, 63	1, 92 ~ 2	5, 5	$(\text{Cu}_{2.75}\text{Ag}_{1.04})_{3.79}\text{Pb}_{27.50}(\text{Sb}_{5.5}\text{Bi}_{16.50})_{22.00}\text{S}_{62.70}$	53, 29 51, 40
	$(\text{Cu}_{1.50}\text{Ag}_{0.57})_{2.07}\text{Pb}_{5.00}(\text{Sb}_{1.00}\text{Bi}_{3.00})_{4.00}\text{S}_{12.04}$	2328, 26	2, 03 ~ 2	5, 5	$(\text{Cu}_{8.25}\text{Ag}_{3.14})_{11.38}\text{Pb}_{27.50}(\text{Sb}_{5.5}\text{Bi}_{16.50})_{22.00}\text{S}_{66.22}$	60, 88 35, 19
	$(\text{Cu}_{1.50}\text{Ag}_{0.50})_{2.00}\text{Pb}_{5.00}(\text{Sb}_{1.00}\text{Bi}_{3.00})_{4.00}\text{S}_{12.00}$	2319, 78	2, 03 ~ 2	5, 5	$(\text{Cu}_{8.25}\text{Ag}_{2.75})_{11.00}\text{Pb}_{27.50}(\text{Sb}_{5.5}\text{Bi}_{16.50})_{22.00}\text{S}_{66.09}$	60, 50 55

объему элементарной ячейки сурьмяного лиллианита. Для этого молекулярные веса, подсчитанные для каждой из формул, делились, как и в случае материала из Хвены (см. табл. 6), на молекулярный вес сурьмяного лиллианита. Полученная величина, округленная до 0,25, использовалась для получения соответствующего множителя путем деления на нее числа 11, т. е. количества формульных единиц сурьмяного лиллианита в объеме элементарной ячейки.

Для всех рассчитанных таким образом формул определялась сумма катионов (табл. 7, графа 7), причем в случае присутствия в формуле Cu и Ag эта сумма определялась дважды — второй раз с учетом лишь 1/2 суммы Cu + Ag, т. е. с пересчетом их количества на эквивалентное содержание двухвалентных катионов. Из табл. 7 исключены лишь два анализа (11 и 12) материала из месторождения Урей, поскольку они не дают ничего нового по сравнению с рассмотренными в ней ан. 9 и 10.

Эта таблица показывает, что сумма катионов, равная 55, появляется лишь начиная с висмутового джемсонита (ан. 6, 7, 8). Все анализы висмутового джемсонита можно объединить формулой $Pb_4(Sb, Bi)_6S_{13}$. Варианты же с Fe, Cu, Ag во всех случаях дают недостаточно удовлетворительные результаты.

Пересчетом формул висмутового джемсонита на объем элементарной ячейки установлено содержание в ней $Pb_{22}(Sb, Bi)_{33}S_{71,5}$, следовательно, по отношению $Pb : (Sb + Bi)$ висмутовый джемсонит оказывается антиллиллианитом. Этот факт в сочетании с кристаллохимической близостью Pb и Bi позволяет понять и близость дебаеграмм висмутового джемсонита с дебаеграммами «кобеллитов» Хвены.

Важно отметить, что все три анализа висмутового джемсонита, в том числе и анализ М. С. Сахаровой, обнаруживают в этом отношении очень большое сходство, несмотря на различную качественную роль Sb и Bi при сохранении постоянной их суммы. В то же время материал М. С. Сахаровой по сумме катионов оказывается далек от сурьмяного галенобисмутита (ан. 5), не укладывающегося вовсе в найденную закономерность.

Сумма катионов, очень близкая к 55 (ан. 55,05 и 54,95), получается для материала с Урейского рудного района — ан. 9 и 10, — но только в двух случаях: 1) если Fe, Cu, Ag полностью исключить из анализа; 2) если полностью сохранить их при пересчете на формулу.

В первом случае получаем $Pb_{25,69}(Sb_{9,40}Bi_{19,96})_{29,36}S_{69,73}$ (по более достоверному ан. 10). Если и тут допустить замену Pb на Bi, то эта формула примет вид $Pb_{25,69}Bi_{7,36}(Sb_{9,40}Bi_{12,60})_{22}S_{69,73}$, что соответствует $3,67 \times \times Pb_7Bi_2(Sb_{2,56}Bi_{3,43})_6S_{19}$ или $3,67 \times (Pb_7Bi_2)_9(Sb_{2,56}Bi_{3,43})_6S_{19}$.

В последнем виде эту формулу легко сопоставить с формулой сурьмяного лиллианита $Pb_9Sb_3Bi_3S_{18}$. Таким образом, и материал из Урея может явиться ни чем иным, как одной из разновидностей лиллианита с отношением $Sb : Bi = 1 : 1,34$ и заменой части Pb на Bi в пропорции 7 : 2.

Другой возможный вариант формулы этого минерала $FeCu_2AgPb_7(Sb_{2,56}Bi_{5,44})_8S_{21,50}$ или, выделив, как и в первом случае, Bi, получим $FeCu_2AgPb_7Bi(Sb_{2,56}Bi_{4,44})_7S_{21,50}$, т. е. $Fe(Cu_2Ag)_3(Pb_7Bi)_8(Sb_{2,56}Bi_{4,44})_7S_{21,50}$. В пересчете на объем элементарной ячейки эта формула примет вид $Fe_{3,14}(Cu_{6,28}Ag_{3,14})_{9,42}Pb_{21,98}Bi_{3,12}(Sb_{8,04}Bi_{13,96})_{22}S_{67,51}$.

Для рассматриваемого материала плотность, определенная Келлерами, равна $6,33 \text{ г/см}^3$. Если подсчитать теоретическую плотность, исходя из тех же предпосылок, то она окажется равной 6,94 и 6,57 для первого и второго вариантов формулы соответственно. Таким образом, несмотря на видимую простоту и заманчивость первого из них, ему следует предпочесть второй, включающий в свой состав практически полностью Fe, Cu и Ag, найденные в анализе. Это тем более оправданно, что содержание указанных

элементов достаточно высоко и постоянно (во всех четырех анализах), чтобы объяснить его случайными механическими примесями других минералов.

Анализ висмутового буланжерита из Иллиярви (15) при пересчете дает сумму катионов, равную 55, в двух случаях:

$$1) \text{Fe}_{2,75}(\text{Cu}_{4,95}\text{Ag}_{0,55})_{5,50}\text{Pb}_{27,50}(\text{Sb}_{5,50}\text{Bi}_{16,50})_{22,00} \text{S}_{66} = \\ = 5,5 \times \text{Fe}_{0,50}(\text{Cu}_{0,90}\text{Ag}_{0,10})_1\text{Pb}_5(\text{SbBi}_3)_4\text{S}_{12} \text{ и}$$

$$2) (\text{Cu}_{8,25}\text{Ag}_{2,75})_{11,00}\text{Pb}_{27,50}(\text{Sb}_{5,50}\text{Bi}_{16,50})_{22,00}\text{S}_{66} = \\ = 5,5 \times (\text{Cu}_{1,50}\text{Ag}_{0,50})_2\text{Pb}_5(\text{SbBi}_3)_4\text{S}_{12}.$$

В обоих случаях в формуле находятся Cu и Ag, причем в первом варианте еще и Fe. К сожалению, данными для окончательного решения, какая из формул является более правильной, мы не располагаем.

Сходство между рассмотренными минералами выявляется еще больше, если их непосредственно сопоставить друг с другом и с известными для этих минералов определениями плотности (табл. 8). При этом отчетливо видна прямая зависимость между экспериментальной величиной плотности и цифрой, полученной расчетом (исключение составляют ан. 6 и 7). Надо сказать, что экспериментальные величины, полученные для соответствующего материала, носят весьма ориентировочный характер, поскольку при определении плотности возникали большие затруднения из-за чрезмерной тонкости изучавшейся фракции. Поэтому и в данном случае совпадение следует считать вполне достаточным.

Интересно также отметить, что после исключения из суммы избыточного против теоретического ($\text{Sb} + \text{Bi} = 22$) количества висмута отношение $\text{Sb} : \text{Bi}$ в остатке для ан. 13 приближается к соответствующему отношению в ан. 16, 17, 18, т. е. в «кобеллитах» Хвены. Точно так же для материалов

Таблица 8

Сопоставление теоретической и экспериментальной плотностей «кобеллитов»

№ анализ	Ф о р м у л а	Отношение Sb:Bi за вычетом Bi, замещающего Pb	Z	Теоретическая плотность	Экспериментальная плотность
6	$\text{Pb}_4(\text{Sb}_{1,33}\text{Bi}_{4,67})_6 \text{S}_{13}$	1 : 3,50	5,5	7,07	~6,2
7	$\text{Pb}_4(\text{Sb}_{1,66}\text{Bi}_{4,34})_6 \text{S}_{13}$	1 : 2,61	5,5	6,99	~6,5
8	$\text{Pb}_4(\text{Sb}_{3,35}\text{Bi}_{2,65})_6 \text{S}_{13}$	1,25 : 1	5,5	6,55	?
9—12 (по ан. 10)	$\text{FeCu}_2\text{AgPb}_7\text{Bi}(\text{Sb}_{2,56}\text{Bi}_{4,44})_7 \text{S}_{21,50}$	1 : 1,73	3,14	6,57	6,334
13	$\text{FePb}_3\text{Bi}_2(\text{Sb}_{3,60}\text{Bi}_{4,40})_8 \text{S}_{25}$	1 : 1,22	2,75	6,67	6,30 (6,48 по Наффильду?)
15	$\text{Fe}_{0,50}(\text{Cu}_{0,90}\text{Ag}_{0,10}) \text{Pb}_5(\text{SbBi}_3)_4 \text{S}_{12}$ или	1 : 3	5,5	6,72	?
	$(\text{Cu}_{1,50}\text{Ag}_{0,50})_2\text{Pb}_5(\text{SbBi}_3)_4 \text{S}_{12}$	1 : 3	5,5	6,88	
16	$(\text{FePb}_5)_6(\text{Sb}_{1,86}\text{Bi}_{2,14})_4 \text{S}_{12}$	1 : 1,15	5,5	6,38	6,14
17	$\text{Pb}_3\text{SbBiS}_6$	1 : 1	11	6,79	?
18	$\text{Pb}_3\text{SbBiS}_6$	1 : 1	11	6,79	6,63

Sb : Bi	Устараситы Pb (Bi, Sb) ₁₀ *	Висмутовые цинкениды Pb ₃ (Bi, Sb) ₁₄ S ₁₇	Кобэл
			висмутовые джемсонит-антилиллианиты Pb ₄ (Bi, Sb) ₁₃ S ₁₃
1 : 18	Pb (Sb _{0,30} Bi _{5,70}) ₆ S ₁₀ (2)**		
1 : 12	Pb (Sb _{0,47} Bi _{5,53}) ₆ S ₁₀ (1)	Pb ₆ (Sb _{1,05} Bi _{12,94}) ₁₄ S ₂₇ (3)	
1 : 6		Pb ₆ (Sb _{2,07} Bi _{11,93}) ₁₄ S ₂₇ (4)	
1 : 3			Pb ₄ (Sb _{1,5} Bi _{4,5}) ₆ S ₁₃ (6, 7)
1 : 2			
1 : 1			Pb ₄ Sb ₃ Bi ₃ S ₁₃ (8)

* После названия минерала дана формула свинцово-сурьмяно-висмутового остатка.

** Цифры в скобках у формул означают номера соответствующих анализов.

с Урейского месторождения это отношение снижается до 1 : 1,73, но остается близким к 1 : 2.

Различные варианты формул анализов устарасита (ан. 1, 2), висмутового цинкенида (ан. 3, 4), сурьмяного галенобисмутита (ан. 5) и висмутового буланжерита из Болиден (ан. 14) не подчиняются установленной закономерности, т. е. сумма их катионов не равна и далека от 55.

Таким образом, кобеллитами следует называть минералы, имеющие очень сходные рентгенограммы и состав, построенный на основе лиллианита, в котором висмут замещается на сурьму чаще всего в пропорции 1 : 1, в некоторых случаях 1 : 2 (ан. 9—12), 1 : 3 (ан. 15), а Pb может замещаться на Bi, Fe, Ag, Cu. Следует отметить, что из-за кристаллохимических различий этих элементов подобные замещения должны иметь не непрерывный, а изоморфно-ступенчатый характер, выражающийся в целочисленности коэффициентов в формулах соответствующих минералов.

К этому же семейству кобеллитов по сходству дебаеграмм можно отнести и висмутовый джемсонит, памятуя, что по соотношению катионов Pb и (Sb + Bi) он является антилиллианитом. Отношение Sb : Bi в изученных образцах висмутового джемсонита изменяется ступенчато от 1 : 1 до 1 : 3.

При принятом подходе 12 из 18 рассмотренных анализов отвечают минералам, которые можно объединить в семейство кобеллитов (табл. 9), подразделяющееся на подсемейство висмутовых джемсонитов (3 анализа) и собственно кобеллитов (9 анализов). Среди первых следует выделять уже сейчас два минеральных вида: сахаровант Pb₄Sb₃Bi₃S₁₃ и висмутовый джемсонит — Pb₄(Sb_{1,5}Bi_{4,5})₆S₁₃, не имеющий пока самостоятельного названия.

висмутовых сульфоселей

литы	висмутовый буланжерит $Pb_3(Sb, Bi)_4(S, Se, Te)_{11}$	сурьмяный галенобисмутит $PbSbBiS_4$
собственно кобеллиты $(XPb)_3(Sb, Bi)_2S_9$ где $X = Fe, Bi, Y_2 Cu, Y_2 Ag$		
	$Pb_5(Sb_{0,56}Bi_{3,44})_4(S, Se, Te)_{11}$ (14)	
$Fe_{0,50}(Cu_{0,90}Ag_{0,10})_1 Pb_3(SbBi_3)_4 S_{12}$ или $(Cu_{1,50}Ag_{0,50})_2 Pb_3(SbBi_3)_4 S_{12}$ (15)		
$FeCu_2AgPb_7Bi(Sb_{2,56}Bi_{1,44})_7 S_{21,50}$ (9—12)		
$FePb_9Bi_2(Sb_{3,60}Bi_{4,40})_8 S_{25}$ (13) $FePb_5(Sb_{1,86}Bi_{2,14})_4 S_{12}$ (16) Pb_3SbBiS_8 (17, 18)		$PbSbBiS_4$ (5)

Из подсемейства собственно кобеллитов следует выделять уже сейчас пять минеральных видов в соответствии с формулами, приведенными в табл. 9. Если учесть, что оставшиеся анализы могут также соответствовать еще 6 самостоятельным минеральным видам, то общее число их в описываемой группе составит 13.

Являются ли проанализированные минералы единственными возможными вариантами ступенчатого замещения в собственно кобеллитах или могут быть и другие случаи? Являются ли устарасы, сурьмяные цинкены, висмутовый буланжерит и сурьмяный галенобисмутит чисто свинцово-сурьмяно-висмутовыми минералами или в их состав входят также другие элементы? Ответы на эти вопросы дадут дальнейшие исследования как природных минералов, так и синтетических продуктов.

В связи с установленными особенностями замещений в минералах на основе сурьмяного лиллианита первоочередной задачей, очевидно, следует считать пересмотр наших представлений о козалите и других свинцово-висмутовых сульфосолях, особенно тех, в составе которых обнаруживаются постоянные примеси Fe, Cu, Ag (Годовиков, 1969).

Явление ступенчатого замещения, вызывающее образование надструктур среди кобеллитов, уже подозревавшееся Гаком и Купкой (Нак, Кирка, 1958), заслуживает специального изучения, тем более что оно может носить гораздо более общий характер.

Даже в кристаллографически изотропных минералах силы химической связи в разных направлениях различаются часто весьма значительно, что неизбежно должно приводить не к статистическому, а к ступенчатому (по определенным плоскостям) изоморфизму. Например, наличие спайности

у галенитоа днзначно свидетельствует о разной силе связи в кристаллической решетке в зависимости от направления. Это подтверждается возникновением октаэдрической отдельности в галените, содержащем в виде твердого раствора различные соединения висмута, выделяющиеся при распаде вдоль плоскостей октаэдра. Примеры различия в силах связей среди кубических минералов весьма многочисленны. Тем более они очевидны для минералов низших сингоний. Поэтому следует признать пересмотр наших представлений об изоморфизме и, в частности, пространственных соотношениях замещающих и замещаемых частиц необходимым и назревшим. В общем случае изоморфизм не может быть статистическим, что с особенной яркостью проявляется в кобеллитах.

ЛИТЕРАТУРА

- Бонштедт-Куплетская Э. М. (1960). Кобеллит. «Минералы», справочник, т. I. М., Изд-во АН СССР.
- Годовиков А. А. (1965). Минералы ряда висмутин—галенит. Новосибирск, «Наука».
- Годовиков А. А. (1967). О роли меди и серебра в свинцово-висмутовых минералах. В данном сб.
- Годовиков А. А., Белицкий И. А., Богданова В. И., Кляхин В. А., Киркинский В. А., Колонин Г. Р., Малиновский И. П. (1966). Некоторые результаты работ Лаборатории экспериментальной минералогии ИГиГ СО АН СССР в 1965 г. — Геол. и геофиз. № 8.
- Годовиков А. А., Кляхин В. А., Федорова Ж. Н., Лейбсон Р. М. (1966). Экспериментальное изучение системы $PbS - Bi_2S_3$. — В сб. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии», т. 5. Новосибирск, «Наука».
- Годовиков А. А., Кочеткова К. В., Колонин Г. Р., Богданова В. И. (1969). Висмутовые минералы Устарасайского месторождения. Там же, т. 6.
- Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К. (1950). Система минералогии, т. I, полутом I. М., ИЛ.
- Костов Ив. (1967). Минералогия. София, Изд-во «Наука и искусство».
- Костов Ив. (1959). Висмутовый джемсонит или сахароваит — новый минеральный вид. Тр. Минералог. музея АН СССР, вып. 10.
- Малевский А. Ю., Рихтер Т. Л., Верес Г. И. (1964). О свинцово-висмутовых сульфосолях и изоморфном замещении в них серы селеном. Тр. ИМГРЭ, вып. 18.
- Рамдор П. (1962). Рудные минералы и их срastания. М., ИЛ.
- Сахарова М. С. (1955). О висмутовых сульфосолях Устарасайского месторождения. Тр. минералог. музея АН СССР, вып. 7.
- Штрунц Х. (1962). Минералогические таблицы. М., ГОТИ лит. по горн. делу.
- Borgström L. H. (1910). Mineralogiska notiser 7—10. Geol. Fören. Stock., Förhändl., Bd. 32.
- Flink G. (1914). Bidrag till sveriges mineralogi II, Ark. Kemi, Min. Geol., Bd. 3, Ht. 6.
- Hak Y., Kupka F. (1958). Identifikace kobeletu z Hummelu ve Spěšskogemer-ském Rudohorí. Casop. pro Min. Geol., Roc. 3, c. 1.
- Keller H. F., Keller H. A. (1889). A new variety of kobellite. Journ. Amer. Chem. Soc., Vol. 7.
- Novák F. (1961). Kobellit ze žily Āaria u Rožnavy. Věstník UUG, Roc. 36, č. 2.
- Nuffield E. W. (1948). Observation on kobellite. Univ. Toronto Stud. Geol. ser., No. 52.
- Ödman O. H. (1941). Geology and ores of the Boliden deposits, Sweden. Sveriges geol. Undersökning, Årsbok 35 (№ 438).
- Raimondi A. (1939). Minéraux du Pérou, Paris.
- Salanci B. (1965). Untersuchungen am System $Bi_2S_3 - PbS$. Neues Jahrbuch Mineral., Monatshefte, Ht. 12.
- Shannon E. V., Washington (1921). — see Doelter C., Leitmeier H. (1926) Handbuch der Mineralchemie, Bd. 4, Erste Hälfte, Dresden und Leipzig.
- Trdlíčka Z., Kupka F. (1957). Kobellit a ryzi vizmut z lokality Fichtenhübel na Slovensku. Sborník UUG.

ON THE SYSTEMATIC OF THE LEAD-ANTIMONY-BISMUTH SULPHOSALTS

It is shown that all lead-antimony-bismuth sulphosalts can be divided into 13 mineral species. The many of them contents Cu, Ag and Fe as intimate parts of the minerals. The name kobellite ought to be use as a family name of all discribed minerals. This family is divided into two subfamilies: 1) subfamily of proper kobellites, regarded as derivative forms of antimony lillianite and 2) subfamily of antylillianite—bismuth jamesonite. It is confirmed Kostov's point of view, that Sb: Bi ratio in these minerals is discontinuous. The same can be stated about Cu, Ag and Fe.

А. А. ГОДОВИКОВ,
К. В. КОЧЕТКОВА, Г. Р. КОЛОНИН, В. И. БОГДАНОВА

ВИСМУТОВЫЕ МИНЕРАЛЫ УСТАРАСАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Свинцово-висмутовые сульфосолы до настоящего времени являются, пожалуй, одной из наиболее изученных и в то же время запутанных групп минералов. Этому способствует, с одной стороны, нахождение их в сравнительно небольших скоплениях, с другой — большие трудности диагностики.

Из отечественных месторождений наиболее известно значительными скоплениями указанных минералов Устарасайское в Узбекской ССР. Именно на нем М. С. Сахаровой (1955) был обнаружен ряд новых сульфосолов: устарасит, висмутовый джемсонит, «минерал типа рецбаниита». Ею же описан и висмутин с высоким содержанием свинца. При этом большинство указанных минералов, как отмечает и сама Сахарова, нуждалось в дополнительном изучении.

Именно с этой целью нами был произведен сбор образцов на Устарасайском месторождении, результаты исследования которых и явились основой настоящей работы. К сожалению, в то время (1960 г.) на месторождении никаких горных работ не велось и все образцы пришлось брать из отвалов. Поэтому каких-либо наблюдений относительно последовательности выделения отдельных парагенетических ассоциаций минералов и их пространственного размещения сделать не удалось.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Минераграфически образцы исследовались на микроскопах типа Pol-mi-A, MeF (фирмы Райхерт) и МИН-8, определение твердости — на твердометре фирмы Райхерт, входящем в комплект микроскопа MeF; спектры отражения изучались на установке типа ФМЭ-1 при тщательно контролируемой и воспроизводимой фиксации образца и осветительной системы.

Плотность D во всех случаях определялась пикнометрически. К сожалению, из-за мелкости фракций при определении плотности возникали большие затруднения, поэтому цифры, приводимые ниже, следует рассматривать как весьма ориентировочные.

Рентгенографическое изучение проводилось на установке УРС-60 в камере типа РКД-57 при Co -излучении; материал отбирался путем высверливания иглой поверхности зерен из аншлифа при наблюдении под микроскопом и собирался стеклянным волоском, на кончик которого предварительно наносился шеллак. В некоторых случаях использовался материал, отобранный под бинокуляром.

Ход химического анализа

Велось одновременно два анализа, каждый из навески в 0,1 г. Пробу растворяли в 5 мл концентрированной азотной кислоты, насыщенной бромом; в присутствии капли брома она оставлялась сначала на холоду (5—10 мин), затем ее держали на водяной бане (не открывая покровного стекла) до полного растворения навески и улетучивания брома. Добавляли 30—40 мл воды, отфильтровывали осадок, промывали его разбавленной азотной кислотой, помещали в тот же стакан и проводили мокрое сжигание фильтра смесью концентрированной азотной и серной кислот. Остаток упаривали до паров серного ангидрида, прибавляли серной кислоты до 5 мл, 10 мл воды и фильтровали. Осадок использовался для определения нерастворимого остатка. Сернокислый фильтрат доводили водой до 25 мл. В одной из аликвот фотометрически определяли сурьму с пирокатехинфиолетовым (Быховцева, 1961), чтобы знать какое количество сурьмы необходимо внести в стандартный раствор висмута при фотометрическом определении его с 3 мл 10%-ной тиомочевины из другой аликвотной части, выпаренной досуха, растворенной в 1 мл азотной кислоты и доведенной до 25 мл.

Основной азотнокислый фильтрат от обеих навесок разбавлялся водой до 350—400 мл и нагревался почти до кипения. Затем вводилась добавка 100—150 мг хлористого натрия и раствор кипятился 7—10 мин. После двухчасового стояния на теплой плитке осадок отфильтровывался через фильтр «белая лента» и промывался 6—7 раз теплой водой. Осадок на фильтре обкапывался концентрированной азотной кислотой, затем 2—3 раза промывался горячей азотной кислотой (1:1) и 4—5 раз разбавленной (1:20). После растворения фильтр проверялся на висмут по реакции с тиомочевинной.

Растворенный азотнокислый висмут подпаривался, переносился во взвешенный кварцевый или платиновый тигель, выпаривался досуха на плитке, затем прокаливался при 600—610°. Определение висмута заканчивалось взвешиванием в виде Bi_2O_3 .

Фильтрат от гидролизного висмута доводился до 500 мл. В аликвоте 100 мл из 500 мл после подпаривания определялся висмут с тиомочевинной (порядка 0,5—1,0%), который остался в растворе после гидролиза.

Навеска I

Определение серы. Аликвоту 200 мл из 500 мл выпаривали досуха. Остаток растворяли в 3—4 мл концентрированной соляной кислоты. Затем снова выпаривали почти досуха. Добавляли 1—2 мл HCl (1:1) и разводили водой до 50—60 мл, нагревали почти до кипения, добавляли аммиак до явного запаха. После 30-минутного стояния осадок отфильтровывали, промывали подаммиаченным 1%-ным раствором хлористого аммония. Осадок использовался для фотометрического определения железа с сульфо-салициловой кислотой (Пономарев, 1961). Фильтрат нагревался почти до кипения, к нему добавляли соляную кислоту до нейтральной реакции по метилоранжу и 3—4 капли избытка. Затем приливали 3 мл горячего 10%-ного хлористого бария и оставляли на ночь.

Определение Pb , Cu , Cd , и Bi , оставшихся в растворе после гидролиза. 1. Аликвоту 200 мл из 500 мл выпаривали досуха. Затем остаток растворяли в таком количестве соляной кислоты, чтобы после добавления аммиака раствор, доведенный до определенного объема, был 1N по HCl и 4N по NH_4Cl . Этот раствор использовался для полярографического определения висмута $[E_{1/2} = -0,35 - 0,4\text{в}]$.

перешедшего в фильтрат за счет неполноты гидролиза, медь [$E_{1/2} = -0,5 - 0,55 \text{ в}$], кадмий [$E_{1/2} = -0,85 \text{ в}$] и свинец [$E_{1/2} = -0,65 - 0,7 \text{ в}$].

2. В висмутовом джемсоните аликвоту 200 мл из 500 мл выпаривали досуха, добавляли 7—8 мл концентрированной серной кислоты. Для удаления нитрат-ионов раствор доводили до паров серного ангидрида, остаток смачивали водой и выпаривали до паров, повторяя эту операцию дважды. Затем добавляли 70—80 мл воды и кипятили 7 мин. На другой день отфильтровывали через фильтр синяя лента, промывали 1%-ной серной кислотой, осадок вместе с фильтром помещали в тот же стакан, где проводилось осаждение. Его заливали 15—20 мл ацетатной смеси (4% по CH_3COOH и 30% по $\text{CH}_3\text{COONH}_4$); нагревали, отфильтровывали и промывали разбавленным ацетатным раствором (1 : 100). Фильтрат доводили водой до 100 мл, и из него брали аликвоты на комплексонометрическое определение свинца (Богданова, 1967) и висмута, захваченного сульфатом свинца, с тиомочевинной. Найденный висмут (порядка 0,1—0,15%) вычитался из свинца. Фильтры от растворенного свинца заливали 2—3 мл ацетатной смеси и водой и проверяли на наличие свинца комплексонометрически.

Фильтрат от свинца выпаривали досуха, растворяли в 5 мл концентрированной HCl , добавляли 2,8 мл NH_4OH , 2,2 мл воды и 2—3 капли 0,1%-ного раствора желатина. Полярнографически определяли свинец (порядка 0,5—0,9%), перешедший в фильтрат за счет растворимости сульфата и прибавляли его к основному свинцу. По этой же полярнограмме определяли содержание меди, кадмия и висмута, находившегося в растворе после осаждения свинца. Суммируя этот висмут с тем, что попал в сульфат свинца, получали еще одно значение для висмута, оставшегося в растворе в результате неполноты гидролиза.

Навеска II

В случае висмута. Все делали так, как и в первой навеске, только в одной из аликвот (200 мл из 500 мл) вместо определения серы, проводили полярнографическое определение Cu ($E_{1/2} = -0,55 - 0,6 \text{ в}$); Cd ($E_{1/2} = -0,9 - 1,0 \text{ в}$); сумму Co и Ni ($E_{1/2} = -1,1 - 1,2 \text{ в}$); Zn ($E_{1/2} = -1,5 - 1,6 \text{ в}$); Mn ($E_{1/2} = -1,7 - 1,75 \text{ в}$). Для этого выпаренный сухой остаток растворяли в таком количестве соляной кислоты, чтобы при добавлении аммиака конечный раствор был 1N по NH_4OH и 1N по NH_4Cl .

В случае висмутового джемсонита. 400 мл из 500 мл основного азотнокислого раствора выпаривали досуха. Выделяли сульфат свинца. Сернокислый фильтрат делили на две части и выпаривали досуха. Одну использовали для полярнографического определения Pb , Bi , Cd на фоне 4N по NH_4Cl и 1N по HCl , а другую — для определения Cu , Cd , ΣNi , Co , Zn , Mn на хлоридно-аммиачном фоне. Из отдельных микронавесок в 5—30 мг определяли медь фотометрически с пикрамином Р (Богданова, 1967), сурьму с пирокатехинфиолетовым (Церковницкая, 1961).

При анализе минералов с высоким содержанием сурьмы ($> 3\%$) использовались приемы из методик, разработанных Ю. С. Нестеровой (1961), В. М. Сендеровой (1959), Э. А. Остроумовым (1952).

При приготовлении плавня, а также при полярнографических определениях элементов использовались рекомендации Ф. А. Ферьянчика.

Во всех случаях из растертого для химического анализа материала готовился аншлиф, изучавшийся в масляной иммерсии под микроскопом с подсчетом, если это было необходимо, количественных соотношений отдельных минералов по методу сетки.

Висмутин

В основном этот минерал приурочен к участкам сливного молочно-белого кварца, образуя в нем вкрапленность одиночных пластинчатых зерен или агрегатов. Кроме того, он наблюдался в образцах молочно-белого кварца, содержащих большое количество пустот (возможно выщелачивания). Пустоты в кварце иногда заполнены смесью пористого лимонита, гидроокислов марганца и вторичных минералов висмута. В некоторых из них встречается висмутин в окружении лимонита.

Выделения висмутина имеют пластинчатую форму и достигают 3,5 см в длину и 0,5 см в ширину. Обычно они изъеденные, с поверхности нередко покрыты тонкой корочкой или пленкой вторичных минералов висмута от серого, желтого до бурого цвета (из-за примесей гидроокислов железа).

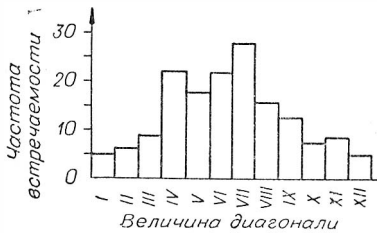


Рис. 1. Гистограмма результатов измерения твердости висмутина (200 замеров).

Классовые промежутки: I — 59—60; II — 60,1 — 61; III — 61,1 — 62; IV — 62,1 — 63; V — 63,1—64; VI — 64,1 — 65; VII — 65,1 — 66; VIII — 66,1 — 67; IX — 67,1—68; X — 68,1 — 69; XI — 69,1 — 70; XII — 70,1 — 71.

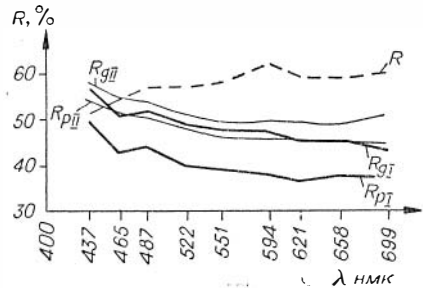


Рис. 2. Спектр отражения висмутина (R_{gl} и R_{pl}), висмутового джемсонита (R_{gII} и R_{plI}) и сульфотеллурида (R).

Цвет висмутина в свежем изломе стально-серый, блеск сильный металлический. Мягок (очень легко чертится стальной иглой).

Твердость, измеренная в аншлифе на разрезах с явно выраженной спайностью, т. е. $\perp(010)$, при нагрузке в 10 г, в среднем равна $156,46 \text{ кг/мм}^2$ (из 160 измерений), отклоняясь от минимального значения твердости — $153,5 \text{ кг/мм}^2$ до максимального — $161,3 \text{ кг/мм}^2$ со среднеквадратичным отклонением $\sigma = 8 \text{ кг/мм}^2$. Анизотропия твердости на этих разрезах не выявляется (рис. 1).

При раздавливании между двумя стеклами зерна висмутина распадаются по спайности вдоль удлинения на ряд вытянутых пластинок, вплоть до тонких иголок. Хрупок. $D = 6,4 \text{ г/см}^3$.

Полируется хорошо, при недостаточном полировании в висмутине отчетливо выявляется спайность в одном направлении по (010) и следы пластической деформации в виде искривлений и поперечных блоков разного размера, имеющих иногда клиновидную форму и отличающихся своей оптической ориентировкой.

В отраженном свете висмутин белый, по сравнению с самородным висмутом — голубовато-серый, и по цвету не отличим от висмутового джемсонита. Сильно анизотропен. Двухотражение в воздухе заметное, в масле очень отчетливое. Эффекты анизотропии сильные от светло-серых до фиолетово-красных и индигово-зеленых. Погасание относительно удлинения прямое. Отражательная способность высокая (табл. 1).

Таблица 1

Результаты измерения отражательной способности висмута, сульфосоли и сульфотеллурида

Область спектра $\lambda = \text{нмк}$	Висмутин		Сульфосоли (висмутовый джемсонит)		Сульфотеллурид
	R_g	R_p	R_g	R_p	R
437	56,65	49,38	57,92	53,54	51,53
465	50,95	42,50	54,92	51,33	54,70
487	51,22	43,70	53,68	50,19	57,26
522	48,47	39,32	50,83	47,53	57,47
551	47,5	38,97	49,22	46,12	58,70
594	46,90	37,89	49,25	45,00	61,82
621	45,65	36,41	49,16	45,28	59,50
658	44,76	37,35	49,00	45,01	59,12
699	43,03	37,12	51,29	44,50	60,38

Кривая коэффициентов отражения висмута (рис. 2) по R_g плавно понижается от синего-голубой области спектра к красной и лишь при $\lambda = 487 \text{ нмк}$ имеет очень слабое поднятие. Кривая коэффициентов отражения по R_p идет параллельно кривой R_g и лишь в красной области спектра незначительно приближается к ней.

Поведение при травлении: от HNO_3 (1 : 1) вскипает и чернеет через 30 сек. Остальные стандартные реактивы не действуют — раствор Na_2S концентрации 1 : 5 и насыщенный не травит даже в течение 5 мин.

В скрещенных николях в висмутине наблюдается механическое двой-

никование в виде системы клиновидных полисинтетических двойников (рис. 3) или в виде одиночных узких полос, разделяющих зерно на два участка (рис. 16). Все они, как правило, ориентированы перпендикулярно удлинению. Приурочиваясь обычно к трещинке, двойники отходят от нее в противоположные стороны (рис. 4). Трещины спайности в них смещаются и располагаются под небольшим углом по отношению к первоначальному направлению спайности в недеформированной части зерна. Нередко в зернах висмута наблюдается волнистое погасание, также свидетельствующее о механических напряжениях. В некоторых из них в отдельных участках преимущественно вытянутых параллельно направлениям спайности, выделяются мелкозернистые агрегаты висмута гранобластной структуры с примесью зернышек самородного висмута (рис. 5).



Рис. 3. Группы клиновидных двойников деформации висмута. Аньшлиф 36. Николи +, ув. 220.

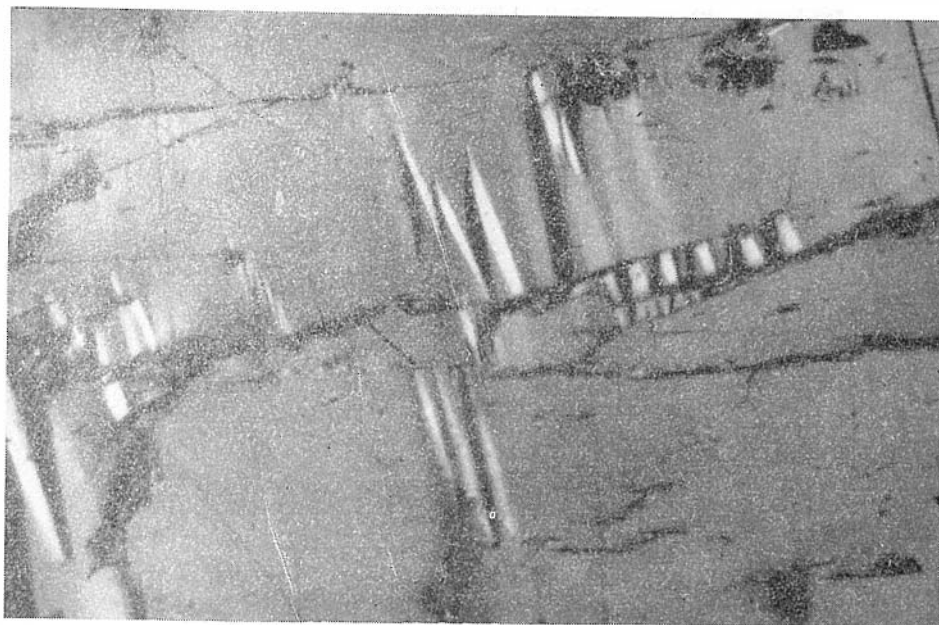


Рис. 4. Ясно выраженные клиновидные двойники деформации висмутинна. Аншлиф 4_{a-1} . Николи $\perp$, ув. 215.



Рис. 5. Перекристаллизация висмутинна в мелкозернистый агрегат висмутинна и самородного висмута гранобластовой структуры, развивающей параллельно спайности исходных зерен; видны также двойники деформации. Аншлиф 4_{a-1} . Николи $\perp$, ув. 220.



Рис. 6. Развитие сульфосоли на границе висмута с кварцем. Аншлиф 5₁. Николи +, ув. 220.

Под микроскопом висмутин наблюдался преимущественно в кварце, в образце же с большим содержанием арсенопирита — в арсенопирите. Как правило, висмутин приурочен к промежуткам зерен кварца, иногда выполняя их одним индивидом. Располагаясь в пустотах среди хорошо ограненных кристаллов кварца, зерна и агрегаты зерен висмута повторяют их границы, обычно извилистые, а в случае выполнения пустот со щетками друзовидного кварца — ровные и прямые. В аншлифах висмутин наблюдается с висмутовым джемсонитом, самородным висмутом, халькопиритом, пиритом, пирротинотом, арсенопиритом, железистым карбонатом и вторичными минералами.

С сульфосолями и железистым карбонатом висмутин образует тесные срастания среди кварца. Он либо нарастает непосредственно на кварц, либо отделяется от него агрегатом пластинок или иголочек сульфосоли. Последние, как правило, протыкают кварц и висмутин (рис. 6). Такие взаимоотношения указывают на то, что сульфосоли выделялась несколько позже.

Висмутин и железистый карбонат в кварце отделяются друг от друга чаще всего висмутовым джемсонитом или цепочкой идиоморфных зернышек арсенопирита.

Срастания висмута с самородным висмутом рассматриваются при описании последнего.

Пирит обычно наблюдается в висмутине в виде включений идиоморфных зерен и их агрегатов размером до 0,1 мм. Халькопирит располагается лишь по границам зерен висмута, выделяясь после него.

Со сфалеритом взаимоотношения висмута не совсем ясны, но, по-видимому, последний образуется позже.

По отношению к арсенопириту висмутин является более поздним минералом, так как, находясь в кварце, содержит редкие единичные идиоморфные зернышки арсенопирита, а при большом количестве последнего наблюдается между зерен арсенопирита, иногда цементируя отдельные их обломки.

Результаты микроспектрального и спектрального полуквантитативного анализа висмутита и висмутового джемсонита*

№ сбр.	Минералы и их морфологические различия	Э Л Е М Е Н Т Ы																	Примечание									
		Bi	Pb	S	Sb	Cu	Ag	Fe	Zn	Cd	Sn	Ga	In	Te	Ti	Hg	Au	W		Mo	Ti	Ni	Mn	Ca	Mg	Al	Si	As
	Висмутин																											
2		мн.	≥ 1	мн.	≤ 1	≤ 1	н/обн.	сл.																				н/обн.
5 ₁		мн.	≥ 1	мн.	н/обн.	≤ 1	—»—	сл.																				—»—
5a		мн.	≥ 5	мн.	≥ 1	≤ 1	—»—	сл.																				—»—
30		мн.	≥ 1	мн.	≤ 1	≤ 1	—»—	≤ 1																				—»—
36		мн.	≥ 1	мн.	~ 1	≥ 1	~ 1	сл.																				—»—
46		мн.	сл.	мн.	≤ 1	≤ 1	—»—	≤ 1																				—»—
54		мн.	н/обн.	мн.	н/обн.	≤ 1	—»—	≤ 1																				—»—
71		мн.	≥ 5	мн.	≥ 1	≤ 1	—»—	≤ 1																				—»—
79		мн.	≥ 5	мн.	~ 1	≤ 1	—»—	> 1																				> 1
36		мн.	мн.		мн.	~ 0,1	0,08	~ 0,1	0,003	0,01	0,003			0,5	сл.													~ 1,0
48		мн.	мн.		> 1,0	0,05	0,088	~ 0,1		сл.	сл.			~ 1,0														
	Висмутовый джемсонит																											
14		мн.	мн.		мн.	> 1,0	0,3	~ 0,5	0,02	0,03	0,003		сл.	0,01	0,0005					0,001				~ 0,1	0,03	> 5	3,0	сл.
31		мн.	мн.		мн.	~ 1,0	0,3	~ 1,0	0,008	0,02	0,003		0,0008	0,01	0,002		0,001		0,8	0,0006	сл.			~ 1,0	0,5	> 5	~ 5,0	0,1
79		мн.	мн.		мн.	~ 1,0	0,3	~ 3,0	0,02	0,01	0,001	0,0002	0,0006	0,2	0,001	0,03	0,001				0,01	0,001	> 1,0	0,5	> 10	> 10	мн.	
83	Пластинчатый	мн.	мн.	мн.	≥ 1	≤ 1	≤ 1	сл.																				н/обн.
31	—»—	мн.	мн.	мн.	≥ 1	≤ 1	≥ 3	≤ 1																				—»—
79	Гонкопластинчатый	мн.	мн.	мн.	≥ 1	≤ 1	≤ 1	сл.																				—»—
71	Игольчатый	мн.	мн.	мн.	н/обн.	н/обн.	н/обн.	≤ 1																				—»—
4a	—»—	мн.	мн.	мн.	≥ 1	≤ 1	—»—	< 1																				—»—
36	—»—	мн.	мн.	мн.	> 1	≤ 1	≥ 1	сл.																				—»—
73	—»—	мн.	мн.	мн.	≥ 1	≤ 1	≤ 1	сл.																				—»—
79	Игольчатый среди карбоната	мн.	мн.	мн.	≤ 1	≤ 1	≤ 1	сл.																				—»—

* Анализ с № 1 по 9 и с 16 по 23 выполнены непосредственно на анализе Н. В. Арнаутовым и О. В. Киреевым.

Отмечаемые в висмутине включения принадлежат самородному висмуту и сульфотеллуриду, часто встречающимся в тесном сростании друг с другом. Подробно они описываются ниже.

Микроспектральный анализ (табл. 2) показал почти во всех девяти исследованных образцах висмутина наличие примесей Pb, Sb и Cu в количествах, близких или превышающих 1%. Лишь в образце 46 содержание Pb значительно ниже 1% (следы), а в образце 54 он вовсе не обнаружен. Сурьма не установлена в двух образцах (обр. 51 и 54), причем в одном из них не обнаружен и свинец. Во всех девяти анализах установлено железо, содержание которого изменяется от следов до 1% и более, причем максимальное содержание железа отмечено в образце, для которого установлена значительная примесь мышьяка (обр. 79). Вероятнее всего это связано с примесями арсенопирита, с которым висмутин в обр. 79 образует тесные сростания. Серебро установлено в значительном количестве, но лишь в одном из девяти образцов.

Химические анализы двух образцов висмутина, выполненные В. И. Богдановой, И. Л. Добрецовою и О. А. Карпушиной (табл. 3) показали одни и те же примеси: Cu, Fe, Pb, Sb, Te. Примеси Cu и Fe рассматриваются как результат механического загрязнения образцов халькопиритом, пирротин, в меньшей степени пиритом или гипергенными минералами. Часто Fe может быть связано с гидроокислами. Примеси Te объясняются тонкими вростками в висмутин сульфотеллурида.

Особый интерес представляют примеси к висмутину Pb и Sb. Если связь между содержанием Pb и Sb выразить графически (рис. 7), то оказывается, что оба рассмотренных анализа попадают на одну прямую с анализами висмутина Устарасайского месторождения и висмутового джемсонита, приведенными М. С. Сахаровой (1955). Это дает основание предполагать, что при-

Таблица 3

Результаты пересчета химических анализов висмутина

№ образца	Компоненты	Вес, %	Атомные количества	CuFeS ₂	FeS	Bi ₂ TeS(?)	PbS	Sb ₂ S ₃	Bi ₂ S ₃	Bi	Соотношение висмутина и минералов-примесей, %
30	Bi	78,49	3755			33			3659	63	Bi ₂ S ₃ —94,07 CuFeS ₂ —0,72 FeS—0,36 Bi ₂ TeS—0,87 Bi—1,32 Нераствор. ост. — 0,20
	Sb	1,15	94					94			
	Pb	0,85	41				41				
	Fe	0,45	80	39	41						
	Cu	0,25	39	39							
	S	18,60	5800	78	41	11	41	141	5488		
	Te	0,15	11			11					
	Нер. ост.	0,20									
	Σ	100,14									
5	Bi	78,88	3774			69			3520	185	Bi ₂ S ₃ —90,50 CuFeS ₂ —0,63 FeS—0,41 Bi ₂ TeS—1,80 Bi—3,87
	Sb	0,73	60					60			
	Pb	0,20	10				10				
	Fe	0,45	80	34	46						
	Cu	0,22	34	34							
	S	17,69	5517	68	46	23	10	90	5280		
	Te	0,30	23			23					
	Нер. ост.	0,20									
	Σ	98,67									

Межплоскостные расстояния висмута,

Висмутин. Пеггсберг (Михеев, 1957)		Висмутин обр. 4 а-1		Устарсит (Сахарова, 1955)		Минерал ти- па ренбаниита (Сахарова, 1956)		Висмутовый джемсонит					
								Сахарова, 1955		обр. 14		обр. 5,	
l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d
5	5,55	5	5,58	3—4	5,52								
—	—	—	—	3—4	5,02								
5	4,95	5	4,97	3—4	4,90								
										2	4,37	4	4,12
6	3,92	6	3,94	5—6	3,88					4	3,95	8	3,88
						3—4	3,87						
		3	3,72							1	3,75		
10	3,50	10	3,54	9—10	3,53	9—10	3,51			8	3,55	4	3,59
—													
										5	3,44		
		1	3,40	5—6	3,38	7—8	3,38	7—8	3,41	10	3,38	10	3,38
5	3,22	3	3,23							4	3,26	3	3,22
9	3,08	8	3,10	7—8	3,08	5—6	3,05	3—4	3,09	2	3,10	2	3,08
				1—2	2,97			1—2	2,96	5	2,99	7	2,985
								3—4	2,81	4	2,86	7	2,87
8	2,79	7	2,80	5—6	2,78	1—2	2,77	—	—				
5	2,69	5	2,69	3—4	2,70	3—4	2,70	5—6	2,72	6	2,72	9	2,73
5	2,61	4	2,62	3—4	2,63					1	2,62	1	2,63
										2	2,60		
7	2,50	7	2,50	7—8	2,51	5—6	2,50			4	2,51	5	2,51
5	2,42	3	2,44	1—2	2,44							3	2,45
5	2,28	5	2,29	3—4	2,30	3—4	2,29	3—4	2,30	7	2,29	6	2,28

Таблица 4

сульфоселей и минералов-примесей

Ко б е л л и т											
(Сахарова. 1955)		Люммель (Нак, Курка. 1958)		Фихтенхюбель Z. Trdlíčka, F. Kupka (1957)		Хвена, Švédsko. ASTM (1945)		W. E. Nuffield (1948)		Вісам. (Михеев, 1957)	
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
		0,5	4,23	1	4,25	3	4,26	0,5	4,21		
		1	3,95	3	3,97	4	4,01	1	3,99		
		0,5	3,74	1	3,79	4	3,79	0,5	3,73		
2	3,57										
		8	3,52	10	3,55	9	3,56	9	3,52		
7—8	3,39	10	3,39	10	3,40	9	3,39	10	3,40		
		2	3,28	3	3,28	7	3,28	2	3,27		
										10	3,21
		2	3,1	2	3,13	4	3,15	2	3,13		
2—3	2,98	3	2,96	5	3,00	5	2,99	2	2,97		
2—3	2,88	9	2,87	5	2,88	1	2,87	3	2,84		
5—6	2,71	7	2,72	6	2,74	9	2,73	3	2,70		
		1	2,59	1	2,59	3	2,61	0,5	2,60		
				1	2,51						
				1	2,47						
		1 (ш)	2,31	3	2,31	3	2,32	0,5	2,30	7	2,34

Висмутин. Персберг (Михеев, 1957)		Висмутин. обр. а-1		Устарасит (Сахарова, 1955)		Минерал ти- па рибанита (Сахарова, 1955)		Висмутоний джемсонит					
								Сахарова, 1955		обр. 14		обр. 5 ₁	
l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d
7	2,23	7	2,24	5—6	2,24	5—6	2,24	3—4	2,24	3	2,25	2	2,23
				3—4	2,20								
5	2,11	3	2,10			5—6	2,12			5	2,13	8	2,14
5	2,06	3	2,06	7—8	2,07								
						5—6	2,02	5—6	2,03				
										5	2,02	10	2,01
5	1,980	6	1,979	3—4	1,980							1	1,979
												1	1,958
8	1,935	8	1,946			7—8	1,938			3	1,936		
		3	1,926	7—8	1,915			5—4	1,912				
5	1,870	4	1,876	5—6	1,884	1—2	1,884						
5	1,840	4	1,853	5—6	1,857	1	1,852	3—4	1,849	1	1,850		
												2	1,807
				1—2	1,780								
		2	1,764					1—2	1,760			5	1,754
												7	1,735
5	1,690	3	1,694	3—4	1,699	1—2	1,699	1—2	1,695	1	1,697	1	1,697
5	1,670	1	1,673	3—4	1,680	1						2	1,675
				1—2	1,632								
1	1,595												
7	1,550	5	1,552	3—4	1,556	3—4	1,552						
3	1,521	3	1,531	3—4	1,532			3—4	1,527				
6	1,475	6	1,474	9—10	1,483	3—4	1,479	3—4	1,474				

Кобеллит										В. сам. (Михеев, 1957)	
(Сахарова, 1955)		Хюммель (Нак, Курка, 1958)		Фихтенхюбель Z. Trdička, F. Kupka: (1957)		Хвена, Švédsko. ASTM (1945)		W. E. Nuffield (1948)		l	d
l	d	l	d	l	d	l	d	l	d		
2—3	2,23	1 (ш)	2,26	3 (ш)	2,25	3	2,25	0,5	2,25	9	2,24
5—6	2,14	6 (ш)	2,14	5 (ш)	2,13	7	2,13	0,5	2,08		
								4	2,04	4	2,02
5—6	2,02	5 (ш)	2,02	7	2,03	7	2,02	0,5	2,02		
										4	1,955
1—2	1,950	1 (ш)	1,937	1 (ш)	1,95	2	1,94	1	1,92		
1—2	1,912										
				1	1,87	1	1,87	0,5	1,883		
		0,5 (ш)	1,834					0,5	1,840	7	1,850
				2	1,82	3	1,81				
		1 (ш)	1,814					0,5	1,809		
		8	1,750	6 (ш)	1,75	4	1,74	2	1,741		
3—4	1,732										
		2	1,713	2	1,71	2	1,71				
								2	1,693		
										7	1,625
		0,5	1,607	—	—	—	—	0,5	1,594		
		0,5	1,563	2	1,51			0,5	1,550		
										4	1,545
				2	1,48					9	1,480

Висмутин. Персберг (Михеев, 1957)		Висмутин. обр. 4 а-1		Устарасит (Сахарова, 1955)		Минерал ти- па рецбаниита (Сахарова, 1955)		Висмутовый джемсонит					
								Сахарова, 1955		обр. 14		обр. 54	
l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d
								3—4	1,458			1	1,464
		4	1,435	5—6	1,442								
6	1,430	4	1,426	5—6	1,429	3	1,431						
5	1,390	2	1,392	5—6	1,400							3	1,406
				1—2	1,384	1—2	1,386					3	1,383
5	1,375	3	1,376	3—4	1,368			1—2	1,370			3	1,358
		1	1,362										
6	1,347	5	1,346	5—6	1,352	1—2	1,348	1—2	1,351				
												1	1,331
5	1,315	2	1,316	3—4	1,320								
6	1,302	5	1,303	5—6	1,308	3—4	1,310					1	1,309
				3—4	1,296								
5	1,289			3—4	1,283			1—2	1,288			1	1,285
5	1,275			3—4	1,274			1—2	1,277			1	1,270
								3—4	1,265				
5	1,242					3—4	1,249	1—2	1,240			1	1,247
				1—2	1,227								
				1—2	1,215			3—4	1,217				
				3—4	1,202								
6	1,184			5—6	1,189	3—4	1,187						
5	1,160			3—4	1,166	1—2	1,163						
6	1,138			7—8	1,140	5—6	1,139						
5	1,116			3—4	1,125			3—4	1,121				
				5—6	1,110								
3	1,096			5—6	1,102								
3	1,082			3—4	1,083								

Кобеллит											
(Сахарова, 1955)		Хюммель (Нак, Курка, 1958)		Фихтенхюбель Z. Trdlička, F. Kurka (1957)		Хвена, Švédsko. ASTM (1945)		W. E. Nuffield (1948)		Вісам. (Михеєв, 1957)	
l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d
		1	1,455	2	1,46	2	1,46	0,5	1,453		
										10	1,435
				2	1,42	2	1,43				
		1	1,387	2	1,39	2	1,39	1	1,382		
										4	1,378
										9	1,325
										7	1,304
										4	1,278
										4	1,254
										3	1,240
										4	1,180
										9	1,132
										7	1,112
										9	1,088

Висмутин. Персберг (Михеев, 1957).		Висмутин, обр. 4 а-1		Устарсит (Сахарова, 1955)		Минерал ти- па рецбанита (Сахарова, 1955)		Висмутовый джемсонит					
								Сахарова, 1955		обр. 14		обр. 5 ₁	
l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d
6	1,053			9—10	1,057								
5	1,028			5—6	1,033								

Примечание. Интенсивности М. С. Сахаровой переведены в 10-балльную шкалу по следующую 9 — 10. Одновременно округлены до сотых величины межплоскостных расстояний

меси Pb и Sb в исследованном висмутине, точно так же как и в висмутине Сахаровой, связаны с тонкими вростками висмутового джемсонита, которые не представлялось возможным исключить из анализируемого материала при отборке под бинокуляром.

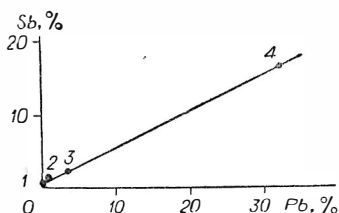


Рис. 7. Зависимость содержания Sb от содержания Pb в висмутине. Первые две точки снизу соответствуют анализам 5 а и 30, третья — висмутину М. С. Сахаровой (1955) и четвертая, самая верхняя, висмутовому джемсониту — сахарованиту (Сахарова, 1955).

Пересчет обоих анализов висмутинна (см. табл. 3) приводит к «избыточному висмуту» — 3,87% в анализе обр. 5, и 1,32% — в обр. 30. «Избыточный висмут» можно объяснить либо мельчайшими включениями самородного висмута, наблюдаемыми в висмутине, либо вторичными продуктами, образовавшимися в результате незначительного окисления висмутинна. Он может появиться также и при пересчете (в результате связывания всех примесей железа и меди в сульфиды, хотя в действительности последние могут присутствовать в анализируемом материале в виде примесей окисленных минералов Fe и Cu). В пользу этого, в частности, говорит обнаружение в обоих образцах висмутинна под микроскопом гипергенных минералов.

Тем не менее рентгенограмма изученного висмутинна аналогична рентгенограммам висмутинна М. С. Сахаровой и В. И. Михеева (табл. 4).

Висмутовый джемсонит

Висмутовый джемсонит наблюдается в образцах сливного молочно-белого кварца в виде скоплений неправильной или вытянутой извилистой жилковидной формы и лишь изредка приурочен к гнездам арсенопирита.

Микроскопически этот минерал отличается от висмутинна плотным мелкозернистым сложением и отсутствием четких плоскостей спайности. Внешне он очень похож на кобеллит М. С. Сахаровой. При внимательном рассмотрении под бинокуляром можно заметить волокнистое, спутанно-волокнистое или игольчатое сложение его агрегатов. По сравнению с блестящим висмутином он кажется матовым. Цвет стально-серый, блеск мегаллический. Твердость низкая: очень легко чертится стальной иглой. Очень хрупкий (при раздавливании между двумя стеклянными пластинами

Кобеллит										В ₁ сам. (Михеев, 1957)	
(Сахарова, 1955)		Хюммель (Нак, Курка, 1958)		Фихтенхюбель Z. Tidlíčka, F. Kupka (1957)		Хвѣна, Švédsko. ASTM (1945)		W. E. Nuffield (1948)		l	d
l	d	l	d	l	d	l	d	l	d		
										9	1,069
										4	1,047
										4	1,036

щему эквиваленту: оч. слабая — 1—2, слабая 3—4, средняя — 5—6, сильная — 7—8, оч. сильная — 9 до 200. Интенсивности обр. 5, могут быть занижены из-за частично текстурированного образца.

агрегат распадается на осколки остроугольной формы). D обр. 30a = 6,5 г/см³.

Наблюдения под микроскопом показали, что висмутовый джемсонит образует чаще всего пятнистые и жилковидные скопления в кварце, к которым в незначительном количестве примешиваются халькопирит, самородный висмут и другие минералы, из жильных минералов часто сопровождается железистым карбонатом. Мощность жилковидных скоплений от волосовидных до 2—3 мм (в раздувах — не более 1 см). Контуры их, как правило, чрезвычайно извилистые, бухтообразные. Реже сульфосоль наблюдается в краевых участках выделений висмутитина.



Рис. 8. Пластинчатый висмутовый джемсонит. Аншлиф 5. Николи +, ув. 220.

При наблюдении под биноклем можно выделить три морфологические разновидности висмутового джемсонита: пластинчатую, микропластинчатую и игольчатую. Пластинчатая разновидность приурочена преимущественно к кварцу, но наблюдается также в тесном сростании с висмутитом и микропластинчатой разновидностью. Под микроскопом она представлена агре-



Рис. 9. Тонкопластинчатый висмутовый джемсонит с флюидальной микротекстурой. Аншлиф 79. Николи +, ув. 220.

гатом удлиненопластинчатых или толстогабитчатых зерен с неровными, извилистыми, часто перистого вида краями и иногда концами, расщепленными на ряд индивидов, часто с игловидными окончаниями, имеющих общую оптическую ориентировку (рис. 8). Размер зерен колеблется от 0,3 до 2,3 мм в длину и от 0,3 до 1,0 мм в толщину. В толстогабитчатых зернах иногда толщина превышает длину в 2—3 раза.

Часто наблюдаются также группы пластинок, напоминающие лучисто-пластинчатые агрегаты, погасающие веерообразно. Контур пластинок в мелкозернистых агрегатах нечеткие, возможно, вследствие слабой анизотропии.

В некоторых случаях агрегат пластинок с неровными контурами как бы протыкает одно большое зерно того же минерала, заполняющее промежуток между зернами кварца.

Тонкопластинчатая разновидность висмутового джемсонита в основном связана с железистым карбонатом. От пластинчатой разновидности отличается не только формой и размером зерен, но и обилием тонкой вкрапленности самородного висмута, халькопирита и других примесей. Даже при объективе $\times 95$ с мысленной иммерсией — это агрегативно поляризующая пластинчатая масса, в которой пластинки не имеют отчетливых контуров, возможно, неразличимых вследствие слабой анизотропии.

Часто заметно ориентированное расположение пластинок вдоль грешинки в кварце и железистом карбонате, обуславливающее наличие флюидальной микротекстуры (рис. 9).

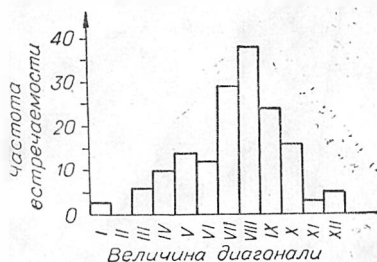


Рис. 10. Гистограмма результатов измерения твердости висмутового джемсонита (160 замеров).

Классовые промежутки: I—61—62; II—62,1—63; III—63,1—64; IV—64,1—65; V—65,1—66; VI—66,1—67; VII—67,1—68; VIII—68,1—69; IX—69,1—70; X—70,1—71; XI—71,1—72; XII—72,1—73.

Для этой разности характерны также интерстициальные структуры (при расположении в интерстициях флогопита).

Висмутовый джемсонит наблюдается часто в виде одиночных зерен с игловидными окончаниями или скоплениями нескольких иголок в кварце и железистом карбонате, граничащем с мономинеральными скоплениями сульфосоли. Иголки отходят от скоплений сульфосоли и протыкают своим концом кварц. Ориентировка их обычно беспорядочная. Длина иголок обычно составляет 0,1 мм, иногда достигает 0,2 мм, толщина — от 0,03 до 0,1 мм.

Твердость висмутового джемсонита, измеренная при нагрузке в 10 г, в среднем равна $145,01 \text{ кг/мм}^2$, изменяясь от 140,0 до $149,0 \text{ кг/мм}^2$ при среднеквадратичном отклонении $\sigma = 7,5 \text{ кг/мм}^2$. Анизотропии твердости не наблюдается (рис. 10).

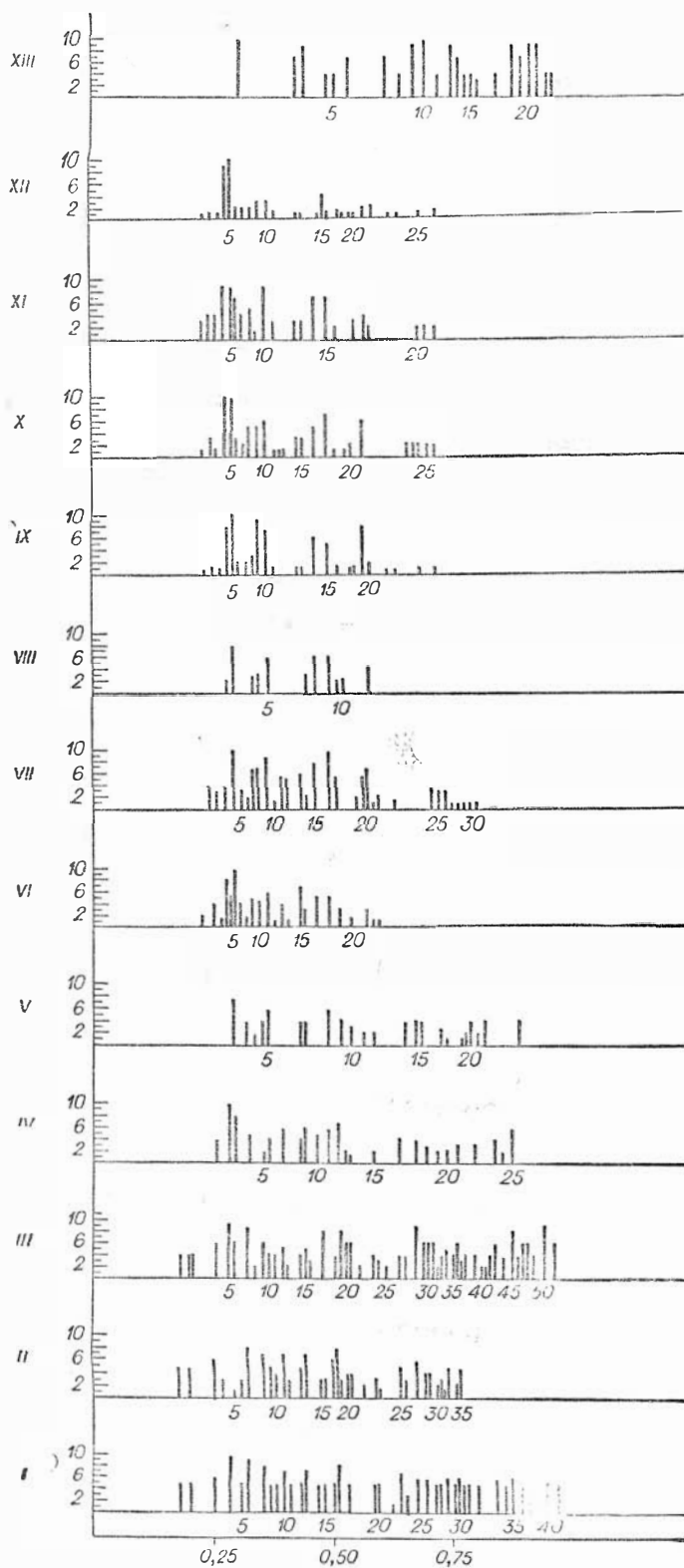
В отраженном свете висмутовый джемсонит белый. Рядом с самородным висмутом — голубовато-серый, одинаков с висмутином. Отчетливо анизотропен со слабым цветным эффектом от серого до бледно-сиреневатого (на Polmi A) или буровато-коричневатого (на МИН-8). Двоотражение в воздухе слабое, в масле отчетливее. Внутренние рефлексии не наблюдаются.

Отражательная способность (см. табл. 1) высокая, в иммерсии не изменяется. Кривая коэффициентов отражения сульфосоли (см. рис. 2) по R_g характеризуется плавным снижением от сине-голубой области спектра ($\lambda = 437 \text{ нмк}$) к средней части ее, где она переходит в прямую, почти параллельную оси абсцисс в области от $\lambda = 551 \text{ нмк}$ до $\lambda = 658 \text{ нмк}$ и лишь незначительно поднимается к красной области спектра. Кривая же коэффициентов отражения по R_p идет почти параллельно кривой коэффициентов отражения по R_g и только в красной области спектра незначительно понижается. Коэффициенты отражения сульфосоли близки к соответствующим коэффициентам висмутина и незначительно отличаются лишь в отдельных точках спектра.

Диагностическое травление: от FeCl_3 очень слабо буреет, от HNO_3 чернеет и вскипает, остальные стандартные реактивы не действуют: HCl (7 : 3) травит за 30—40 сек, HCl (9 : 2) — за 20, HCl концентрированная — за 5—10 сек.



Рис. 11. Проникновение пластинчатого агрегата висмутового джемсонита по границам зерен висмутина. Аншлиф 46. Николи +, ув. 50.



Выделения висмутового джемсонита имеют тесные сростания с висмутином, самородным висмутом, халькопиритом, пирротинном, сфалеритом и арсенопиритом.

В висмутине сульфосоли иногда развивается вдоль спайности или между его зерен (рис. 11). Самородный висмут в виде мелких неправильной формы зернышек приурочен обычно к промежуткам зерен сульфосоли и проникает по их границам. Пирротин и халькопирит выделяются по границам зерен пластинчатой разности, а пирротин отмечается также по границе сульфосоли с сульфотеллуридом. Сфалерит располагается между зерен сульфосоли, иногда содержит включения ее иголок. В сульфосоли, чаще всего по границам зерен, реже внутри них, наблюдаются субмикроскопические включения сульфотеллурида, иногда сростающегося с самородным висмутом.

Среди выделений арсенопирита сульфосоли располагается по трещинам дробления вместе с висмутином или карбонатом и кварцем, находясь всегда на границе кварца и карбоната.

Спектральный и микроспектральный анализы (см. табл. 2) показывают постоянное присутствие в висмутовом джемсоните, кроме Pb, Sb, Bi, S, также Cu ($\leq 1\%$), Ag (от ≤ 1 до $\geq 3\%$), Fe (от следов до $\leq 1\%$) и незначительных примесей Mn, Ti, Zn, Cd, Sn, In, Tl, в некоторых случаях Au. При этом содержание Zn и Cd выше чем в висмутине, а Tl содержится только в сульфосоли. Отмечены также в небольшом количестве элементы-примеси жильных минералов Si, Al, Mg, Ca. Микроспектральным анализом висмутный джемсонит четко отличается от висмутина по более высокому содержанию свинца.

Химический анализ двух образцов висмутового джемсонита (табл. 5) в обоих случаях дал, несмотря на многократное повторение отдельных определений разными методами и хорошую их сходимость, заниженную сумму. Учитывая, что под микроскопом в висмутовом джемсоните всегда отмечаются примеси различных гипергенных минералов и прежде всего различных, судя по дебаеграммам, карбонатов и оксикарбонатов висмута, недостаток суммы скорее всего следует отнести за счет присутствия гипергенных продуктов. Таким образом, получаемый в итоге пересчета «самородный висмут», является условным собирательным понятием, в него включается также и висмут, входящий в состав механических примесей гипергенных минералов.

Пересчет химических анализов с исключением наиболее вероятных механических примесей в обоих случаях приводит к очень близким результатам, отвечающим формуле висмутового джемсонита $Pb_4(Sb, Bi)_6S_{13}$. Таким образом, исследованный материал по своему составу более соответствует формуле висмутового джемсонита, чем материал с аналогичным названием, описанный М. С. Сахаровой.

Рентгенограммы порошка образцов висмутового джемсонита, отобранных как под биноклярном, так и путем высверливания из аншлифов, практически идентичны (см. табл. 4) и очень близки к рентгенограммам других свинцово-сурьмяно-висмутовых минералов Устарасайского месторождения. Сопоставление их с известными рентгенограммами кобеллита также выявляет очень большое сходство (рис. 12).

Рис. 12. Штрих-диаграмма сульфосолей:

I — висмутин — Персберг (Михеев, 1957); II — висмутин — Устарасай (обр. 4a—1); III — устарасит — Устарасай (Сахарова, 1955); IV — минерал типа рецбанита — Устарасай (Сахарова, 1955); V — висмутный джемсонит — Устарасай (Сахарова, 1955); VI — висмутный джемсонит — Устарасай (обр. 14); VII — висмутный джемсонит — Устарасай (обр. 5); VIII — кобеллит — Устарасай (Сахарова, 1955); IX — кобеллит — Хюммель (Нак, Курка, 1958); X — кобеллит — Фихтенхюбель (Z. Trdlička, F. Kupka, 1957); XI — кобеллит — Хвена, Švédsko (ASTM, 1945); XII — кобеллит — Хвена, Švédsko (W. E. Nuffield, 1948); XIII — висмут самородный (Михеев, 1957).

Результаты пересчета химических анализов висмутового джемсонита

№ образца	Компоненты	Вес. %	Атомные количества	Исключенные примеси	Остаточные компоненты, г. на 100 г.	Атомные количества	Отношение атомных количеств	Формула
14	Pb	31,81	1535	ZnS — 0,10 CuFeS ₂ — 2,46 (Cu, Ag) ₂ S — 0,53 Bi — 3,34 Нер. ост. 0,39	34,81	1680	4,00	Pb ₄ (Sb _{1,34} Bi _{4,66}) _{6,00} S _{13,05} Pb ₄ (Sb, Bi) ₆ S ₁₃ Sb : Bi = 1 : 3,47 ~ ~ 2,17 (6,94) PbS — 57 Sb ₂ S ₃ — 9,54 Bi ₂ S ₃ — 33,46
	Zn	0,07	10					
	Fe	0,75	134					
	Cu	1,20	186					
	Ag	0,10	9					
	Sb	6,26	514					
	Bi	41,04	1962					
	S	17,05	5317					
	Te	Н/опр.						
	Нер. ост.	0,39						
	Сумма	98,67		6,80	99,99			
30a	Pb	31,53	1522	FeS — 0,34 CuFeS ₂ — 2,20 Bi ₂ FeS — 0,63 Bi — 3,38 Нер. ост. 0,40	35,47	1712	4,05	Pb _{4,05} (Sb _{1,66} Bi _{4,34}) _{6,00} S _{13,05} Pb ₄ (Sb, Bi) ₆ S ₁₃ Sb : Bi = 1 : 2,61 ~ ~ 2 : 5 (5,22) PbS — 57,5 Sb ₂ S ₃ — 11,8 Bi ₂ S ₃ — 30,7
	Zn							
	Fe	0,89	159					
	Cu	0,76	120					
	Sb	7,60	624					
	Bi	37,93	1815					
	S	16,64	5189					
	Te	0,10	8					
	Нер. ост.	0,40						
	Сумма	95,85		6,95	100,00			
Сахарова, 1955	Pb	39,25	1556	FeS — 1,77 CuFeS ₂ — 0,86 Bi — 8,05 Нер. ост. 1,59	36,70	1771	3,84	Pb _{3,84} (Sb _{3,33} Bi _{2,65}) _{6,00} S _{12,84} Pb ₃ (Sb, Bi) ₆ S ₁₃ Sb : Bi = 1,25 : 1 PbS — 56,17 Sb ₂ S ₃ — 24,45 Bi ₂ S ₃ — 19,38
	Fe	1,39	249					
	Cu	0,30	47					
	Sb	16,50	1355					
	Bi	30,50	1459					
	S	17,62	5495					
	Нер. ост.	1,59						
	Сумма	100,15		12,37	100,00			
	Сумма							



Рис. 13. Взаимоотношения крупнокристаллического самородного висмута с висмутовым жемсонитом (белый). Аншлиф 53 Николи +, ув. 220.

Самородный висмут

На месторождении этот минерал почти повсеместно приурочен к выделениям висмутового джемсонита и висмутитина, от которых он хорошо отличается кремовым или розоватым оттенком и еще более низкой твердостью.

Отражательная способность у висмута высокая, значительно выше, чем у висмутитина и сульфотеллурида висмута. Анизотропия ясная, двуотражение весьма слабое (заметно лишь с микроскопом Polmi A). В иммерсии отражательная способность и явления анизотропии не изменяются.

Диагностически травится HNO_3 , HCl , FeCl_3 ; KOH , KCN и HgCl_2 не действуют.

В агрегатах висмутового джемсонита самородный висмут встречается гораздо чаще и в значительно больших количествах, нежели в висмутитине.

В висмутовом джемсоните по всей сульфосоли или в отдельных ее участках развивается чаще всего мелкозернистый (сотые и тысячные доли миллиметра) висмутовый агрегат, иногда еле различимый. В других случаях присутствуют группы более крупных зерен (рис. 13), имеющих или неправильную форму, или резко удлинённых и ориентированных параллельно друг другу вдоль пластинчатых выделений висмутового джемсонита. Наконец, отдельные неправильной формы выделения висмута в сульфосоли могут достигать размера 2 мм, причем в некоторых случаях ими занято около половины первоначальной площади сульфосоли. Поскольку вокруг них наблюдается обильная вкрапленность мелкозернистого висмута, можно, по-видимому, считать, что указанные выше случаи соответствуют разным стадиям процесса замещения висмутового джемсонита.

Интересно, что висмут часто ассоциирует в пределах сульфосоли с мелкими, неправильной формы выделениями халькопирита. Иногда оба

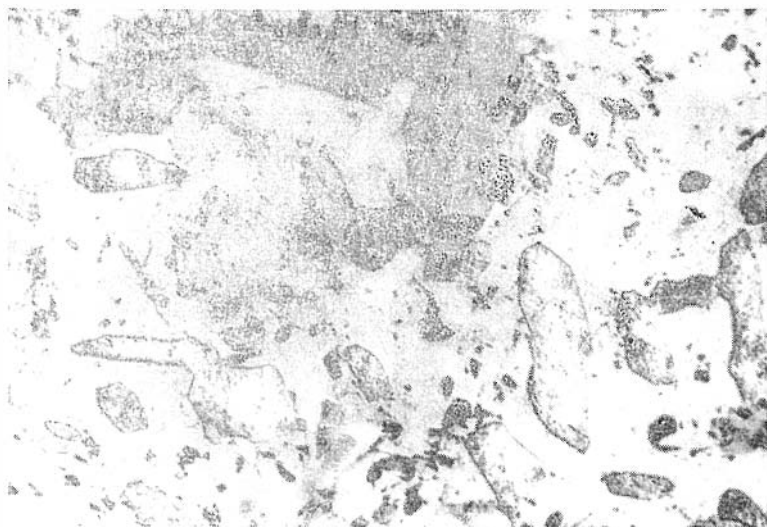


Рис. 14. Взаимопрорастания самородного висмута с халькопиритом.
Аншлиф. Николи $\parallel$, ув. 190.

эти минерала взаимно прорастают друг друга (рис. 14). Подобные взаимоотношения заставляют предполагать, что халькопирит по времени своего выделения близок к висмуту. В более редких случаях с выделениями самородного висмута ассоциируют пирит, пирротин, арсенопирит. Несколько самостоятельных зерен и субпараллельных прожилков висмута длиной до 5 мм были обнаружены в кварце вблизи сульфосоли, затронутой подоб-

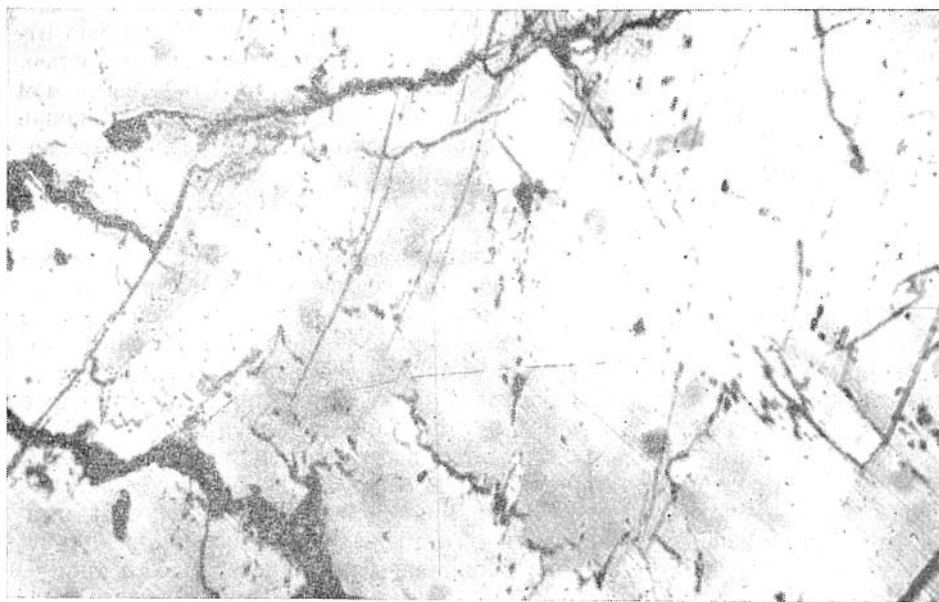


Рис. 15. Включения сульфотеллурида (белое) в висмутине. Аншлиф 36, Отраженный свет, николи $\parallel$, ув. 220.

ным замещением. Самый большой из них отчетливо пересекал оторочку пирита вокруг сульфосоли и содержал в себе мелкие зерна последней.

Выделения самородного висмута, приуроченные к висмутину, носят совершенно иной характер. Если в висмутовом джемсоните он развивается по всей массе, то в данном случае довольно постоянно приурочен к периферическим частям висмутиновых зерен. Кроме того, обильной точечной вкрапленности висмут здесь не образует, а (за исключением участков перекристаллизации висмута), как правило, представлен отдельными зернами не менее 0,01 мм. Вокруг таких зерен часто развивается кольцевая оторочка нерудного минерала с белыми рефlekсами и сильным двуотражением, вероятно, карбоната висмута.

Самородный висмут иногда приурочен к границам зерен висмута друг с другом и тоже может ассоциировать с халькопиритом. В данном случае висмутин пересекался тонким прерывистым прожилком висмута, в котором отмечено заметное количество халькопирита и отдельные зернышки пирита. Наблюдалось также крупное (около 5 мм) выделение самородного висмута с мелкими, неправильной формы зернами висмута. Группы их имели одинаковую оптическую ориентировку (одновременное угасание). По-видимому, эти зерна являются реликтами зерен висмута, почти нацело замещенных висмутом.

Как в висмутовом джемсоните, так и в висмутине, мелкие выделения самородного висмута очень тесно ассоциируют с сульфотеллуридом висмута. Взаимоотношения между ними не всегда ясны, но изредка можно наблюдать проникновение висмута между зерен последнего.

Таким образом, самородный висмут, приуроченный к выделениям других первичных сульфидных минералов, представляет собой более позднее образование.

Сульфотеллурид висмута

Наблюдался лишь под микроскопом в тесной ассоциации с висмутином, висмутовым джемсонитом, самородным висмутом, пирротином, халькопиритом в виде выделения неправильной, пластинчатой или игольчатой формы.

Выделения неправильной формы приурочены, главным образом, к границам висмута с кварцем, где сульфотеллурид образует мелкие, размером до 1,5 мм, скопления, проникающие по границам идиоморфных зерен кварца. Он близок по времени выделения к висмутину, так как, с одной стороны, наблюдается его проникновение по границам зерен висмута, а с другой — висмутин, в свою очередь, проникает по границам зерен сульфотеллурида. Такого вида выделения иногда приурочены к внутренним частям агрегатов зерен висмута (рис. 15). Значительно реже они встречаются на границе между кварцем и висмутовым джемсонитом или в агрегатах зерен последнего.

В скрещенных николях видно, что такого вида выделения сульфотеллурида представляют собой агрегат аллотриоморфных зерен размером от 0,2 до 0,7 мм.

Кроме того, в виде неправильных выделений сульфотеллурид образует также мономинеральные скопления среди кварца в виде агрегатов (0,2 мм в поперечнике) аллотриоморфной формы зерен размером 0,02—0,05 мм. В некоторых случаях эти выделения имеют жилковидные формы и проникают по границам зерен кварца.

Сульфотеллурид пластинчатой формы наблюдался преимущественно в виде включений одиночных зерен и редко агрегатов из 2—3 зерен в массе висмута, реже на границе висмута с кварцем. Размер выделений от



Рис. 16. Двойники смятия в висмутине, смятию подверглось также и включение сульфотеллурида (см. стрелку). Аншлиф 4_{a-1} . Николи $\perp$, ув. 220

0,15 × 0,1 до 0,3 × 0,04 мм. Пластинки его в висмутине часто имеют отчетливо ровные границы, изредка среди них встречаются зерна с расплывчатыми краями, изъеденными вторичными минералами, состав которых не исследован ввиду мелких размеров выделений. Разъедание происходит по спайности в одном направлении. Спайность иногда выявляет искривление зерен.

В отдельных зернах встречены включения молибденитоподобного минерала (ближе не определимого из-за мелких размеров зерен) с сильным двуотражением и анизотропией.

Игольчатые выделения сульфотеллурида чаще всего видны на разрезах висмутина, перпендикулярных направлению спайности, в виде включений субпараллельной ориентировки, согласной с направлением спайности. Изредка среди них встречаются включения без закономерной ориентировки. Размер их широко варьирует в пределах от 0,007 до 0,6 мм в длину при толщине от 0,003 до 0,007 мм. При больших увеличениях видно, что иголки в разрезе имеют форму очень сильно деформированного ромба, в одиночных же более толстых включениях можно различить присутствие других граней и тогда они имеют форму восьмиугольника. Наблюдаются также длинные иголки подобные волокнам длиной 0,09 мм при толщине 0,003 мм.

Некоторые включения сульфотеллурида деформируются вместе с включающим их висмутином при образовании последних механических двойников, повторяя изгибы по спайности отдельных сдвойникованных индивидов (рис. 16).

Сульфотеллурид характеризуется низкой твердостью. Полируется легко. Рельеф низкий, заметно ниже, чем у висмутина.

В отраженном свете имеет белый цвет с кремовым оттенком, рядом с самородным висмутом немного серее. Отражательная способность выше, чем у висмутина и ниже, чем у самородного висмута (см. табл. 1), в масле не изменяется. Слабо анизотропен. Двуотражение в воздухе слабое, в масле отчетливее.

Межплоскостные расстояния теллуридов

Сульфид теллу- рида у стар- шей	Тетрадимит (Михеев, 1957)				Грюндинит (Михеев, 1957)				Жозеф А (Михеев, 1957)				Прибайкалье (Жин, 1957)				Британская колон- бия (ASTM, 1962)				Сан-Жозе (ASTM, 1962)				Теллуридо-висмутный минерал, Ц. Кызыл- Кумы (Гарматтулаев, 1964)			
	i		d		i		d		i		d		i		d		i		d		i		d		i		d	
	i	d	i	d	i	d	i	d	i	d	i	d	i	d	i	d	i	d	i	d	i	d	i	d	i	d	i	d
5	4,11		2	4,94	5	4,40	3	4,38	3	4,52	—	—	2	4,53	2	4,53	2	4,53	5	4,251								
5	3,54		1	3,64	5	3,65	3	3,61	2	3,69	2	3,70	10	3,69	1	3,69	1	3,69										
			1	3,24	3	3,35	2	3,30	1	3,340	2	3,50	0,5	3,41	0,5	3,41	0,5	3,41										
10	3,16		10	3,10	10	3,10	10	3,07	10	3,16	10	3,15	10	3,16	10	3,16	10	3,16	10	3,155								
			2	2,76	2	2,80																						
			3	2,59	3	2,58	3	2,57	2	2,64	1	2,63	2	2,64	2	2,64	1	2,64										
5	2,29		3	2,45																								
4	2,24		5	2,28	6	2,25	5	2,24	5	2,29	4	2,33	4	2,30	4	2,30	4	2,30	7	2,323								
5	2,16		3	2,16	7	2,13	6	2,11	6	2,16	6	2,15	5	2,17	5	2,17	5	2,17	5	2,137								
			4	2,11			2	2,05	2	2,12			1	2,12	1	2,12	1	2,12										
									1	2,03	1	2,058	0,5	2,04	0,5	2,04	0,5	2,04										
3	1,986		4	1,963	2	1,98	2	1,967	3	1,943	3	1,957	2	1,949	2	1,949	2	1,949	4	1,917								
6	1,941		4	1,916	2	1,92	3	1,894			1	1,853																
			1	1,819			1	1,819																				
3	1,776		1	1,766	5	1,75	1	1,779	4	1,779	3	1,773	3	1,784	3	1,784	3	1,784										
5	1,732		5	1,747			4	1,744			1	1,659																
			5	1,640			2	1,654																				
			2	1,601			1	1,616			1	1,616																
			3	1,542	3	1,542	4	1,537	3	1,566	2	1,571	2	1,570	2	1,570	2	1,570	2	1,567								
	1,562		2	1,551					2	1,443	2	1,452	1	1,447	1	1,447	1	1,447	3	1,442								

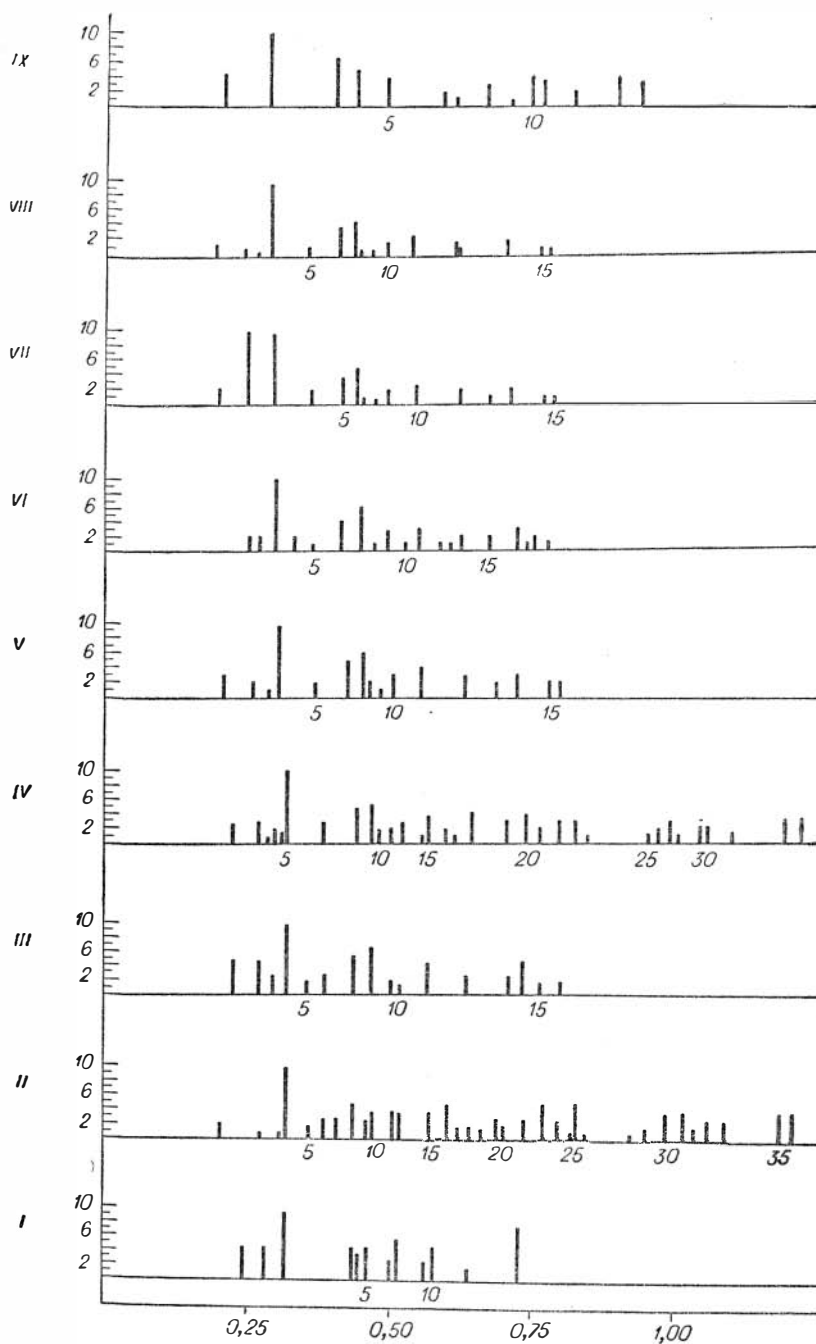


Рис. 17. Штрих-диаграмма теллуридов:

I — сульфотеллуридов — Устарасай; II — тетрадимит (Михеев, 1957); III — грондингит (Михеев, 1957); IV — жозеит А (Михеев, 1957); V — жозеит В — (Михеев, 1957); VI — жозеит В — Прибайкалье (Ли, 1957); VII — жозеит В — Британская Колумбия (ASTM, 1962); VIII — жозеит В — Сан-Жозе (ASTM, 1962); IX — теллуро-висмутовый минерал — Ц. Кызыл-Кумы (Рахматгуллаев, 1964).

Кривая отражения сульфотеллурида по спектру (см. рис. 2) характеризуется резким поднятием в сине-голубой области спектра и имеет плавный изгиб в зеленой области, затем она резко поднимается в области 594 нмк, плавно спускается в желтой области и незначительно поднимается в красной области спектра. Внутренних рефлексов нет.

Микрохимической реакцией в описываемом минерале обнаружены: Bi — очень много; Te, S — много; Pb — следы. Микроспектральным анализом установлены: Bi — много, Te > 3, S — много, Pb — нет, Cu ≤ 1, Ag ≤ 1, Sb ≤ 1, Fe — следы. Примесь Cu, Fe возможна за счет халькопирита.

Диагностически травятся: HCl, FeCl₃, HNO₃, KOH; от KOH появляется серая пленка, от HCl и FeCl₃ — плотный серый налет, от HNO₃ — минерал вскипает и чернеет, KCN и HgCl₂ не действуют.

Сульфотеллурид висмута образует тесные сростания с висмутином и висмутовым джемсонитом, описанным выше.

В тесных сростаниях сульфотеллурида с пирротинном и халькопиритом последние располагаются обычно или на границе его зерен и висмутового джемсонита или висмутита. Иногда халькопирит и пирротин как бы окаймляют включение сульфотеллурида. Такие же взаимоотношения наблюдаются между ним и самородным висмутом.

Сравнение дебаграммы исследованного сульфотеллурида с дебаграммами близких по составу минералов (табл. 6, рис. 17) показывает их большее сходство, но не позволяет окончательно его диагностировать.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные подтверждают присутствие в рудах Устарасайского месторождения висмутового джемсонита. Остальные минералы, установленные М. С. Сахаровой — устарасит, «минерал типа рецбанниита» и кобеллит — нам обнаружить не удалось, несмотря на просмотр довольно многочисленных образцов и аншлифов.

Сопоставление дебаграмм устарасита, кобеллита и минерала типа рецбанниита, приводимых М. С. Сахаровой, с дебаграммами висмутового джемсонита и висмутита показывает большое сходство между висмутином и устараситом и между кобеллитом М. С. Сахаровой, висмутовыми джемсонитами и кобеллитами месторождений Швеции и УзССР.

Учитывая это обстоятельство и то, что макроскопическое и микроскопическое описание кобеллита М. С. Сахаровой полностью соответствует плотной спутанно-волокнистой разновидности висмутового джемсонита, очевидно следует признать, что предполагавшийся М. С. Сахаровой кобеллит является не чем иным, как одной из разновидностей висмутового джемсонита.

Судя по нашим данным, последний гораздо шире распространен в рудах Устарасая, чем это предполагалось М. С. Сахаровой. Однако все эти неувязки могут явиться результатом одновременного сбора каменного материала М. С. Сахаровой и нами.

По соотношению Sb : Bi оба наших образца висмутового джемсонита отличаются от анализа М. С. Сахаровой, т. е. минерала, для которого Ив. Костов дал название сахарованита; его состав, судя по анализу, должен отвечать формуле Pb₄(Sb, Bi)₆S₁₃. Несмотря на то, что нам не удалось пока обнаружить чистого сахарованита, получено косвенное подтверждение присутствия этого минерала в виде линейной зависимости содержания свинца и сурьмы в висмутине, отвечающей сахарованиту.

Интересно также то, что висмутовый джемсонит на Устарасе часто тесно связан с железистыми карбонатами. Подобное явление представляется не случайным, поскольку и на Чешских месторождениях (Нак, Курка, 1958; Trdlíčka, Курка, 1957) отмечается подобная ассоциация для кобелита.

Проведенные исследования показали, что самородный висмут Устарасайского месторождения часто оказывается продуктом разложения сульфосолей. Подобным же процессом объясняется постоянное присутствие примесей различных вторичных минералов висмута в образцах сульфосолей.

Последнее обстоятельство объясняет занижение суммы как наших, так и приводимых М. С. Сахаровой химических анализов. Вместе с тем отдельные определения достаточно надежны, так как многократно повторялись разными способами.

Хорошая сходимость результатов пересчетов обоих анализов висмутовых джемсонитов также подтверждает надежность выполненных химических определений и оправдывает принятую схему пересчета, когда в результате появляется «избыток» висмута (за счет самородного висмута и висмута гипергенных новообразований). Такие критерии должны быть приняты и для сульфосолей других месторождений. Поэтому нормальные критерии достоверности, принятые ранее (Годовиков, 1965), следует пересмотреть, считаясь прежде всего с авторитетом химика-аналитика, результатами пересчета и примечаниями к анализу. Безусловно, недостоверными следует считать лишь те анализы, которые по указанию приводящих эти анализы авторов, относятся к неоднородному материалу.

Особое внимание следует обратить на находку в устарасайских рудах сульфотеллурида висмута, нуждающегося в дальнейшем изучении.

Авторы выражают благодарность В. С. Павлюченко за рентгеноструктурное изучение висмутовых минералов.

ЛИТЕРАТУРА

- Арнаутов Н. В. (1965). Микроспектральный анализ в атмосфере инертных газов. — В сб. «Количественный анализ минералов и горных пород физическими методами». Новосибирск, изд. РИО СО АН СССР.
- Быховцева Т. Т., Церковницкая И. А. (1964). Фотометрическое определение сурьмы с пирокатехинфиолетовым. — Зав. лаб. 30, № 8.
- Богданова В. И. (1964). Влияние различных факторов на комплексонометрическое микроопределение свинца. См. настоящий сборник.
- Богданова В. И., Дедков Ю. М. (1968). Фотометрическое определение меди с пикрамином Р. — Зав. лаб. 688, № 6.
- Годовиков А. А. (1965). Минералы ряда висмутинов—галенит. Новосибирск. «Наука».
- Костов Ив. (1959). Висмутовый джемсонит или сахаровант — новый минеральный вид. Тр. Минералог. музея АН СССР, вып. 10. М., Изд-во АН СССР.
- Ли А. Д. (1957). Теллуристые минералы в Северо-Восточном Прибайкалье. — Зап. Всесоюз. минералог. об-ва, 86, № 1.
- Михеев В. И. (1957). Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеолтехиздат.
- Нестеров Ю. С. (1961). Методы химического анализа некоторых сульфидных минералов. Тр. Ин-та геол. рудн. месторожд., петрограф., минерал. и геохим., т. 64, № 5.
- Остроумов Э. А. (1952). Новые методы химического анализа с применением органических оснований. М., 52.
- Пonomarev А. И. (1961). Методы химического анализа силикатных и карбонатных пород. М., Изд-во АН СССР.
- Рамдорф П. (1962). Рудные минералы и их сростания. М., ИЛ.
- Рахматуллаев Х. Р., Рузмафов С. Р., Каюмов А. В. (1964). Теллуридо-висмутовый минерал из Центральных Кызыл-Кумов. — Узб. геол. журн. № 3.

- Сахарова М. С. (1955). О висмутовых сульфосолях Устарасайского месторождения. Тр. Минералог. музея АН СССР, вып. 7 М., Изд-во АН СССР.
- Сендерова В. М. (1959). Методы анализа гипогенных и гипергенных минералов висмута. Тр. Минералог. музея АН СССР, 10. М., Изд-во АН СССР.
- Нак I., Купка F. (1958). Identifikace kobellitu z Hummelu ve špisskogemerském rudahari. Časopis pro min. a geol., sv. 3, Č. 1.
- Рясовск (1962). X-ray powder data for Ore Minerals: the Peacock Atlas. New York.
- Трдличка Z., Купка F. (1957). Kobellit a ryzi vismut z lokality Fichtenhübel, na Slovensku UUG.
- Index to the X-ray Powder Data File. ASTM Special Technical Publication 48-K. 1961.

A. A. Godovikov

K. V. Kochetkova, G. R. Kolonin, V. I. Bogdanova

ON THE BISMUTH MINERALS FROM THE USTARASAY MINE

The physical properties and the chemical composition of the bismuthinite, bismuth jamesonite, native bismuth and the bismuth sulphotellurides from the Ustarasay Mine are described. The data cited prove the existence in the Ustarasay deposits of bismuth — jamesonite and saccharovaite. The absence of ustarasite and rezbanyite-type mineral among the specimens investigated is connected with the differences between the initial material, which was at the authors' disposal and that investigated by Sakcharova who was the first to describe these minerals.

Е. И. НИКИТИНА, В. И. СОТНИКОВ

ЭВОЛЮЦИЯ АКЦЕССОРНОГО МАГНЕТИТА В МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

При геохимическом анализе метасоматических процессов серьезного внимания заслуживает акцессорный магнетит, как минерал характеризующийся широким проявлением изоморфных замещений в решетке, а также способностью чутко реагировать на изменение окислительно-восстановительного потенциала в процессе минералообразования. Здесь должен быть учтен имеющийся обширный материал по типоморфизму акцессорного магнетита интрузивных пород и рудного магнетита (Ляхович, 1959; Вахрушев, 1962, 1965; Дымкин, 1962 и др.).

В процессе метасоматического преобразования гранитоидов магнетит (как и ряд других акцессорных минералов — сфен, ильменит, апатит и др.) становится неустойчивым и в зависимости от конкретной физико-химической обстановки растворяется или, в связи с окислением двухвалентного железа, преобразуется в мартит. В целом общее содержание магнетита от неизменных (исходных) пород к метасоматитам резко сокращается.

При грейзенизации гранитоидов (табл. 1) наибольшие преобразования магнетита фиксируются в зонах околотрещинных грейзенов, сопровождающих кварц-молибденит-вольфрамитовые жилы (особенно в кварцево-мусковитовых грейзенах). Здесь практически встречаются только глубоко мартитизированные разности магнетита, в которых магнетит сохраняется в центральных частях зерен в виде округлых ядер, чем и объясняются остаточные магнитные свойства этих образований.

В грейзенизированных гранитах («площадная» грейзенизация — Никитина, Сотников, 1966) был зафиксирован новообразованный магнетит в виде неправильных зерен и интерстициальных выделений (рис. 1). При дальнейшем развитии грейзенового процесса новообразованный магнетит, так же как и магнетит гранитов, растворяется и мартитизируется. Его появление обусловлено, очевидно, локальным спадом окислительного потенциала минералообразующей среды, возникающим на какой-то промежуточной стадии процесса минералообразования. Оно усложняет общую схему количественной эволюции акцессорного магнетита в процессе грейзенизации. На фоне обычно значительного сокращения содержания магнетита в метасоматитах по сравнению с неизменными породами фиксируются метасоматические образования с повышенным количеством этого минерала. Так, для грейзенов Бугузунского месторождения нами (В. И. Сотников, Е. И. Никитина, 1963) были отмечены случаи, когда количество новообразован-

Таблица 1

Содержание магнетита (g/m) в гранитах и метасоматических образованиях
позднегерцинского магматического комплекса Горного Алтая

Массивы и рудо- проявления	Минерал	Гранит	Мусковитизирован- ный гранит «дву- слюдяной»	Мусковитизирован- ный гранит «мус- ковитовый»	Околотрепчинный грейзен		
					альбитизирован- ный гранит	грейзени- зированный гранит	кварц-мус- ковитовый грей- зен
Атурколь- ский	Магнетит	6223	—	—	—	5,5	—
	Мартит	—	—	—	91,5	—	—
Белокурихинский	Осиновское	Магнетит	9011	—	—	—	—
	Мартит	38	—	—	65	9	—
	Батунков- ское	Магнетит	1489	—	—	5,8	—
	Мартит	—	—	—	4,4	32,1	57
	Осокинское	Магнетит	е. з.	—	е. з.	—	—
	Мартит	—	—	—	—	е. з.	е. з.
	Черновая	Магнетит	—	55	271—32,3*	—	—
Талицкий	Магнетит	86	80	14,8	63,4*	—	16,2
	Мартит	—	—	е. з.	е. з.	—	е. з.
Тоштузек- ский	Магнетит	3,2	0,3	е. з.	—	—	—
	Мартит	—	—	—	13	е. з.	—
Юстыдский	Магнетит	е. з.	—	—	—	—	—
	Мартит	—	—	—	е. з.	—	—
Синюшин- ский	Магнетит	4440	—	—	—	—	—

*) В общую сумму содержания магнетита включен и гитномангнетит.

ного магнетита во много раз превышало содержание первичного магнетита в исходных породах.

Резкое увеличение количества магнетита (за счет выделения второй его генерации) отмечено также в некоторых разностях грейзелизованных гранитов Белокурихинского и Талицкого массивов Горного Алтая. Вторая генерация магнетита, характеризующаяся большим содержанием титана (титаномангнетит), обычно сопровождается здесь ильменитом. Морфологически титаномангнетит представлен преимущественно таблитчатыми (рис. 2) и реже неправильными зернами, для которых по сравнению с магнетитом характерна несколько пониженная магнитная восприимчивость.

Новообразованный магнетит из грейзенов, наряду с повышенным содержанием двуокиси титана (до титаномангнетита), характеризуется также

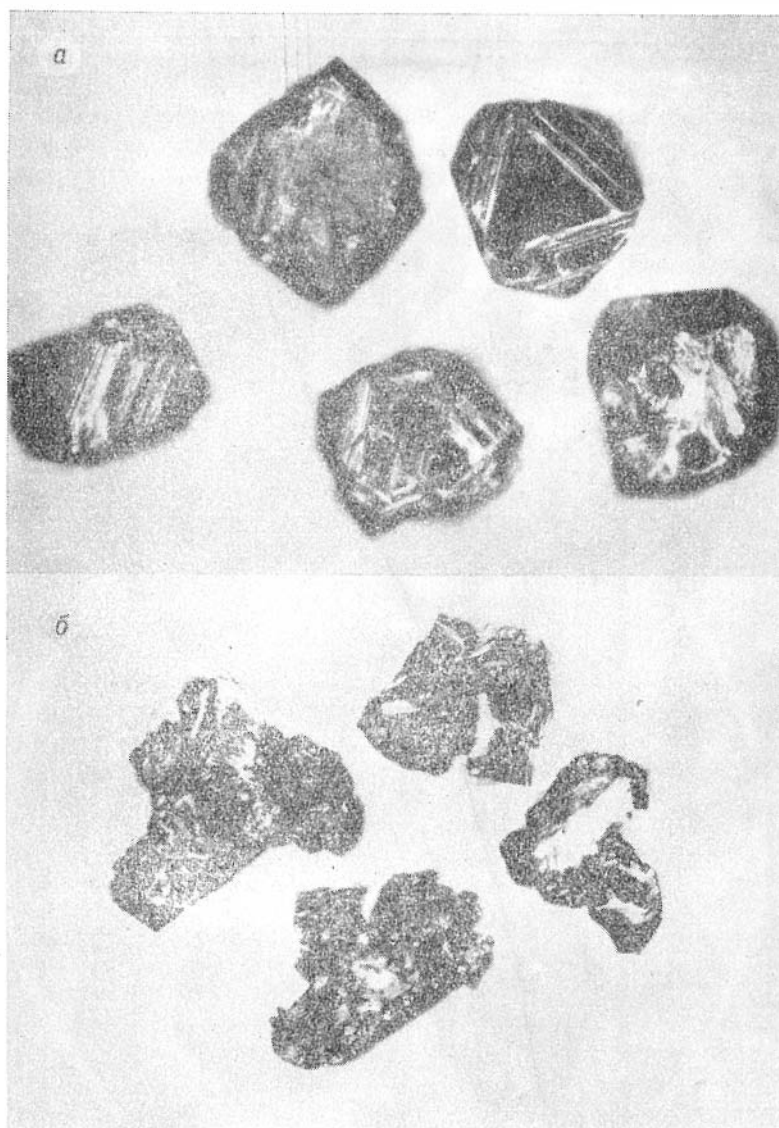


Рис. 1. Две разновидности акцессорного магнетита из Белокурихинского массива (Горный Алтай, рудопоявление Батунковское):

а — магнетит из неизмененных гранитов (ув. 30); б — новообразованный магнетит из грейзенизированных гранитов (ув. 80).

увеличением содержания MnO и сокращением роли V_2O_5 (табл. 2). В приведенной таблице обращают на себя внимание магнетиты из мусковитизированных гранитов, довольно резко выделяющиеся по особенностям состава как среди магнетитов исходных гранитов, так и среди магнетитов грейзенов. Для них установлено минимальное содержание TiO_2 , MnO , V_2O_5 и наибольшая сумма железа ($FeO + Fe_2O_3$) при резком увеличении относительной роли Fe_2O_3 . Не исключено, что здесь мы имеем дело еще с одной разновидностью (генерацией?) магнетита. Однако этот вопрос требует дальнейших детальных исследований.

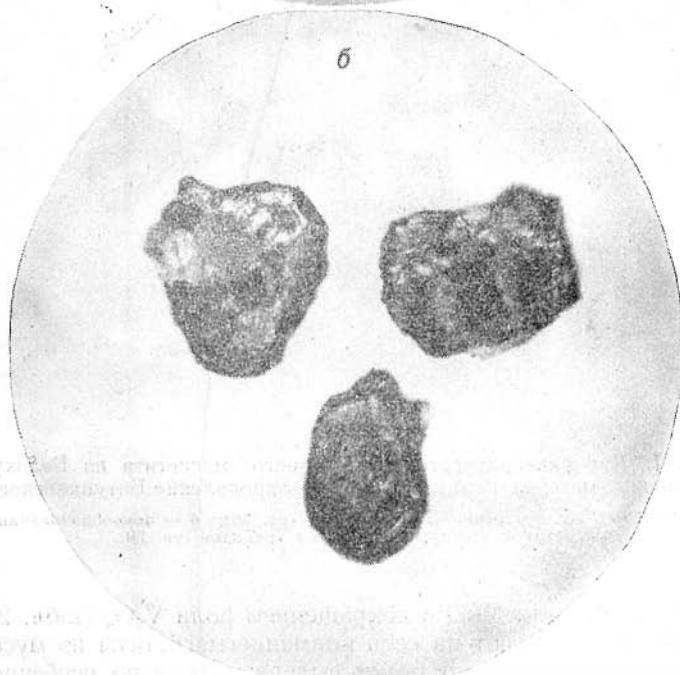
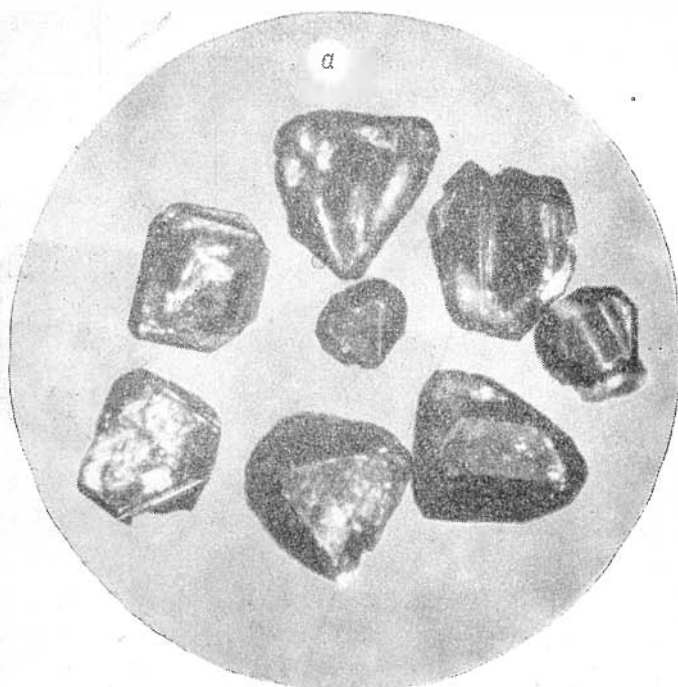


Рис. 2. Магнетит и титаномагнетит из Белокурихинского массива (Горный Алтай, р. Черновая):

а — магнетит из неизмененных гранитов (ув. 80); **б** — титаномагнетит из грейзенизированных гранитов (ув. 80).

**Результаты химического анализа магнетитов и титаномagnetитов из гранитов
и грейзеновых образований Горного Алтая**

Массивы	Гнещающие породы	Компоненты, %					
		TiO	Fe ₂ O ₃	FeO	FeO+ +Fe ₂ O ₃	MnO	V ₂ O ₅
Талицкий	Гранит	4,18	67,95	24,51	92,46	0,55	0,57
	Мусковитизированный гранит «двуслюдяной»	2,76	67,63	25,22	92,85	0,60	0,25
	Мусковитизированный гранит «мусковито- вый»	0,99	76,63	18,61	95,24	0,36	0,10
	Альбитизированный гра- нит	5,39	69,36	21,41	90,77	0,49	0,26
	Кварц-мусковитовый грейзен	8,01	66,36	19,89	86,25	1,89	0,34
Белокурихинский	Гранит	1,50	68,44	27,31	95,75	0,27	0,26
	Мусковитизированный гранит «двуслюдяной»	0,87	73,70	22,07	95,77	0,26	0,15
	Мусковитизированный гранит «мусковито- вый»	5,82	66,96	20,22	87,18	0,81	0,21

Примечание. Анализы выполнены И. К. Кузнецовой, ИГиГ СО АН СССР.

В магнетитах из грейзенов по сравнению с магнетитами гранитоидов повышается содержание олова, иттрия, ниобия и цинка (в отдельных пробах появляется висмут); в то же время в этом направлении несколько снижается роль свинца и кобальта (табл. 3).

В калишпатизированных и альбитизированных породах Сорского медно-молибденового месторождения была зафиксирована (Берзина, Сотников, Голубова, Ковалева, 1969) смена минеральных форм железа в различных зонах метасоматической колонки в зависимости от кислотности и активности кислорода в постмагматических растворах: магнетит — гематит — ярозит (вудхаузеит) — пирит. В процессе калишпатизации гранитоидов магнетит в условиях повышенной щелочности среды замещается гематитом, содержание которого, в свою очередь, сокращается при альбитизации. В калишпатизированных и особенно альбитизированных породах появляется ярозит, вудхаузеит и пирит. Растворение магнетита и гематита и образование сульфидных и сульфатных минералов происходило при понижении активности кислорода и повышении кислотности в растворах. Возрастание активности сероводорода обуславливается увеличением степени диссоциации H_2S в условиях понижения температуры, а также связыванием водорода в ходе реакций. В результате появляются ионы S^{2-} и $[SO_4^{2-}]$, соотношение которых зависит от соотношения их химических активностей. При этом появление ярозита и вудхаузеита обусловлено, по-видимому, высокой активностью сульфатного иона в связи с высвобождением кислорода при разложении магнетита и гематита.

Аналогичная эволюция минеральных форм железа была зафиксирована нами для грейзеновых образований Атуркольского массива Горного Алтая (при слабом развитии сульфидной составляющей), а также аргиллизированных гранитоидов, сопровождающих кварц-молибденитовые жилы Шахтаминского месторождения (Забайкалье). В том и другом случае суль-

Содержание элементов-примесей в магнетитах

Масси-вы	Вмещающие породы	Минералы	Элемен				
			Ni	Co	Cr	Cu	Pb
Талицкий	Гранит	Магнетит	2×10^{-3}	3×10^{-4}	1×10^{-2}	8×10^{-3}	8×10^{-4}
	Мусковитизированный гранит	—	2×10^{-3}	5×10^{-4}	1×10^{-2}	1×10^{-2}	8×10^{-4}
	Альбитизированный гранит	Титано-магнетит	2×10^{-4}	—	2×10^{-3}	2×10^{-2}	2×10^{-4}
	Кварц-мусковитовый грейзен	То же	1×10^{-3}	2×10^{-4}	2×10^{-2}	1×10^{-1}	4×10^{-4}
Белокурихинский	Гранит	Магнетит	3×10^{-3}	5×10^{-4}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	6×10^{-3}
	Мусковитизированный гранит	Титано-магнетит	5×10^{-4}	3×10^{-4}	8×10^{-3}	2×10^{-3}	2×10^{-3}
	Грейзенизированный гранит	То же	3×10^{-3}	3×10^{-4}	8×10^{-3}	5×10^{-3}	1×10^{-3}

Примечание. Анализы выполнены Л. Г. Изюмовой, ИГиГ СО АН СССР.

Эволюция магнетита (g/m) в процессе аргиллизации гранитоидов

Место взятия пробы	Неизменный гранитоид			Слабо калишпатизированный гранитоид			Калишпатизированный гранитоид		
	M _I	M _{II}	Сумма	M _I	M _{II}	Сумма	M _I	M _{II}	Сумма
Поверхность	876,5	162,6	1039,1						
Горизонт 1				517,4	480	997,4	1212	556	1768
Горизонт 2									
Горизонт 3				646,3	107	753,3			
Горизонт 4									

Примечание. * — гематит; ** — магнетит; M_I — крупные кристаллы магнетита; M_{II} — тонкие включения

фатные минералы представлены сванбергитом. Для Шахтаминского месторождения отмечается присутствие ярозита.

В зоне аргиллизированных гранитоидов, непосредственно примыкающей к кварц-молибденовой жиле (горизонт 1, Шахтаминское месторождение), также зафиксирован новообразованный магнетит (табл. 4 — M_{III}), представленный хорошо выраженными кристаллами октаэдрического облика. Размер этих кристаллов обычно несколько больше, чем размер морфологически аналогичных им кристаллов из исходных пород.

Эволюция магнетита в метасоматитах Шахтамы (см. табл. 4) имеет свою специфику, обусловленную во многом первоначальной формой его проявления в исходных породах. В неизменных гранитоидах магнетит представлен двумя разновидностями: относительно крупными хорошо ограниченными кристаллами октаэдрического облика и мелкой «сыпью» среди роговой обманки и реже биотита. Кроме того, в пробе гранитоидов из поверхностных выработок довольно часто встречаются мельчайшие включения магнетита в кристаллах циркона. Однако в общем балансе магнетита они практически никакой роли не играют.

В слабо калишпатизированных гранитоидах наблюдается некоторая мартитизация магнетита. При аргиллизации магнетит испытывает существенные преобразования; количество его резко сокращается. При этом в первую

и титаномагнетитах по данным спектрального анализа

ты, %									
Ag	Sn	Ge	Ga	Be	Y	Yb	Zr	Nb	Bi
2×10^{-2}	1×10^{-2}	—	—	6×10^{-4}	2×10^{-4}	3×10^{-4}	—	9×10^{-3}	1×10^{-3}
1×10^{-2}	2×10^{-2}	—	—	6×10^{-4}	1×10^{-4}	3×10^{-4}	—	3×10^{-3}	8×10^{-4}
1×10^{-2}	2×10^{-2}	1×10^{-3}	—	сл	2×10^{-4}	8×10^{-4}	сл	6×10^{-3}	6×10^{-3}
—	4×10^{-2}	3×10^{-3}	—	5×10^{-4}	2×10^{-3}	2×10^{-3}	2×10^{-4}	1×10^{-2}	1×10^{-2}
—	4×10^{-2}	—	5×10^{-4}	3×10^{-4}	—	1×10^{-4}	—	1×10^{-3}	—
—	—	—	—	6×10^{-4}	сл	5×10^{-4}	—	8×10^{-3}	2×10^{-3}
—	2×10^{-1}	—	—	6×10^{-4}	сл	1×10^{-3}	—	2×10^{-2}	2×10^{-2}

Таблица 4

вдоль кварц-молибденитовой жилы Шахтаминского месторождения

Слабоаргиллизированный гранитоид			Аргиллизированный гранитоид			Аргиллизированный гранитоид				Кварц-молибденитовая жила
M _I	M _{II}	Сумма	M _I	M _{II}	Сумма	M _I	M _{II}	M _{III}	Сумма	
—	1132	1132	1,2 34,6 189 15**	— — 121 —	1,2 34,6 310 15**	—	—	5,8 20*	5,8 20*	
						11,5**	—	—	11,5**	

магнетита в роговой обманке; M_{II} — новообразованный магнетит.

очередь растворяется магнетит, представленный более крупными кристаллами (первая разновидность). Растворение магнетитовой «сыпи» фиксируется в основном уже при разложении самих темноцветных минералов, которые до этого периода выполняют как бы предохранительную роль. На начальных стадиях разложения темноцветных минералов (особенно роговой обманки) за счет высвобождаемого из них железа увеличивается количество «сыпи» магнетита, которая в отдельных метасоматических зонах может резко доминировать.

Мартит для рассматриваемого разреза аргиллизированных образований не типичен, что также является спецификой поведения магнетита (и железа) в процессе аргиллизации и характеризует режим кислотности и активности кислорода в растворах.

Таким образом, в рассмотренных выше процессах грейзенизации, аргиллизации, калишпатизации и альбитизации эволюция минеральных форм железа в целом идет по близкой схеме: магнетит — гематит — сульфаты (сванбергит, ярозит, вудхаузит) — пирит. Однако в зависимости от режима кислотности и активности кислорода в минералообразующих растворах при этих процессах (или на отдельных стадиях их) некоторые минеральные составляющие в намеченной схеме могут проявляться в разных количественных соотношениях (или даже выпадать из схемы).

ЛИТЕРАТУРА

- Берзина А. П., Сотников В. И., Голубова Г. А., Ковалева Л. Т. (1969). Акцессорные минералы метасоматически измененных пород некоторых молибденовых месторождений. Тр. ИМГРЭ (в печати).
- Вахрушев В. А. (1965). Минералогия, геохимия и генетические группы контактово-метасоматических железорудных месторождений Алтае-Саянской области. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР.
- Вахрушев В. А. (1962). Элементы-примеси акцессорного магнетита как критерии генетического расчленения гранитоидов Алтае-Саянской области. — Докл. АН СССР, т. 147, № 3.
- Дымкин А. М. (1962). Контактково-метасоматические месторождения железа южной части главной рудной полосы Тургая. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР.
- Ляхович В. В. (1959). Некоторые данные об акцессорных минералах в гранитоидах. Тр. ИМГРЭ, вып. 3.
- Никитина Е. И., Сотников В. И. (1966). Типоморфные особенности апатита из грейзеновых образований Горного Алтая. В сб. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии», т. 4. Новосибирск, «Наука».
- Сотников В. И., Никитина Е. И. (1963). Поведение акцессорных минералов и акцессорных элементов в процессе грейзенизации. — Геол. и геофиз., № 10.
-

E. I. Nikitina, V. I. Sotnikov

EVOLUTION OF ACCESSORY MAGNETITE DURING METASOMATIC PROCESSES

During the processes of kalispatization, albitization, greizenization and argillitization the evolution of mineral forms of iron is fixed according to the following scheme: magnetite — hematite — sulphates (svanbergite, yarosite, woodhouseite) — pyrite. Depending on regime of acidity and activity of oxygen in solutions during these processes (or at individual stages of the processes) some mineral components in the above scheme may have various quantitative relations (or even fall out of the scheme).

В. И. СОТНИКОВ,
А. П. БЕРЗИНА, И. К. КУЗНЕЦОВА

ФТОРИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ СОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ИХ ГЕНЕЗИС

Среди кварцево-флюоритовых образований «брекчиевого» рудного тела Сорского медно-молибденового месторождения (Покалов, Пастухова, 1961; Берзина, Сотников, 1965 и др.) были встречены каолиноподобные мас-

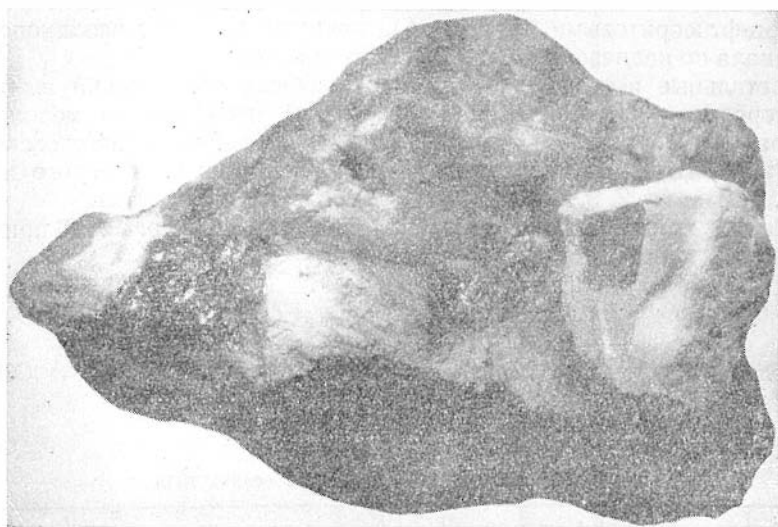


Рис. 1. Стяжения каолиноподобного материала (белое) среди кварц-флюорит-пиритовых образований (ум. в 2 раза).

сы, образующие стяжения размером до 5 см в поперечнике (рис. 1), прожилки мощностью от долей миллиметра до 0,3—0,5 см, а также тонкие плотные фарфоровидные палочки и таблички среди кварца. Каолиноподобный материал проникает и во вмещающие породы (преимущественно калишпатовые метасоматиты), где он встречается в виде тончайших прожилков и скоплений в порах и пустотках, образовавшихся в процессе метасоматического преобразования пород. Степень проникновения каолиноподобного материала во вмещающие породы обуславливается проницаемостью последних; при этом в первую очередь заполняются поры, имеющие непосредственную связь

Межплоскостные расстояния геарксутита

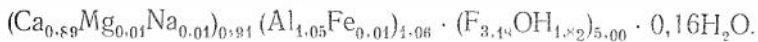
Геарксутит, Сорское место рождения					По В. И. Михееву					Геарксутит, Сорское месторождение					По В. И. Михееву				
d_a/n	l	d_a/n	d_a/n	l	d_a/n	l	d_a/n	d_a/n	l	d_a/n	l	d_a/n	d_a/n	l	d_a/n	l	d_a/n	d_a/n	l
			6,68	1			2,16	32	2,16	2,15	6								
			5,23	2			2,11	10	2,11	2,11	1								
4,59	100	4,60					2,08	16	2,08	2,07	4								
		3,83	3,77	1			2,01	5		2,01	0,5								
3,54	11	3,54	3,52	3			1,98	5	1,97	1,967	0,5								
3,38	17	3,38					1,93	30	1,92	1,924	8								
3,32	10	3,32	3,33	7			1,90	17	1,90	1,901	3								
3,17	34	3,17	3,14	8			1,82	5	1,82	1,819	3								
3,12	7	3,13					1,74	10	1,74	1,741	6								
2,72	3	2,73	2,71	1			1,69	3		1,702	1								
2,64	3	2,65	2,63	1			1,67	5		1,670	3								
2,47	3	2,48	2,46	0,5			1,59	5		1,611	0,5								
		2,38	2,36	0,5						1,531	0,5								
2,29	27	2,29	2,28	8			1,49	3		1,488	2								
2,25	16	2,26	2,24	1			1,46	5		1,457	3								
2,22	7	2,22					1,44	3		1,435	2								

Примечание. Аналитик Г. М. Рылов, ИГиГ СО АН СССР.

с кварц-флюоритовыми гнездами. Отмечается развитие каолиноподобного материала по калиевому полевому шпату и альбиту.

Детальные исследования каолиноподобных образований выявили их неоднородность. Основная масса стяжений представлена мелоподобным минералом с раковистым изломом, который по данным рентгеновского, термического, ИКС, электронно-микроскопического и химического анализов (табл. 1, 2 и рис. 2, 3, 4) был диагностирован как геарксутит.

Расчет химического анализа геарксутита (Соболев, 1949) приводит к следующей кристаллохимической формуле:



Приведенная формула соответствует теоретической: $\text{CaAl}(\text{F},\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 2

Пересчет химического анализа геарксутита

Компо- ненты	Вес. %	Моле- куляр- ное кол- во $\times 10000$	Атомное коли- чество		Число ато- мов кати- онов	Компо- ненты	Вес. %	Моле- куляр- ное кол- во $\times 10000$	Атомное коли- чество		Число ато- мов кати- онов
			анионов	кати- онов					анионов	кати- онов	
SiO_2	—	—	—	—	—	Na_2O	0,18	903	003	006	0,01
TiO_2	0,07	0,01	002	001	—	H_2O^-	—	—	—	—	—
Al_2O_3	31,40	308	924	616	1,05	H_2O^+	18,94	549	549	1098	1,89
Fe_2O_3	0,01	—	—	—	—				2105(OH)		
MgO	0,22	005	005	005	0,01	F	35,32	1862	1862	—	3,18
CaO	28,82	513	513	513	0,89	Поправка	14,90		3858		
K_2O	—	—	—	—	—	$-\text{O} = \text{F}_2$	100,12		931		
									2927		

Примечание. Аналитик И. К. Кузнецова, ИГиГ СО АН СССР.

Кривая нагревания геарксутита (см. рис. 2) характеризуется эндоэффектами в точках 400, 540, 850, 1000 и экзоэффектами в точках 585 и 785°C. А. Т. Соловьев и Е. П. Левандо (1958) связывают первый эндоэффект с выделением воды, находящейся в соединении с глиноземом — $\text{Al}(\text{OH})_3$, второй — с выделением фтора из AlF_3 , третий — с диссоциацией CaF_2 .

Для инфракрасного спектра поглощения (см. рис. 4) характерны полосы поглощения 640, 980, 1470, 1560, 3020, 3380 и 3420 см^{-1} . Полоса в области 3020 см^{-1} обусловлена деформационными и валентными колебаниями H_2O , а полоса 1560 см^{-1} — валентными колебаниями OH (Григорьева и др., 1965).

Геарксутит часто переходит в рыхловатую массу белого или слегка желтоватого цвета, которая по данным электронной микроскопии может быть отнесена к галлуазиту (рис. 5).

Полученный инфракрасный спектр поглощения (см. рис. 4) не может с достаточной четкостью характеризовать галлуазит в связи с тем, что анализирувавшийся материал представлял собою смесь галлуазита и геарксутита. Можно отметить, что полосы поглощения 3475 и 3550 см^{-1} вызываются валентными колебаниями (OH) в галлуазите.

В постоянной ассоциации с геарксутитом и особенно с галлуазитом отмечается флюорит, проявляющийся как в виде мельчайших выделений (часто хороших кристаллографических форм) темно-фиолетового цвета среди указанных минералов, так и более крупных обособлений по периферии их. Вкрапленность флюорита фиксируется и среди калишпатизированных и

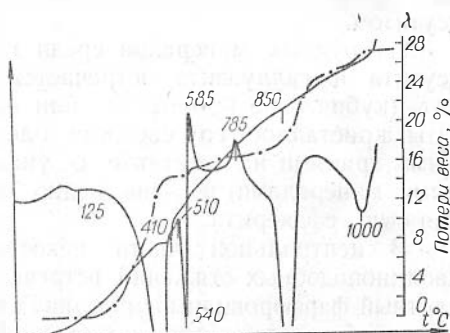


Рис. 2. Кривые нагревания (1) и потери веса (2) геарксутита (СНИИГГимС).

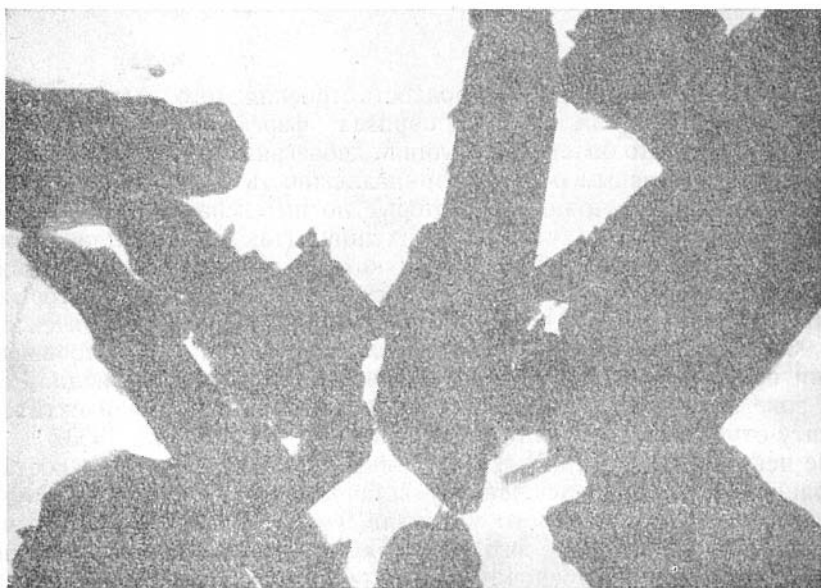


Рис. 3. Электронная микрофотография геарксутита (ув. 16500).

альбитизированных метасоматитов на участке развития в них галлуазита.

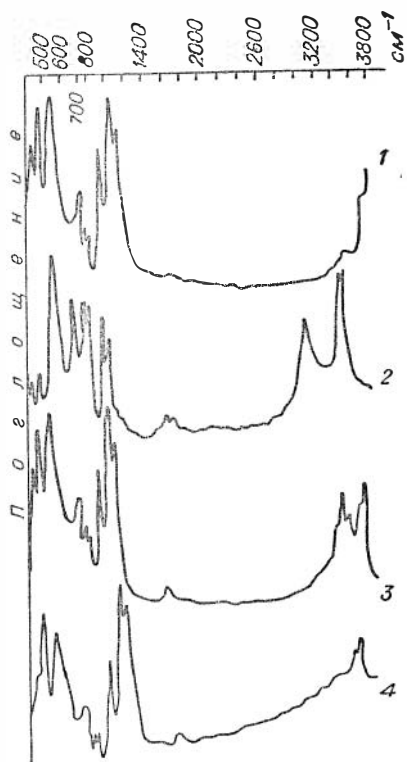
Непременной составляющей каолиноподобных стяжений является кварц, присутствующий в них чаще всего в виде хорошо образованных длиннопризматических кристаллов, «плавающих» в массе геарксутита. Эти же кристаллы кварца отмечаются и в галлуазите. Иногда кристаллы кварца подроблены и сцементированы геарксутитом.

Из рудных минералов среди геарксутита и галлуазита встречается пирит (кубические кристаллы или агрегаты кристаллов со свежими блестящими гранями на контакте с указанными минералами) и очень редко мелкая сыпь сфалерита.

В центральной части некоторых каолиноподобных стяжений встречается плотный фарфоровидный материал слегка голубоватого цвета, по которому и развивается геарксутит. Характерной особенностью состава фарфоровидного материала является высокое содержание кремнезема, глинозема, окиси кальция, фтора и воды (табл. 3). Минеральных образований с подобным сочетанием компонентов не известно. Детальные

Рис. 4. Инфракрасные спектры поглощения (Г. А. Голубова, ИГиГ СО АН СССР):

1 — фарфоровидный материал; 2 — переходный материал от фарфоровидного к геарксутиту; 3 — геарксутит; 4 — геарксутит + галлуазит.



исследования подтвердили неоднородность строения этого материала.

Рентгенометрический анализ образца фарфоровидного материала (табл. 4) показал, что большинство линий дебаграммы объясняется линиями флюорита. Не ясным остается принадлежность линий с наибольшими межплоскостными расстояниями, которые по интенсивности оценены низкими баллами. Возможно, что часть этих линий (так же как и линий с меньшими межплоскостными расстояниями, которые не объясняются линиями флюорита) указывает на присутствие в исследуемом образце некоторых количеств криолита (Na_3AlF_6), для которого линия наибольшей интенсивности (1,939) совпадает с линией флюорита. Натрий был зафиксирован в химически проанализированном образце фарфоровидного материала. Развитие (в зоне выветривания) гидрофторидов, в том числе и геарксутита, по криолиту отмечено в ряде мест (А. Н. Винчелл, Г. Винчелл, 1953).

Не исключено, что присутствие линий с большими межплоскостными расстояниями (малой интенсивности и широких) обусловлено частичной раскристаллизацией аморфного минерала, составляющего основную часть исследованного фарфоровидного материала и индифференцированного нами по данным электронно-микроскопического (рис. 6) и химического анализов как аллофан ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Анализ табл. 3 показывает, что в ис-



Рис. 5. Электронная микрофотография галлуазита (ув. 16500)

следованном материале имеется заметный избыток кальция, не связываемый с фтором во флюорите. Минеральная форма нахождения кальция остается неясной.

На кривой нагревания фарфоровидного материала (рис. 7) выделяются пять эндотермических эффектов в точках 140, 645, 775, 865 и 1000° и три экзотермических при 170, 825 и 885°.

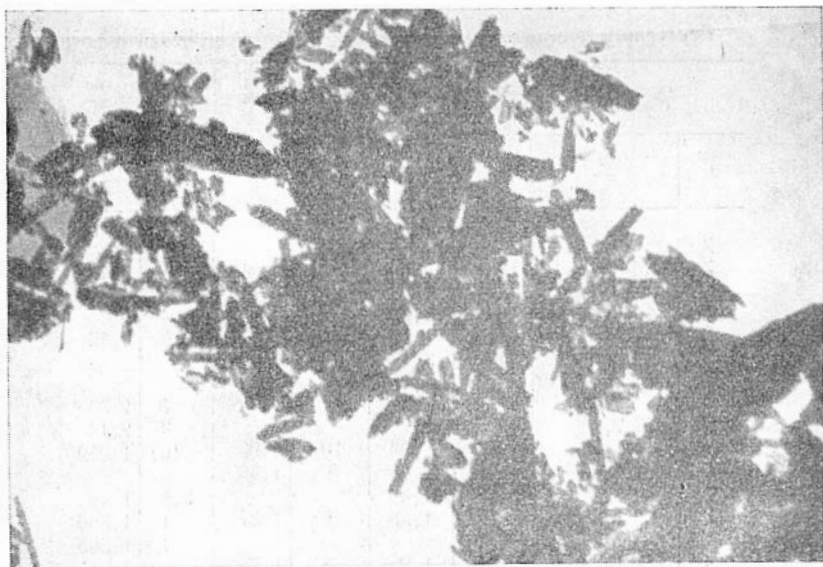


Рис. 6. Электронная микрофотография фарфоровидного материала (аллофан), ув. 16500.

Таблица 3

Химический состав фарфоровидного материала

SiO ₂	26,36
TiO ₂	0,11
Al ₂ O ₃	24,50
Fe ₂ O ₃	0,10
MgO	—
CaO	23,84
K ₂ O	0,12
Na ₂ O	0,27
H ₂ O ⁻	0,40
H ₂ O ⁺	15,30
F	14,82
—O = F	6,24
Сумма	99,68

Примечание. Анализ И. К. Кузнецова, ИГиГ СО АН СССР.

Наличие эндотермического эффекта при 140° свидетельствует об относительно невысокой температуре образования фарфоровидного материала, что вполне согласуется с полученными температурами формирования кварц-флюоритовых образований по газовой-жидким включениям (Берзина, Сотников, 1965).

На инфракрасных спектрах поглощения фарфоровидного материала характерными являются полосы 3720 и 3780 см⁻¹. Отмечаются также полосы поглощения, соответствующие колебаниям Si—O, Si—OH (760, 800, 1050, 1120 см⁻¹).

Полуколичественными спектральными анализами в фарфоровидном материале фиксируются в основном элементы-примеси, характерные для рудного процесса Сорского месторождения (Mo, Cu, Zn, Pb). В продуктах преобразования фарфоровидного материала (гекскартит + галлуазит) содержание этих компонентов заметно снижается (табл. 5). Из других элементов в фарфоровидном материале отмечены Mn — $n \cdot 10^{-3}$; Ni — $n \cdot 10^{-4}$; Be — $n \cdot 10^{-4}$; V — $n \cdot 10^{-3}$; Zn — $n \cdot 10^{-3}$, а в гекскартит + галлуазите: Ni — сл.; Be — $n \cdot 10^{-4}$; V — $n \cdot 10^{-4}$ Bi — $n \cdot 10^{-4}$.

Приведенный аналитический материал, а также геологические условия нахождения каолиноподобных скоплений позволяют наметить следующую схему их становления: гелеобразные стяжения — аллофан, флюорит, криолит (?) и другие (?) — гекскартит, кварц, флюорит, пирит, сфалерит (?), — галлуазит, кварц, флюорит, пирит, сфалерит (?).

Одной из причин, обусловивших раскристаллизацию гелеобразных стяжений, являющихся продуктом 2-го этапа минерализации, можно, оче-

Таблица 4

Рентгенометрический анализ фарфоровидного материала

Фарфоровидный материал (Сорское месторождение)				Флюорит (по В. И. Михе- ену)		Криолит (по В. И. Михе- ену)	
<i>l</i>	$\frac{d_{\alpha}}{n}$	<i>l</i>	$\frac{d_{\alpha}}{n}$	<i>l</i>	$\frac{d_{\alpha}}{n}$	<i>l</i>	$\frac{d_{\alpha}}{n}$
2	7,93 — 6,77	20	7,44				
2	7,46 — 4,16	18	4,45			7	4,47
		12	4,31				
		10	3,62				
2	3,48					2	3,46
9	3,21	100	3,17	7	3,16		
3	2,50	10	2,56				
3	2,34	10	2,34			8	2,33
3	2,13					4	2,14
10	1,93	100	1,93	10	1,93	10	1,939
5	1,65	56	1,65	9	1,65		
2	1,48	8	1,49			0,5	1,49
3	1,36	10	1,38	8	1,37	1	1,396
1	1,29					1	1,305
4	1,25	10	1,25	8	1,256		
9	1,11	90	1,11	10	1,117		
5	1,05	50	1,05	8	1,050		

Примечание. Аналитик Г. М. Рылов, ИГиГ СО АН СССР.

видно, считать воздействие более поздних порфиров II и термальных растворов 3-го этапа минерализации.

В настоящее время каолиноподобные скопления на месторождении развиты ограниченно. Однако в кварце как брекчиевого рудного тела, так и сопровождающих его жил часто встречаются щелеобразные (реже иной формы) пустотки, своей конфигурацией отвечающие морфологическим особенностям проявления фарфоровидного материала. На стенках (обычно матовых) этих пустоток иногда сохраняются хорошо образованные кристаллики флюорита и кварца (в виде налета). Все это свидетельствует в пользу более широкого первичного развития фарфоровидного материала, который впоследствии был выщелочен. Возможно, что с этим в какой-то степени и связано значительное обогащение порфиров II (особенно их метасоматически преобразованных разностей) флюоритом в виде обильной вкрапленности и тонких прожилков.

Несколько необычная форма пустоток в виде щелей, не согласующаяся с морфологическими особенностями кварца, очевидно, обусловлена интенсивным воздействием на кварц фторсодержащих растворов. Выщелоченный кварц мог явиться источником кремнезема в гелеобразных стяжениях и продуктах их раскристаллизации. Возможно, что именно в результате обогащения фтористых растворов кремнеземом и происходило формирование этих стяжений.

Состав гелеобразных стяжений, в том числе и сохранившихся до настоящего времени каолиноподобных скоплений (особенно фарфоровидного материала), до некоторой степени отражает состав минералообразующих растворов в конечной стадии рудного процесса на 2-м этапе. Судя по всему эти растворы были в значительной степени обогащены фтором, являющимся вообще характерным минерализатором для Сорского месторождения. Соотношения рудных элементов, по-видимому, отражают повышенную роль цинка в конце 2-го этапа минерализации. Содержание основного рудного элемента — молибдена — в фарфоровидном материале соизмеримо с содержанием

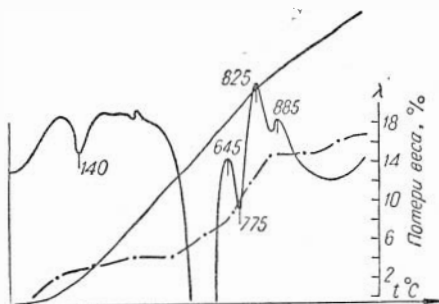


Рис. 7. Кривые нагревания (1) и потери веса (2) фарфоровидного материала (СНИИГГиМС)

Таблица 5

Содержание элементов-примесей
в фарфоровидном материале, %

Анализируемый материал	Mo	Cu	Zn	Pb
Фарфоровидный материал	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$
— — —	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Геарксугит + галлуазит	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	—	сл.

Примечание. Анализирован Л. Г. Изюмова. ИГГиМС АН СССР.

его в газовой-жидких включениях жильных минералов (Сотников, Берзина, 1968).

В заключение следует отметить, что рассмотренные выше ассоциации минералов, вероятно, не являются редкостью, особенно на месторождениях с широким участием фтора в качестве минерализатора. Однако для их сохранения должны существовать условия, которые скорее всего следует ожидать на глубине (а также в изолированных участках), так как

отдельные члены этих минеральных ассоциаций хорошо растворимы в кислой среде даже при комнатной температуре. Возможно, иногда эти минералы принимаются за макроскопически похожий на них каолин.

Что касается генезиса рассмотренных минеральных видов, то здесь многие исследователи («Минералы», 1963) склонны отводить преимущественную роль гипергенным процессам. Однако в случае Сорского месторождения эти образования несомненно являются продуктами гидротермальных растворов, в пользу чего свидетельствуют значительные глубины обнаружения рассмотренных минералов (100—150 м), отсутствие следов разложения ассоциирующих с ними минералов (в частности, пирита) морфологические особенности этих образований и т. д.

Авторы благодарны В. С. Соболеву и И. Т. Бакуменко за обсуждение ряда вопросов, затронутых в статье.

ЛИТЕРАТУРА

- Берзина А. П., Сотников В. И. (1963). Некоторые данные о температурах и давлениях при образовании Сорского месторождения. — Докл. АН СССР, т. 163, № 1.
- Винчелл А. Н., Винчелл Г. (1953) Оптическая минералогия. ИЛ.
- Григорьева Т. Н., Ковалева Л. Т., Митропольский А. С. (1965). Геарксутиты из Тувы. — В сб. «Количественный анализ минер. горных пород физическими методами». Тр. ИГиГ СО АН СССР, вып. 32. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР.
- Минералы, т. 2, вып. 1, Галогениды. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Покалов В. Т., Пастухова Е. С. (1961). Возраст и генетические особенности Сорского молибденового месторождения. — Сов. геол., № 7.
- Соловьев А. П., Левандо Е. П. (1958). Геарксутит из Восточного Забайкалья — Докл. АН СССР, т. 119, № 1.
- Сотников В. И., Берзина А. П. (1968). Некоторые генетические особенности проявления медно-молибденовой формации в Алтае-Саянской геосинклинальной области. — В сб. «Генезис месторождений и эндоген. рудных формаций Алтае-Саянской области». М., «Наука».

V. I. Sotnikov, A. P. Berzina, I. K. Kuznetsova

FLUORIDE MINERALS OF THE SOR DEPOSIT AND THEIR GENESIS

Among quartz-fluorite formations of the Sor copper-molybdenum deposit there occur kaoline-like accumulation for which the following scheme of evolution is suggested: gel-like concretions — allophane, fluorite, etc. — gearksutite, quartz, pyrite, fluorite — halloysite, quartz, fluorite, pyrite. These accumulations reflect to a certain degree the composition of mineral-forming solutions at the final phase of ore-forming process during the second stage of mineralization.

В. П. КОСТЮК

НЕФЕЛИН КАК ВОЗМОЖНЫЙ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ТЕРМОМЕТР

II. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НЕФЕЛИНА

В предыдущем сообщении (Костюк, 1967) был сделан краткий анализ существующих представлений о кристаллохимических особенностях нефелина, а также затронут вопрос о принципиальной возможности использования последних для целей геологической термометрии.

Дальнейшие исследования в этом направлении, очевидно, должны установить, насколько точно наши теоретические представления о минерале отражают истинный состав природного нефелина. Известно, что несмотря на кажущуюся простоту нормативного состава, природный нефелин достаточно своеобразен как в отношении химизма, так и своей кристаллохимической структуры.

Таттлом и Смитом (Tuttle, Smith, 1958) исследовано фазовое равновесие в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — KAlSi_3O_8 , выяснены все возможные фазовые соотношения и установлен интервал существования твердых растворов нефелин — кальсилит ниже температуры 900°C в составах Неф_{100} — Неф_{30} . Гамильтоном и Мак-Кензи (Hamilton, Mackenzie, 1960) была синтезирована целая серия промежуточных составов минерала в пределах соотношений главных миналов (в вес. %): нефелин (Неф) — кальсилит (Кс) — избыточный кремнезем (Кв) соответственно от Неф — 90,8; Кс — 0,0; Кв — 9,2 до Неф — 60; Кс — 38,8; Кв — 2,5.

Как утверждают Таттл и Смит, между нефелином и кальсилитом существует довольно обширное поле сместимости, область которого расширяется по мере понижения температуры. Следует однако оговориться, что вопрос о возможности существования области непрерывных твердых растворов в этой системе пока относится к категории дискуссионных. Неясно также, представляет ли собой соединение типа $\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ («идеальный» состав нефелина Бергера и др., 1947) новую промежуточную фазу между конечными членами системы Неф — Кс, как это утверждают Таттл и Смит, хотя некоторым подтверждением этому и служит осредненный состав природных нефелинов из интрузивных пород, действительно близкий к указанному соединению.

Все суждения о химизме нефелина обычно основываются на предположении ограниченного числа компонентов-окислов, участвующих в его составе: SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O и K_2O . Вместе с тем, общеизвестно, что в химических анализах природных нефелинов практически всегда обнаруживаются небольшие количества иных окислов. Так, осредненное их содержание, рассчитанное нами по 160 анализам, следующее (в вес. %): $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,85$;

$\text{FeO} = 0,15$; $\text{MgO} = 0,08$; $\text{CaO} = 0,50$; кроме них часто присутствуют также TiO_2 , MnO и ряд других. Очевидно, наличие этих примесей может заметно отражаться на интерпретации тех или иных особенностей состава и структуры минерала. Этим и объясняется то положение, что в наиболее ранних работах по нефелину такие исследователи, как С. Тугутт (Thugutt, 1894), И. Морозевич (1907, 1928), В. Карандеев (1913) и многие другие* выводят для минерала целый ряд существенно разнящихся между собой формул. И лишь после рентгеновской расшифровки структуры нефелина Бергером и др. (Buerger a. oth., 1947; Buerger a. oth., 1954), Бергер (Buerger, 1954) и Беловым (1954) стала возможной интерпретация положения главных атомов в кристаллической решетке минерала. Критерием алюмосиликатного радикала нефелина, как считают Донней и др. (Donnay a. oth., 1959) должна быть сумма $\text{Al} + \text{Si} = 16$ и баланс суммы катионов $\text{K} + \text{Na} + 2\text{Ca} = \text{Al}$.

Согласно Бергеру (1954), ячейки, предназначенные для щелочных атомов восьмерной координации, неравноценны: до 1/4 из них (тип А') имеют более крупные размеры и могут заполняться атомами калия, остальные 3/4 мест (тип А'') заполняются натрием. Принято также считать, что вместе с натрием в пустоты А'' могут в тех или иных количествах входить атомы Са либо изоморфно с Na, либо в виде анортитового минерала (Bart, 1963). Ссылаясь на эксперимент Боуэна, проведенный в 1912 г. для сухой системы нефелин — анортит, где при температурах, превышающих 1200° , показана достаточно большая смесимость (до 35%) анортита в нефелине, Барт придает этому обстоятельству важное значение и считает, что минерал следует рассматривать не как трех-, а еще более сложную, четырехкомпонентную систему: нефелин—кальцит—анортит—кварц. Как считают Хан и Бергер (Hahn, Buerger, 1955), в природных нефелинах может содержаться до 0,4 атомов кальция от числа атомов щелочных металлов в ячейке. Наиболее полная формула Донней и др. (Donnay a. oth., 1959) также предусматривает содержание в структуре нефелина атомов кальция.

Осредненное значение кальция в кристаллохимической формуле, вычисленное нами по 160 анализам, гораздо более низкое, нежели по данным Хана и Бергера и составляет 0,09 атомов.

Имеются и другие суждения о роли кальция в структуре нефелина. Так, Дир и др. (Deer a. oth., 1963) выдвигают в качестве причин, обусловивших очень ограниченную растворимость кальция в нефелине, либо более низкую температуру кристаллизации природных минералов, либо предпочтительное вхождение его в другие ассоциирующие с нефелином минералы, кристаллизующиеся ранее или совместно с ним. О. Б. Дудкин и др. (1964) считают, что появление СаО в анализах нефелина обусловлено только присутствием примесного апатита и после вычитания соответствующих количеств P_2O_5 и СаО последний практически весь исчерпывается. Возможно, эта особенность свойственна прежде всего нефелинам из пород Хибинского массива, где кларк фосфора в породообразующих минералах вообще должен быть резко повышен. Насколько она выражена в нефелинах других месторождений, неясно, поскольку сведения о содержании P_2O_5 носят чисто эпизодический характер. Однако уже Т. Н. Иванова (1963), А. Л. Косой и В. А. Франк-Каменецкий (1966), изучавшие те же хибинские и ловозерские нефелины, включают кальций в структуру нефелина. Так же поступают А. А. Кухаренко и др. (1955), считающие СаО составной частью нефелина в комплексах ультраосновных и щелочных пород Кольского полуострова. К. А. Власов и др. (1959) делают заключение об изоморфном вхождении

* Достаточно полная историческая справка по этому вопросу имеется у Э. М. Бонштедт и В. В. Щербины (1933).

кальция в нефелин Ловозерского щелочного массива. Аналогичное представление можно встретить у Э. М. Бонштедт-Куплетской (1951) в отношении кальция вишневогорских нефелинов, В. А. Кононовой (1961) — тувинских, Н. А. Елисеева и др. (1965) — приазовских. Л. Л. Перчук (1964) считает, что кальций в нефелине Центрального Туркестано-Алая содержится в виде анортитового минала.

Очевидно, вопрос о роли кальция в нефелине нельзя рассматривать изолированно от всех иных компонентов, выявляемых химическим анализом. Вместе с тем, изоморфное замещение между Na_2O и CaO в силикатах, в том числе и каркасных алюмосиликатах настолько обычно, что нет оснований исключать возможность вхождения небольших количеств CaO в структуру нефелина.

При изучении щелочных пород Восточного Саяна нами (Керкис, Костюк, 1963; Костюк, Базарова, 1966) было отмечено почти повсеместное присутствие в зернах нефелина криптокристаллических игольчатых включений существенно эгиринизированного клинопироксена. Такое же положение подчеркивается и исследователями нефелиновых сиенитов иных районов и, прежде всего, Хибинского массива. Т. Н. Иванова (1963) отмечает: «Характерной особенностью нефелина пород Хибинских тундр является постоянное присутствие в нем микролитов пироксенов игольчатой формы, размеры которых редко превышают 0,01—0,03 мм». Диагностирован минерал как эгирин-авгит и эгирин. То же самое описывают О. Б. Дудкин и др. (1964), но с уточнением, что эгирин-авгит среди иголок пироксена, несмотря на тщательное изучение их, обнаружен не был. Рентгенометрически диагностирован только эгирин. А. А. Кухаренко и др. (1965) также сообщают, что «в кристаллах нефелина (из ультраосновных и щелочных комплексов. — В. К.) часто присутствуют мельчайшие призмочки бесцветного диопсид-авгита, располагающиеся по зонам роста нефелина...» и вростки магнетита и гематита. Отмечая многочисленные газово-жидкие включения в нефелине из Приазовья, Н. А. Елисеев и др. (1965) указывают, что «кроме этого, его кристаллы постоянно содержат вростки тонких игольчатых зерен эгирина, иногда амфибола ...».

Содержание второстепенных окислов в анализах нефелина колеблется в достаточно широких пределах и, как считают О. Б. Дудкин и др. (1964), «увязать их между собой в какое-либо условное химическое соединение в большинстве случаев невозможно».

Наибольшие затруднения вызывает вопрос о роли окисного железа в структуре нефелина. Почти все упомянутые исследователи полагают, что Fe_2O_3 изоморфно замещает Al_2O_3 и включают его в кристаллохимическую формулу нефелина. И лишь А. А. Кухаренко и др. (1965) полагают, что наличие всех второстепенных компонентов, вероятно, связано с механической примесью чуждых нефелину включений и исключают их из состава минерала.

О. Б. Дудкин и др. (1964) подсчитали, что содержание в нефелине игольчатого эгирина не превышает 0,5%; он может связать лишь 25% железа и магния, осредненное количество которого для нефелина Хибин составляет 0,62 вес. %, остальные же 75% примеси Fe и Mg, по мнению авторов, изоморфно входят в структуру нефелина. Вместе с тем ими не было обнаружено закономерного снижения содержания Al_2O_3 по мере возрастания количества Fe_2O_3 и наоборот, что не позволяет сделать однозначного заключения о форме вхождения железа в нефелин и каком-либо строгом определении его роли в структуре минерала и примесей.

Т. Н. Иванова (1963) предложила свой вариант пересчета состава природных нефелинов исходя из предположения, что «Fe в структуре нефелина должно занимать двойственное положение: одна часть входит в кремнекис-

лородный тетраэдр вместо Si^{+4} , другая — в пространство между кремнекислородными тетраэдрами совместно с Na^{+1} , K^{+1} , Mg^{+2} , Mn^{+2} , Ca^{+2} ». И далее, «Мы получили возможность относить молекулярное количество Fe_2O_3 или к Al_2O_3 (вводя Fe^{+3} в структуру вместо иона Si^{+4}), или к группе одновалентных и двухвалентных металлов». Таким искусственным приемом автор уравнивает соотношение между молекулярным количеством всех окислов, кроме SiO_2 , приводя его к 1. Для анализов, где отношение $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) : (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO})$ меньше 1 : 1, производится такой же баланс.

Все эти приемы остаются, однако, чисто механическими и не проясняют кристаллохимической сущности затронутого вопроса. Нам представляется, что в наиболее обычных случаях, когда химическими анализами в нефелине выявляются Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO и др., необходимо прежде всего иметь в виду наличие отмечаемых многими исследователями чуждых составу нефелина минеральных примесей. Так, в нефелине из щелочных пород Восточного Саяна, кроме тонкоигловчатых вростков клинопироксена, нередко встречаются мельчайшие овальные пойкилитовые включения кальцита, иногда окруженные узкой каемкой амфибола, биотита, сфена или пироксена, а также тонкая рудная сыпь титаномагнетита. Обычен процесс канкринитизации нефелина. Все это, учитывая наличие подобных включений в нефелинах, очевидно, большинства иных месторождений, заставляет считать, что обнаружение в анализах нефелина второстепенных компонентов-окислов в большей мере обусловлено упомянутыми примесями. К сожалению, далеко не во всех анализах нефелина отражено содержание P_2O_5 , CO_2 , SO_3 , F, Cl и др., частично определяемых как потери прокаливания.

Пределы колебания окисного железа в нефелине достаточно широкие — от 0 до 2 вес. %. Осредненное его содержание, вычисленное по 160 анализам, составляет 0,85 вес. % и по 93 анализам, имеющим оптические константы — около 0,92 вес. %.

Экспериментальное изучение системы Неф — Кс — Fe_2O_3 не проводилось. Нам неизвестны также примеры изучения природных железосодержащих нефелинов. Имеется лишь описание Сахама (Sahama, 1954₃) кальсилита из мафурита кратера Киабого (Уганда), содержащего 5,07 вес. % Fe_2O_3 . Вероятно, в этом случае можно согласиться с предположением Дира и др. (Deer a. oth, 1963) о том, что в кальсилите пределы замещения Al на Fe^{+3} в твердом растворе более широкие, нежели в нефелине.

Среди каркасных алюмосиликатов детально изучен железистый ортоклаз Мадагаскара (Кумбс, 1956) из миаролитовых пустот в пегматитах, связанных с щелочноземельными породами. Кумбс приводит 5 полных и 16 частичных (с определением только Fe_2O_3) анализов этого минерала и его оптические константы. В трех случаях получены содержания $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,5—0,62$ вес. %, в одном 0,92 % и в остальных от 1,5 до 3,25 %. Была установлена связь между интенсивностью окраски минерала, его показателями преломления и железистостью.

Все исследователи, начиная с Лакруа (Lacroix, 1922), исходили из предположения, что Fe^{+3} здесь изоморфно замещает Al с образованием соединения KFeSi_3O_8 . Содержание последнего колеблется от 2 до 12,5 вес. %. Светопреломление изменяется на 0,0085: от $N_g = 1,524$, $N_p = 1,520$ при 0,5%, до $N_g = 1,533$, $N_p = 1,5285$ при 3,25% Fe_2O_3 , т. е. 1% Fe_2O_3 увеличивает светопреломление на 0,003.

Кумбс особо подчеркивает, что «оптические данные и расстояния решетки показывают принадлежность железистых полевых шпатов к высокотемпературной санидиновой модификации и формам, переходным к обычному ортоклазу». При этом он ссылается на Розенквиста, установившего с

помощью меченых атомов, что при температуре 980° в структуру порошкообразного микроклина (упорядоченная структура) может войти только 0,21% Fe_2O_3 , но эта цифра заметно снижается для более низких температур.

В изученной в 1930 г. Боуэном, Шерером и Виллемсом системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в качестве одной из главных фаз получен акмит с шестерной координацией Fe^{+3} . Соединение типа железистого нефелина (с четверным Fe^{+3}) не образуется совершенно. Вместе с тем, в аналогичной системе $\text{K}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ Отфейль в 1880 г. и Дюбуан в 1888 г. синтезировали железистый лейцит $\text{K}[\text{FeSi}_2\text{O}_6]$, и в те же годы Отфейлем и Перри был получен железистый ортоклаз $\text{K}[\text{FeSi}_3\text{O}_8]$ (см. Эйтель, 1962, стр. 522, 523). При этом было установлено изоморфное замещение Al_2O_3 на Fe_2O_3 при температурах гораздо выше 800° .

Во всех 5 анализах железистого ортоклаза Мадагаскара содержание калиевого компонента превышает 90%. Калиевому миналу в кальсилите из лавы кратера Киамбого принадлежит около 85% *. Все промежуточные соединения на стороне треугольника $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ в системе Неф — Кс — SiO_2 имеют заметно более высокую температуру начала кристаллизации, нежели в системе нефелин — кремнезем. По Боуэну и Таттлу (1952) в системе альбит — ортоклаз при давлениях водяного пара порядка 1—2 кбар (по-видимому, наиболее обычные давления при кристаллизации в магматических очагах) температура начала кристаллизации ортоклаза находится в пределах 1000° ; она еще более высокая у лейцита. Для альбита эта точка понижается до $900-800^{\circ}$. Заметим, что имеющиеся у нас данные по температурам кристаллизации нефелина, полученные методом гомогенизации газово-жидких включений (Базарова, 1965; Костюк, Базарова, 1966), свидетельствуют о близких к упомянутым значениям — выделении его из расплава в диапазоне $780-850^{\circ}\text{C}$ при давлениях порядка 1,4—1,5 кбар.

Вероятно этим и объясняется, что только в калиевых членах каркасных алюмосиликатов, имеющих более высокую температуру начала кристаллизации по сравнению с их натриевыми представителями (железосодержащий альбит также неизвестен), возможно некоторое, притом крайне ограниченное, изоморфное замещение Al более крупным ионом Fe^{+3} .

Таким образом, подчеркнуто выступает один момент: все железосодержащие каркасные алюмосиликаты относятся только к калиевому ряду. В натриевых алюмосиликатах и силикатах алюминия Fe^{+3} обычно входит в кристаллическую решетку лишь в шестерной координации.

Нами была сделана попытка выяснить вероятную роль каждого из участвующих в составе нефелина компонентов и, прежде всего, роль Fe_2O_3 в структуре минерала. В табл. 1 сведены 160 опубликованных (в том числе 14 оригинальных) анализов нефелинов из интрузивных пород, а в табл. 2 — 18 анализов нефелинов из пород эффузивных. Общее количество имеющихся анализов значительно больше, но по разным причинам часть их отбракована (неудовлетворительная сумма, резко отклоняющееся от нормативного соотношение Al_2O_3 и SiO_2 , а также последних со щелочами и т. д.). Дополнительно для решения частных задач — выявления связи между оптикой и Fe_2O_3 — были привлечены 37 анализов Косого и Франк-Каменецкого (1966). Составы этих нефелинов приведены авторами в единицах кристаллохимической формулы. Путем пересчета последних было получено содержание Fe_2O_3 в вес. % (табл. 3). С этим, возможно, связаны некоторые погреш-

* Известен и другой анализ кальсилита отсюда (№ 5 в табл. 6), но он не вызывает доверия, т. к. сумма равна 97,2%. Однако значение Fe_2O_3 в нем, судя по анализу Сахамы, очевидно, близко к истинному.

Химический состав нефелинов из интрузивных пород

№ образцов	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	Ne	Ne
1	44,36	33,20	—	—	—	0,24	15,45	5,72	—	—	1,01	—	1,538	1,534
2	43,50	32,52	0,32	0,34	0,34	—	15,92	5,72	0,08	—	0,76	0,24	1,538	1,534
3	45,04	32,30	0,11	—	—	2,69	14,08	4,88	—	—	0,69	—	1,539	1,535
4	45,20	32,52	0,27	0,09	0,17	0,24	14,46	6,00	0,14	—	0,97	0,32	1,539	1,535
5	45,15	31,43	1,40	0,09	сл.	0,24	13,56	4,96	—	—	2,65	0,48	1,538	1,534
6	45,40	32,52	0,92	0,08	0,26	—	14,13	6,20	—	—	1,41	0,44	1,540	1,535
7	44,20	32,47	0,89	0,13	0,34	0,24	14,80	6,52	—	—	0,69	0,34	1,540	1,535
8	41,30	34,15	0,88	0,14	0,17	0,23	14,64	7,94	—	—	0,77	0,20	1,542	1,538
9	41,60	33,60	0,72	0,40	0,09	0,72	10,70	8,36	—	—	2,96	0,88	1,541	1,537
10	42,00	32,52	0,76	0,34	0,44	0,48	11,60	8,80	—	—	2,08	0,48	1,542	1,538
11	43,10	31,98	1,25	0,34	0,17	0,12	13,70	7,94	—	—	1,52	0,53	1,543	1,539
12	42,28	33,60	1,01	0,09	0,52	0,72	15,00	6,32	—	—	0,69	0,28	1,542	1,537
13	43,20	32,52	1,00	0,54	0,17	—	13,00	8,52	—	—	1,26	0,36	1,543	1,539
14	43,60	33,60	0,29	0,13	0,34	0,72	14,80	5,38	—	—	0,93	0,28	1,540	1,536
15 ¹⁾	44,56	32,24	0,34	—	—	1,52	14,82	5,81	—	—	—	0,70	1,538	1,535
16	43,11	33,34	0,48	—	—	0,32	16,80	6,33	—	—	0,37	—	1,538	1,535
17	43,12	33,49	0,38	—	—	0,65	16,16	6,10	—	—	—	0,30	1,538	1,535
18	41,44	34,34	0,57	—	0,11	1,12	14,46	6,42	—	—	0,60	0,46	1,540	1,534
19 ²⁾	41,40	34,30	0,12	0,19	0,05	1,18	15,96	5,34	—	—	0,73	0,13	1,539	1,533
20 ³⁾	41,02	33,75	0,11	—	0,07	2,80	15,57	4,50	—	—	0,55	0,30	1,538	1,533
21	43,62	32,92	0,31	0,19	0,06	1,04	16,86	3,77	—	—	0,75	0,27	1,534	1,531
22	42,38	35,80	0,60	—	—	0,68	15,37	5,62	—	—	0,23	—	1,539	1,533
23	44,96	32,15	0,66	—	—	0,34	15,18	5,85	—	—	—	—	1,540	1,536
24	40,08	34,04	—	0,58	—	3,90	14,96	4,14	—	0,84	1,04	—	—	—
25	42,28	33,61	0,32	0,86	—	0,28	16,76	5,60	—	0,02	1,36	—	—	—
26	43,35	33,52	0,34	0,26	—	0,90	14,97	6,14	—	—	0,66	—	1,541	1,537
27 ⁴⁾	42,62	34,26	0,63	0,06	0,14	2,27	13,80	5,10	—	—	0,29	0,38	1,543	1,537
28 ⁵⁾	45,20	32,27	0,35	0,25	—	0,35	15,03	5,95	0,06	—	0,66	—	1,537	1,534
29	42,97	33,08	0,94	0,17	—	0,25	17,48	5,30	—	—	0,42	—	1,543	1,537
30 ⁶⁾	44,68	31,96	0,78	—	—	0,10	15,62	6,13	—	0,15	0,91	0,04	1,540	1,536
31	45,16	31,08	0,28	0,78	0,10	0,20	14,70	6,49	—	—	1,60	—	1,540	1,536
32	44,75	32,00	0,50	—	0,06	0,05	14,70	6,45	—	—	1,20	—	1,541	1,538
33	43,08	35,40	0,02	0,10	0,28	1,44	13,50	5,49	—	—	0,40	—	—	—
34	42,64	32,69	0,70	0,14	0,06	0,84	12,44	5,80	—	—	3,88	—	1,539	1,535
35	42,75	34,10	0,18	—	1,00	1,07	12,57	7,53	—	—	0,16	0,22	1,543	1,538
36	43,56	33,14	0,42	0,28	0,08	0,30	12,91	7,90	—	—	0,86	—	1,539	1,535
37	43,60	33,60	0,29	0,04	0,17	0,24	14,26	5,80	—	—	1,80	0,40	1,541	1,537
38	43,56	33,14	1,07	—	сл.	0,57	14,66	5,30	—	—	1,60	—	—	—
39	44,28	33,01	2,30	—	0,56	—	15,15	4,86	—	—	0,54	0,13	—	—
40	43,64	33,84	—	—	—	0,41	16,14	5,82	—	—	—	0,83	—	—
41	43,13	32,87	0,41	0,51	0,24	0,52	16,13	5,53	0,04	—	0,67	—	—	—
42	42,56	33,14	0,69	0,62	0,24	0,34	15,59	5,78	0,04	—	—	1,09	—	—
43	43,26	33,00	0,61	0,85	0,37	—	16,04	5,35	0,03	—	0,45	—	—	—
44	44,10	34,29	0,40	—	сл.	0,30	14,83	5,63	—	—	0,53	—	—	—
45	44,30	33,25	0,82	—	0,07	0,32	16,02	5,82	—	—	—	—	—	—
46 ⁷⁾	44,07	33,12	0,57	—	сл.	0,26	15,70	5,69	—	—	0,90	—	—	—
47	43,42	33,46	—	—	—	—	16,44	5,43	—	—	1,21	—	—	—
48	42,71	33,83	0,40	—	—	0,32	16,43	5,86	—	—	0,18	—	—	—
49	43,40	33,31	—	—	0,03	1,20	15,96	5,09	—	—	0,61	0,16	1,539	—
50	43,33	33,97	0,30	—	—	0,12	16,07	5,40	—	—	0,96	—	—	—
51	43,46	32,82	0,75	—	—	0,31	16,12	5,55	0,07	—	0,89	—	1,539	1,535
52	43,65	33,12	0,48	—	—	0,49	15,91	5,69	0,10	—	—	0,74	—	—
53	43,08	32,41	0,33	—	—	0,16	15,79	6,39	0,10	—	—	1,73	—	—
54	43,55	32,96	0,66	—	—	0,25	16,00	6,09	—	—	0,33	—	—	—
55	43,83	32,42	0,39	0,19	—	0,51	15,43	5,88	—	—	1,22	—	—	—
56 ⁸⁾	43,80	32,20	0,56	0,22	0,39	0,78	14,60	5,84	—	—	0,12	1,56	1,539*	1,535
57 ⁹⁾	43,34	33,20	0,64	0,15	1,00	0,50	15,00	6,26	—	—	—	0,66	—	—
58 ¹⁰⁾	43,60	33,20	0,48	0,29	1,30	0,32	15,41	5,97	—	—	0,06	0,87	—	—

1) CO₂ = 0,55; 2) CO₂ = 0,60; 3) CO₂ = 1,22; 4) CO₂ = 0,38; Cl = 0,04; 5) CO₂ = 0,10; 6) Cl = 0,05.*) Наши определения. 7) Cl = 0,06, SO₃ = 0,07; 8-10) MnO = 0,01.

№ оп- партия	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Li ₂ O	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	№	№
59	45,34	32,74	0,79	0,41	0,04	0,08	15,83	4,77	—	—	0,48	—	—	—
60 ¹¹⁾	43,02	32,56	0,46	0,39	0,17	0,99	15,84	5,74	0,03	—	0,50	—	—	—
61	43,16	31,03	1,13	0,45	0,06	0,17	16,94	6,88	0,06	—	0,31	—	—	—
62	42,84	30,13	2,33	—	0,50	2,80	13,01	5,46	1,24	0,80	0,61	—	—	—
63	43,65	32,65	1,81	0,16	0,13	0,39	15,40	6,32	—	—	0,33	—	—	—
64	44,52	32,58	0,42	0,59	0,36	0,92	13,95	6,20	—	—	0,70	—	—	—
65 ¹²⁾	44,15	32,00	1,17	0,21	0,22	0,38	15,67	6,05	—	—	0,52	—	1,542	1,538
66	44,21	32,13	1,23	0,16	0,17	0,27	15,69	5,89	0,04	—	0,54	—	—	—
67	41,30	32,72	1,54	0,23	0,12	0,26	15,84	5,41	—	—	—	—	—	—
68	42,64	35,44	0,76	—	сл.	0,50	13,98	6,82	—	—	—	—	—	—
69	45,17	32,29	0,77	0,14	0,05	0,20	15,74	4,99	—	—	0,33	0,13	—	—
70	41,98	32,89	2,16	—	—	0,21	16,17	6,58	0,10	—	—	—	—	—
71	42,56	32,22	1,65	0,38	0,02	0,80	14,57	6,86	0,03	0,59	0,48	0,19	—	—
72	42,23	31,23	1,80	0,45	—	0,30	16,76	6,78	—	—	0,40	—	—	—
73	39,75	30,55	1,50	0,33	—	3,87	14,18	5,22	—	2,42	1,75	—	—	—
74	41,98	33,24	1,21	—	—	0,48	15,77	7,13	—	—	—	—	1,545	1,540
75	44,05	33,07	0,87	0,31	—	0,29	15,02	4,79	—	0,30	0,78	0,31	—	—
76	42,41	33,17	1,25	—	0,02	0,30	15,22	7,13	—	0,21	0,34	0,06	1,546	1,542
77	43,77	32,64	2,02	0,31	—	0,25	15,95	5,30	—	0,12	—	—	—	—
78	43,16	32,07	2,14	0,22	—	0,33	16,73	5,25	—	0,29	—	—	—	—
79	42,25	33,76	1,23	0,26	—	0,11	15,84	6,85	—	0,06	—	—	—	—
80	42,61	32,97	0,67	0,35	0,05	1,15	14,70	6,69	0,03	0,32	0,54	0,28	—	—
81	43,28	32,56	1,69	—	0,01	0,17	15,41	6,96	0,04	—	0,13	0,14	—	—
82	42,49	32,97	1,04	0,83	0,33	0,34	15,08	6,03	0,02	0,03	0,66	—	—	—
83	42,29	33,49	1,24	0,46	0,08	0,65	15,76	5,36	0,01	0,02	0,64	—	—	—
84	42,71	32,60	1,38	0,78	—	1,17	14,22	6,98	—	—	—	—	—	—
85	40,69	33,63	2,69	—	0,37	0,67	12,62	9,09	—	—	0,17	—	—	—
86	41,22	33,81	1,20	0,29	—	0,37	15,16	7,75	—	—	—	—	1,540	1,537
87	42,91	33,02	2,10	—	0,28	0,21	13,16	8,38	—	—	—	0,15	—	—
88	40,51	30,37	1,75	—	0,07	3,69	14,63	6,28	0,03	2,62	—	0,08	1,546	1,541
89	43,14	32,78	1,44	—	сл.	0,24	14,32	7,38	сл.	0,08	0,45	—	1,546	1,541
90	42,24	32,57	1,62	—	—	0,84	15,36	6,98	сл.	0,32	0,41	—	1,545	1,540
91	41,65	33,70	1,57	—	0,02	—	16,67	6,81	0,05	—	—	—	—	—
92	42,53	32,03	1,76	0,29	0,03	0,14	15,49	6,94	0,03	0,16	0,49	0,19	—	—
93	41,36	32,84	1,59	0,37	0,23	0,24	15,88	5,16	—	—	1,88	—	—	—
94	41,26	34,27	0,96	0,48	0,22	0,18	16,34	6,02	—	—	0,46	—	—	—
95 ¹³⁾	42,41	33,42	1,14	0,32	0,19	0,57	15,47	6,09	0,01	—	0,93	—	—	—
96	42,16	33,72	0,83	0,36	—	0,24	16,51	6,17	—	—	—	—	—	—
97	42,25	32,83	1,94	—	—	—	15,76	7,81	0,13	—	—	—	—	—
98	41,99	33,04	1,87	—	0,04	—	16,06	6,90	0,02	—	—	—	—	—
99	41,90	33,20	1,79	—	0,01	0,06	16,19	6,61	0,01	—	—	—	—	—
100	41,85	33,31	1,64	—	0,06	0,38	15,69	7,85	0,01	—	—	—	—	—
101	41,51	32,75	1,78	—	0,05	0,16	16,43	7,12	0,03	—	—	—	—	—
102	41,69	32,70	1,96	—	0,07	1,26	16,21	6,87	0,03	—	—	—	—	—
103	41,80	33,16	1,78	—	—	—	15,71	7,69	—	—	—	—	1,543	1,537
104	42,06	32,60	1,62	—	0,05	0,36	15,30	8,25	сл.	—	—	—	1,542	1,537
105	42,11	32,78	1,85	0,21	0,03	—	15,53	7,18	0,03	—	0,47	0,26	—	—
106	41,50	33,09	1,54	0,32	—	1,21	16,06	6,35	—	—	—	—	—	—
107	42,24	32,89	2,22	—	—	0,07	15,75	7,17	0,05	—	—	—	—	—
108	42,12	31,54	2,31	0,33	сл.	0,87	15,32	6,47	0,02	0,61	0,25	0,48	1,542	1,537
109	42,97	31,60	1,22	—	0,06	1,93	15,02	5,05	0,02	1,29	0,54	0,07	—	—
110	41,99	33,73	1,21	—	0,03	0,53	14,91	7,45	0,02	—	0,41	0,19	—	—
111	42,65	31,79	2,23	0,17	—	0,90	16,03	5,69	0,03	0,73	0,28	—	—	—
112	42,39	32,98	—	—	—	—	15,75	8,11	—	—	—	—	1,544	1,540
113	42,44	33,41	—	—	—	—	15,50	7,67	—	—	—	—	1,546	1,542
114	41,99	34,41	—	—	—	—	15,65	7,99	—	—	—	—	—	—
115	41,59	33,64	—	—	—	—	15,47	7,74	—	—	—	—	1,544	1,540
116	41,59	33,30	—	—	—	—	14,42	7,97	—	—	—	—	—	—
117	42,08	33,24	1,40	0,29	0,10	0,30	15,11	7,19	0,03	0,12	0,34	0,13	—	—

¹¹⁾ SrO = 0,02; ¹²⁾ SrO = 0,03, SO₃ = 0,06. ¹³⁾ SrO = 0,02;

№ образцов	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	No	Ne
118	41,88	32,89	1,33	0,74	0,22	0,35	15,14	6,56	—	0,06	—	—	—	—
119	41,45	33,69	1,63	—	0,24	0,37	16,35	5,49	0,01	—	0,71	—	—	—
120	41,35	33,49	1,90	0,45	0,34	0,27	15,69	6,29	0,01	—	0,60	—	—	—
121	40,33	32,21	2,16	0,47	сл.	1,45	15,47	6,28	сл.	—	1,16	0,17	1,542	1,537
122	40,90	34,30	0,85	—	0,14	0,90	17,30	5,70	сл.	—	0,20	0,07	1,540	1,536
123	39,71	33,84	0,81	сл.	0,06	2,80	14,94	5,54	0,11	—	1,59	0,22	1,542	1,537
124	43,12	32,31	1,79	0,16	—	0,10	16,12	6,54	—	—	—	—	1,542	1,539
125 ¹⁴⁾	39,72	33,71	0,80	—	0,12	1,73	15,62	6,89	—	1,27	—	—	—	—
126 ¹⁵⁾	39,53	33,26	1,12	—	0,22	1,32	15,76	6,82	—	1,48	—	—	—	—
127	41,36	33,93	1,08	0,18	сл.	0,15	16,33	5,97	сл.	—	0,78	—	—	—
128	41,48	34,12	1,26	0,29	0,12	сл.	16,20	6,06	—	0,17	—	—	1,545	1,541
129 ¹⁶⁾	42,85	33,36	0,10	—	—	2,31	15,00	5,81	—	—	—	—	—	—
130	43,12	34,28	0,11	—	—	0,36	17,03	5,04	—	—	0,11	0,08	—	—
131 ¹⁷⁾	43,34	32,81	0,39	0,02	0,07	0,56	16,26	4,63	—	—	1,06	0,21	—	—
132	43,66	34,05	0,12	—	0,10	0,28	15,60	5,96	—	—	0,52	—	—	—
133	45,02	32,72	0,52	—	0,06	0,60	16,36	4,70	0,04	—	0,44	—	—	—
134	43,74	34,48	—	—	сл.	сл.	16,82	4,55	—	—	0,86	—	—	—
135	45,10	33,28	—	—	—	—	16,36	5,05	—	—	0,70	—	—	—
136	43,70	32,31	1,07	—	—	0,84	15,83	5,60	—	—	1,39	—	—	—
137	41,06	33,93	0,83	—	—	0,19	15,92	7,14	—	—	0,74	—	—	—
138	42,28	33,71	0,80	—	0,03	0,56	16,61	5,75	0,07	—	0,34	0,03	—	—
139	42,23	34,04	0,12	—	—	0,15	16,21	7,12	—	—	—	0,03	—	—
140	41,98	35,09	0,16	—	0,14	1,74	15,35	5,35	—	—	—	0,29	—	—
141 ¹⁸⁾	43,29	34,25	0,13	—	—	0,51	16,43	5,86	—	—	—	0,02	—	—
42	43,60	34,02	0,10	—	0,04	0,75	15,82	5,47	сл.	—	0,16	—	—	—
43	45,27	31,81	1,02	—	сл.	0,17	17,31	3,48	0,06	—	0,72	—	1,534	1,530
44	44,40	33,14	0,18	—	0,05	0,36	17,17	7,32	—	—	0,94	0,02	—	—
45	44,61	33,05	0,85	0,01	0,05	0,53	16,09	4,92	—	—	0,70	0,01	—	—
146	42,89	33,99	0,36	—	—	0,23	16,27	6,57	—	—	—	—	—	—
147	41,52	34,09	0,79	—	—	0,06	15,76	6,85	—	—	0,55	—	1,543	1,539
148	41,87	33,94	0,70	—	—	0,47	15,03	6,68	—	—	0,94	—	—	—
149	43,33	34,00	0,18	—	—	0,26	16,54	6,10	—	—	—	0,03	—	—
150 ¹⁹⁾	41,16	33,54	0,80	—	0,23	2,64	12,80	6,54	—	—	2,74	—	—	—
151	41,88	32,99	0,74	0,07	—	0,78	16,11	6,82	0,03	—	0,71	0,03	—	—
152	42,41	33,16	1,36	—	0,07	0,48	16,08	6,83	0,05	—	—	0,07	—	—
153	45,04	33,25	0,55	0,29	0,07	—	15,89	5,30	0,02	—	0,08	—	—	—
154 ²⁰⁾	41,94	34,26	0,55	—	0,30	0,28	15,82	6,02	—	—	1,32	0,25	1,541	1,537
155	43,42	33,92	0,14	—	0,08	1,37	17,05	3,85	—	—	0,11	—	1,536	1,532
156 ²¹⁾	43,24	33,56	0,47	—	0,05	0,77	16,88	4,71	—	—	0,07	—	1,538	1,534
157	43,98	33,12	сл.	—	—	1,36	14,49	6,14	—	—	0,37	—	—	—
158	43,84	33,74	—	—	—	1,12	14,49	6,06	—	—	0,31	—	—	—
159	44,65	32,03	0,59	—	—	0,71	17,25	3,66	—	—	0,96	0,21	1,535	1,531
160	44,80	32,80	0,18	—	0,34	0,33	15,85	5,48	—	0,02	0,56	—	1,538	1,534
Средний по 160	42,85	33,10	0,85	0,15	0,08	0,50	15,45	6,10	—	—	—	—	—	—

¹⁴⁾ Cl = 0,17, пер. ост. = 0,55; ¹⁵⁾ пер. ост. = 0,34; ¹⁶⁾ CO₂ = 0,72; ¹⁷⁾ CO₂ = 0,47, Cl = 0,11, SO₃ = 0,04; ¹⁸⁾ CO₂ = 0,08; ¹⁹⁾ S = 0,33; ²⁰⁾ Cl = 0,09; ²¹⁾ CO₂ = 0,11.

Легенда к табл. 1 и 2

Нефелиновые сиениты: 1 и 2 — Ботогольский гора, 3 и 4 — хр. Нюрган, 5 — г. Сайбар. Восточный Саян. 6 — 14 — нефелиновые сиениты массива Сыныр, Сев. Прибайкалье (1—14 — наши данные, исполнитель Э. С. Гулецакая). 15 — нефелиновый сиенит, Аруктинский массив; 16 — 17 — ийолит-уртит, Харлинский массив; 18 — ийолит-уртит, Чикская интрузия (Яшина, 1962). 19 — силикатно-карбонатная порода, Чикская интрузия. 20 — 21 — уртит, ийолит; 22 — нефелиновый пегматит, Лахунурская интрузия (Кононова, 1961). 23 — нефелиновый сиенит, Коргеретабинский массив (Яшина, 1964). (15—23 — Юго-Вост. Тува). 24 — ийолит,

Химический состав нефелинов из эффузивных пород

№ образцов	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	a ₀ (Å)	c ₀ (Å)	N ₀	N _с
161	40,81	33,39	1,05	0,29	0,16	0,88	11,57	11,98	0,06	0,12	—	10,084	8,439	—	—
162	41,01	33,59	0,89	0,19	0,17	0,78	12,08	11,28	0,09	0,12	—	10,064	8,422	1,544	1,539
163	41,14	33,89	1,02	0,27	0,18	0,87	11,35	12,29	0,06	0,13	—	10,068	8,429	—	—
164	41,05	33,27	0,84	0,19	0,16	0,90	10,95	12,65	0,07	0,08	—	10,092	8,441	—	—
165	41,01	33,52	1,08	0,18	0,22	0,91	12,14	11,09	0,07	0,09	—	10,064	8,427	—	—
166	40,20	32,51	1,82	0,57	0,10	1,44	10,86	12,22	0,05	—	—	10,101	8,447	1,543	1,539
167	40,89	33,54	1,03	0,19	0,22	0,89	12,17	11,18	0,07	0,07	—	10,069	8,415	—	—
168	41,08	33,41	0,96	0,19	0,13	0,18	14,02	9,70	0,07	—	—	—	—	—	—
169	42,12	32,96	0,65	0,53	0,08	0,91	14,21	7,83	0,07	0,47	0,02	10,009	8,390	—	—
170	40,74	33,39	0,83	—	0,25	0,91	12,53	11,13	0,11	0,23	0,06	10,079	8,432	—	—
171	41,30	33,07	1,77	0,29	0,30	0,51	12,25	9,36	0,13	0,97	0,10	10,042	8,412	—	—
172	40,78	30,95	2,41	0,57	0,07	0,78	13,93	9,78	0,07	0,32	—	—	—	1,548	1,543
173	44,47	32,10	0,94	0,19	0,03	0,47	15,54	5,23	0,04	1,11	0,04	9,992	8,374	—	—
174	44,26	32,26	0,97	0,30	0,01	0,32	15,96	5,06	0,05	0,64	—	9,990	8,373	—	—
175	46,41	31,07	0,78	—	0,11	0,87	15,67	3,81	—	0,97	0,17	—	—	—	—
176	44,98	34,49	—	—	—	0,43	15,60	4,65	—	—	—	—	—	—	—
177	44,08	33,28	—	—	—	1,85	16,00	4,76	—	0,15	—	—	—	—	—
178	43,55	34,66	—	—	0,05	4,44	12,09	4,87	—	0,25	0,25	—	—	1,530	1,526
Среднее по 18 образцам	42,15	33,00	0,90	0,20	0,10	1,00	12,85	9,40	—	—	—	—	—	—	—

25 — пегматит, Витимское плоскогорье (Конев, 1962). 26 — нефелиновый сиенит, (Кортусов, 1963), 27 — уртит, Кузнецкий Алатау (Андреева, 1962). 28 — пегматитовая жила в сиените, Енисейский край (Морковкина, 1964). 29 — ийолит, интрузия Быхит, Маймеч-Котуй (Бутакова, Егоров, 1962). 30 — нефелиновый сиенит, Приморье (Руб, Залищак, 1964). 31—32 — нефелиновый сиенит, Туркестано-Алай (Перчук, 1964). 33—36 — пегматит, Вишневые горы (Бонштедт-Куплетская, 1951), 37 — то же (данные Базаровой), 38, 39 — то же (Бонштедт, Щербина, 1933). 40 — щелочные породы, Ильменские горы, среднее из 8 анализов (Куплетский, 1937). 41—43 — пегматит, Ильменские горы (Кузнецов, У Цзун-суй, 1965). 44—49 — щелочные породы, Ильменские горы (Бонштедт, Щербина, 1933). 50—53 — мариуполит, 54 — фойяит, Мариупольский массив (Куплетский, 1937). 55 — пегматит, Октябрьский массив (Кузнецов, У Цзун-суй, 1965). 56—58 — пегматит среди мариуполитов, Вост. Приазовье (Елисеев и др., 1965). 59 — 69 — уртит, пегматит (Бонштедт и др., 1937). 70 — 84 — из комплекса щелочных интрузивных пород (цитировано по Ивановой, 1963). 85 — уртит (цитировано по Кононовой, 1961). 86 — 116 — из комплекса щелочных интрузивных пород (цитировано по Дудкину и др., 1964), 117 — 120 — то же (цитировано по Ивановой, 1963). 59 — 120 — нефелины Хибинского массива. 121 — ийолит, Салмагорский массив, 122 — щелочной пегматит, Африканда, 123 — ийолит-мельтейгит, Ковдорский массив, Кольский полуостров (Кухаренко и др., 1965). 124 — уртит, Ловозерский массив (цитировано по Кононовой, 1961). 125, 126 — щелочные породы Турьего мыса (Бонштедт, Щербина, 1935). 127, 128 — щелочной комплекс Ииваара, Финляндия (Lehijärvi, 1960). 129 — нефелиновый сиенит, 130 — сиенит-пегматит, 131 — пегматит, 132 — сиенит-пегматит (129—132 — Норвегия, Барт, 1963). 133 — дитроит, Норвегия (цитировано по Deer a. oth., 1963). 134 — Лихтфельд, 135 — Фредриксвёрн, 136 — Катценбукель (134—136 — из щелочных пород, цитировано по Dana, 1920). 137 — нефелиновый сиенит, Шотландия (цитировано по Deer a. oth., 1963). 138 — лейцитово-нефелиновый долерит, Мейхес, Фогельсберг (Тилли, 1963). 139 — щелочная порода (цитировано по Smith a. Sahama, 1954). 140—142 — щелочной комплекс Онтарио, Канада (цитировано по Smith a. Sahama, 1954). 143 — анальцимовый тингуаит, 144 — тералитовый канадит, Онтарио, Канада (Wilkinson, 1961). 145, 146 — нефелиновый сиенит, Онтарио, Канада, 147 — пегматит, Монтана, США (цитировано по Deer a. oth., 1963). 148 — щелочная порода (цитировано по Dana, 1920). 149 — щелочная порода; Темо, Ньясаленд (Smith a. Sahama, 1954). 150 — ийолит - пегматит. Хома-Бай, Кения (цитировано по Кононовой, 1961). 151 — фойяит, 152 — нефелинит, Камерун (цитировано по Deer a. oth., 1963). 153 — натролит-содалитовый тингуаит, Уганда (цитировано по Smith a. Sahama, 1954).

154 — пегматит в нефелиновом сиените, Корея (цитировано по Deer a. oth., 1963). 155 — якупирангит, 156 — ийолитовый нефелиновый сиенит, Могок, Бирма (Тилли, 1963). 157, 158 — нефелиновый сиенит, Орисса, Индия (Bose, 1964). 159 — фонолит, Дунедин, Новая Зеландия (Тилли, 1963). 160 — нефелиновый сиенит, Земля королевы Мод, Антарктика (Соловьев, 1965), 161 — 165 — из лавы вулкана Нырагонго, Конго (Sahama, 1954). 166, 167 — то же (Smith a. Sahama, 1954). 168 — из лавы кратера Барута, вулкан Нырагонго (Sahama a. oth., 1956). 169 — из лавы вулкана Хома, Конго; 170 — из нефелинита пров. Киву, Конго; 171 — из лавы и 172 — из калиевого анкаратрита, кратер Ньямунука, Уганда; 173, 174 — из лавы Оль Эзакут, Кения (169—174 цитировано по Smith a. Sahama, 1954). 175 — фонолит, Найроби, Кения (цитировано по Deer a. oth., 1963). 176, 177 — из лавы Везувия (цитировано по Дапа, 1920). 178 — из лавы Монте Соммы (цитировано по Deer a. oth., 1963).

Таблица 3

Содержание окисного железа (вес. %) и светопреломление нефелинов Ловозерского массива по данным А. Л. Косого и В. А. Франк-Каменецкого (1966)

№ обр. (автор- ские)	Fe ₂ O ₃	№	№	№ обр. (автор- ские)	Fe ₂ O ₃	№	№
149	0,07	1,5435	1,5385	202	1,26	1,543	1,5385
98	0,14	1,543	1,5385	137	1,44	1,5425	1,538
888/7	0,14	1,542	1,5375	157	1,47	1,541	1,5375
151	0,14	1,541	1,5365	185	1,47	1,5415	1,5375
301	0,35	1,5415	1,537	760	1,47	1,539	1,535
798	0,49	1,542	1,5375	884/5	1,54	1,5415	1,538
779	0,49	1,5415	1,5375	138	1,61	1,542	1,538
714	0,49	1,5415	1,538	142	1,60	1,543	1,538
184	0,56	1,5415	1,5375	767	1,60	1,540	1,536
722	0,63	1,5415	1,5375	867	1,61	1,5395	1,536
790	0,63	1,541	1,537	183	1,75	1,544	1,538
299	0,68	1,5415	1,537	815/2	1,75	1,542	1,5385
854/6	0,98	1,5405	1,536	3405	1,76	1,542	1,538
872/5	0,98	1,5405	1,537	757	1,75	1,541	1,537
41	0,98	1,542	1,5375	789	1,82	1,5405	1,536
907	1,05	1,5415	1,538	16	1,88	1,541	1,5375
587	1,11	1,541	1,538	44	1,88	1,5415	1,5375
780	1,12	1,541	1,537	769	2,10	1,541	1,5375
				888/5	—	1,5415	1,537

Таблица 4

Нефелины из интрузивных пород (молекулярные количества окислов)
 $n=160, r_{0,05} > 0,14$

Окислы	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
SiO ₂	—0,414	+0,061	—0,172	—0,008	—0,049	—0,338	—0,253
Al ₂ O ₃	+0,134	+0,088	+0,005	+0,017	—0,213	—0,402	
Fe ₂ O ₃	+0,289	—0,057	—0,161	—0,027	+0,107		
FeO	+0,044	—0,115	—0,005	+0,164			
MgO	+0,068	—0,287	+0,067				
CaO	—0,249	—0,306					
Na ₂ O	—0,482						

Нефелины Хибинского массива (в атомах кристаллохимической формулы)
 $r_{0,05} > 0,34$

Атомы	Ne	No	c ₀	a ₀	□	K	Na	Ca	Mg	Fe ⁺³	Al
Si	—0,005	—0,058	—0,173	—0,017	+0,668	—0,285	—0,583	—0,119	—0,044	+0,645	—0,954
Al	—0,010	—0,019	+0,095	+0,056	—0,564	+0,328	+0,462	—0,025	+0,030	—0,764	
Fe ⁺³	—0,064	—0,124	—0,221	—0,224	+0,510	—0,403	—0,355	+0,115	—0,014		
Mg	+0,016	+0,302	+0,061	—0,036	+0,055	+0,115	—0,243	+0,141			
Ca	+0,087	+0,250	+0,130	—0,049	—0,226	—0,127	+0,101				
Na	+0,163	+0,083	+0,086	—0,306	—0,724	—0,137					
K	+0,347	+0,422	+0,419	+0,440	—0,170						
□	—0,118	—0,216	—0,359	—0,028							
a ₀	+0,109	+0,127	+0,458								
c ₀	+0,127	+0,290									
Ne	+0,859										

ности, однако, учитывая, что общее количество железа в минерале невелико (максимум 2,1 вес. %), такая ошибка в нашем случае не может быть ощутимой.

Во избежание какой-либо предвзятости при расчете состава минерала на кристаллохимическую формулу, т. е. во избежание нарушения естественных взаимоотношений между отдельными компонентами, для выяснения коррелятивных связей нами использованы молекулярные количества соответствующих окислов. Результаты расчетов* по 160 анализам представлены в табл. 4. И только для 37 анализов отдельно скоррелированы соотношения в атомных единицах (табл. 5).

Если не считать закономерной отрицательной связи между Al_2O_3 и SiO_2 выявляется хотя и низкая, но значимая отрицательная связь Al_2O_3 и Fe_2O_3 и положительная связь последнего с K_2O . CaO сопряжено невысокой отрицательной связью со щелочными катионами. Связь Fe_2O_3 с K_2O устанавливается также при расчете в атомах кристаллохимической формулы (см. табл. 5). Достаточно высокая отрицательная связь Fe_2O_3 с Al_2O_3 в этом случае вытекает из сущности произведенного ранее расчета формулы минерала.

Для принятого уровня достоверности связь Fe_2O_3 с иными компонентами не устанавливается. Последнее обстоятельство очень характерно, поскольку оно в какой-то мере подчеркивает наблюдаемую приуроченность железосодержащих каркасных алюмосиликатов только к их калиевым членам.

Физическую сущность связи Fe_2O_3 предпочтительно с K_2O объяснить трудно, так как компенсация электроотрицательного заряда в тетраэдре при замещении Si^{+4} на Al^{+3} или Fe^{+3} в принципе может в равной мере осуществляться как K^{+1} , так и Na^{+1} . Здесь, очевидно, определяющим является обстоятельство, подчеркнутое ранее В. С. Соболевым (1949, стр. 52), что «повышение концентрации сильных катионов, особенно щелочных металлов, способствует образованию кристаллических решеток с пониженной координацией». В нашем случае, таким образом, на первый план должна выступать химическая природа щелочных металлов, когда калий, как элемент наиболее активный по сравнению с натрием, еще в относительно самую высокотемпературную стадию кристаллизации первым из щелочных катионов входит в структуру каркасных алюмосиликатов, обуславливая возможность перехода не только алюминия, но и некоторой части железа из шестерной в четверную координацию. По всей вероятности, этим (наряду с температурным фактором) и объясняется наблюдаемое в исключительно редких случаях изоморфное замещение Al^{+3} в радикале атомами Fe^{+3} .

Возвращаясь к вопросу о роли железа в составе нефелина и его положении в структуре, необходимо заметить следующее. Широко известно, что в силикатах алюминия и алюмосиликатах (кроме каркасных), т. е. преимущественно в фемических минералах, где окисное железо находится в шестерной координации, существует прямая зависимость между количеством последнего и кристаллооптическими свойствами минерала. Установлено, что увеличение содержания Fe_2O_3 ** в фемических силикатах на 1 вес. % повышает показатель преломления в среднем на 0,005—0,006 (Соболев, 1949) и даже на 0,007. Однако почти ничего не известно о том, каковы закономерности связи железа с оптикой в каркасных алюмосиликатах. Примером может являться лишь упомянутый железистый ортоклаз. Таттл (1956), спе-

* Как эти, так и все последующие расчеты произведены на машине М-20 в Вычислительном Центре СО АН СССР.

** Значимое железо нами не рассматривается, т. к., во-первых, сведения о нем имеются далеко не во всех анализах и, во-вторых, при крайне малых содержаниях его влияние на светопреломление нефелина практически почти неощутимо.

Химический состав и оптические свойства кальсилита

Оксиды	№ образцов					
	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	39,58	37,98	38,48	38,50	39,60	38,47
TiO ₂	0,10	0,05	0,05	0,09	—	—
Al ₂ O ₃	32,10	31,73	31,01	26,27	21,30	30,81
Fe ₂ O ₃	1,01	0,98	1,12	5,07	5,90	1,63
FeO	0,16	—	—	0,53	—	0,26
MnO	0,01	0,01	0,01	0,02	—	—
MgO	0,11	—	—	0,87	3,70	0,63
CaO	0,09	—	0,03	0,44	5,00	0,20
Na ₂ O	6,17	0,87	0,30	2,07	1,60	2,09
K ₂ O	20,59	27,99	28,33	24,85	20,10	25,65
H ₂ O ⁺	0,30	0,40	0,67	1,04	—	0,20
H ₂ O ⁻	0,06	—	—	0,05	—	—
С у м м а	100,28	100,01	100,01	99,80	97,20	99,94
<i>No</i>	—	1,539	1,539	1,554	1,542	1,543
<i>Ne</i>	—	1,534	1,533	1,550	1,537	1,537
<i>a</i> (в Å)	—	5,160 ± 0,002	5,161 ± 0,004	5,165 ± 0,003	5,17	5,141*
<i>c</i> (в Å)	—	8,689 ± 0,002	8,693 ± 0,005	8,668 ± 0,004	8,67	8,657
<i>Kc</i> **	69,0	94,4	96,0	84,10	—	86,3
Неф.	31,0	4,4	1,0	10,5	—	10,7
□	—	1,2	1,0	0,8	—	1,0
Избыточ.	—	—	—	—	—	—
SiO ₂	—	—	2,0	4,4	—	2,0

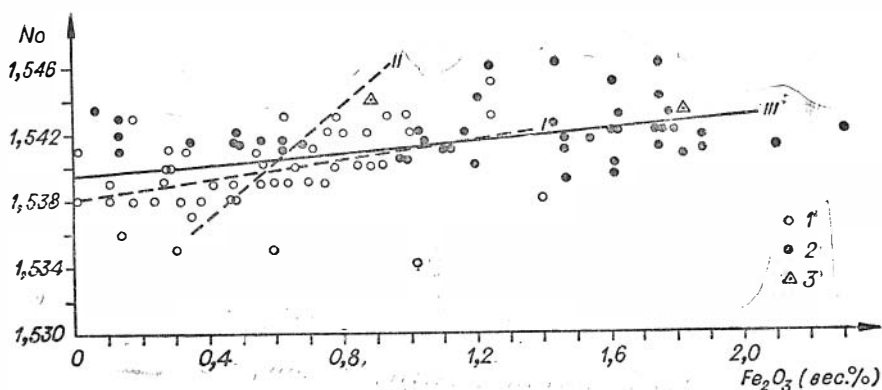
* По Сахамы и др. (Sahama a. oth., 1953); *a* = 1,151, *c* = 8,673.

** В мол. %

Места взятия образцов 1—кальсилит микропергитовый, прозинция Ньярагонго, Конго (Sahama, 1951); 2—кальсилит из кальсилитового пергита, кратер Баруга, проз. Ньярагонго, Конго (Sahama a. oth., 1956); 3—кальсилит в ассоциации с нефелином, кратер Баруга (Sahama a. oth., 1953); 4—кальсилит из мафунгита, кратер Квамбого, Юго-Западная Уганда (Sahama, 1951); 5—кальсилит из лавы кратера Квамбого, Юго-Западная Уганда (Bannister a. Hey, 1942); 6—кальсилит из венанзита, проз. Сан-Венанзо, Италия (Bannister a. oth., 1953).

циально изучавший оптические свойства щелочных полевых шпатов, приводит ряд анализов природных санидинов, содержание Fe₂O₃ в которых колеблется от 0,04 до 0,92 вес. % с соответствующим повышением *Ng* от 1,5272 до 1,5296, т. е. и здесь как будто сохраняется примерно та же зависимость между составом и оптикой (точнее, 1 вес. % Fe₂O₃ повышает преломление на 0,0027). Имеющиеся данные по кальсилиту в этом отношении еще менее определены. Так, ориентируясь на цифры Сахамы и др. (Sahama a. oth., 1956) для кальсилитов из африканских месторождений (табл. 6, № 2, 3 и 4), можно также заметить, что 1 вес. % Fe₂O₃ изменяет *No* на 0,0036, хотя по данным Баннистера и Хей (Bannister, Hey, 1942) такая зависимость практически неощутима (табл. 6, № 5 и 6). Надо при этом иметь в виду очень низкое общее содержание Fe₂O₃ во всех приведенных случаях, когда небольшие аналитические ошибки в составе и погрешности измерения светопреломления даже с максимально достижимой точностью могут существенно повлиять на сделанные выводы.

Мы располагаем 95 полными химическими составами нефелина, включая содержание Fe₂O₃, для которых приводятся оптические константы.



Соотношение между светопреломлением по N_o и содержанием окисного железа в нефелинах:

1 — нефелины из интрузивных пород; 2 — нефелины Хибинского и Ловозерского массивов; 3 — нефелины из эффузивных пород. Римскими цифрами обозначены линии регрессии.

Анализируя весь имеющийся материал по нефелинам из интрузивных пород, кристаллизовавшихся тем не менее в заведомо разной физико-химической и термодинамической обстановке, мы отдаем себе ясный отчет в относительности полученных статистических характеристик. И только по Хибинскому и Ловозерскому щелочным массивам представилась возможность высчитать статистические характеристики для минерала сравнительно общего генезиса. Вместе с данными Косого и Франк-Каменецкого (1966) для нефелина этих массивов имеется 47 анализов. По всем остальным месторождениям нефелинов интрузивных пород отобрано 48 анализов с оптическими константами.

Данные о соотношении между светопреломлением по N_o и Fe_2O_3 (в вес. %) представлены на рисунке. Обращает на себя внимание чрезвычайный разброс точек по признаку железистости для нефелинов Хибинского и Ловозерского массивов. В полосе, ограниченной светопреломлением по $N_o = 1,539—1,546$, содержание Fe_2O_3 колеблется в диапазоне 0,1—2,3 вес. %. Более того, при 1,5—1,6% Fe_2O_3 показатель преломления подчас ниже ($N_o = 1,539$), чем при 0,07—0,15% (N_o до 1,544). Это подчеркивает отсутствие видимой зависимости в изменении оптических констант нефелина с изменением количества железа. И действительно, рассчитанный для них коэффициент корреляции $r_{N_o-Fe_2O_3} = 0,059$, т. е. практически близок к нулю и линия прямолинейной регрессии должна располагаться параллельно оси абсцисс. В этой связи мы не находим прямого подтверждения мнению Дудкина и др. (1964), считающих, что в нефелине Хибинских месторождений 75% железа и магния входят в кристаллическую решетку.

Несколько иная картина получена для 48 точек нефелинов из всех других месторождений. Подавляющее большинство их содержит от 0 до 1 вес. % Fe_2O_3 и только отдельные анализы отражают его увеличение до 1,2—1,4%. Отмечаются также несколько большие вариации в светопреломлении. Основная масса точек располагается в полосе, ограниченной значениями $N_o = 1,538—1,543$, однако для грех точек оно опускается до 1,535—1,536, чем и обусловлено некоторое повышение значения коэффициента корреляции до 0,405. У нас нет строгих критериев для суждения о том, не принадлежат ли такие точки к иной генетической совокупности. В равной мере они могли уклониться от упомянутой полосы вследствие методических по-

грешностей исследования. Все это не позволяет исключить их из рассмотрения.

Поскольку корреляционная зависимость (хотя и слабо) здесь устанавливается, представляется интересным рассчитать сопряженные уравнения регрессии между Fe_2O_3 и показателями преломления нефелина.

Для случая $No = f(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ уравнение прямолинейной регрессии имеет вид: $No = 1,538144 + 0,002754 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Оно отражает очень пологий наклон прямой *I*. Дисперсия точек от эмпирической линии регрессии для $No = f(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ определяется как $y_{No} = 0,00224 \sqrt{1 - r^2} = 0,00205 \approx 0,002$. Из данных уравнения регрессии нетрудно установить, что изменение содержания Fe_2O_3 на 1 вес. % приводит к изменению No на $0,002754 \pm \pm 0,000918$ (ошибка коэффициента регрессии, как известно, рассчитывается по формуле $m_R = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \sqrt{\frac{1 - r^2}{n - 2}}$). Следует заметить, что число 0,002754 близко к тому, которое было рассчитано выше для железистого ортоклаза и санидина.

Для случая $\text{Fe}_2\text{O}_3 = f_1(No)$ уравнение прямолинейной регрессии в диапазоне $No = 1,536 - 1,546$ дает следующие значения:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 59,66517 \cdot 1,536 - 91,30146 = 0,34429$$

и

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 59,66517 \cdot 1,546 - 91,30146 = 0,94089.$$

Эмпирическая линия регрессии *II* имеет гораздо более крутой наклон по сравнению с линией *I*. Следовательно, изменение светопреломления по No на 0,010 должно определять разницу в содержании железа, равную 0,5966 или около 0,6 вес. %. Дисперсия точек от эмпирической линии регрессии для $\text{Fe}_2\text{O}_3 = f_1(No)$, выраженная как $y_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,33 \sqrt{1 - r^2} = 0,30162$, определяет разброс точек по оси абсцисс: $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,94089 \pm \pm 0,30162$ вес. % при максимальном и $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,34429 \pm 0,30162$ при минимальном значениях. Ошибка зависимости между No и содержанием Fe_2O_3 в этом случае составляет 50,5%.

Таким образом, несмотря на то, что связь Fe_2O_3 и No устанавливается, точно оценить количество железа, входящего в структуру нефелина, невозможно, поскольку наблюдается перекрытие доверительных интервалов. Можно лишь предположить, что если присутствие железа правомерно, то максимальное его количество не должно превышать 0,6 вес. %. Это та величина, которая связана с показателем преломления минерала, а точнее — обуславливает его колебания в небольших пределах. Следует поэтому особо оговориться, что, несмотря на достаточно крутой наклон линии *II*, ввиду чрезвычайно высокой полученной дисперсии, для нефелина невозможно с достаточной степенью достоверности воспользоваться построенной прямой в качестве линии, графически связывающей зависимость состав — свойства. То же можно сказать и о линии *I*, поскольку ошибки определения Fe_2O_3 по No или No по Fe_2O_3 очень велики.

Еще менее отчетливо такая зависимость выявляется по суммарному

Таблица 7
Коррелятивные связи Fe_2O_3 , MgO и CaO (вес. %) с No в нефелинах по 95 анализам $r_{0,05} > 0,20$

	No	CaO	MgO
Fe_2O_3	+0,442	—0,239	—0,129
MgO	—0,019	—0,008	
CaO	—0,204		

значению всех 95 точек, для которых была рассчитана корреляция No с компонентами, отнесенными к примесям: Fe_2O_3 , MgO и CaO (в вес. %), иллюстрируемая табл. 7. Устанавливается лишь невысокая положительная связь между No и Fe_2O_3 ($r = +0,442$). Она находится на пределе значимости также у No и CaO ($r = -0,204$).

Линия III прямолинейной регрессии, согласно уравнению $No = 1,5395 + 0,0016354 \cdot Fe_2O_3$, имеет заметно меньший наклон, нежели линия I, и тем самым подчеркивает еще более слабую связь этих двух величин. Определение частного коэффициента корреляции $No \cdot Fe_2O_3$ при постоянном значении CaO , т. е.

$$r_{NoFe_2O_3 \cdot CaO} = \frac{r_{NoFe_2O_3} - r_{Fe_2O_3CaO} \cdot r_{NoCaO}}{\sqrt{(1 - r_{Fe_2O_3CaO}^2)(1 - r_{NoCaO}^2)}}$$

свидетельствует об отсутствии влияния CaO на связь между No и Fe_2O_3 .

Исходя из $r_{NoFe_2O_3} = 0,442$ можно заметить, что доля изменчивости, обусловленная колебаниями содержания Fe_2O_3 , при постоянном значении всех компонентов-примесей, а также иных факторов, корреляционно не связанных с Fe^{+3} , равна приблизительно 2%. К числу этих компонентов следует отнести и CaO , так как частный коэффициент $r_{No \cdot Fe_2O_3 \cdot CaO}$ не изменяет $r_{NoFe_2O_3}$.

На рисунке подчеркнуто выступает и такая деталь: при содержании $Fe_2O_3 = 0 - 0,15$ вес. % No колеблется в диапазоне 1,536—1,543. При относительной точности замеров No нефелина ($\pm 0,0015$) трудно допустить аналитические ошибки определений, перекрывающих диапазон между крайними значениями No . Аналогичную картину можно видеть в правой части диаграммы — при содержании $Fe_2O_3 = 1,5 - 1,8\%$ No испытывает колебания от 1,539 до 1,546. Тем самым еще раз подтверждается отсутствие прямой функциональной связи между этими параметрами.

Таким образом, имеющиеся данные не позволяют сделать строгого заключения о количестве железа, входящего в кристаллическую решетку нефелина. Это тем более справедливо в отношении MgO , связи которого со всеми компонентами и оптикой очень слабые. CaO имеет хотя и невысокий, но значимый коэффициент корреляции с Na_2O ($r = -0,306$) и K_2O ($r = -0,249$).

Расчет нефелина на минеральный состав, выражаемый в весовых процентах (табл. 8), свидетельствует о том, что в подавляющем большинстве случаев наблюдается некоторый избыток глинозема по отношению к щелочным металлам. Выраженные в молекулярных процентах те же соотношения фиксируются появлением вакантных мест в структуре минерала. И лишь в единичных анализах обнаруживается обычно очень небольшой дефицит Al по отношению к щелочам (табл. 1, № 96, 101, 121, 123, 126), где необходима компенсация недостатка Al четверным Fe^{+3} . Надо при этом отметить, что в ан. 122, 123 содержание SiO_2 вообще заметно заниженное, с чем, возможно, и связано то, что сумма Al и Si в радикале несколько меньше двух.

Восемнадцать анализов нефелинов из вулканических пород принадлежат преимущественно африканским месторождениям и частично лавам Везувия* (см. табл. 2).

Небольшим количеством анализов обусловлено существенное расхождение результатов по корреляции молекулярных количеств всех окислов (табл. 9) при сравнении их с таковыми в табл. 4. Если не считать закономерно высокой связи между Na_2O и K_2O ($r = -0,926$) в остальных случаях,

* Имеющиеся у Дэна (Dana, 1920) анализы нефелина в большинстве своем по ряду признаков оказались недоброкачественными.

Нефелины

№ образцов	Кристаллохимическая формула						коэффициентный состав, вес. %		
	Na	K	Ca	□	Al	Si	Неф	Кс	Кв
Из интрузивных пород									
1	0,74	0,18	—	0,02	0,94	1,06	73,3	20,0	6,7
2	0,76	0,18	—	0,005	0,945	1,055	75,1	20,0	4,9
3	0,64	0,14	0,07	0,07	0,92	1,08	76,5	16,7	6,8
4	0,680	0,186	—	0,064	0,93	1,08	70,6	21,0	8,4
5	0,65	0,17	—	0,12	0,94	1,07	68,3	18,8	12,5
6	0,66	0,20	—	0,09	0,95	1,06	68,2	22,6	9,2
7	0,68	0,22	—	0,05	0,95	1,06	70,5	23,0	6,5
8	0,70	0,26	—	0,04	1,00	1,00	69,6	28,6	1,80
9	0,54	0,28	0,01	0,15	0,98	1,03	58,5	32,0	9,5
10	0,68	0,29	—	0,01	0,98	1,03	59,2	32,7	8,1
11	0,67	0,27	—	0,005	0,945	1,055	64,4	29,5	6,1
12	0,72	0,24	—	0,04	1,00	1,00	73,6	23,1	3,3
13	0,63	0,27	—	0,04	0,94	1,07	62,6	29,8	7,6
14	0,72	0,18	—	0,08	0,98	1,03	73,7	19,6	6,7
15	0,70	0,18	0,02	0,02	0,92	1,08	73,2	20,0	6,8
16	0,78	0,18	—	—	0,96	1,04	76,0	20,9	3,1
17	0,76	0,18	0,02	—	0,96	1,04	75,9	20,9	3,2
18	0,67	0,20	0,02	0,08	0,97	1,04	72,3	22,2	5,5
19	0,78	0,16	—	0,06	1,00	1,00	77,7	18,9	3,4
20	0,78	0,14	0,03	0,03	0,98	1,02	81,5	16,1	2,4
21	0,80	0,12	0,02	0,02	0,96	1,04	83,3	13,0	3,7
22	0,72	0,18	0,02	0,08	1,00	1,00	77,4	18,8	3,8
23	0,74	0,18	0,01	—	0,93	1,07	73,8	20,2	6,0
24	0,74	0,12	0,07	0,07	1,00	1,00	83,1	16,9	—
25	0,80	0,18	—	—	0,98	1,02	79,3	19,4	1,3
26	0,72	0,20	0,02	0,005	0,945	1,055	74,1	21,3	4,5
27	0,66	0,16	0,04	0,13	0,99	1,02	75,9	18,6	5,5
28	0,70	0,18	—	0,05	0,93	1,07	73,8	20,2	6,0
29	0,82	0,18	—	—	0,98	1,02	80,5	18,2	1,3
30	0,73	0,20	—	0,02	0,95	1,05	72,1	20,9	7,0
31	0,70	0,20	—	—	0,90	1,10	69,5	22,5	8,0
32	0,70	0,20	—	0,02	0,92	1,08	69,5	22,5	8,0
33	0,64	0,17	0,02	0,17	1,00	1,01	72,6	20,0	7,4
34	0,60	0,19	0,01	0,17	0,97	1,05	67,2	22,3	10,5
35	0,62	0,24	—	0,14	1,00	1,02	64,6	28,3	7,1
36	0,62	0,26	—	0,08	0,96	1,05	63,6	28,1	8,1
37	0,676	0,184	—	0,11	0,97	1,04	70,9	21,3	7,8
38	0,78	0,17	0,01	—	0,95	1,06	73,0	19,2	7,8
39	0,72	0,16	—	0,12	1,00	1,02	74,5	18,5	7,0
40	0,74	0,18	0,01	0,03	0,96	1,05	76,0	19,8	4,2
41	0,78	0,18	—	—	0,96	1,04	77,1	19,0	3,9
42	0,76	0,18	—	0,02	0,96	1,04	75,0	20,7	4,3
43	0,77	0,17	—	0,01	0,95	1,05	75,8	18,7	5,5
44	0,68	0,18	0,01	0,10	0,97	1,04	72,3	20,1	7,6
45	0,752	0,182	—	0,023	0,957	1,043	75,0	20,2	4,8
46	0,754	0,180	—	0,012	0,946	1,054	74,6	20,0	5,4
47	0,770	0,166	—	0,014	0,95	1,05	76,8	18,3	4,9
48	0,766	0,194	0,010	0,005	0,975	1,025	77,2	20,4	2,4
49	0,74	0,14	0,03	0,03	0,94	1,06	79,1	17,2	3,7
50	0,76	0,17	—	0,04	0,97	1,04	76,3	18,7	5,0
51	0,76	0,17	0,01	—	0,95	1,05	76,7	18,9	4,4
52	0,74	0,18	—	0,03	0,95	1,05	76,0	19,8	4,2
53	0,74	0,21	—	—	0,95	1,05	73,3	22,8	3,9
54	0,77	0,18	—	—	0,95	1,05	75,0	21,0	4,0
55	0,73	0,19	0,01	0,01	0,94	1,06	74,4	20,3	5,3

№ образцов	Кристаллохимическая формула						Компонентный состав, кес. %		
	Na	K	Ca	□	Al	Si	Неф	Кс	Кв
56	0,715	0,185	—	0,05	0,95	1,06	72,3	21,0	6,7
57	0,72	0,20	0,02	0,023	0,963	1,037	73,2	22,1	4,7
58	0,72	0,19	0,04	—	0,95	1,05	74,6	20,7	4,7
59	0,74	0,16	—	0,04	0,94	1,07	75,6	16,8	7,6
60	0,78	0,18	—	—	0,96	1,04	76,8	20,2	3,0
61	0,80	0,20	—	—	0,95	1,05	75,0	21,8	3,2
62	0,64	0,20	0,03	0,09	0,96	1,05	69,6	22,9	7,5
63	0,73	0,17	—	0,08	0,98	1,03	74,4	19,6	6,0
64	0,68	0,20	—	0,08	0,96	1,05	69,1	22,9	8,0
65	0,74	0,20	—	0,01	0,95	1,05	73,8	21,6	4,6
66	0,74	0,20	—	0,01	0,95	1,05	73,9	21,1	5,0
67	0,78	0,18	—	0,04	1,00	1,00	77,7	20,0	2,3
68	0,66	0,22	0,01	0,11	1,00	1,01	70,6	23,9	5,5
69	0,74	0,16	—	0,04	0,94	1,07	74,8	17,6	7,6
70	0,80	0,20	—	—	1,00	1,00	75,8	23,4	0,8
71	0,69	0,22	—	0,07	0,98	1,03	69,8	25,2	5,0
72	0,79	0,20	0,01	—	0,96	1,04	74,4	23,2	2,4
73	0,72	0,18	0,03	0,03	0,96	1,04	76,9	20,1	3,0
74	0,76	0,23	0,01	—	0,98	1,02	73,4	24,8	1,8
75	0,73	0,15	—	0,07	0,95	1,06	71,6	20,2	8,2
76	0,75	0,23	—	—	0,98	1,02	72,8	24,8	2,4
77	0,75	0,17	—	0,04	0,96	1,05	75,4	19,0	5,6
78	0,80	0,16	—	—	0,96	1,04	78,3	18,4	3,3
79	0,74	0,22	—	0,02	0,98	1,02	73,6	23,7	2,7
80	0,70	0,21	0,02	0,025	0,955	1,045	72,9	23,1	4,0
81	0,73	0,23	—	0,01	0,97	1,03	71,7	24,6	3,7
82	0,73	0,19	—	0,04	0,96	1,04	73,1	21,4	5,5
83	0,76	0,18	0,01	0,03	0,98	1,02	77,6	19,2	3,2
84	0,68	0,23	0,02	0,04	0,97	1,03	71,6	25,0	3,4
85	0,63	0,32	—	0,05	1,00	1,01	63,1	33,3	3,6
86	0,72	0,25	0,01	0,01	0,99	1,01	72,3	26,6	1,1
87	0,62	0,28	—	0,10	1,00	1,01	63,2	31,3	5,5
88	0,73	0,23	0,01	0,01	0,98	1,02	72,2	25,3	2,0
89	0,68	0,24	—	0,05	0,97	1,03	68,0	26,9	5,1
90	0,73	0,22	0,02	0,01	0,98	1,02	73,7	24,7	1,6
91	0,78	0,22	—	—	1,00	1,00	76,3	23,7	—
92	0,74	0,22	—	0,013	0,973	1,027	72,6	24,4	3,0
93	0,78	0,18	—	0,03	0,99	1,015	78,0	19,5	2,5
94	0,78	0,19	—	0,02	0,99	1,01	77,5	20,9	1,6
95	0,74	0,20	0,01	0,03	0,98	1,02	75,0	21,6	3,4
96	0,77	0,19	0,01	—	0,97	1,03	77,2	21,1	1,7
97	0,74	0,26	—	—	1,00	1,01	72,1	27,5	0,4
98	0,77	0,23	—	—	1,00	1,00	74,6	24,5	0,9
99	0,77	0,23	—	—	1,00	1,00	75,8	23,4	0,8
100	0,73	0,25	0,01	0,01	1,00	1,00	72,2	27,8	—
101	0,78	0,22	—	—	0,98	1,02	75,0	24,0	1,0
102	0,78	0,22	—	—	1,00	1,00	75,7	24,3	—
103	0,74	0,26	—	—	1,00	1,00	73,6	27,4	—
104	0,74	0,26	—	—	1,00	1,00	71,0	29,0	—
105	0,74	0,24	—	0,005	0,985	1,015	72,8	25,6	1,6
106	0,76	0,20	0,03	—	0,99	1,01	77,0	21,6	1,3
107	0,74	0,24	—	0,02	1,00	1,00	74,3	25,7	0,9
108	0,75	0,22	—	—	0,97	1,03	73,6	23,5	2,9
109	0,73	0,17	—	0,06	0,96	1,05	78,1	17,9	4,0
110	0,71	0,24	—	0,05	1,00	1,01	71,8	26,5	1,7
111	0,766	0,190	—	0,014	0,97	1,03	76,0	21,0	3,0
112	0,73	0,25	—	—	0,96	1,04	70,5	25,8	3,7
113	0,73	0,23	—	—	0,96	1,04	71,4	26,0	2,6
114	0,74	0,24	—	—	0,98	1,02	71,8	26,8	1,4

№ образцов	Кристаллохимическая формула						Компонентный состав, вес. %		
	Na	K	Ca	□	Al	Si	Неф	Кс	Кв
115	0,74	0,24	—	—	0,975	1,025	72,0	26,2	1,8
116	0,66	0,26	—	0,05	0,97	1,03	68,5	27,8	3,7
117	0,72	0,23	—	0,03	0,98	1,02	71,1	25,4	2,9
118	0,74	0,21	—	0,02	0,97	1,03	73,3	23,0	3,7
119	0,78	0,18	—	0,04	1,00	1,01	76,4	19,4	4,2
120	0,76	0,21	—	0,03	1,00	1,00	75,5	22,8	1,7
121	0,74	0,20	0,04	—	0,98	1,02	76,1	22,1	1,1
122	0,82	0,18	0,02	—	1,02	0,98	80,9	19,1	—
123	0,72	0,18	0,07	0,03	1,00	0,99	80,9	19,1	—
124	0,77	0,21	—	—	0,98	1,02	74,8	23,0	2,2
125	0,76	0,22	—	0,02	1,00	1,00	75,0	24,2	0,8
126	0,77	0,22	—	0,01	1,00	1,00	76,0	24,0	—
127	0,79	0,19	—	0,02	1,00	1,01	77,7	21,0	1,3
128	0,77	0,19	—	0,03	0,99	1,015	76,5	21,4	2,1
129	0,70	0,18	0,04	0,03	0,95	1,05	76,4	20,0	3,6
130	0,79	0,16	0,01	—	0,96	1,04	80,0	16,8	3,2
131	0,73	0,15	0,01	0,07	0,96	1,05	79,1	16,1	4,8
132	0,75	0,19	—	0,02	0,96	1,04	74,0	20,8	5,5
133	0,77	0,15	0,01	0,005	0,935	1,065	78,2	16,1	5,7
134	0,76	0,14	—	0,06	0,96	1,045	78,1	16,2	5,7
135	0,754	0,146	—	0,04	0,94	1,06	76,0	17,0	7,0
136	0,74	0,18	0,02	0,01	0,95	1,05	76,4	19,3	4,3
137	0,77	0,23	—	—	1,00	1,00	75,0	24,8	0,2
138	0,80	0,20	—	—	0,98	1,02	77,5	19,9	2,6
139	0,76	0,22	—	—	0,98	1,02	74,8	24,0	1,2
140	0,72	0,16	0,04	0,08	1,00	1,01	79,5	18,3	2,2
141	0,76	0,18	0,01	0,02	0,97	1,03	77,5	19,8	2,7
142	0,74	0,16	0,02	0,04	0,96	1,04	77,2	18,5	4,3
143	0,82	0,11	—	—	0,925	1,075	81,4	12,1	6,5
144	0,80	0,12	0,01	0,005	0,935	1,065	81,7	12,5	5,8
145	0,76	0,16	0,01	0,03	0,960	1,045	78,3	17,2	4,5
146	0,77	0,204	—	—	0,974	1,026	74,8	22,2	3,0
147	0,75	0,22	—	0,03	1,00	1,005	73,2	23,8	3,0
148	0,71	0,21	0,01	0,06	0,99	1,02	73,4	23,6	3,0
149	0,77	0,19	—	—	0,96	1,04	76,6	20,3	3,1
150	0,62	0,20	0,06	0,12	1,00	1,01	74,3	23,5	2,2
151	0,76	0,20	0,02	—	0,98	1,02	75,0	23,5	1,5
152	0,76	0,22	0,01	—	0,984	1,016	73,3	23,3	3,4
153	0,74	0,16	—	0,04	0,94	1,06	74,2	18,1	7,7
154	0,754	0,186	—	0,060	1,00	1,01	77,2	20,9	1,9
155	0,80	0,12	0,03	0,01	0,96	1,04	84,3	12,7	3,0
156	0,80	0,14	0,03	—	0,96	1,04	81,1	16,1	2,8
157	0,68	0,18	0,03	0,05	0,94	1,06	74,0	20,8	5,2
158	0,68	0,18	0,03	0,06	0,95	1,05	73,4	21,0	5,6
159	0,80	0,12	0,02	—	0,93	1,07	80,9	12,8	6,3
160	0,72	0,17	—	0,05	0,94	1,06	74,6	18,8	6,6
Среднее по 160	0,734	0,194	0,009	0,025	0,962	1,038	74,66	21,46	3,88

Из эффузивных пород

161	0,56	0,40	0,08	—	0,99	1,01	57,1	41,6	1,3
162	0,60	0,36	0,02	—	0,98	1,02	59,5	39,4	1,2
163	0,56	0,40	0,02	0,02	1,00	1,00	55,9	42,5	1,6
164	0,52	0,40	0,02	0,05	0,99	1,01	54,3	43,9	1,8
165	0,60	0,36	0,02	0,02	1,00	1,00	61,2	37,7	1,1
166	0,52	0,40	0,04	0,04	1,00	1,00	56,4	42,8	0,8
167	0,58	0,36	0,02	0,04	1,00	1,00	60,0	39,0	1,0

№ образцов	Кристаллохимическая формула						Компонентный состав, вес. %		
	Na	K	Ca	□	Al	Si	Неф	Кс	Кв
168	0,68	0,31	—	—	0,99	1,01	65,4	33,6	1,0
169	0,68	0,25	0,01	0,02	0,96	1,04	69,8	27,0	3,2
170	0,60	0,40	—	—	1,00	1,00	61,2	38,8	—
171	0,60	0,32	—	0,08	1,00	1,01	60,6	35,2	4,2
172	0,64	0,32	0,02	—	0,98	1,02	64,6	33,0	2,4
173	0,73	0,16	0,01	0,03	0,93	1,07	75,5	18,0	6,5
174	0,75	0,16	0,01	0,01	0,93	1,07	76,2	17,6	6,2
175	0,73	0,12	0,02	0,03	0,90	1,10	78,4	13,1	8,5
176	0,714	0,140	0,010	0,096	0,96	1,05	75,6	16,3	8,1
177	0,742	0,146	0,045	0,012	0,945	1,055	78,8	16,2	5,2
178	0,562	0,148	0,112	0,154	0,976	1,034	78,8	16,7	4,5
Среднее по 18	0,614	0,302	0,022	0,032	0,970	1,030	64,37	32,76	2,87

Таблица 9

Нефелины из эффузивных пород (молекулярные количества окислов)

n=18, $r_{0,05} > 0,50$

Окислы	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
SiO ₂	— 0,885	+ 0,803	+ 0,142	— 0,645	— 0,485	— 0,519	— 0,085
Al ₂ O ₃	— 0,030	— 0,127	+ 0,434	+ 0,096	— 0,380	— 0,602	
Fe ₂ O ₃	+ 0,386	— 0,242	— 0,388	+ 0,411	+ 0,754		
FeO	+ 0,280	— 0,146	— 0,240	+ 0,137			
MgO	+ 0,552	— 0,514	— 0,204				
CaO	— 0,310	+ 0,007					
Na ₂ O	— 0,926						

Таблица 10

Расчет состава осредненных нефелинов (в миналах)

Миналы	Из интрузивных пород				Из эффузивных пород			
	вес. %	мол. %	вес. %	мол. %	вес. %	мол. %	вес. %	мол. %
Неф	72,91	74,66	70,71	71,58	60,05	64,82	59,61	61,75
Кс	21,46	21,46	18,69	18,69	32,76	32,76	29,32	29,32
Ан	1,75	—	0,87	—	4,32	—	2,14	—
□	—	—	2,41	2,41	—	—	3,10	3,10
Избыточн. SiO ₂	3,88	3,88	7,32	7,32	2,87	2,87	5,83	5,83

даже значимые связи остаются достаточно низкими. Необычно высокой здесь оказалась корреляция кремнезема со щелочными металлами.

Осредненные цифры для главных и второстепенных компонентов в нефелинах из интрузивных и эффузивных пород существенно различаются только в содержании СаО и количественных соотношениях щелочных окислов (см. табл. 1 и 2). Так, в последних увеличено содержание СаО до 1% и K_2O до 9,4% при соответственном снижении Na_2O до 12,85%, хотя суммарное количество щелочей в обоих случаях остается близким — около 22%. Кальциевому миналу в составе нефелина принадлежит 4,3 вес. % (табл. 10). На этом фоне, по-видимому, исключение представляет один случай (если верить старому анализу № 178 в табл. 2), когда в нефелине из лавы Монте Соммы происходит резкое увеличение кальциевого минала до 22 вес. % в ущерб натриевому.

Относительная высокотемпературность кристаллизации нефелина в эффузивных породах, очевидно, обуславливает значительно большую возможность вхождения калия в структуру минерала по сравнению с нефелином интрузивных пород. Вместе с тем, в отличие от кальсилита из вулканических пород африканских месторождений, где содержания K_2O обычно превышают 25%, а Fe_2O_3 достигают 5% и более, в аналогичных по генезису нефелинах количество Fe_2O_3 лишь изредка превышает 1% (средняя цифра 0,9%, табл. 2), т. е. близко к таковому в нефелинах из интрузивных пород.

Сведения о светопреломлении нефелинов вулканических пород очень скудны. Из четырех имеющихся констант (см. табл. 2) в двух случаях N_o и N_e не отличаются от такового для нефелинов из интрузивных пород, в одном — оно повышается до 1,548. Последнее значение $N_o = 1,530$ не вызывает доверия, поскольку ни в одном случае из всех данных, приведенных в табл. 1—3, такая низкая цифра не встречается*.

Для корреляции состава и оптических свойств этих нефелинов мы воспользовались сведениями Сахамы (Sahama, 1954₁), Сахамы и Смита (Smith, Sahama, 1954) о рентгенометрических определениях параметров a_0 и c_0 в 12 образцах (см. табл. 2). Полученные результаты $r_{a_0 \cdot Fe_2O_3}^a = 0,283$, $r_{c_0 \cdot Fe_2O_3} = 0,231$, $r_{acFe_2O_3} = 0,330$ и $r_{ac} = 0,986$ также свидетельствуют о чрезвычайно небольшой ($r_{0,05} > 0,65$) зависимости параметров ячейки от содержания железа.

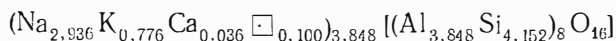
Упомянутые авторы рекомендуют рентгенометрические исследования прежде всего для выявления соотношения между натриевым и калиевым миналами в минерале безотносительно к участию в их составе компонентов-примесей. Заметим, что и по данным Косого и Франк-Каменецкого коррелятивная связь параметров ячейки почти со всеми компонентами также отсутствует. Она оказалась значимой только с ионами калия (см. табл. 5), что, вероятно, еще раз подтверждает эффективность рентгенометрического исследования каркасных алюмосиликатов прежде всего для выяснения структурного положения щелочных металлов.

Такое исследование совершенно отчетливо свидетельствует и о том, что в нефелине вне зависимости от количества примесных компонентов параметры ячейки постепенно увеличиваются с возрастанием содержания K_2O — от 5% ($a_0 \approx 9,990 \text{ \AA}$, $c_0 \approx 8,375 \text{ \AA}$) до 12—12,5% ($a_0 \approx 10,100 \text{ \AA}$, $c_0 \approx 8,447 \text{ \AA}$). Содержание кальсилитового минала соответственно изменяется от 17,5 до 44 вес. %. Однако у природного кальсилита, имеющего 25—28% K_2O , параметры ячейки существенно разнятся с таковыми у нефелина: $a_0 = 5,150 - 5,160 \text{ \AA}$ и $c_0 = 8,670 - 8,690 \text{ \AA}$ (см. табл. 6), причем

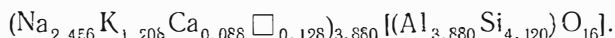
* Это случай наиболее богатого кальцием нефелина, и по идее в нем следовало бы ожидать не понижения, а заметного повышения светопреломления.

колебания в содержании Fe_2O_3 от 1 до 5%, когда железо уже входит в структуру кальсилита, не оказывают сколько-нибудь заметного влияния на параметры ячейки.

Учитывая все сказанное в отношении компонентов-примесей, при пересчете анализов нефелинов на кристаллохимическую формулу мы сбрасывали соответствующие количества Fe_2O_3 , FeO , MgO и CaO на образование примесных минералов типа апатита, магнетита, эгиринизированного пироксена или эгирина. Результаты таких пересчетов (без учета воды) сведены в табл. 8. Там же помещены осредненные составы нефелинов из интрузивных и эффузивных пород. Кристаллохимическая формула для первых

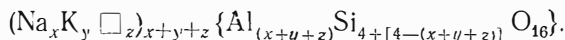


и для вторых



В общих чертах приведенные в табл. 10 цифры совпадают с вычисленными ранее по 92 анализам (Костюк, 1967), за исключением избыточного кремнезема, количество которого понизилось с 4,7 до 3,9 вес. %. Если принять, что Ca и Na занимают в ячейке одни и те же места, то нефелиновому минералу принадлежит 2,972 атома или 77% от общего количества щелочных атомов.

Состав среднего нефелина, таким образом, почти идентичен с «идеальным» нефелином Бергера и др. (Buerger a. oth., 1947) $\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$, или в нашем случае $\text{Na}_3(\text{K}, \square)_1 \cdot [\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}]$. Исходя из реального состава осредненного нефелина его формула может быть написана в следующем виде:



Здесь еще раз подтверждается та многократно отмечавшаяся в литературе особенность, что в отличие от нормативного в природном нефелине количество Al и Si не равно единице, но почти всегда наблюдается некоторое преобладание атомов Si, занимающих в тетраэдре часть позиций, предназначенных алюминию, однако сумма Si + Al или, в очень редких случаях, Si + (Al + Fe^{+3}) = 2. Другая особенность нефелинов — почти повсеместно устанавливаемый дефицит щелочных атомов. В лучшем случае сумма атомов Na + K равна количеству атомов Al, обычно же она несколько меньше и практически никогда не достигает 1. Принято считать, что незаполненные щелочными атомами места в ячейке сохраняются в виде вакансий, которые, как полагают Смит и Сахама (Smith, Sahama, 1954), следует считать крупными структурными несовершенствами. Они, очевидно, предназначены прежде всего для атомов калия.

Изучению химического состава и кристаллохимических особенностей нефелина уделено большое внимание. Он исследовался в различных аспектах. Имеется также несколько объяснений появления так называемого «избыточного» кремнезема (кварца) в составе минерала. Исходя прежде всего из положения, что в ряду крайне недонасыщенных SiO_2 каркасных алюмосиликатов, и прежде всего нефелине, кремнезем не может находиться в виде реально существующей избыточной фазы в твердом растворе, нам, вслед за Соболевым (1949), Гамильтоном и Мак-Кензи (1960), представляется, что здесь можно говорить лишь об относительной пересыщенности кремнеземом, обусловленной исключительно дефицитом щелочных металлов в структуре минерала.

Следует оговориться, что в приведенной выше кристаллохимической формуле нефелина сумма щелочных атомов и вакансий приравнена только к количеству атомов алюминия, хотя, строго говоря, для сохранения пол-

ного объема ячейки эта сумма должна быть равна 1, что достигается увеличением количества вакантных мест без нарушения взаимоотношений между всеми остальными атомами.

В наиболее полном виде формула нефелина была предложена Донней и др. (Donnay a oth., 1959), однако и она правильно отражает состав (и баланс валентности) опять-таки идеализированного, но не реального нефелина. Тот же осредненный состав минерала, рассчитанный по упомянутому рецепту, в радикале заметно отличается от полученного нами $(\text{Na}_{2,936}\text{K}_{0,776}\text{Ca}_{0,036}\square_{0,252})_4(\text{Al}_{3,784}\text{Si}_{4,216})_8\text{O}_{16}$, поскольку происходит перераспределение 0,064 атомов между Al и Si в пользу последнего; за счет этого здесь почти сохраняется баланс валентности.

Таким образом, вопрос о роли примесных компонентов в структуре нефелина, кроме интереса в чисто теоретическом аспекте, для нас важен и в другом отношении. В зависимости от принятой концепции исследователя эти компоненты либо включаются в состав минерала, либо исключаются. Суммарное количество таких второстепенных окислов обычно не превышает 1—1,5% и они не могут существенно влиять на общие химические и кристаллохимические свойства минерала. Вместе с тем, нефелин рассматривается как трехкомпонентная система, которая позволяет связать наличие в нем избыточного кремнезема с термической историей минерала, что открывает возможность использования такого признака в качестве геологического термометра. Это побуждает относиться к определению роли каждого из компонентов, выявляемых химическим анализом, более внимательно. Из табл. 8 видно, что содержание избыточного кремнезема (Кв) колеблется от 1—2 до 10 вес.%, т. е. в достаточно узких пределах и в зависимости от того, как поступать с второстепенными компонентами при расчете кристаллохимической формулы, количество получаемого избыточного SiO_2 будет существенно изменяться.

Молекулярное количество глинозема практически во всех анализах превышает суммарное количество щелочей. При расчете на молекулярные проценты это фиксируется появлением вакантных мест в структуре, но при расчете на весовые проценты такая черта не выявляется. Больше того, обычно наряду с Al_2O_3 остаются неиспользованными, т. е. нерассчитанными Fe_2O_3 , FeO , MgO , тогда как весь CaO используется в анортите. Если же отнести эти компоненты к категории примесных (необходимость чего и обосновывалась всем предыдущим материалом статьи), то после исключения соответствующей доли Fe_2O_3 и FeO на магнетит, часть кремнезема, кальция и натрия связывается с эквивалентными количествами оставшихся Fe_2O_3 , FeO и MgO для образования эгирина или бесщелочного пироксена. В этом случае происходит некоторое занижение процента избыточного кремнезема, поскольку для образования эгирина требуется изъять из общего содержания SiO_2 не удвоенное (при условии, что Fe_2O_3 входит в структуру нефелина), а учетверенное его количество. Происходит также небольшое уменьшение содержания нефелина за счет вычитания части натрия для эгирина.

* *
*

Резюмируя все сказанное в отношении особенностей химизма нефелина, можно сделать заключение, что из всех компонентов-примесей только кальций находит свое место в структуре минерала. TiO_2 , FeO , MgO , MnO , не дающие коррелятивной связи с главными компонентами нефелина и его оптическими константами, следует исключать как механические примеси. Теоретически обоснованная возможность вхождения в структуру нефелина до 0,6 вес.% Fe_2O_3 (по осредненному составу) ввиду большой дисперсии практически не может быть учтена при расчете состава. И только в исключи-

тельно редких случаях, когда установлен дефицит глинозема по отношению к щелочам или сумма $Al + Si$ меньше двух, соответствующее количество Fe^{+3} , очевидно, может входить в кремнекислородный радикал, изоморфно замещая, а точнее, дополняя алюминий.

Считаем своим приятным долгом выразить большую признательность В. Б. Василенко за консультации в части, касающейся статистической обработки материала.

ЛИТЕРАТУРА

- А н д р е е в а Е. Д. (1962). К вопросу о нефелизации на примере уртитового массива в Кузнецком Алатау. Сб. «Щелочные породы Сибири». Тр. ИГЕМ, вып. 76.
- Б а з а р о в а Т. Ю. (1965). Минералотермометрические исследования включений в минералах некоторых нефелиновых пород. — Докл. АН СССР, т. 161, № 4.
- Б е л о в Н. В. (1954). Структура нефелина. Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 10.
- Б о н ш т е д т Э. М., Щ е р б и н а В. В. (1933). Нефелин. «Минералогия Союза», серия А, вып. 1. Изд. АН СССР.
- Б о н ш т е д т Э. М., Б о р н е м а н - С т а р ы н к е в и ч И., В л о д а в е ц Н., В о р о б ь е в а О., Г е р а с и м о в с к и й В. и д р. (1937). Минералы Хибинских и Ловозерских тундр. М., Изд. АН СССР.
- Б о н ш т е д т - К у п л е т с к а я Э. М. (1951). Минералогия щелочных пегматитов Вишневых гор. М., Изд. АН СССР.
- Б о у э н Н. Л., Т а т т л О. Ф. (1952). Система $NaAlSi_3O_8 - KAlSi_3O_8 - H_2O$. Сб. «Полевые шпаты», т. I. М., ИЛ.
- Б у т а к о в а Е. Л., Е г о р о в Л. С. (1962). Маймеча-Котуйский комплекс щелочных и ультраосновных формаций. «Петрография Восточной Сибири», т. I. М., Изд. АН СССР.
- В л а с о в К. А., К у з ь м е н к о М. В., Е с ь к о в а Е. М. (1959). Ловозерский щелочной массив. М., Изд. АН СССР.
- Д у д к и н О. Б., К о з ы р е в а Л. В., П о м е р а н ц е в а Н. Г. (1964). Минералогия апатитовых месторождений Хибинских тундр. М., «Наука».
- Е л и с е е в Н. А., К у ш е в В. Г., В и н о г р а д о в Д. П. (1965). Протерозойский интрузивный комплекс Восточного Приазовья. М., «Наука».
- И в а н о в а Т. Н. (1963). Апатитовые месторождения Хибинских тундр. Кольский филиал АН СССР, М., Госгеолтехиздат.
- К а р а н д е е в В. В. (1913). К вопросу о химическом составе нефелина. Изд. АН (6), вып. 7.
- К е р к и с Т. Ю., К о с т ь о к В. П. (1963). Минералотермометрическое изучение боготольского нефелина (Восточный Саян). — Докл. АН СССР, т. 150, № 5.
- К о н е в А. А. (1962). Петрография щелочных, ультраосновных и основных горных пород Сайжинского и Гулхенского плутонов (Витимское плоскогорье). Тр. Вост.-Сиб. геол. ин-та, вып. II. Иркутск.
- К о н о н о в а В. А. (1961). Уртит-ийолитовые интрузии Юго-Восточной Тувы и некоторые вопросы их генезиса. Тр. ИГЕМ, вып. 60. М.
- К о р т у с о в М. П. (1963). Нефелиновые сиениты района верховьев Тойдона (массив горы Пестрой). Материалы по геологии Зап. Сибири, вып. 64.
- К о с о й А. Л., Ф р а н к - К а м е н е ц к и й В. А. (1966). Рентгеновское изучение изоморфизма в нефелине из Ловозерского щелочного массива. — Геохимия, № 1.
- К о с т ь о к В. П., Б а з а р о в а (1966). Петрология щелочных пород восточной части Восточного Саяна. М., «Наука».
- К о с т ь о к В. П. (1967). Нефелин как возможный геологический термометр. I. Некоторые сведения о кристаллохимических особенностях нефелина. Материалы по генетической и экспериментальной минералогии, т. 5. Изд. СО АН СССР.
- К у з н е ц о в Е. А., У ц з у н - с у й (1965). Состав некоторых минералов Октябрьского массива и метасоматические процессы на контактах щелочных пород с основными. — Вестн. Моск. ун-та, № 1.
- К у м б с (1956). Железистый ортоклаз с Мадагаскара. Сб. «Полевые шпаты». II. М., ИЛ.
- К у п л е т с к и й Б. М. (1937). Формация нефелиновых сиенитов СССР. М., Изд. АН СССР.
- К у х а р е н к о А. А., О р л о в а М. П., Б у л а х А. Г., Б а г д а с а р о в Э. А. и д р. (1965). Каледонский комплекс ультраосновных щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии. М., «Недра».

- Лукомский Я. И. (1958). Теория корреляции и ее применение к анализу производства. М., Госстатиздат.
- Морковкина В. Ф. (1964). Химические анализы горных пород и породообразующих минералов. М., «Недра».
- Перчук Л. Л. (1964). Физико-химическая петрология гранитоидных и щелочных интрузий Центрального Туркестано-Алая. М., Изд-во АН СССР.
- Руб М. Г., Залищак В. Л. (1964). Щелочные интрузивные породы Приморского края. Изв. АН СССР, серия геол., № 10.
- Соболев В. С. (1949). Введение в минералогию силикатов. Изд. Львовск. гос. ун-та.
- Соловьев Д. С. (1965). Интрузия нефелиновых сиенитов на Земле королевы Мод. Антарктика. Докл. комиссии, 1964, М. «Наука».
- Таттл О. Ф. (1956). Оптические исследования щелочных полевых шпатов. Сб. «Полевые шпаты», т. II. М., ИЛ.
- Тилли С. Э. (1963₁). Парагенезис нефелин-щелочной полевой шпат. — Вопр. теоретической и эксперимент. петрологии. М., ИЛ.
- Тилли С. Э. (1963₂). Лейцит-нефелиновый долерит из Мейхеса, Фогельсберг. Гессен. Там же.
- Эйтель В. (1962). Физическая химия силикатов. М., ИЛ.
- Яшина Р. М., Кононова В. А. (1960). Месторождения нефелина и нефелиновых сиенитов на юго-востоке Тувинской автономной области. Тр. региональн. совещ. по развитию производ. сил Тувинской АО. Новосибирск.
- Яшина Р. М. (1962). Харлинский концентрически-зональный щелочной массив и условия его образования. Щелочные породы Сибири. Тр. ИГЕМ, вып. 76.
- Яшина Р. М. (1964). О контактно-реакционном взаимодействии нефелин-сиенитовой интрузии с габброидами на примере зонально-кольцевой структуры Коргередабинского массива Юго-Восточной Тувы. Щелочной магматизм складч. обрамления юга Сибирской платформы. Тр. ИГЕМ
- Bannister F. A., Hey M. H. (1942). Kalsilite, a polymorph of KAlSiO_4 , from Uganda. Mineralog. Mag. v. 26, p. 218.
- Bannister F. A., Sahama Th. G., Wiik H. B. (1953). Kalsilite in venanzite from San Venanzo, Umbria, Italy. Mineralog. Mag. v. 30, p. 46.
- Bart T. F. W. (1963). The composition of Nepheline. Schweiz. Mineral. u. Petrogr. Mitteil. B. 43, H. 1.
- Bose M. K. (1964). Observations on the Nepheline Syenites of Koraput, Orissa. Geol. Mag. v. 101, No 6.
- Buergner M. J., Klein G. E., Hamburger G. (1947). The structure of nepheline. Amer. Mineralog. V. 32, No 3—4.
- Buergner M. J., Klein G. E., Donnay G. (1954). Determination of the crystal structure of nepheline. Amer. Mineralog. V. 39, No 9—10.
- Buergner M. J. (1954). The stuffed derivatives of the silica structures. Amer. Mineralog. V. 39, No 7—8.
- Dana E. S. (1920). Descriptive Mineralogy. London.
- Deer W. A., Howie R. A., Zussman J. (1963). Rock-forming Minerals. V. 4. London.
- Donnay G., Schairer J. F., Donnay J. D. H. (1959). Nepheline solid solutions. Mineralog. Mag. V. 32, No 245.
- Hamilton D. L., Mackenzie W. S. (1960). Nepheline solid solution in the system $\text{NaAlSiO}_4 - \text{KAlSiO}_4 - \text{SiO}_2$. Journ. Petrolog. No 1.
- Hahn T., Buergner M. J. (1955). The detailed structure of nepheline $\text{KNa}_3\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$. Zeitschrift Kristallogr. V. 106, p. 308.
- Lacroix A. (1922). Mineralogie de Madagascar. V. 1, p. 557.
- Lehijärvi M. (1960). The Alkaline District of Iivaara, Kuusamo, Finland. Bullet. de la Comis. geolog. de Finlande. No 185.
- Morozewicz I. (1907). Über die chemische Zusammensetzung des Nephelins. Bullet. Int. Acad. Scienc. Cracovie. p. 958.
- Morozewicz I. (1928). Über die chemische Zusammensetzung des gesteinsbildenden Nephelins. Fennia. V. 22, p. 1—16.
- Sahama Th. G. (1954₁). Mineralogy and petrology of lava from Mt. Nyiragongo, North Kivu, Belgian Congo. Ann. Acad. Scient. Fennicae. Ser A, III, No 30—38.
- Sahama Th. G. (1954₂). Parallel growth of nepheline and microperthitic kalsilite from North Kivu, Belgian Congo. Ann. Acad. Scient. Fennicae. Ser. A, III, No 30—38.
- Sahama Th. G. (1954₃). Mineralogy of mafurite. Bullet. Com. Geolog. Finlande. No 166, p. 21.
- Sahama Th. G., Neuvonen K. J., Hytönen K. (1956). Determination of the composition of kalsilites by an X-ray method. Miner. Mag. V. 31, p. 200.

- Smith J. V., Sahama T. H. G. (1954). Determination of the composition of natural nephelines by an X-ray method. *Miner. Mag.* V. 30, No 226.
- Thurgutt S. J. (1894). *Zur Chemie einiger Alumosilikate.* Neues Jahrb. Mineralog. Ser. A, p. 554.
- Tuttle O. F., Smith J. V. (1958). The nepheline—kalsilite system. II. Phase relations. *Americ. Journ. Science.* V. 256, No 8.
- Wilkinson J. F. G. (1965). Some Feldspars, Nephelines and Analcimes from the Square Top Intrusion, Nundle, N. S. W. *Journal Petrology.* V. 6, No 3.

V. P. Kostyuk

NEPHELINE AS A POSSIBLE GEOLOGICAL THERMOMETER.

II. SPECIFIC FEATURES OF THE NEPHELINE CHEMICAL COMPOSITION

In addition to the main component-oxides (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O and usually K_2O) some small amounts of other oxides are found to be in the chemical analyses of natural nephelines. Their average is following: $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,85\%$, $\text{FeO} = 0,15\%$, $\text{MgO} = 0,08\%$, $\text{CaO} = 0,50\%$, rarely TiO_2 and MnO and other components are also present.

Some researcher often note that such foreign inclusions as magnetite, clinopyroxene (usually aegirine), amphibole, cancrinite and others are revealed in nepheline which can give some impurities-oxides mentioned above in the analyses.

The absence of the correlation bonds of component-admixtures (except CaO) with the main oxides and the optical constants of nepheline is established. It may be assumed that Fe_2O_3 is contained up to $0,6\%$ in the mineral structure, however, the dispersion of $\text{Fe}_2\text{O}_3 = f(N)$ is as much large that the precise estimation of Fe_2O_3 contents is impossible in every case.

It is known that the structure of high temperature K-members of alumosilicates (sainidine and kalsilite) may contain up to $3,5\%$ Fe_2O_3 . At the same time the rich with Fe_2O_3 members are unknown in the Nephelines. It must be explained by the fact that at the early ages of crystallization, potash as a more active member of alkalies favours to the transition of Fe^{+3} into the four fold coordination. The full substitution of the Si atom for Al^{IV} in nephelines is not usually completed, therefore in the radical the ratio $\text{Al}_{1-n}\text{Si}_{1+n} = 2$ is observed, and the isomorphous substitution of Al for Fe^{+3} is found to be difficult especially in this case.

Therefore we suppose that such accessory oxides as TiO_2 , Fe_2O_3 , FeO and MgO should be ruled out of the nepheline, they must be recalculated for the corresponding contaminated mineral.

В. В. ЗОЛОТУХИН

О ФЕРРИГАЛЛУАЗИТЕ ИЗ РАЙОНА ЧЕРНОЙ ГОРЫ В ЗАКАРПАТЬЕ

В период работ 1953—1956 гг. в Закарпатье нами неоднократно отмечался белый вторичный продукт, развивающийся по пирокластическим и лавовым породам района Черной горы. Особенно обилен этот минерал в вулканических брекчиях, где он замещает не только мельчайшие частицы цемента, но и проникает от периферии к центру в довольно крупные обломки андезитов. Вулканическая брекчия, «пораженная» им, как правило, приобретает кирпично-красный цвет и пористую (рыхлую) текстуру. Комплексным исследованием, результаты которого излагаются ниже, было показано, что минерал является ферригаллуазитом.

Замечено, что прослои вулканической брекчии андезитов и андезито-базальтов обычно «поражены» ферригаллуазитом, а чередующиеся с ними пропластки монолитной лавы не содержат сколько-нибудь заметных количеств этого минерала.

В значительных количествах обнаружен ферригаллуазит в пористых лавовых потоках двупироксенового андезито-базальта Черной горы. Здесь минерал не только заполняет поры в породе, но и интенсивно развивается по трещинам глыбовой отдельности, кое-где нацело «съедая» небольшие блоки породы. В измененных туфах ферригаллуазит был отмечен в ассоциации с желваками хлоропала.

Цвет минерала обычно белый, бледно-желтый, реже буроватый до зеленого. Минерал плотный, с раковистым изломом. Твердость 1—2. Прилипает к языку. В воде раскисает. Подмикроскопом можно видеть, что минерал большей частью изотропный с показателями преломления 1,531 (обр. 195ж), 1,537 (обр. 17), 1,543 (обр. 244а). Измерения производились в иммерсионных жидкостях с точностью $\pm 0,002$. Кривая нагревания ферригаллуазита с Черной горы (рис. 1) характеризуется тремя эндотермическими эффектами (140, 200, 570°) и экзотермическим эффектом при 910° (нагревание производилось до 1000°C). Сравнивая ее с кривыми, приводимыми в литературе (Гинзбург, Рукавишникова, 1950; Горбунов, Цюрупа, Шурыгина, 1952), замечаем, что она близка к кривой эталонного ферригаллуазита. Кривая потери веса имеет четкие остановки (рис. 2), общая потеря веса образца около 19%. Как можно видеть на рис. 1 и 2, эндотермические эффекты сопровождаются потерей веса, чего нельзя сказать об экзотермическом эффекте при 910°. Кривая потери воды нашего минерала (см. рис. 2) располагается между соответствующими кривыми анатолийского ферригаллуазита, с одной стороны, и галлуазитов — с другой (Чухров, 1955). В электронном

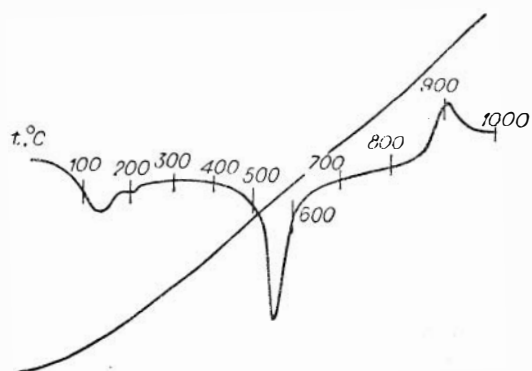


Рис. 1. Кривая нагревания ферригаллуазита с Черной горы (обр. 195ж).

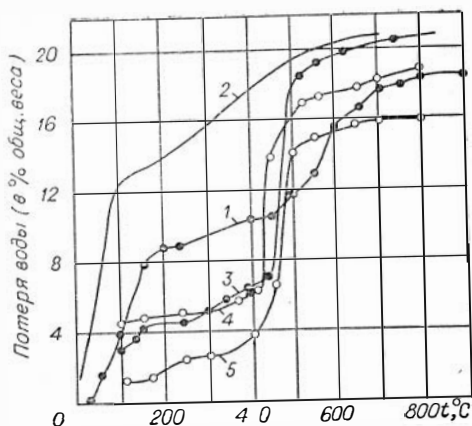


Рис. 2. Кривые обезвоживания ферригаллуазита с Черной горы (наш обр. 195ж) и сравниваемых эталонных образцов галлуазита и ферригаллуазита (Чухров, 1955):

1 — ферригаллуазит Черной горы; 2 — ферригаллуазит анатолийский; 3 — галлуазит из Бельгии; 4 — галлуазит из Сгайо; 5 — галлуазит из Сев. Каролины.

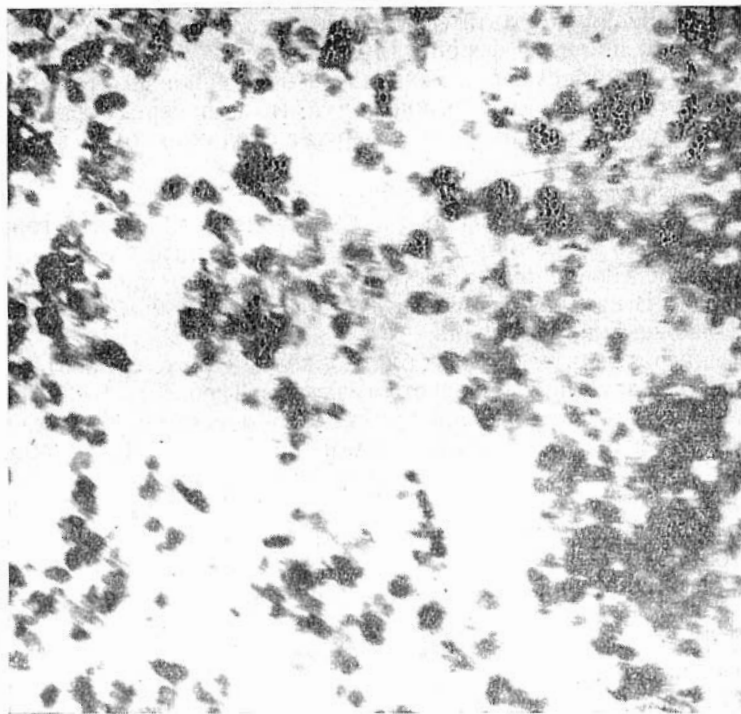


Рис. 3. Ферригаллуазит с Черной горы (обр. 195ж) под электронным микроскопом (ув. 5800).

микроскопе общий вид минерала (рис. 3, обр. 195ж) ничем не отличается от ферригаллуазита (Гинзбург, Рукавишникова, 1950; Викулова, 1952).

Результаты химического анализа минерала и пересчет на кристаллохимическую формулу (Соболев, 1949) представлены в табл. 1*. Они показывают некоторый избыток в минерале SiO_2 по сравнению с классическим составом, что, по-видимому, объясняется механическими примесями опала,

Таблица 1

Результаты химического анализа ферригаллуазита (обр. 195ж) и пересчет на кристаллохимическую формулу

Окислы	Вес %	Молекулярное количество	Атомное количество кислорода	Число атомов кислорода, рассчитанное на 18	Число атомов катионов	Расчеты
SiO_2	45,97	765	1530	8,82	4,41	$x = \frac{6240}{14} = 446$
TiO_2	0,33	004	008	0,04	0,02	
Al_2O_3	25,12	246	738	4,26	2,84	$C - X = 694$
Fe_2O_3	4,81	030	090	0,52	0,34	
FeO	0,66	009	009	0,06	0,06	общ. делит. =
MnO	0,13	002	002	—	—	
CaO	1,38	025	025	0,14	0,14	$= \frac{3124}{18} = 173,5$
MgO	0,75	018	018	0,10	0,10	
K_2O	0,42	004	004	0,02	0,04	$x = \frac{446}{173,5} = 2,56$
Na_2O	0,39	006	006	0,04	0,08	
H_2O^+	10,32	572	1140	4,00	8,00	
H_2O^-	10,25	568	(694)			
Сумма	100,55		— 3570	18,00		
			— 446			
			3124			

Примечания. 1. Аналитики В. М. Туркевич и Ю. В. Шевченко.

2. Формула: $(\text{Na}_{0,03}\text{K}_{0,01})(\text{Ca}_{0,11}\text{Mg}_{0,10}\text{Fe}^{2+}_{0,02})(\text{Fe}^{3+}_{0,31}\text{Al}_{2,31})[\text{OH}]_1(\text{Si}_{1,11}\text{Ti}_{0,02})\text{O}_{10} \cdot 2,56\text{H}_2\text{O}$

$\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3 = 2,7 : 1,0$;

$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1,00 : 4,54$;

$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1,00 : 3,11$.

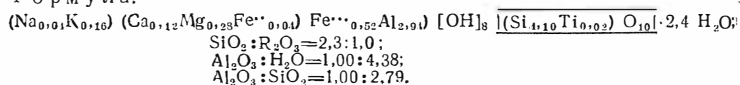
халцедона и кварца. Судя по значительному содержанию железа в нашем минерале, он представляет собой какую-то промежуточную разность между железистым галлуазитом и ферригаллуазитом, которая приближается по своим свойствам к маложелезистому ферригаллуазиту. Для сравнения приводим результаты одного из анализов ферригаллуазита с Урала (Чухров, 1955) и пересчет его на формулу, сделанный нами в табл. 2, из которой видно, что формула ферригаллуазита с Урала имеет большие количества катионов Mg^{2+} , Fe^{3+} и K^+ , но, в общем, близка к формуле нашего ферригаллуазита. Интересно отметить в то же время существенную разницу химических составов описываемого минерала и галлуазита из Вышковского месторождения (Сидоренко, 1950) и других. На рис. 4 дана обзорная диаграмма химических составов галлуазитов и ферригаллуазитов, построенная на основе результатов 30 анализов, найденных нами в литературе, и нашего. На ней можно видеть, что составы анализируемых галлуазитов ложатся кучной группой, которая вытягивается в направлении составов ферригаллуазитов, располагающихся менее кучно. Обе группы лежат в одной поло-

* Общая формула, как известно (Лазаренко, 1963), $R_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где R — в основном Al , часть которого замещается Fe , Mg , Ca , а также K и Na , n колеблется, но обычно составляет примерно 4.

**Результаты и пересчет одного из анализов ферригаллуазита с Урала
(Чухров, 1955)**

Окислы	Вес. %	Молекулярное количество	Атомное количество кислорода	Число атомов кислорода, рассчитанное на 18	Число атомов катионов	Расчеты
SiO ₂	41,87	697	1394	8,20	4,10	$x = \frac{5770}{14} = 410$
TiO ₂	0,41	005	10	0,04	0,02	
Al ₂ O ₃	25,54	250	750	4,42	2,94	
Fe ₂ O ₃	7,52	047	141	0,80	0,52	C — x = 681
FeO	0,49	007	007	0,04	0,04	
MnO	0,03	—	—	—	—	общ. делит. = $= \frac{3066}{18} = 170,3$
NiO	0,21	003	003	—	—	
MgO	1,55	039	039	0,28	0,28	
CaO	1,23	022	022	0,12	0,12	$x = \frac{410}{170,3} = 2,40$
Na ₂ O	0,28	005	005	0,02	0,04	
K ₂ O	1,36	014	014	0,08	0,16	
П.п.п.	10,19	566	1091	4,00	8,00	
H ₂ O ^{-(влага)}	9,47	525	(681)			
Сумма	100,19		3476 — 410 3066	18,00		

Ф о р м у л а:



се содержания s с обособлением в ее пределах двух отчетливых площадей распределения по характеристикам *al* и *f*. Между этими площадями имеется отчетливый разрыв, который, по-видимому, отражает предел вхождения железа в решетку галлуазита. В то же время вряд ли можно согласиться с Е. К. Лазаренко (1963) в том, что ферригаллуазиты (гинзбургиты) не являются продуктом изоморфного вхождения железа в галлуазит, поскольку здесь налицо изоморфный ряд, но с разрывом. Другое дело, что причины этого разрыва пока не ясны (возможно, влияют низкотемпературные условия образования, ограничивающие изоморфизм). Исследуемый нами минерал (обр. 195ж) является одним из наименее железистых ферригаллуазитов этой диаграммы, который по характеристикам *f* и *al* уже гораздо ближе к галлуазитам (ан. 3, 5, 11, 15), чем к крайним железистым представителям группы ферригаллуазита (ан. 6, 24, 26, 29, 30). Отсюда, по-видимому, вытекает и тот факт, что по своей рентгенометрической характеристике наш минерал является промежуточным между галлуазитом и ферригаллуазитом*. Результаты расшифровки дебаграммы обр. 195ж и сравнение с эталонными образцами приводятся в табл. 3 (условия съемки: железный антикатод, $2\rho = 0,65$ мм, 30 кв, 10 мка**, из которой можно видеть, что в обр. 195ж

* Интересно заметить, что методом окрашивания с хризоидином, бензидином и метиленовым голубым (+ KCl) минерал (обр. 195ж) уже диагностируется как галлуазит (Викулова, 1952а).

** Исследовался в рентгенлаборатории геологического факультета Львовского Государственного университета, там же на кафедре минералогии сделаны снимки под электронным микроскопом и получены кривые нагревания и потери веса.

Межплоскостные расстояния ферригалаузита с Черной горы (обр. 195ж) и сравниваемых минералов

[illegible]

нет гидроокислов железа, и он явно не представляет смесь галлуазита и гидроокислов железа, а является ферригаллуазитом. О присутствии в минерале какой-либо примеси нонтронита (см. табл. 3) говорить весьма затруднительно (Гинзбург, Рукавишникова, 1951; Горбунов и др., 1952; Михеев, 1957; Чухров, 1955). По характерным линиям параметры решетки для нашего минерала (любезно рассчитанные Э. Н. Елисеевым) составляют (в kx): $a_0 = 5,19$; $b_0 = 8,90$; $c_0 = 10,03$; $\beta = 98^\circ 15' \pm 34'$.

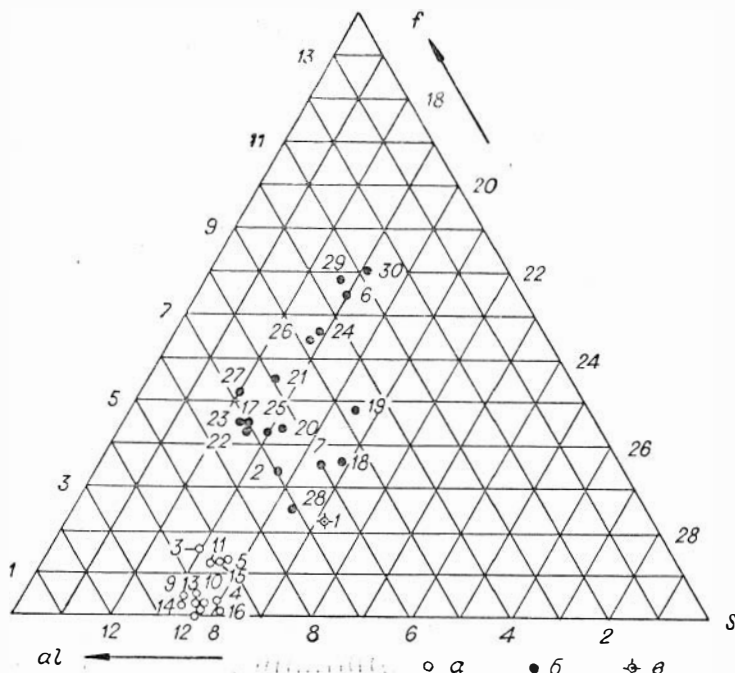


Рис. 4. Диаграмма химических составов галлуазитов и ферригаллуазитов в пересчете на числа Озання (s , al , f):

a — галлуазиты (химические анализы № 4 и 5) (Горбунов, Цюрипа, Шурыгина, 1952), № 3 (Сидоренко, 1950), № 1 и 9 (Михеев, 1957), № 10—16 (Чухров, 1955); b — ферригаллуазиты (химические анализы № 6) (Горбунов, Цюрипа, Шурыгина, 1952), № 7 (Михеев, 1957), № 2, 17—20 (Чухров, 1955), № 21—30 (Гинзбург, Рукавишникова, 1950, 1951); v — исследуемый минерал (обр. 195ж).

Как уже говорилось выше, наблюдения показывают, что ферригаллуазит в нашем случае приурочен к коре выветривания рыхлых эффузивов и является экзогенным, что, конечно, не опровергает утверждения о гидротермальном происхождении отдельных находок его в этом же районе, которые были сделаны нами ранее (Золотухин, 1959).

ЛИТЕРАТУРА

- В и к у л о в а М. Ф. (1952). Электронномикроскопическое исследование глин. М., Гостеолиздат.
- В и к у л о в а М. Ф. (1952а). Метод окрашивания глинистых минералов органическими красителями и его значение при анализе осадочных толщ. М., Гостеолиздат.
- Г и н з б у р г И. И. и Р у к а в и ш н и к о в а И. А. (1950). Ферригаллуазит и ферригаллуазитовые глины. Минералогический сборник № 4 Львовского геол. об-ва. Львов.
- Г и н з б у р г И. И. и Р у к а в и ш н и к о в а И. А. (1951). Минералы древней коры выветривания Урала. М., Изд-во АН СССР.

- Горбунов Н. И., Цюрюпа И. Г. и Шурьгина Е. А. (1952). Рентгенограммы, термограммы и кривые обезвоживания минералов, встречающихся в почвах и глинах. М. Изд-во АН СССР.
- Золотухин В. В. (1959). О процессах изменения в вулканических породах Закарпатья. — Изв. АН СССР, серия геол. № 11.
- Лазаренко Е. К. (1963). О гинзбургитах (ферригаллузитах). Минералогический сборник. № 17. Львовского геол. об-ва. Львов.
- Михеев В. И. (1957). Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеолтехиздат.
- Сидоренко Е. к. т. (1950). Галлузит из Вышковского месторождения Закарпатской области. Минералогический сборник № 2 Львовского геол. об-ва. Львов.
- Соболев В. С. (1949). Введение в минералогию силикатов. Изд. Львовского ун-та.
- Чухров Ф. В. (1955). Коллоиды в земной коре. М., Изд-во АН СССР.
-

V. V. Zolotukhin
ON FERRIHALLOYSITES FROM BLACK MOUNTAIN AREA
IN TRANSCARPATHIANS

In piroclastic lavas rocks of Black Mountain in Transcarpathians low-ferrous ferrihalloysites have been found. They occupy the interval between ferrihalloysites and halloysite according to their properties. Author has shown that the specimen is not a mixture of halloysite and iron hydrooxides. The results of chemical, thermic, optical, electronmicroscopy and X-ray analyses are given. The mineral has exogenetic origin and originates in the exogenous crust of porous volcanic rocks.

И. П. ЩЕРБАНЬ

НЕКОТОРЫЕ ЧЕРТЫ МИНЕРАЛОГИИ И ГЕНЕЗИСА ЛИСТВЕНИТОВ И ЛИСТВЕНИТИЗИРОВАННЫХ ПОРОД

Листвениты и лиственитизированные породы с давних пор привлекают внимание многих отечественных и зарубежных исследователей, посвятивших свои работы особенностям геологического положения этих образований, их минералогической и петрографической характеристике, условиям образования, а также вопросам систематики и номенклатуры. Так, листвениты и лиственитизированные породы различных районов Урала изучались в том или ином аспекте Г. Розе (Rose, 1837—1842), А. П. Карпинским (1885), Ф. Н. Чернышевым (1889), В. В. Никитиным (1907), Б. П. Кротовым (1915), А. Н. Заварицким (1927, 1929), Е. А. Кузнецовым (1928, 1936), В. Н. Лодчиковым (1936), М. Б. и Н. И. Бородаевскими (1944, 1947), Ю. С. Соловьевым (1947, 1960), А. Д. Ракчевым (1958) и многими другими. Описание лиственитов и лиственитизированных пород Кавказа содержится в специальных работах Д. П. Сердюченко (1935), Г. П. Барсакова (1936), Ш. А. Азизбекова (1939), А. Г. Бетехтина (1937, 1953), М. А. Кашкая (1964, 1964а) и Ш. И. Аллахвердиева (1965).

Характеристика лиственитов и лиственитизированных пород некоторых районов Казахстана и Средней Азии приводится в работах Н. А. Елисеева (1938), И. И. Бока (1955), Н. П. Михайлова и Д. И. Москалевой (1956), М. Г. Жарикова (1961, 1961а) и А. В. Кришталь (1961, 1962). В Алтае-Саянской области изучением лиственитизации занимались В. А. Кузнецов, Г. В. Пинус и И. М. Волохов (1958), В. И. Трощенко (1961), В. А. Кузнецов, А. А. Тычинский, И. П. Щербань (1962), Н. И. Бородаевский (1958, 1959). Широко известны, кроме того, сводные обобщающие работы по лиственитам, выполненные М. Б. и Н. И. Бородаевскими (1947) и М. Д. Кашкаем и Ш. М. Аллахвердиевым (1965).

Однако, несмотря на весьма значительное количество работ, накопившееся более чем за столетнюю историю изучения лиственитов, многие важные их особенности все еще исследованы сравнительно слабо. Например, современные представления о температуре, давлении и концентрации углекислоты в гидротермальных растворах, обусловивших образование лиственитов, до сих пор не проверены расчетным и экспериментальным путем и, таким образом, по существу, не выходят из области предположений. Далеко недостаточно, по крайней мере в минералогическом отношении, изучен важный вопрос о влиянии особенностей состава исходных пород на характер метасоматической зональности новообразований в целом и на минерало-

гический состав каждой зоны в отдельности. Довольно редко встречается в литературе детальная минералогическая характеристика лиственитов и, в частности, данные рентгеноструктурных, термических и химических исследований карбонатов, являющихся, как известно, главнейшей составной частью этих образований.

В связи с высказанными соображениями главное внимание при обработке материала, положенного в основу настоящей статьи, было направлено на изучение некоторых особенностей минералогического состава лиственитов и лиственитизированных пород и на термодинамический анализ условий их образования. Кроме того, для проверки данных, полученных расчетным путем, была выполнена серия экспериментов по выявлению верхнего температурного предела устойчивости лиственитов. Объектами исследования послужили листвениты и лиственитизированные породы, довольно широко развитые в пределах ряда ртутных месторождений Курайской ртутнорудной зоны, а также лиственитоподобные породы гидротермального генезиса, сопровождающие значительную часть золоторудных месторождений Кузнецкого Алатау.

Переходя к изложению материала следует, по-видимому, остановиться, хотя бы в самой общей форме, на объеме терминов «лиственит» и «лиственитизация», которые, как известно, понимаются различными авторами по-разному (Бетехтин, 1953; Бородаевский, 1960; Кашкай, Аллаhverдиев, 1965 и др.). Мы предпочитаем (Кузнецов, Тычинский, Щербань, 1962) так же, как и большинство исследователей, именовать лиственитами лишь собственно апосерпентинитовые кварцево-карбонатные породы. Породы иного минералогического состава, слагающие совместно с лиственитами единую метасоматическую колонку и подвергшиеся, таким образом, лиственитизации, могут быть названы лиственитизированными породами, хотя в отдельных случаях предпочтительнее выделять более подробно составные члены образующегося метасоматического ряда. Например, оталькованный серпентин, тальково-карбонатная порода и т. д. Породы, сходные по составу с лиственитами, но характеризующиеся в отличие от них иными условиями образования, лучше, на наш взгляд, именовать лиственитоподобными породами. Исходя из изложенного в настоящей статье рассматриваются отдельно три генетические группы пород (Бородаевский, 1960), которые соответственно названы: лиственитами и лиственитизированными породами, лиственитоподобными породами метаморфического генезиса и лиственитоподобными породами гидротермального генезиса.

ЛИСТВЕНИТЫ И ЛИСТВЕНИТИЗИРОВАННЫЕ ПОРОДЫ

Поскольку геологическое строение Курайской ртутнорудной зоны вообще и положение в ее структурах апосерпентинитовых метасоматитов, и в том числе лиственитов, неоднократно рассматривалось в литературе (Кузнецов, 1937, 1958), напомним лишь главнейшие закономерности локализации этих образований.

По данным упомянутых исследователей геологическое строение Курайской зоны Горного Алтая отличается исключительной сложностью. Здесь смыкаются три разнородные в геотектоническом отношении структуры Алтая: Бийско-Катунский массив с его древнейшими толщами протерозоя и кембрия, Телецко-Курайская складчатая зона с толщами кембрия и нижнего силура и, наконец, Ануйско-Чуйская зона с ее более молодыми толщами ордовика, силура и девона. На стыке этих разнородных тектонических структур сформирована мощная и очень сложная зона региональных разломов, являющаяся морфологическим выражением в современной тек-

тонической структуре издавна существующего здесь глубинного разлома. В строении Курайской зоны разломов участвуют баратальская карбонатная толща протерозоя, эффузивно-осадочная зеленокаменная толща нижнего кембрия, метаморфические толщи неопределенного, по-видимому, нижнепалеозойского возраста, толщи нижнего силура, девонские эффузивные образования и, наконец, угленосная толща карбона и буроугольная третичная толща, а также различные по составу и возрасту интрузивные образования.

Прежде всего обособляется гипербазитовая интрузия, тесно связанная в структурном отношении с Курайской зоной и с древнейшими кембрийскими толщами. Затем проявляются интрузии диоритов и гранитов, приуроченные к песчано-сланцевым толщам ордовика и к метаморфическим сланцам и гнейсам, образованным за счет последних. Видимо, более поздними являются мелкие интрузивные массивы габбро и граносиенитов, связанные с девонскими интрузивными толщами.

Гипербазитовая интрузия в Курайской зоне связана с древним кембрийским магматизмом и имеет кембрийский или салаирский возраст. В современной тектонической структуре Курайской зоны, оформленной в варисском этапе, массивы гипербазитов, представленные в той или иной мере серпентинизированными гарцбургитами и перидотитами, участвуют пассивно, как тектонические блоки или как тела, входящие в состав блоков, сложенных древнейшими кембрийскими и докембрийскими толщами.

Процессы лиственитизации, несомненно, более поздние по отношению к серпентинизированным гипербазитам, проявляются исключительно вдоль тектонических нарушений обычно регионального порядка, отделяющих последние от известняков, известковистых сланцев и пр., т. е. от пород, содержащих углекислый кальций. Показательно также, что явления лиственитизации отмечаются вдоль таких нарушений не повсеместно, а только на отдельных более или менее значительных по протяженности участках, характеризующихся, по-видимому, повышенной проницаемостью по отношению к обусловившим лиственитизацию углекислым гидротермальным растварам.

Отмеченные обстоятельства, естественно, оказывают решающее влияние и на морфологию тел апогипербазитовых лиственитов, слагающих обычно пластообразные и линзообразные залежи, повторяющие конфигурацию очертаний приконтактных зон той или иной части гипербазитового массива. По простирацию тела лиственитов прослеживаются на несколько десятков и сотен, а иногда и первых тысяч метров, при мощности, изменяющейся в пределах одного-двух десятков метров. Следует, однако, иметь в виду, что в случаях наличия сближенных систем трещин, отмечаемых чаще всего вблизи тектонических нарушений регионального типа, нередко развиваются несколько сливающихся между собой самостоятельных тел лиственитов, что, естественно, может значительно увеличить их суммарную мощность.

Апосерпентинитовые листвениты, как, впрочем, и большинство других метасоматических образований, характеризуются в большинстве случаев более или менее четко выраженной метасоматической зональностью. Однако достаточно отчетливо выраженная зональность этих пород наблюдается чаще всего при локализации их около одиночных трещин, в то время как в отмеченных выше более сложных случаях, вследствие явлений взаимоналожения и последующих тектонических подвижек, нередко имеет место выпадение или, наоборот, повторение отдельных зон, что значительно затрудняет их исследование. Поэтому главное внимание при изучении описываемых пород было уделено не затронутым повторными тектоническими нарушениями разрезам, характеризующимся, как правило, сравнительно небольшой мощностью.

Три таких разреза, расположенных в районах Курумдуайринского и Чаганузунского ртутных месторождений, были подвергнуты наиболее детально петрографическому и минералогическому изучению. Первый из них находится на слиянии рек Курумду-Айры и Белой, где пластообразное тело лиственитов и лиственитизированных пород приурочено к зоне Курумдуайринского регионального разлома, отделяющего на данном участке серпентинизированные пироксениты предположительно кембрийского возраста от известковистых песчаников кембро-ордовика. В разрезе с севера на юг располагаются следующие породы.

Серпентиниты по внешнему облику представляют темно-зеленую плотную, обычно в той или иной степени рассланцованную породу с неровным или раковистым изломом. Под влиянием процессов гипергенеза, серпентиниты нередко покрываются с поверхности незначительной по мощности коркой выветривания, придающей их окраске серые или буровато-серые оттенки. Микроскопические наблюдения показывают, что главным, а часто практически единственным минералом, слагающим серпентиниты, является антигорит, образующий пластинчатые листоватые и игольчатые индивиды, размеры которых изменяются от сотых до десятых долей миллиметра. Подобные образования, переплетаясь между собой в линейно вытянутые почти мономинеральные агрегаты образуют обычно спутанно-игольчатую, метельчато-лучистую или сноповидную микроструктуры. Помимо антигорита в серпентинитах всегда можно наблюдать более или менее густую вкрапленность, как правило, хорошо ограненных зерен магнетита, суммарное количество которых, впрочем, редко превышает 3—5%. Следует отметить, кроме того, что в отдельных участках серпентинитов встречаются реликты первично-магматических минералов, представленные в данном случае почти исключительно пироксеном и хромшпинелидом, а также в небольшом количестве минеральные ассоциации, являющиеся следствием наложения на серпентиниты более поздних гидротермальных и гипергенных процессов.

Карбонатно-тальковые породы отличаются макроскопически от серпентинитов несколько меньшей плотностью, обычно более интенсивной рассланцовкой и окраской, характеризующейся в рассматриваемом случае зеленовато-серыми и кремовыми тонами. Изучение прозрачных шлифов показало, что карбонатно-тальковая порода представляет собой преимущественно биминеральный агрегат, сложенный тальком и карбонатом. Структура ее порфиروبластовая с гранобластовой основной тканью. В порфиробластах обычно наблюдается карбонат, который, судя по показателям преломления ($N_g = 1,704$; $N_p = 1,504$), данным окрашивания органическими красителями и слабой растворимости в соляной кислоте соответствует магнезиту-брейнериту. Размеры индивидов карбоната изменяются от десятых долей до 1—2 мм. Тальк, в отличие от карбоната, слагает мелкочешуйчатые агрегаты (размеры отдельных чешуек составляют 0,01—0,05 мм), обтекающие и как бы цементирующие порфиробласты последнего. Количественные соотношения этих двух главных минералов различны, однако тальк всегда преобладает над карбонатом. Кроме талька и карбоната, в составе описываемой породы встречается также небольшое количество реликтовых минералов, представленных антигоритом, хромшпинелидом и магнетитом.

Тальково-карбонатные породы отличаются от только что описанных образований, по существу, лишь количественными соотношениями слагающих их главных породообразующих минералов: талька и карбоната, с преобладанием последнего.

Кварцево-карбонатные породы разделяются по цвету, сложению и составу на несколько разновидностей, связанных между собой постепенными

взаимопереходами. Окраска их изменяется от серой в участках, примыкающих к тальково-карбонатным породам до зеленовато-серой или почти зеленой в наиболее удаленных от этих образований зонах. Сложение от грубополосчатого до массивного плотного, с постепенным уменьшением полосчатости по мере приближения к подводившим гидротермальные растворы тектоническим нарушениям. При выветривании кварцево-карбонатные породы становятся менее плотными и приобретают характерную желтовато-бурую, бурую и красновато-бурую окраску, обусловленную, по-видимому, окислением железосодержащих минералов. Под микроскопом обнаруживается, что породы рассматриваемой зоны состоят главным образом из двух минералов: кварца, образующего изометричные остроугольные зерна размером 0,02—0,05 мм и карбоната, представленного более крупными изометричными или короткостолбчатыми образованиями, нередко обособляющимися в мономинеральные агрегаты. Кроме того, в небольших количествах отмечаются фуксит, тальк, магнетит, хромшпинелид, гематит и пирит. По распределению главных породообразующих минералов состав пород закономерно изменяется от карбонатно-кварцевых вблизи тальково-карбонатных пород, где кварц преобладает над карбонатом, до существенно кварцево-карбонатных, в которых, напротив, в больших количествах отмечается карбонат, занимающий в ряде случаев до 70% площади шлифов. Структура породы — гранобластовая. Состав карбоната непостоянен и изменяется от магнезита-брейнерита ($N_g = 1,702$; $N_p = 1,501$) до доломита ($N_g = 1,678$; $N_p = 1,500$), причем количество последнего постоянно возрастает по мере приближения к контактирующим с лиственитами кварцево-карбонатно-полевошпатовым песчаникам.

Кварцево-карбонатно-полевошпатовые песчаники макроскопически представляют собой плотную с более или менее отчетливо выраженной слоистостью породу от желтовато-серого до зеленовато-серого цветов. Под микроскопом можно видеть, что песчаник состоит из остроугольных, близких к изометричным, зерен кварца, размером от 0,02 до 0,06 мм, короткостолбчатых, в значительно большей степени окатанных и более крупных по размерам кристаллов серицитизированного плагиоклаза и различных по размеру зерен карбоната, составляющего поровый, а на отдельных участках — базальный цемент породы. Текстура песчаников — слоистая; структура — псаммитовая. Состав карбоната изменяется от кальцита ($N_g = 1,658$; $N_p = 1,486$) на участках, не затронутых процессами лиственитизации, до доломита ($N_g = 1,678$; $N_p = 1,500$) в подвергнутых преобразованиям разностях. Помимо перечисленных главных породообразующих минералов, в песчаниках устанавливаются также в количестве 2—3% серицит, турмалин, пирит, гематит и гидроокислы железа.

Два следующих разреза находятся в пределах чаганузунского ртутно-рудного поля. Первый из них расположен в северо-западном штреке штольни 17, где пластообразное тело лиственитов приурочено к сместитель Чаганузунского регионального разлома, ограничивающего полосу рассланцованных серпентинитов нижнего кембрия от известняков курайской свиты. Второй разрез отобран по канаве 212, расположенной в карре на восточном фланге месторождения. Здесь эта же полоса лиственитов и лиственитизированных серпентинитов контактирует по Чаганузунскому разлому с пропилитизированными порфиритами. Геологическое строение и особенности метасоматической зональности двух последних разрезов в общем близки к описанному ранее. Различия между ними заключаются лишь в составе вмещающих серпентиниты и листвениты пород, которые, представлены известняками и пропилитизированными порфиритами.

Известняки, входящие в состав первого разреза, макроскопически представляют плотную мелкозернистую, а часто также скрытокристаллическую

породу от темно-серого до серого цвета, характеризующуюся иногда вполне отчетливо выраженной слоистостью. В шлифах видно, что известняки сложены главным образом карбонатом, образующим изометричные или короткостолбчатые зерна размером от сотых до десятых долей миллиметра, и кварцем, представленным более мелкозернистыми (0,01—0,02 мм) агрегатами, довольно равномерно распределенными в массе породы. Состав карбоната, как показали определения показателей преломления в иммерсионных жидкостях и данные окрашивания и травления, так же как и в первом разрезе, закономерно изменяется от доломита — в участках наиболее приближенных к лиственитам, до кальцита — в неизмененных известняках. Кроме кварца и карбоната в породе можно наблюдать также, правда, в незначительных количествах серицит, глинистые минералы, пирит, гематит и гидроокислы железа.

Текстура известняков — обычно слоистая; структура — неравномернoзернистая.

Пропилитизированные порфириды по внешнему виду представляют собой плотную массивную темно-серую или зеленовато-серую породу с довольно отчетливо наблюдаемыми вкрапленниками. Под воздействием гипергенных процессов порфириды нередко покрываются желтовато-бурой или коричневой коркой, состоящей, по-видимому, из гидроокислов железа. Оптические исследования показывают, что описываемая разновидность соответствует плагиоклазовым порфиритам. Плагиоклаз отмечается в виде сравнительно редких таблитчатых по форме кристаллов, обычно в большей или меньшей степени подвергнутых замещению мелкими чешуйками серицита и более крупными зернами карбоната. Основная масса порфиритов в подавляющем большинстве случаев почти полностью изменена и состоит из вторичных образований, представленных хлоритом, эпидотом, карбонатом и рудными минералами. Состав карбоната как замещающего вкрапленники плагиоклаза, так и развивающегося по основной массе порфирита, соответствует кальциту.

Текстура породы — миндалекаменная, структура — порфировая.

Из приведенной петрографической характеристики следует, что строение лиственитов и лиственитизированных пород, как и большинства метасоматических образований, характеризуется отчетливо выраженным зональным строением. С целью более детальной характеристики особенностей этой зональности было выполнено значительное количество термических и рентгеноструктурных анализов карбонатов — главных порообразующих минералов лиственитов и лиственитизированных пород, до настоящего времени еще сравнительно слабо изученных. Предварительно породы были подвергнуты дроблению, разделению в тяжелых жидкостях и обработаны электромагнитом, в результате чего удалось получить концентрат, очищенный от магнетита, хромшпинелидов, пирита, карбонатов загрязненных гидроокислами железа и большей части кварца и алюмосиликатов.

К сожалению, некоторая, а часто и довольно значительная часть последних минералов, и в особенности кварца, сохранилась в карбонатной фракции, что объясняется, по-видимому, их срастанием с карбонатами. Последнее обстоятельство, однако, вряд ли могло оказать существенное влияние на результаты термических и рентгеноструктурных исследований, поскольку кварц и полевые шпаты являются практически инертными в термическом отношении, а из данных рентгеноструктурных анализов они могут быть легко исключены.

Кривые нагревания карбонатных фракций, выделенных из лиственитов, лиственитизированных пород и вмещающих их образований первого из рассмотренных разрезов, выполненные в лаборатории термического анализа СНИИГГиМСА под руководством З. Ф. Гонцовой, приведены на

рис. 1. Кривые нагревания записывались на термической установке системы акад. Н. С. Курнакова. Регистрация температуры производилась с помощью платино-платинородиевой термопары. Скорость нагревания образца весом 0,3 г составляла 16—18° в минуту.

Из рис. 1 следует, что две первые термограммы (I, II), соответствующие карбонатным фракциям известковистых песчаников, характеризуются отчетливо выраженными экзотермическими эффектами при температурах 845—860°. Указанные температуры диссоциаций исследованных проб, обусловленные по существующим представлениям распадом CaCO_3 , а также общий характер дифференциальных кривых и отсутствие сколько-нибудь

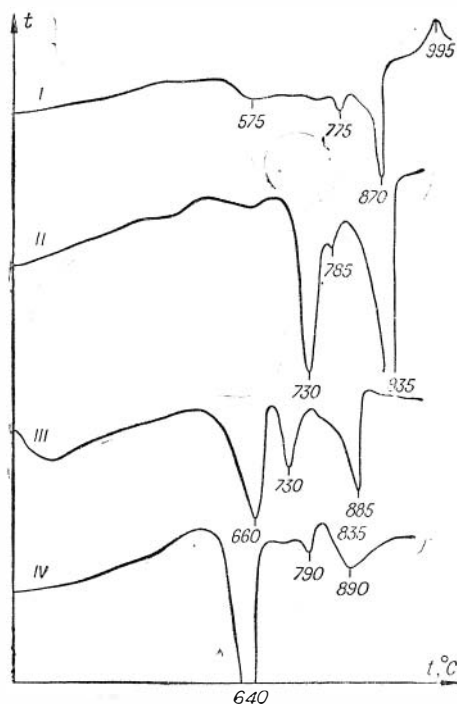


Рис. 1.

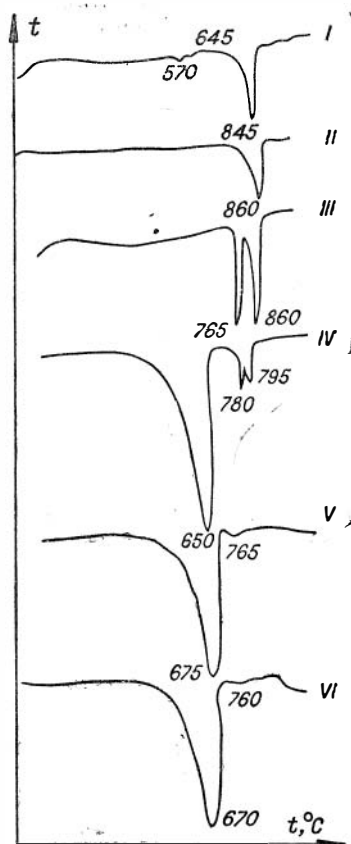


Рис. 2.

значительных прочих термических эффектов, позволяют достаточно уверенно диагностировать их как кальциты. Некоторые отклонения температур диссоциаций карбонатных фракций известковистых песчаников в сторону их понижения от эталонных кальцитов (Иванова, 1961) могут быть объяснены, как это показано специальными исследованиями, недостаточной чистотой подвергнутого анализу материала. На кривой нагревания карбонатной фракции из зоны контакта лиственитов и известковистых песчаников III наблюдается, в отличие от только что рассмотренных термограмм, два интенсивных экзотермических эффекта при температурах 765 и 860°, свойственные доломиту. Первый соответствует распаду доломита на карбонаты кальция и магния и диссоциации последнего из них, а второй обусловлен разложением сохранившегося углекислого кальция. Некоторые отклонения в температурах и характере диссоциации исследованного доломита от эта-

лонного также могут быть объяснены наличием загрязняющих примесей. Три следующие кривые нагревания (IV, V, VI), принадлежащие карбонатным фракциям, выделенным из лиственитов, тальково-карбонатных и карбонатно-тальковых пород, также существенно отличаются от рассмотренных ранее. Здесь наиболее отчетливо проявился экзотермический эффект, начало которого соответствует приблизительно 550° , а максимум проявляется при температурах $650\text{--}670^{\circ}$. Отмеченная особенность позволяет отнести карбонаты, входящие в состав упомянутых пород, к магнезиту-брайнериту. Сравнительно небольшие, но достаточно четко проявленные экзотермические эффекты, наблюдаемые в температурном интервале $760\text{--}785^{\circ}$, связаны, по-видимому, с наличием в составе карбонатных фракций незначительных примесей доломита и кальцита.

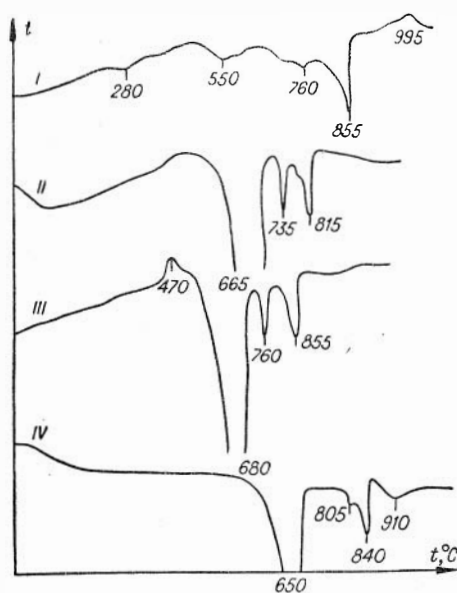


Рис. 3.

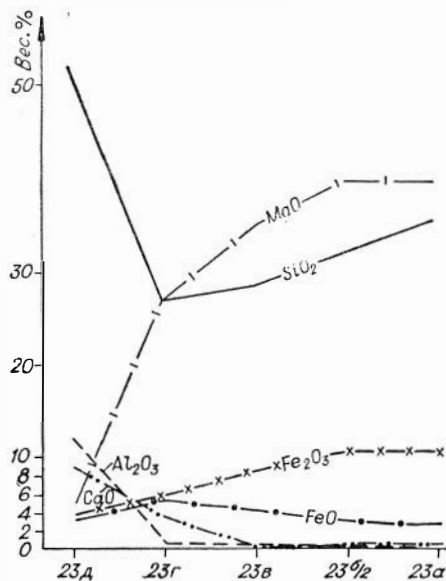


Рис. 4.

Термические анализы карбонатных фракций двух следующих разрезов, отобранных в пределах Чаганузунского ртутного месторождения, показали картину, в целом аналогичную только что описанной (рис. 2 и 3). В карбонатных фракциях разреза из штольни 16 (рис. 2), выделенных из известняков, зоны контакта известняков и лиственитов и тальково-карбонатных пород, установлены соответственно кальцит с примесью доломита и глинистых минералов (I), доломита (II) и магнезит с примесью доломита и, возможно, кальцита (III и IV), причем содержание двух последних минералов, судя по площадям характерных эффектов, уменьшается по мере удаления от известняков. В пробах разреза, отобранных по канаве 212 (см. рис. 3), соответствующих порфиритам, лиственитам, тальково-карбонатным и карбонатно-тальковым породам, фиксируются кальцит с примесью доломита и глинистых минералов (I) и магнезит с примесью доломита и кальцита (II, III и IV). Сопоставляя данные термических анализов по всем трем разрезам, можно заметить, что различия между ними несущественны и касаются главным образом лишь количественных соотношений карбонатов, входящих в состав той или иной метасоматической зоны. Все это позволяет, в свою очередь, заключить, что состав карбонатов, слагаю-

Таблица 1

Межплоскостные расстояния и интенсивность линий на рентгенограмме карбонатной фракции известняков (условия съемки: Со—антикатод; Fe—фильтр; $V=40$ кВ; $I=10$ мА; $2R=57,3$ мм; $d=0,2$ мм)

I	$\frac{d\alpha}{h^*}$	I	$\frac{d\alpha}{h}$
2	6,89	9	1,787
1	4,20	3	1,560
2	3,68	6	1,539
1	3,54	1	1,489
4	3,34	5	1,465
10	2,87	3	1,440
3	2,66	2	1,432
3	2,53	2	1,408
1	2,44	5	1,384
4	2,39	1	1,367
1	2,30	5	1,333
1	2,27	2	1,295
1	2,18	3	1,265
8	2,12	4	1,233
1	2,05	2	1,199
7	2,00	1	1,176
2	1,842	4	1,166
9	1,809		

Таблица 2

Межплоскостные расстояния и интенсивность линий на рентгенограмме карбонатной фракции образца из зоны контакта лиственитов и известняков (условия съемки: Со—антикатод; Fe—фильтр; $V=40$ кВ; $I=10$ мА; $2R=57,3$ мм; $d=0,2$ мм)

I	$\frac{d\alpha}{h}$	I	$\frac{d\alpha}{h}$
2	5,84	2	1,845
4	4,20	8	1,810
1p	4,00	8	1,787
2	3,68	1	1,696
9l	3,34	2	1,668
10	2,89	2	1,561
1	2,74	6	1,539
3	2,67	1	1,491
2	2,54	5	1,464
3	2,45	1	1,422
4	2,40	2	1,425
3	2,27	1	1,409
1	2,21	3	1,381
7	2,18	4	1,372
2	2,12	5	1,332
1	2,05	2	1,292
6	2,01	1	1,285
2	1,975	1	1,276

Таблица 3

Межплоскостные расстояния и интенсивность линий на рентгенограмме карбонатной фракции лиственитов (условия съемки: Со—антикатод; Fe—фильтр; $V=40$ кВ; $I=10$ мА; $2R=57,3$ мм; $d=0,2$ мм)

I	$\frac{d\alpha}{h}$	I	$\frac{d\alpha}{h}$
4	4,24	8ш	1,536
10	3,34	1	1,508
7	2,88	1	1,486
7	2,74	1	1,466
1	2,50	1	1,448
3	2,45	1	1,402
1	2,41	5	1,370
3	2,27	2	1,335
3	2,19	3	1,276
3	2,12	1	1,253
3	2,10	1	1,239
2	2,01	1	1,226
2	1,976		
2	1,936		
8	1,814		
3	1,786		
7	1,693		
2	1,668		

щих листвениты и лиственитизированные породы, не зависит от состава вмещающих их образований и подчиняется определенной зональности, выражающейся в постепенном уменьшении магнезиальности рассматриваемых минералов по мере удаления от неизмененных серпентинитов.

Рентгеноструктурному анализу были подвергнуты карбонатные фракции лишь двух последних разрезов, отобранных на Чаганузунском месторождении. Результаты анализов, выполненных в лаборатории рентгеноструктурного анализа СНИИГГиМСа М. Ф. Соколовой, приведены в табл. 1—9. Их данные свидетельствуют о том, что карбонатные фракции первого из проанализированных разрезов (штольня 16), выделенные из лиственитизированных известняков, зоны контакта известняков и лиственитов, лиственитов, тальково-карбонатных и карбонатно-тальковых пород представлены соответственно доломитом и магнезитом-брейнеритом (табл. 1—5). Присутствие в карбонатных фракциях доломита подтверждается наличием рефлексов 2,88; 2,19; 1,167 κX и некоторых других, а магнезита — 2,74; 2,50; 2,10 и 1,687 κX . При этом обращает на себя внимание и то обстоятельство, что интенсивность характерного рефлекса, принадлежащего доломиту (2,88 κX), постепенно уменьшается по мере удаления от известняков, а рефлекса, свойственного магнезиту, напротив, возрастает. Так, в карбонатных фракциях, выделенных из лиственитов, интенсивности этих рефлексов соответственно оцениваются в 10 и 0, из зоны контакта известняков и лиственитов 10 и 1, из лиственитов 7 и 7, из тальково-карбонатных пород 5 и 10, из карбонатно-тальковых образований 2 и 10. Указанные соотношения интенсивностей характерных рефлексов свидетельствуют о постепенном уменьшении количества доломита в карбонатных фракциях рассматриваемых

Таблица 4

Межплоскостные расстояния и интенсивность линий на рентгенограмме карбонатной фракции тальково-карбонатной породы (условия съемки: Со—антикатод; Fe—фильтр; $V=40$ кВ; $I=10$ мА; $2R=57,3$ мм; $d=0,2$ мм)

I	$\frac{d\alpha}{h}$	I	$\frac{d\alpha}{h}$
10	3,34	2	1,694
5	2,87	1	1,558
10	2,74	6	1,539
4	2,50	4	1,506
3	2,45	5	1,486
1	2,40	6	1,467
3	2,31	2	1,457
3	2,29	2	1,451
2	2,23	8ш	1,372
4	2,19	7	1,350
9	2,11	8	1,332
3	2,00	2	1,285
1	1,975	6	1,251
6	1,937	2	1,239
6	1,816	2	1,229
4	1,771	7	1,199

Таблица 5

Межплоскостные расстояния и интенсивности линий на рентгенограмме карбонатной фракции карбонатно-тальковой породы (условия съемки: Со—антикатод; Fe—фильтр; $V=40$ кВ; $I=10$ мА; $2R=57,3$ мм; $d=0,2$ мм)

I	$\frac{d\alpha}{h}$	I	$\frac{d\alpha}{h}$
4	6,99	7ш	1,522
3	4,25	5	1,506
4	3,34	5	1,485
8	3,12	6	1,403
2	2,87	2	1,372
10	2,74	5	1,351
2	2,60	5	1,318
5	2,49	3	1,297
1	2,39	2	1,270
1	2,31	6	1,250
3	2,20	3	1,239
9	2,10	1	1,229
1	1,666	1	1,201
1	1,564	6	1,190

Таблица 6

Межплоскостные расстояния и интенсивность линий на рентгенограмме карбонатной фракции образца из зоны контакта порфиринов и лиственитов (условия съемки: Со—антикатод; Fe—фильтр; $V=40$ кВ; $I=10$ мА; $2R=57,3$ мм; $d=0,2$ мм)

I	$\frac{d\alpha}{h}$	I	$\frac{d\alpha}{h}$
2	6,99	3	1,788
5	4,21	1	1,693
2	3,52	3	1,666
10	3,34	2	1,561
2м	3,18	6	1,540
7	2,88	1	1,509
2	2,69	3	1,485
3	2,54	2	1,453
6	2,45	1	1,411
2	2,27	7м	1,369
2	2,23	2	1,337
4	2,19	2	1,319
3	2,12	3	1,286
2	2,01	4	1,267
2	1,976	4	1,253
1	1,921	1	1,235
2	1,884	2	1,226
7	1,813	6	1,195

мых пород по мере удаления их от известняков, что соответствует данным термического анализа.

В целом аналогичная картина наблюдается и при анализе материала по разрезу, отобранному в канаве 212. Здесь в карбонатных фракциях зоны контакта порфиринов и лиственитов установлен доломит (табл. 6), а в лиственитах, тальково-карбонатных и карбонатно-тальковых породах — доломит и магнезит (табл. 7—9). Соотношения интенсивностей характерных рефлексов в трех последних породах соответственно составляют: 6 и 5, 6 и 10, 5 и 10. Следует отметить также, что величины межплоскостных расстояний рефлексов доломита и магнезита в проанализированных пробах отклоняются от эталонных в допустимых пределах. Что же касается их несколько пониженной интенсивности, отмечаемой в ряде случаев, то она может быть объяснена наличием примеси посторонних материалов, в частности,

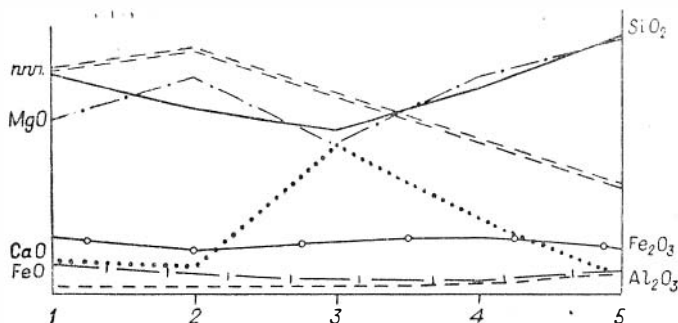


Рис. 5.

Таблица 7

Межплоскостные расстояния и интенсивность линий на рентгенограмме карбонатной фракции лиственитов (условия съемки: Со—антикатод; Fe—фильтр; $V=40$ кВ; $I=10$ мА; $2R=57,3$ мм; $d=0,2$ мм)

I	$\frac{d\alpha}{h}$	I	$\frac{d\alpha}{h}$
1	6,92	5	1,695
6	4,20	3	1,667
10	3,34	1	1,558
2	3,00	8	1,537
6	2,89	3	1,500
5	2,74	3	1,489
1	2,68	3	1,462
1	2,55	3	1,449
1	2,49	3	1,442
4	2,45	3	1,408
2	2,40	5	1,376
4	2,27	6	1,372
4	2,18	2	1,351
5	2,12	4	1,334
5	2,11	4	1,283
1	2,07	1	1,265
4	2,01	5	1,252
2	1,971	2	1,233
2	1,938	2	1,227
1	1,882	6	1,198
8	1,812		
4	1,788		

Таблица 8

Межплоскостные расстояния и интенсивность линий на рентгенограмме карбонатной фракции тальково-карбонатной породы (условия съемки: Со—антикатод; Fe—фильтр; $V=40$ кВ; $I=10$ мА; $2R=57,3$ мм; $d=0,2$ мм)

I	$\frac{d\alpha}{h}$	I	$\frac{d\alpha}{h}$
1ш	6,80	4	1,773
2	5,76	9	1,692
5	4,20	2	1,668
1	3,70	1	1,561
1	3,51	7	1,538
10	3,34	3	1,505
6	2,87	4	1,484
10	2,74	1	1,457
1	2,68	1	1,449
4	2,50	1	1,420
3	2,45	5	1,405
1	2,41	7ш	1,368
2	2,30	6	1,351
3	2,28	7	1,355
1	2,22	2	1,286
4	2,18	1	1,264
8	2,10	7	1,250
6	2,05	3	1,223
6	2,00	3	1,227
6	1,812	7	1,194

Таблица 9

Межплоскостные расстояния и интенсивность линий на рентгенограмме карбонатной фракции и карбонатно-тальковой породы (условия съемки: Со—антикатод; Fe—фильтр; $V=40$ кВ; $I=10$ мА; $2R=57,3$ мм; $d=0,2$ мм)

I	$\frac{d\alpha}{h}$	I	$\frac{d\alpha}{h}$
10	3,34	1	1,558
5	2,87	6	1,539
10	2,74	4	1,506
4	2,50	5	1,486
3	2,45	6	1,467
1	2,40	2	1,457
3	2,31	2	1,451
3	2,29	8м	1,372
2	2,23	7	1,350
4	2,19	8	1,322
9	2,11	2	1,285
3	2,00	6	1,251
1	1,975	2	1,239
6	1,937	2	1,229
6	1,816	7	1,199
4	1,771		
2	1,694		

кварца, присутствие которого подтверждается интенсивным рефлексом 3,34 кХ. Таким образом, данные рентгеноструктурного анализа показали неплохую сходимость с результатами термических исследований, что позволяет диагностировать карбонаты, входящие в состав лиственитов и лиственитизированных пород, довольно уверенно.

Полные силикатные химические анализы лиственитов, лиственитизированных пород и вмещающих их образований всех трех описанных разрезов, выполненные в химической лаборатории ЗСГУ МГиОН СССР, приведены в табл. 10 и на рис. 4, 5, 6. Как можно видеть из приведенных данных,

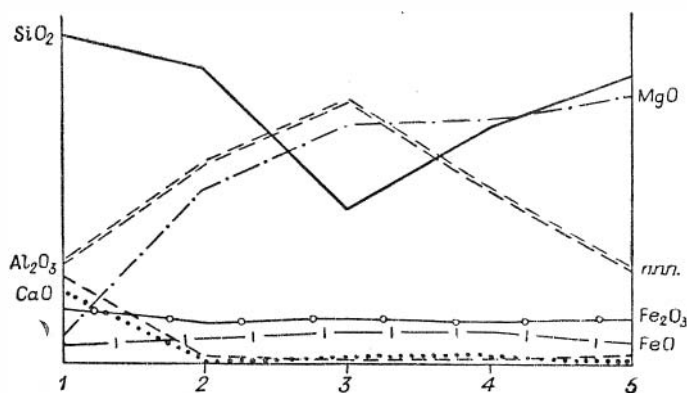


Рис. 6.

Результаты химических анализов лиственитов, лиственитизированных и вмещающих пород

Разре- зы	Наименование пород	К о м п о н е н т ы										п.п.п.	S	Σ
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O			
По Курмау-Айры	Серпентины (23д)	37,04	—	10,42	2,65	—	0,09	39,34	0,16	н/обн.	н/обн.	9,5	—	99,20
	Карбонатно-талъковая порода (23г)	33,67	0,20	10,42	3,04	0,01	0,07	39,51	0,17	н/обн.	н/обн.	13,0	—	100,09
	Тальково-карбонатная порода (23в)	26,25	0,59	8,45	4,29	—	0,12	34,50	—	—	0,11	26,6	—	100,41
	Лиственит (23б/2)	23,76	0,85	5,78	5,22	—	3,35	26,66	—	—	—	34,87	—	100,49
	Известковый песок (23а)	53,99	11,98	3,92	3,26	—	8,97	4,25	—	—	—	13,00	—	99,37
По Чаган-Узуну (шт. 17)	Серпентиниты (5)	33,82	3,58	6,48	2,82	0,48	2,57	35,40	0,22	—	—	15,35	0,01	100,73
	Карбонатно-талъковая порода (4)	26,54	1,62	8,12	1,94	0,07	10,03	29,74	0,19	0,02	0,40	21,34	0,01	100,02
	Тальково-карбонатная порода (3)	20,77	1,35	7,10	2,14	0,05	20,31	20,44	0,14	0,03	0,11	27,50	сл.	99,94
	Лиственит (2)	22,57	1,16	5,84	2,88	0,04	3,76	29,66	0,10	0,10	0,07	33,90	0,01	100,04
	Окварцованный известняк (1)	26,39	1,26	7,91	4,23	0,06	4,43	24,29	0,10	0,13	0,12	31,02	0,09	100,03
По Чаган-Узуну (к. 212)	Серпентиниты (5)	36,84	1,40	6,74	3,10	0,03	1,14	37,33	0,15	0,02	0,08	13,46	0,01	100,30
	Карбонатно-талъковая порода (4)	30,88	0,87	5,93	4,57	0,05	1,32	33,83	0,13	0,03	0,18	24,50	сл.	101,49
	Лиственит (3)	21,65	1,11	6,33	4,87	0,06	1,07	28,54	0,14	0,07	0,13	36,97	сл.	100,94
	Зона контакта лиственитов и порфи- ритов (2)	36,84	1,08	5,35	3,62	0,06	0,92	24,25	0,08	0,06	0,10	27,75	сл.	100,11
	Порфирит (1)	47,77	12,34	7,60	2,44	0,57	10,10	3,99	0,19	0,91	3,18	14,10	0,07	99,26

серпентиниты испытывают в процессе лиственитизации весьма существенные преобразования вещественного состава. Так, по первому разрезу содержание окиси магния составляет 39,34% в серпентинитах, 39,51 — в карбонатно-тальковых породах, 34,50 — в тальково-карбонатных, 26,60 — в лиственитах и всего 4,25% — в лиственитизированных песчаниках, т. е. отмечается отчетливо выраженный вынос этого компонента в процессе изменения серпентинитов. Содержание CaO , напротив, достигая максимума в известковистых песчаниках (8,97%) заметно уменьшается в лиственитах (3,35) и в особенности в тальково-карбонатных (0,12), карбонатно-тальковых (0,07) и серпентинитах (0,09%). Количество двухвалентного железа в отличие от MgO и CaO , несколько увеличиваясь, по-видимому, локально в лиственитах (5,22%) и тальково-карбонатных породах (4,29%) в целом довольно выдержано и составляет 2,5—3,5%. Отмеченные особенности поведения упомянутых компонентов связаны с карбонатизацией и оталькованием серпентинитов, в процессе которых, по-видимому, происходили обменные реакции типа биметасоматических, сопровождаемые значительным выносом окиси магния из серпентинитов и, напротив, некоторым привносом окиси кальция из вмещающих их песчаников.

Содержание окиси кремнезема вначале в карбонатно-тальковых и тальково-карбонатных породах и в особенности в лиственитах заметно уменьшается, а затем в известковистых песчаниках значительно возрастает, что может быть объяснено выносом SiO_2 в процессе лиственитизации и окварцевании за счет этого контактирующих с лиственитами пород. При этом, конечно, не следует забывать, что значительная, а возможно, и преобладающая часть SiO_2 входит в состав первичных кварца и плагиоклаза, являющихся главными породообразующими минералами рассматриваемых пород. Трехвалентное железо проявляет некоторую тенденцию к накоплению по мере приближения к серпентинитам, обусловленную, скорее всего, наличием в карбонатно-тальковых, тальково-карбонатных породах и лиственитах значительного количества реликтового магнетита. Заметное количество Al_2O_3 отмечается только в известковистых песчаниках, где этот компонент входит в состав алюмосиликатов, представленных, главным образом, полевым шпатом.

Поведение главных породообразующих компонентов в двух следующих разрезах в целом аналогично только что рассмотренному. Исключение здесь представляет лишь окись кальция, количество которой в тальково-карбонатных и карбонатно-тальковых породах второго разреза несколько возрастает, что обусловлено, по-видимому, наложением на эти породы более поздних по времени проявления процессов кальцитизации. Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что процесс лиственитизации сводится, в сущности, к разложению серпентинитов и замещению их тальково-карбонатной и кварцево-карбонатной минеральными ассоциациями, состав карбоната в которых по мере удаления от серпентинитов постепенно изменяется от магнезита-брейнерита до доломита.

В заключение следует сказать несколько слов о генезисе рассмотренных образований. Большинство исследователей (Бетехтин, 1953; Пинус, Кузнецов, Волохов, 1958, и др.) полагают, что образование лиственитов нужно рассматривать как результат взаимодействия серпентинитов и контактирующих с ними кальцитосодержащих пород под влиянием насыщенных углекислотой гидротермальных растворов. В результате воздействия углекислоты на серпентин и известняк происходит их разложение с образованием ряда метасоматических зон, каждая из которых характеризуется своей устойчивой в данных условиях минеральной ассоциацией. Процесс этот является, судя по особенностям геологического положения лиственитов и составу минеральных парагенезисов упомянутых выше зон, низкотемпера-

турным, о чем свидетельствует устойчивая ассоциация магнезита и кварца, диффузионным, что подтверждается переменным составом карбонатов в данных породах, биметасоматическим и протекает в окислительной обстановке, на что указывает присутствие гематита в ассоциации с магнезиальными карбонатами.

ЛИСТВЕНИТОПОДОБНЫЕ ПОРОДЫ МЕТАМОРФИЧЕСКОГО ГЕНЕЗИСА

Кроме лиственитов и лиственитизированных пород в пределах Курайской зоны заметное развитие получили также кварцево-карбонатные образования метаморфического генезиса. Эти образования, напоминающие по внешнему виду листвениты, локализируются, однако, в отличие от последних, в трещинных зонах и в шарнирах небольших складок, вне видимой связи с серпентинитами. Форма залегания отдельных тел описываемых пород — линзы и неправильной формы жилообразные залежи, размеры которых по сравнению с апосерпентинитовыми лиственитами невелики и составляют по простиранию 5—7, реже — 10 м при мощности в 1—2 м. Вмещающими породами лиственитоподобных образований являются, как правило, песчаники и сланцы, сложенные кварцем, карбонатом и мусковитом. Контакты лиственитоподобных пород с вмещающими их песчаниками и сланцами резкие, нередко осложненные последующими тектоническими подвижками.

В качестве примера подобных пород приведем характеристику одного из разрезов, расположенного на водораздельном хребте между истоками рек Ярлу-Айры и Таджелу, в 4,5 км к востоку от Акташского месторождения. Упомянутый разрез находится в пределах флишеидной известково-песчано-сланцевой толщи среднего кембрия и приурочен к небольшой зоне дробления. В разрезе располагаются следующие породы.

Кварцево-карбонатные породы макроскопически представляют собой плотную, нередко с отчетливо наблюдаемой реликтовой слоистостью разнообразную, зеленовато-серого или темно-серого цвета, часто приобретающую на поверхностях выветривания свойственный алогипербазитовым лиственитам буроватый или красно-бурый оттенок. В шлифованных образцах отчетливо наблюдаются довольно крупные желваки и линзы кварца, ориентированные согласно слоистости исходных пород. Текстура породы — слоистая, структура — неравномернозернистая.

Под микроскопом обнаруживается, что порода состоит главным образом из кварца (10—40%), слагающего остроугольные зерна размером 0,05—0,1 мм, и карбоната (60—70%), образующего несколько более крупные по размеру таблитчатые в плоскости шлифа кристаллы, которые либо локализируются совместно с первым минералом в линейно вытянутые прослои, либо обособляются в почти мономинеральные агрегаты, особенно часто отмечаемые в центральных частях рассматриваемого тела кварцево-карбонатных пород. Состав карбоната, судя по показателям преломления (N_g — 1,702; N_p — 1,515) и данным, полученным при окрашивании, соответствует паранкериту. Помимо упомянутых минералов в составе породы содержится также 2—3% кальцита, образующего каемки типа регенерационных по краям зерен паранкерита, альбит, развивающийся в виде тончайших прожилков, хлорит и серицит, слагающие мелкочешуйчатые агрегаты, и пирит, наблюдаемый в виде отдельных, как правило, хорошо ограниченных кристаллов. Из числа гипергенных минералов следует упомянуть гидроокислы железа, развивающиеся в виде скрытокристаллических хлопьеподобных масс по паранкериту и пириту.

Карбонатно-кварцево-серицитовый сланец отличается по внешнему виду от кварцево-карбонатных пород несколько меньшей плотностью, слан-

цеватым сложением и окраской, характеризующейся преимущественно серыми и желтовато-серыми тонами. Вдоль плоскостей расщепления отчетливо видны линзообразные скопления кварца и прерывистые цепочки кубических кристаллов пирита, подчеркивающие слоистую текстуру породы.

При изучении под микроскопом видно, что описываемая разновидность помимо кварца (40—50%) и карбоната (20—25%) содержит до 30—35% серпикита, состоящего из мелких (0,01—0,02 мм) чешуек, которые, в свою очередь, обособляются в линейно вытянутые пролои, чередующиеся с участками кварцево-карбонатного состава. Формы проявления кварца и карбоната и особенности их локализации в основном аналогичны отмеченным ранее. Состав карбоната так же, как и в первом случае соответствует паранкериту ($Ag = 1,702$; $Np = 1,515$). Помимо трех перечисленных главных породообразующих минералов в описываемых породах обнаружены также в количестве 1—2% хлорит-альбит, пирит и гидроокислы железа.

Таким образом, из приведенного описания следует, что обе рассмотренные разновидности пород характеризуются, по существу, аналогичным минералогическим составом (табл. 11), различаясь между собой лишь количественными соотношениями главных породообразующих минералов и в некоторых случаях текстурно-структурными особенностями.

Т а б л и ц а 11
Минералогический состав лиственитоподобных кварцево-карбонатных пород метаморфического генезиса и вмещающих их сланцев

Степень распространения	Кварцево-карбонатные породы	Кварцево-карбонатно-серпичитовый сланец
Главные	Кварц (40—10%) Паранкерит (60—70%)	Кварц (40—45%) Паранкерит (20—25%) Серпичит (30—35%)
Второстепенные	Кальцит Альбит Хлорит Серпичит Пирит Гидроокислы железа	Кальцит Альбит Хлорит Пирит Гидроокислы железа

С целью более детальной характеристики карбонатов, входящих в состав кварцево-карбонатных пород и вмещающих их сланцев, эти минералы, предварительно обогащенные по описанной выше методике, были подвергнуты в лаборатории СНИИГТМС термическому анализу (рис. 7). Как видно из рисунка, все рассматриваемые кривые нагревания аналогичны и характеризуются наличием трех отчетливо выраженных экзотермических эффектов. Первый из них отмечается при температуре 735—755° и объясняется, с одной стороны, диссоциацией магнезиального компонента карбоната, а с другой — окислением освободившегося двухвалентного железа. Вторая экзотермическая реакция, достигающая максимума при 780—795° соответствует образованию двухкальциевого феррита. И, наконец, третий экзотермический эффект, проявленный в температурном интервале от 865, до 900°, связан с диссоциацией избыточного количества $CaCO_3$. Эти особенности рассматриваемых кривых, а также общий характер проявления термических эффектов, позволяют диагностировать исследуемые минералы как паранкериты. Таким образом, в отличие от лиственитов и лиственитизированных пород, лиственитоподобные кварцево-карбонатные образования и

вещающие их сланцы характеризуются аналогичным составом карбонатов, соответствующим по данным термического анализа таракериту.

Полные химические анализы пород, входящих в состав описываемого разреза, выполненные в химической лаборатории ЗСГУ МГОН СССР, иллюстрируются табл. 12 в диаграммой рис. 8, из которых видно, что хи-

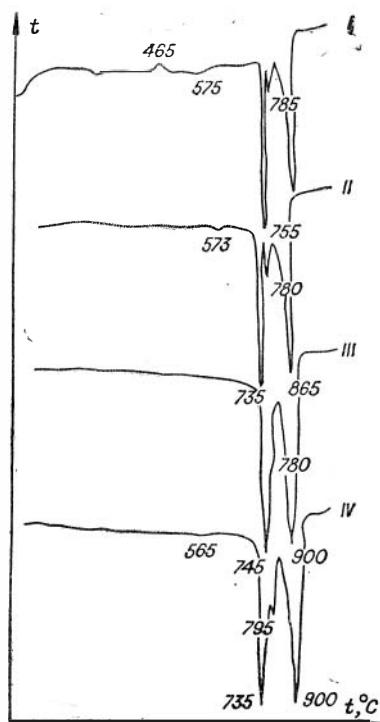


Рис. 7.

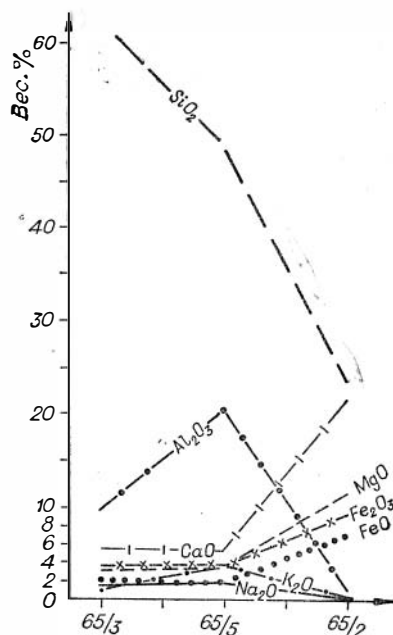


Рис. 8.

мический состав кварцево-карбонатных пород существенно отличается от вмещающих их сланцев. Так, содержание CaO , FeO , MgO , Fe_2O_3 и потерь при прокаливании в кварцево-карбонатных породах, по сравнению с вмещающими их сланцами, значительно увеличивается. Увеличение CaO , FeO , MgO и потерь при прокаливании связано, как показывают данные

Таблица 12

Результаты химических анализов кварцево-карбонатных пород и вмещающих их сланцев

Породы	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	П. п. п.	Σ
Кварцево-карбонатная порода . . .	23,56	0,77	1,65	6,82	0,11	21,68	11,47	0,19	0,18	0,27	22,10	98,85
Кварцево-карбонатная порода . . .	29,19	1,72	2,28	6,86	0,03	12,51	17,09	н/об.	0,05	0,23	20,10	100,31
Кварцево-карбонатно-серпичитовый сланец . . .	49,30	20,30	1,48	1,85	1,09	5,25	3,40	3,79	1,73	0,69	7,13	99,82
Кварцево-карбонатно-серпичитовый сланец . . .	65,29	9,76	1,45	2,95	0,45	5,50	3,25	1,16	1,24	0,36	6,05	100,30

петрографических наблюдений, с возрастанием в первой из упомянутых пород железисто-магнезиальных карбонатов. Что касается трехвалентного железа, то пропорциональное увеличение этого компонента обусловлено, по-видимому, процессами окисления упомянутых минералов. Количества SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O и H_2O , напротив, в кварцево-карбонатных породах уменьшаются, что может быть объяснено уменьшением в этих породах алюмосиликатных минералов.

В целом же, при сопоставлении результатов химических анализов с данными петрографических наблюдений можно сделать вывод, что колебания в содержании компонентов кварцево-карбонатных пород по сравнению с вмещающими их сланцами обусловлены не изменением минералогического состава, а различными количественными соотношениями слагающих эти разности кварца, карбоната и серицита.

Описанные выше кварцево-карбонатные породы, несмотря на сходство в минералогическом составе с апогипербазитовыми листовниками, обладают в отличие от них целым рядом характерных признаков, позволяющих говорить об их метаморфическом происхождении.

1. Кварцево-карбонатные породы развиты в пределах Курайской ртутнорудной зоны и некоторых сопредельных районов значительно шире, как апогипербазитовых листовников, так и других гидротермально измененных пород, а в ряде случаев имеют, по существу, региональное распространение, свойственное, как известно, образованиям метаморфического генезиса.

2. Морфология, размеры и закономерности распределения кварцево-карбонатных пород описываемого типа находятся в тесной зависимости от складчатых структур и физико-механических свойств вмещающих их сланцев, в то время как разрывные нарушения оказывают на эти породы менее существенное влияние и являются к тому же, в большинстве случаев, наложенными.

3. Петрографические наблюдения показали, что кварцево-карбонатные породы и вмещающие их сланцы характеризуются аналогичным минералогическим составом и различаются между собой лишь количественными соотношениями слагающих их минералов. Указанная особенность свойственна, как известно, альпийским жилам и многим другим образованиям, метаморфический генезис которых не вызывает сомнений.

4. Тожественность минералогического состава кварцево-карбонатных пород и вмещающих их сланцев хорошо подтвердилась термическими, химическими и оптическими исследованиями одного из главнейших породообразующих минералов этих образований — карбоната, представленного, как выяснилось, в обоих случаях паранкеритом.

Все это в общей сложности убедительно, на наш взгляд, свидетельствует о метаморфическом генезисе описанного типа кварцево-карбонатных пород.

ЛИСТВЕНИТОПОДОБНЫЕ ПОРОДЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ГЕНЕЗИСА

В отличие от рассмотренных ранее образований листовитоподобные породы гидротермального генезиса обнаруживают отчетливо выраженную пространственную и, вероятно, генетическую связь с золоторудными месторождениями ряда районов, в том числе с обширной группой мезотермальных месторождений Кузнецкого Алатау, на примере которых и проводилось изучение этих пород.

По данным Ю. Д. Скобелева (1963) в геологическом строении Кузнецкого Алатау выделяются четыре структурных этажа, соответствующих по-

родам верхнего архея — протерозоя, синия — среднего кембрия, верхнего кембрия — ордовика и нижнего — среднего девона. Наиболее древние породы верхнего архея — протерозоя представлены в рассматриваемом районе интенсивно дислоцированной и метаморфизованной многокилометровой по мощности толщей кристаллических сланцев, гнейсов, мигматитов и мраморов. Залегающие на них с резким несогласием осадочно-вулканогенные образования синия — нижнего кембрия занимают до 30% территории Кузнецкого Алатау и сложены известняками, доломитами, песчаниками, сланцами и эффузивными породами основного, среднего и кислого состава. Отложения верхнего кембрия-ордовика, представленные лагунно-континентальными фациями, приурочены в основном к подвижной зоне вдоль границ Кузнецкого Алатау с Кузбассом и образуют небольшие грабенсинклинальные структуры. Представлены они красноцветными и известковистыми песчаниками, сланцами, конгломератами и известняками. Породы нижнего и среднего девона широко развиты и наиболее полно изучены в пределах впадин, окаймляющих Кузнецкий Алатау с востока, северо-востока и запада. Представлены они алевролитами, песчаниками, сланцами, известковистыми мергелями и различными по составу гидротермальными образованиями.

В пределах Кузнецкого Алатау широко распространены различные по составу и времени проявления интрузивные породы, занимающие не менее 40% площади этого района. Преимущественное развитие здесь получили гипербазиты, габбро и сложнопостроенные батолиты, существенно гранитоидного состава, с которыми генетически связано большинство мезотермальных золоторудных месторождений.

В качестве объектов для исследования были выбраны Семеновское, Берикульское, Комсомольское, Центральное и Ударное месторождения, характеризующиеся сходными условиями образования, но залегающие в различных породах, что позволило выявить зависимость минералогического состава гидротермально измененных пород от состава исходных образований. Эти месторождения относятся А. Я. Булынниковым (1960) к группе сравнительно низкотемпературных жильных месторождений, образовавшихся в области средних глубин. Все они характеризуются сходным минералогическим составом, близкой формой рудных тел, а руды их имеют много общих текстурно-структурных признаков.

Гидротермально измененные породы в месторождениях этого типа распространены довольно широко. Характерная особенность этих пород заключается в том, что они в отличие от описанных ранее кварцево-карбонатных образований, слагают ореолы около золоторудных жил и рудоносных зон брекчирования. Форма таких ореолов в значительной степени зависит от конфигурации жил и зон брекчирования и дробления, которые они окаймляют, и представлена обычно вытянутыми плесами, уплощенными линзами и несколько реже неправильной формы пятнами. Последние, как правило, наблюдаются в узлах взаимно пересекающихся трещин и зон дробления. Протяженность ореолов измененных пород колеблется обычно в пределах нескольких десятков, а иногда и сотен метров при мощности, равной, как правило, 0,5—1,5 м. Необходимо отметить также, что строение ореолов измененных пород довольно часто характеризуется отчетливо выраженной асимметрией, которая заключается в несколько большей мощности проработанных зон со стороны висячего бока по сравнению с лежащим.

Перейдем теперь к описанию гидротермально измененных пород отдельных месторождений, которые, как уже упоминалось, располагаются в серпентинитах, породах основного состава диоритизированных габбро, гранодиоритах, известняках и пегматоидных породах, состоящих из калиевого полевого шпата.

Гидротермальные изменения в ультраосновных породах изучались на Семеновском золоторудном месторождении, представленном серией кварцево-карбонатных жил, залегающих в сильно серпентинизированных гипербазитах. Протяженность жил изменяется обычно в пределах нескольких десятков метров при мощности в несколько десятков сантиметров. Рудные минералы представлены в основном карбонатом и кварцем, а рудные, помимо золота — пиритом, халькопиритом, гематитом и другими менее широко распространенными минералами.

Серпентиниты, вмещающие большинство рудоносных жил Семеновского месторождения, по внешнему виду и по составу в целом аналогичны описан-

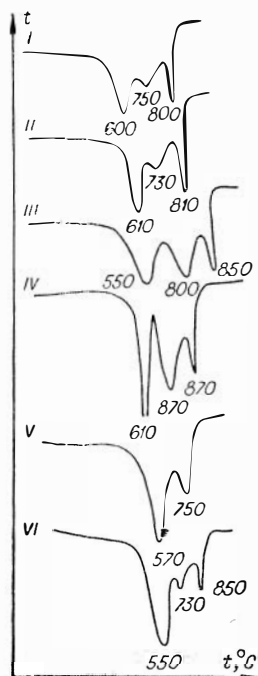


Рис. 9.

ным в предыдущем разделе. Макроскопически они представляют собой плотную в той или иной степени рассланцованную породу темно-зеленого цвета, сложенную практически единственным минералом — антигоритом, образующим пластинчатые и листоватые индивиды, переплетающиеся в линейно вытянутые и сноповидные агрегаты. Кроме антигорита в серпентинитах встречаются также зерна магнетита (3—5%), хромшпинелида и вторичные минералы. Измененные вблизи золоторудных жил серпентиниты отличаются от неизмененных меньшей плотностью и более светлой окраской с преобладанием серых и буровато-серых тонов. В строении их, так же как и в лиственитах, довольно отчетливо выделяются несколько метасоматических зон, расположенных в следующем порядке: неизмененный серпентинит — карбонатно-тальковые и тальково-карбонатные породы — кварцево-карбонатные породы.

Карбонатно-тальковые и тальково-карбонатные породы, различающиеся между собой количественными соотношениями слагающих их минералов, макроскопически представляют собой сильно рассланцованную породу серого, зеленовато-серого и кремового цвета. Изучение прозрачных шлифов показало, что карбонатно-тальковая порода сложена, в основном, двумя минералами, магнези-

том, образующим изометричные зерна размером 0,2—0,5 мм, и тальком, мелкочешуйчатые агрегаты которого как бы цементируют зерна карбоната. Количественные соотношения этих двух минералов, составляющих в сумме 90—95% породы, изменяются в довольно широких пределах. Кроме талька и карбоната в составе описываемой породы встречается также небольшое количество реликтовых минералов, представленных антигоритом, хромшпинелидом и магнетитом.

Кварцево-карбонатные породы, слагающие зону, непосредственно прилегающую к рудным телам, характеризуются по сравнению с тальково-карбонатными и карбонатно-тальковыми породами более массивным сложением, отсутствием рассланцовки и зеленовато-серой, иногда почти зеленой окраской. Сложены они так же, как и типичные листвениты, кварцем (25—30%) и магнезитом (65—70%), которые, однако, в данном случае отмечаются исключительно в виде очень мелких (0,01—0,005 мм) зерен, ассоциирующихся в неправильной формы пятнообразные с расплывчатыми краями агрегаты, слагающие основную ткань породы. Помимо кварца и маг-

незита в составе рассматриваемой зоны устанавливаются, правда, в очень небольших количествах, тальк, фуксит, масгрейт, хромшпинелид и пирит.

Результаты термических исследований карбонатов, входящих в состав рассматриваемых пород, приведены на рис. 9. Как видно из рисунка, большинство кривых нагревания ($I-I'$ и II') характеризуется наличием трех интенсивных эндотермических эффектов, максимумы которых проявляются при температурах 550—610, 730—820 и 800—910°. Температуры проявления отмеченных эндотермических эффектов и общий характер термограмм позволяют предположить, что первый из них, наиболее интенсивный, обусловлен разложением карбоната гипс магнезита, а два следующих — диссоциацией доломита. Таким образом, исходя из данных гермического анализа, можно заключить, что карбонаты, входящие в состав рассматриваемых пород, представлены магнезитом и доломитом, причем в количественном отношении первый, по-видимому, преобладает над вторым.

Данные рентгеноструктурного анализа карбонатов, выделенных из апосерпентинитовых листвениитоподобных пород (табл. 13) в общем согла-

Таблица 13

Межплоскостные расстояния и интенсивность линий на рентгенограмме карбонатной фракции апосерпентинитовых листвениитоподобных пород Семеновского месторождения (условия съемки: Co —ангистад; Fe —фильт; $V=4$ кв; $I=10$ ма, $2\theta=51,3$ мм; $d=0,2$ мм)

I	$\frac{da}{h}$	I	$\frac{da}{h}$	I	$\frac{da}{h}$	I	$\frac{da}{h}$
10	3,35	1	1,560	4	2,15	6	1,345
8	2,88	5	1,540	8	2,11	7	1,280
10	2,75	4	1,1503	2	2,00	1	1,280
4	2,52	5	1,482	4	1,937	4	1,245
2	2,40	7	1,465	6	1,815	1	1,235
4	2,35	1	1,451	7	1,770	2	1,221
2	2,30	1	1,448	1	1,690		
3	2,23	6	1,370				

суются с результатами гермических исследований, что подтверждается, в частности, наличием на рентгенограмме интенсивных рефлексов 2,75; 2,88 кХ, и др.

Изменение химического состава серпентинитов вблизи золоторудных жил Семеновского месторождения (табл. 14, рис. 10) в целом аналогично описанному выше преобразованию этих пород в процессе лиственизации в зонах контактов некоторых гипербазитовых массивов. Здесь точно так же, как и в предыдущем случае, отчетливо отмечается вынос из неизмененных серпентинитов в процессе их преобразований заметных количеств SiO_2 , MgO и привнос CO_2 (п.п.п.) и CaO при относительно постоянных количествах всех прочих компонентов. Как и в предыдущем случае, эти преобразования обусловлены преимущественно разложением серпентинитов и замещением их кварцево-магнезитовой и в меньшей мере кварцево-доломитовой минеральными ассоциациями. Таким образом, обе рассматриваемые разновидности апосерпентинитовых пород обладают весьма сход-

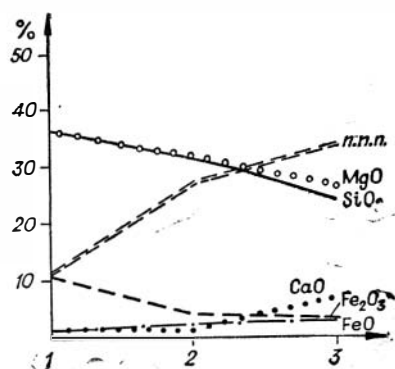


Рис. 10.

ным минералогическим составом и характером метасоматической зональности и отличаются друг от друга лишь структурными особенностями и рядом геологических признаков.

Таблица 14

Результаты химического анализа свежих и гидротермально измененных серпентинитов
Семёновского месторождения

Породы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	П.п.п.	Σ
Серпентинит . . .	36,54	1,20	10,45	1,52	0,48	1,18	36,62	0,11	0,14	—	11,46	99,70
Тальково-карбонатная порода . . .	31,42	0,70	4,21	2,23	0,25	1,42	32,43	—	0,25	—	27,53	100,44
Лиственитоподобная порода . . .	24,42	1,22	3,84	3,45	0,35	6,63	25,88	—	0,15	—	33,72	99,76

Гидротермальные изменения пород основного состава

В породах основного состава эти изменения проявились на Бериккульском месторождении, приуроченном к узкой (400—500 м) вытянутой в северо-западном направлении полосе плагиоклазовых и роговообманковых порфиров и их туфов, в значительной степени испытавших актинолитизацию, ороговикование и скарнирование. На юго-западе, вулканогенная толща граничит с мраморизованными известняками, а на северо-востоке — со сложным по составу Бериккульским интрузивным массивом габбро-диоритов. В пределах рудного поля, прослеженного на 2,5 км, установлена серия крутопадающих на северо-запад жил и пологопадающая на юго-восток жила, которые являются золоторудными телами месторождения. Мощность их обычно невелика и редко превышает 1 м за исключением участков пересечения пологопадающей жилы с крутопадающими, где она достигает нередко 3—4, а иногда и 5—6 м.

Рудные минералы Бериккульского месторождения представлены главным образом пиритом и арсенопиритом и, в меньшей мере, пирротинном, сфалеритом, халькопиритом, галенитом и др., а нерудные — кварцем, карбонатами и серицитом.

Неизмененные плагиоклазовые порфиры, вмещающие, как уже упоминалось, основную часть рудных тел Бериккульского месторождения, представляют собой макроскопически плотную скрытокристаллическую породу обычно темно-серого или зеленовато-серого цвета с отчетливо выделяющимися на этом фоне более светлыми вкрапленниками плагиоклаза и значительно реже роговой обманки. Под микроскопом можно видеть, что вкрапленники плагиоклаза представлены крупными табличками часто с неровными краями, соответствующими, по данным В. К. Монича (1937), андезину—лабрадору. Нередко, даже в свежих на первый взгляд породах, плагиоклаз в той или иной степени сосюритизирован, альбитизирован или серицитизирован. Роговая обманка во вкрапленниках представлена более мелкими по сравнению с выделениями плагиоклаза таблитчатыми кристаллами темно-зеленого цвета, количество которых в породе занимает от 2—3 до 5—10% площади шлифов. Основная масса описываемых пород состоит главным образом из удлиненных призматических мелких пластинок андезита и кристаллов темно-зеленой роговой обманки, приближающейся по составу к актинолиту. Кроме перечисленных минералов в основной массе породы в незначительных количествах отмечаются мелкие ксеноморфные зерна кварца и кристаллики апатита, а также рудные минералы, представленные магнетитом и пиритом. Из вторичных минералов, встечающихся

в некоторых разновидностях порфиритов, в значительных количествах могут быть названы хлорит, эпидот, биотит и кальцит. Структура породы в целом порфировая, а основной массы — пиротакситовая и микролитовая.

Среди гидротермально измененных плагиоклазовых порфиритов, окаймляющих подавляющее большинство рудных тел Берикунского месторождения, по микроскопическим признакам может быть выделено, по крайней мере, три разновидности, различающиеся между собой плотностью, окраской, а иногда и текстурно-структурными особенностями.

Первая разновидность, наиболее удаленная от рудных тел и поэтому наименее измененная, отличается от свежих пород несколько меньшей плотностью и окраской, приобретающей, как правило, более светлые, зеленоватые, сероватые или буроватые тона. Микроскопические исследования показали, что процесс изменения описываемых пород заключается, по существу, в серицитизации плагиоклазов, как во вкрапленниках, так и в основной массе породы, а также в сравнительно слабой, в большинстве случаев, пиритизации. Остальные минералы не несут видимых следов каких-либо изменений. Текстурно-структурные особенности измененных порфиритов рассматриваемой разновидности аналогичны неизменным породам.

Вторая разновидность отличается по внешнему виду от первой в основном преобладанием еще более светлых тонов. Под микроскопом, однако, можно видеть, что измененные породы второй разновидности претерпели более глубокие преобразования вещественного состава. Прежде всего обращает на себя внимание то обстоятельство, что полевые шпаты вкрапленников и основной массы породы оказываются практически полностью замещенными мелкими чешуйками серицита, сливающимися в данном случае в своеобразные мономинеральные агрегаты, которые нередко сохраняют более или менее правильную прямоугольную форму, свойственную порфировым выделениям свежих плагиоклазов. Показательно также, что темноцветные минералы при этом также почти полностью замещаются мелкозернистыми агрегатами карбоната, обычно повторяющими их конфигурацию. Помимо серицита и карбоната, составляющих в сумме от 90 до 95% измененных порфиритов, на некоторых участках последних часто отмечаются небольшие ксеноморфные зернышки кварца, возникшие, вероятно, вследствие карбонатизации темноцветных минералов. Из числа рудных минералов следует упомянуть пирит, хорошо ограненные кристаллы которого образуют обычно довольно густую вкрапленность на отдельных участках породы. Следует отметить также, что, несмотря на глубокие преобразования минералогического состава, текстурно-структурные особенности измененных порфиритов сохраняют основные черты неизменных.

И, наконец, измененные порфириты третьей разновидности, наиболее глубоко преобразованные, отличаются от упомянутых ранее ясно выраженной слоистой текстурой, а также буроватыми и желтоватыми тонами окраски, обусловленными, по-видимому, процессами окисления. Под микроскопом видно, что эти породы сложены довольно крупными пластинками мусковита, ассоциирующимися в розеткообразные скопления, укрупненными изометричными зернами доломита и более мелкими зернами кварца, количество которых нередко достигает 20—25% площади шлифов. Характерно также возрастание в составе измененных порфиритов данной разновидности рудных минералов, в особенности пирита в виде прожилкообразных скоплений, составляющих до 3—5% породы. В целом же измененная порода рассматриваемого типа не сохраняет никаких признаков сходства с неизменными порфиритами и характеризуется лепидогранобластовой структурой и довольно часто слоистой текстурой.

Кривые нагревания карбонатов, выделенных из измененных порфиритов (рис. 11), имеют два интенсивных эндотермических эффекта, дости-

гающих максимума при 800—850 и 905—950°. Температуры проявления характерных эндотермических реакций и некоторые другие особенности термограмм позволяют достаточно уверенно заключить, что карбонаты в данном типе измененных пород представлены доломитом и кальцитом, при количественном преобладании первого над вторым.

Рентгеноструктурные исследования карбонатов (табл. 15) из измененных порфириров в общем подтверждают данные термического анализа, что выражается, в частности, в появлении на рентгенограммах интенсивных рефлексов 2,881; 2,094; 1,875 кХ и др.

Сопоставление химических анализов неизмененных и в различной степени преобразованных порфириров (табл. 16, рис. 12) свидетельствует о том, что процесс изменения этих пород сопровождается выносом SiO_2 и Al_2O_3 (в меньших количествах) и привносом CO_2 , CaO , MgO и K_2O при более или

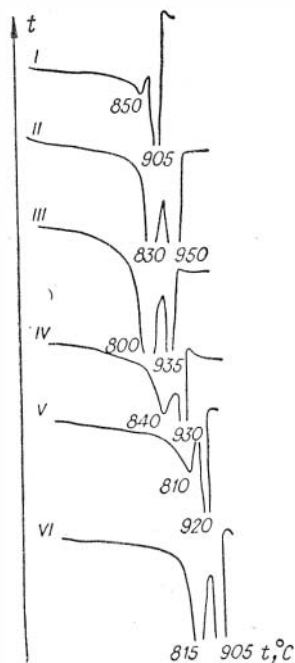


Рис. 11.

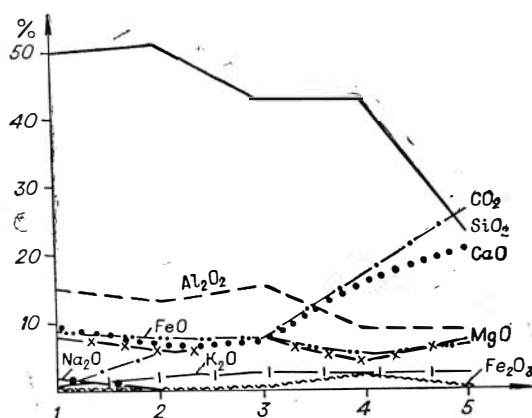


Рис. 12.

менее постоянном содержании остальных компонентов. Отмеченные особенности поведения компонентов в процессе преобразования порфириров обусловлены разложением плагиоклазов и темнокветных минералов при замещении их мусковитом, доломитом и в меньшей мере кальцитом.

Таким образом, в отличие от серпентинитов плагиоклазовые порфириды превращаются в про. эссе гидротермальных преобразований в специфичес-

Таблица 15

Межплоскостные расстояния и интенсивность линий на рентгенограмме карбонатной фракции апопорфирировых лиственитоподобных пород Бериккульского месторождения (условия съемки: Со—антикагод; Fe—фильтр; $V=30$ кв; $I=10$ ма; $2R=57,3$ мм; $d=0,2$ мм)

l	$\frac{da}{h}$	l	$\frac{da}{h}$	l	$\frac{da}{h}$	l	$\frac{ad}{h}$
2	4,10	5	1,788	2	2,408	3	1,433
2	3,685	3	1,762	4	2,195	1	1,385
6	3,040	1	1,560	5	1,094	2	1,330
10	2,881	3	1,541	2	2,060	1	1,264
1	2,660	3	1,518	4	2,010	3	1,167
1	2,467	2	1,460	5	1,875	4	1,125

Таблица 16

Результаты химического анализа свежих и измененных плагиоклазовых порфиров
Берикульского месторождения

Породы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	CO ₂	SO ₃	Σ
Неизмененный плагиоклазовый порфирит	50,11	14,96	0,32	8,85	9,57	8,31	0,15	1,10	0,27	1,01	1,76	0,72	0,48	99,61
Слабоизмененный плагиоклаз. порфирит	51,23	13,15	н/о	7,78	6,54	6,10	0,05	1,04	0,26	2,20	0,27	6,34	0,35	99,99
То же	43,09	15,47	0,53	7,52	7,31	7,54	0,14	1,15	0,29	2,95	0,16	7,59	0,65	99,50
Сильноизмененный плагиокл. порфирит	42,79	9,18	2,04	5,06	16,13	4,28	0,41	0,64	0,17	2,52	0,16	16,71	4,59	99,84
То же	23,40	9,16	н/о	6,87	20,88	7,55	0,43	0,67	0,19	2,57	0,27	26,76	0,51	100,14

кую по составу породу, сложенную в основном доломитом (40—45%) и мусковитом (40—45), и в значительно меньшей мере кварцем (~10—15%), кальцитом и пиритом.

Гидротермальные изменения пород среднего состава

Процесс околорудных изменений в породах среднего состава изучался на Комсомольском месторождении, приуроченном к интрузивному массиву, сложенному в северо-западной части диоритами, в юго-западной — габбро-сиенитами, в восточной и юго-восточной частях габбро и габбро-диоритами. На севере и западе интрузивный массив граничит с пироксеновыми и плагиоклазовыми порфирами, а на юге и востоке — с известняками.

Основная масса рудоносных жил Комсомольского месторождения приурочена к протяженному неоднократно подновлявшемуся в рудный и пострудный периоды разлому и оперяющим его более мелким нарушениям. Мощность рудных жил составляет 0,5—1 м. Рудные минералы представлены пиритом, галенитом, сфалеритом, халькопиритом и золотом, а нерудные кварцем и, в меньшей мере, кальцитом и серицитом.

Диоритизированные габбро, являющиеся вмещающими породами по отношению к большей части рудоносных тел месторождения, макроскопически представляют собой плотную полнокристаллическую породу темно-серого цвета. Микроскопические исследования показали, что диоритизированные габбро сложены, в основном, крупными таблитчатыми зернами зонального плагиоклаза (65—80%), центральные части которых состоят из лабрадора, а периферические из андезина или даже олигоклаза и темноцветных минералов, представленных также таблитчатыми кристаллами актинолита и биотита (8—10%). Кроме периферических минералов в составе породы установлено около 10% кварца, до 5% рудных минералов, иногда встречается калиевый полевой шпат.

Процесс изменения диоритизированных габбро начинается с интенсивной серицитизации и сравнительно слабой карбонатизации плагиоклазов, в результате чего измененная порода, сохраняя свои основные текстурно-структурные особенности, почти полностью замещается мелкочешуйчатыми агрегатами серицита с редкой вкрапленностью более крупных образований карбоната. При этом наряду с серицитом и карбонатом появляется

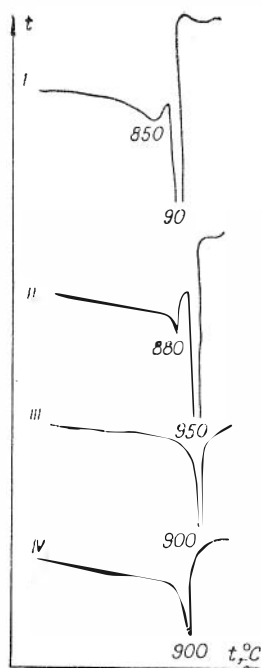


Рис. 13.

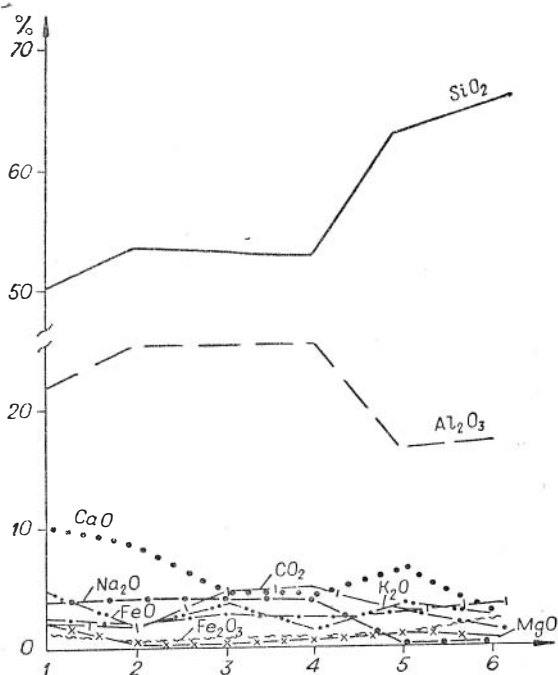


Рис. 14.

довольно значительное количество мелкозернистых образований вторичного кварца, локализующихся преимущественно на стыках зерен плагиоклаза. Актинолит и биотит также замещаются мусковитом и карбонатом, с преобладанием последнего.

При более интенсивных преобразованиях на участках, непосредственно примыкающих к рудным телам, отмечается активная перекристаллизация породы, сопровождаемая заметным укрупнением зерен вторичных минералов и резким возрастанием количества кварца, составляющего от 20 до 30% площади шлифов. В конечном счете, измененная порода оказывается сложной розетковидными скоплениями пластинок мусковита и агрегатами довольно крупных зерен кварца с редкой вкрапленностью неправильных по форме зерен карбоната.

Термические (рис. 13) и рентгеноструктурные (табл. 17) исследования карбонатов, слагающих измененные диоритизированные габбро, показали,

Таблица 17

Межплоскостные расстояния и интенсивность линий на рентгенограмме диоритизированных габбро Комсомольского месторождения

(условия съемки: Co—антикатод; Fe—фильтр; $V=40$ кВ; $I=10$ мА; $2R=57,3$ мм; $d=0,2$ мм)

I	$\frac{d\alpha}{h}$	I	$\frac{d\alpha}{h}$	I	$\frac{d\alpha}{h}$	I	$\frac{d\alpha}{h}$
10	2,032	6	1,515	7	1,190	3	1,180
8	2,800	3	1,470	9	1,865	5	1,156
3	2,650	4	1,443	3	1,780	2	1,140
5	2,493	3	1,423	2	1,626	1	1,068
6	2,275	1	1,345	5	1,601	10	1,043
2	2,180	2	1,298	3	1,530		

что они представлены, главным образом, кальцитом (эндотермические эффекты при температуре 910—930°, а на рентгенограммах рефлексы 3,032 кХ и др.) и в меньшей мере доломитом (эндотермический эффект при температуре 815—840°C и рефлексы 2,850 кХ и др.).

Таблица 18

Результаты химических анализов свежих и гидротермально измененных диоритизированных габбро Комсомольского месторождения

Породы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	CO ₂	SO ₃	Σ
Неизмененные диоритизированные габбро	50,13	21,70	1,12	4,82	10,11	1,99	п/о	0,60	0,15	0,96	3,95	2,47	0,03	100,16
Слабоизмененное диоритизированное габбро	53,55	25,19	0,17	1,78	8,61	0,29	0,02	0,15	0,05	1,69	4,11	1,86	п/о	100,06
→ Сильноизмененные диоритизированные габбро	53,63	25,19	0,84	0,99	4,66	0,24	0,04	0,15	0,05	4,58	4,04	2,79	0,57	100,29
→ То же	53,25	25,29	0,66	1,34	4,26	0,43	0,05	0,22	0,17	1,83	3,77	2,19	0,15	99,66
→	62,74	16,40	0,67	3,63	4,92	1,10	0,05	0,34	0,09	2,83	0,13	2,79	0,35	99,65
→	65,28	17,15	2,38	2,45	2,59	0,78	0,04	0,28	0,09	3,55	0,22	1,43	3,49	99,63

Химический анализ свежих и в различной степени измененных диоритизированных габбро (табл. 18, рис. 14) указывает на то, что в процессе изменений происходит вынос Na₂O, MgO, CaO и привнос K₂O и SiO₂ при более или менее постоянных количествах прочих компонентов. Отмеченные особенности поведения указанных компонентов могут быть легко объяснены мусковитизацией и карбонатизацией первичных минералов диоритизированных габбро.

Гидротермальные изменения пород кислого состава

Описание процесса гидротермальных изменений пород кислого состава на примере Центрального месторождения приводится в работе И. А. Розановой (47).

Это месторождение представлено залегающими в гранодиоритах кварцево-золоторудными жилами, образование которых связано с формированием крупного Мартайгинского разлома. Среди жил, протягивающихся обычно от нескольких десятков до нескольких сотен метров при мощности 0,5—1,5 м, выделяются две основные группы субширотного и северо-восточного простирания. Минералогический состав руд близок составу предыдущих месторождений (особенности Бериккульского) при относительно большей роли молибденита и меньшей пирротина. Гидротермальные изменения вмещающих месторождение гранодиоритов распространены довольно широко и были описаны в целом ряде рукописных и опубликованных работ.

По данным И. А. Розановой (1965), неизменные гранодиориты представляют собой плотную полнокристаллическую породу, состоящую из плагиоклаза зонального строения (66,5%), калиевого полевого шпата (10,5), кварца (11,5), роговой обманки (2,1), серицита, хлорита и эпидота (5,7), а также рудного минерала (0,9%). Изменения гранодиоритов начинаются с замещения плагиоклазов и темноцветных минералов серицитом и карбонатом, в результате чего порода оказывается сложной серицитом совместно с другими вторичными минералами (54,5%), калиевым полевым шпатом (12,5), кварцем (12,5), зональным плагиоклазом (7,2), роговой обманкой (4,5), биотитом (2,4), хлоритом (4,8), эпидотом (0,8) и пиритом (0,8).

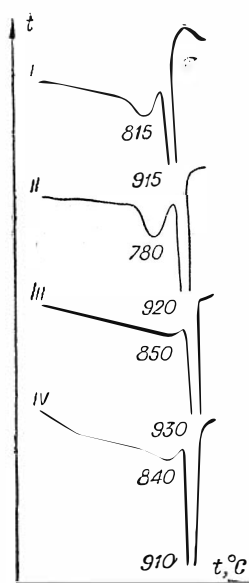


Рис. 15.

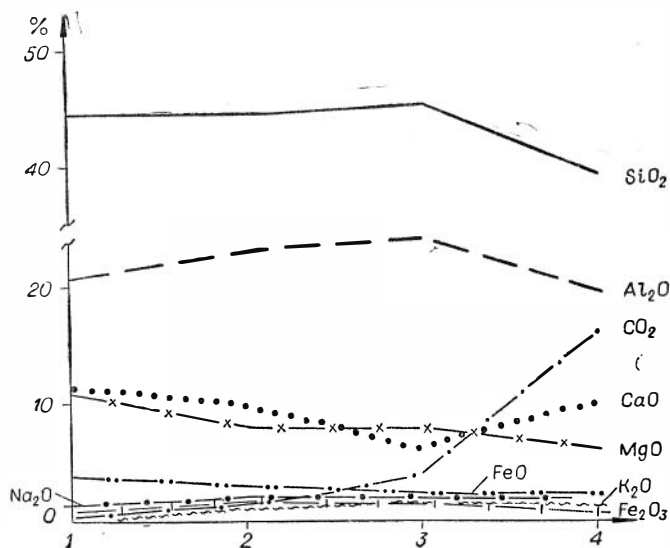


Рис. 16.

Гранодиориты, наиболее измененные процессами гидротермальных преобразований, почти не содержат первичных минералов диоритов и состоят из перекристаллизованного кварца (40,0%), интенсивно пиритизированного калиевого полевого шпата (10—15), розетковидных образований мусковита (~40—45), карбоната (2—5) и рудного минерала, представленного пиритом (1—2%). В целом же они как по внешнему виду, так и по составу близки измененным диоритизированным г.б.ро и отличаются от них, по существу, лишь количественными соотношениями главных породообразующих минералов.

Термические (рис. 15) и рентгеноструктурные (табл. 19) исследования карбонатов, входящих в состав измененных гранодиоритов Центрального месторождения, показали, что они представлены в основном кальцитом (III, IV) или кальцитом и доломитом (I, II), причем количество последнего сравнительно невелико.

Сопоставление химических анализов неизмененных и в различной степени преобразованных гранодиоритов (табл. 20, рис. 16) показывает, что в

Таблица 19

Межплоскостные расстояния и интенсивность линий на рентгенограмме карбонатной фракции измененных гранодиоритов Центрального месторождения (условия съемки: Со—антикатод; Fe—фильтр; $V=40$ кВ; $I=10$ мА; $2R=57,3$ мм; $d=0,2$ мм)

I	$\frac{d\alpha}{h}$	I	$\frac{d\alpha}{h}$	I	$\frac{d\alpha}{h}$	I	$\frac{d\alpha}{h}$
10	3,040	3	1,532	7	2,085	2	1,290
8	2,850	6	1,525	9	1,865	3	1,235
4	2,650	3	1,473	4	1,782	3	1,172
2	2,505	5	1,444	2	1,623	5	1,150
4	2,292	3	1,415	6	1,604	2	1,141
3	2,182	1	1,335			10	1,014

Результаты химического анализа свежих и гидротермально измененных
гранодиоритов Центрального месторождения

Породы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	CO ₂	SO ₃	Σ
Неизменные гранодио- риты	64,33	16,72	0,62	2,62	4,85	1,19	0,05	0,47	0,19	1,86	4,18	1,16	0,12	99,71
Слабоизме- ненные гранодио- риты	64,24	17,12	0,40	3,36	4,72	1,20	0,05	0,47	0,19	1,26	1,73	1,37	0,16	100,63
То же	64,09	16,61	0,51	1,66	4,72	0,62	0,07	0,45	0,19	2,41	3,14	2,68	0,11	99,74
Сильноизме- ненные гранодио- риты	63,89	17,15	0,58	1,22	4,79	0,53	0,08	0,44	0,19	2,95	2,59	3,12	0,33	99,74
То же	66,16	17,97	0,69	0,99	2,66	0,96	0,04	0,39	0,22	2,28	1,37	1,48	0,69	99,67

процессе изменения этих пород, так же как и диоритизированных габбро, выносятся Na₂O, MgO, CaO и привносятся K₂O и в меньшей степени SiO₂ и CO₂. Как и в рассмотренных ранее случаях, это обусловлено мусковитизацией и карбонатизацией первичных минералов породы.

Гидротермальные изменения известняков

Гидротермальные околожильные изменения известняков отмечаются в ряде горных выработок Комсомольского месторождения, некоторые черты геологического строения которого приведены при описании процесса изменений диоритизированных габбро.

Макроскопически неизменные мраморизованные известняки представляют плотную, мелкозернистую, а нередко и тонкозернистую породу светло-серого цвета, приобретающую иногда, по-видимому, вследствие гипергенных преобразований, желтоватый или буроватый оттенок. Микроскопические наблюдения показывают, что основная ткань мраморизованных известняков состоит из близких по форме к изометричным зерен кальцита, размером от 0,1 до 0,5 мм, занимающих до 95—98% площади шлифов и обусловивших неравномернозернистую структуру породы. Иногда наряду с подобными зонами, слагающими основную массу породы, встречаются также прожилки и прожилкообразные скопления кальцитового состава, являющиеся более поздними по отношению к «зернистому» кальциту, гидротермальными образованиями. Кроме кальцита, в составе мраморизованных известняков отмечаются в количестве 1—2% отдельные чешуйки мусковита, небольшие зерна кварца, ассоциирующие иногда в неправильной формы скоплениях, и отдельные кристаллы пирита.

Внешне эти породы отличаются от неизменных известняков полнокристаллическим сложением и более светлой (сахарно-белой или светло-серой) окраской. Просмотр прозрачных шлифов показал, что измененные известняки так же, как и неизменные, состоят практически из одного минерала — кальцита, слагающего основную массу породы. Различие между ними заключается лишь в размерах зерен, которые в измененных известняках составляют обычно 1—2 мм, порой достигая 3—4 мм. Из второстепенных минералов могут быть упомянуты кварц, количество которого по сравнению с неизменными породами нередко возрастает до 5—6%, мусковит, наблюдаемый в виде отдельных чешуек, и пирит, образующий помимо редкой вкрапленности тонкие прожилки и прожилкообразные скопления.

Структура тех и других известняков неравномернозернистая гранобластовая.

Сопоставление термограмм (рис. 17) неизменных (I) и перекристаллизованных (II, III, IV) известняков показывает, что последние отличаются от первых наличием небольшого, но достаточно четко выраженного эндотермического эффекта при температурах 790—815°, свидетельствующего о присутствии в проанализированных пробах некоторого количества доломита.

Рентгеноструктурные исследования (табл. 21, 22) не подтвердили, однако, данных термического анализа, что, по-видимому, связано с недостаточной чувствительностью этого метода исследования.

Химический анализ неизменных и подвергнутых гидротермальным преобразова-

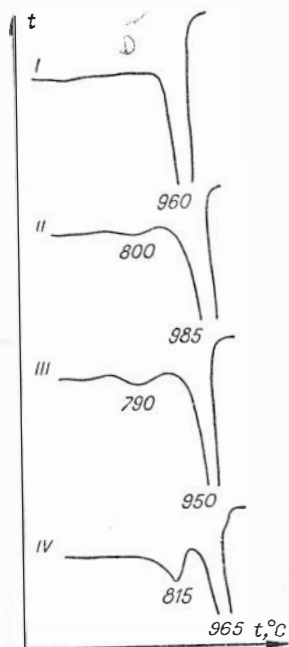


Рис. 17.

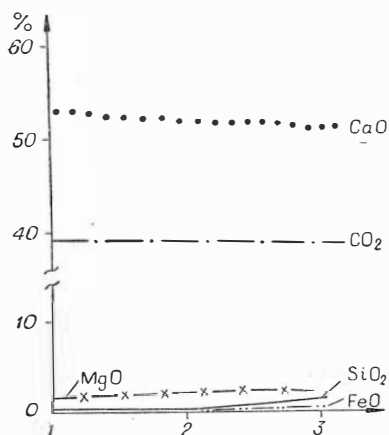


Рис. 18.

Таблица 21

Межплоскостные расстояния и интенсивность линий на рентгенограмме мраморизованных известняков Комсомольского месторождения (условия съемки: Co — антикатод; Fe — фильтр, $V = 40$ кВ; $I = 10$ мА; $2R = 57,3$ мм; $d = 0,2$ мм)

I	$\frac{d\alpha}{h}$	I	$\frac{d\alpha}{h}$
3	3,850	3	1,473
10	3,055	5	1,418
2	2,750	1	1,357
5	2,490	2	1,340
5	2,277	3	1,295
6	2,090	3	1,235
8	1,915	4	1,183
9	1,870	5	1,155
1	1,675	3	1,140
2	1,630	10	1,045
6	1,600	5	1,009
5	1,525		

Таблица 22

Межплоскостные расстояния и интенсивность линий на рентгенограмме гидротермально измененных известняков Комсомольского месторождения (условия съемки: Co — антикатод; Fe — фильтр, $V = 40$ кВ; $I = 10$ мА; $2R = 57,3$ мм; $d = 0,2$ мм)

I	$\frac{d\alpha}{h}$	I	$\frac{d\alpha}{h}$
10	3,045	4	1,435
2	2,500	4	1,410
4	2,300	2	1,335
5	2,271	3	1,295
7	2,090	4	1,175
9	1,875	5	1,148
2	1,630	3	1,140
5	1,595	10	1,044
6	1,518		
3	1,478		

ниям известняков показывает (табл. 23 рис. 18), что в ходе этого процесса привносится незначительное количество MgO и SiO_2 и выносятся CaO , что в общем согласуется с данными термического анализа.

Таким образом, процесс гидротермального преобразования известняков сводится к их перекристаллизации и весьма слабой доломитизации и окварцеванию.

Таблица 23

**Результаты химических анализов свежих и гидротермально измененных известняков
Комсомольского месторождения**

Наименование породы	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	MnO	TiO_2	P_2O_5	K_2O	Na_2O	CO_2	SO_3	Σ
Свежий известняк	0,32	0,50	н/о	0,28	53,01	1,72	0,01	0,03	0,01	0,11	0,34	39,39	н/о	100,09
Гидротермально измененный известняк	0,30	0,29	0,13	0,43	52,19	2,39	н/о	0,03	0,03	0,11	0,26	39,06	0,03	100,10
То же	1,50	0,61	0,13	0,43	51,10	2,35	0,02	0,03	0,03	0,13	0,34	38,52	0,02	99,69

**Гидротермальные изменения пород,
состоящих из калиевого полевого шпата**

Гидротермальные изменения в породах пегматоидного облика, состоящих почти исключительно из калиевого полевого шпата, можно наблюдать на Ударном месторождении, геологическое строение которого приводится в работе А. Я. Булыникова (1948). По данным этого исследователя названное месторождение представляет собой свиту кварцевых золотоносных жил широтного простиранья. Протяженные по простиранью и на глубину, эти жилы имеют неравномерную мощность — от 20—25 см до 1—1,5 м. Нерудные минералы представлены серым кварцем с примесью полевого шпата и карбонатами, а рудные — пиритом, арсенопиритом, сфалеритом и галенитом. Вмещающими породами являются сиениты, габбродиориты, амфиболиты и роговики.

Довольно часто встречаются также случаи пересечения рудоносных жил с пегматоидными образованиями, состоящими из калиевого полевого шпата, которые, как и другие породы, подверглись в контактах с жилами процессам гидротермальных преобразований.

Макроскопически пегматоидные породы представляют массивные полнокристаллические образования от розовато-серого, до мясо-красного цвета. Даже невооруженным глазом отчетливо видно, что они состоят из очень крупных кристаллов калиевого полевого шпата, размеры которых достигают нескольких сантиметров, и более мелких зерен кварца, локализующихся на стыках зерен полевого шпата. Количественные соотношения этих двух минералов различны, но полевой шпат всегда значительно преобладает над кварцем.

Под микроскопом видно, что полевые шпаты образуют таблитчатые кристаллы, с четко оформленными гранями, составляющие от 80 до 95% породы. В промежутках между ними размещаются также хорошо ограненные зерна кварца, размеры которых, однако, редко превышают несколько миллиметров. Этими двумя минералами, по существу, и ограничивается состав описываемой породы. Следует, правда, оговориться, что в очень небольших количествах, не более 0,5—1,0%, в породе установлен также му-

сковит, слагающий отдельные мелкочешуйчатые скопления, и пирит, образующий редкую вкрапленность на отдельных участках породы.

Преобразования гидротермальными процессами пегматоидные породы отличаются от неизменных заметно меньшей плотностью, а также окраской полевых шпатов, приобретающей зеленовато-серые оттенки. Под микроскопом, однако, видно, что изменение описываемых пород в сущности незначительно и сводится лишь к пелитизации и помутнению калиевых полевых шпатов. Единственным вновь образованным минералом в них является пирит, слагающий на отдельных участках прожилки и прожилкообразные скопления. Количественное соотношение полевых шпатов и кварца в измененных и неизменных породах также остается одинаковым.

Сопоставляя состав и количественные соотношения вновь образованных минералов в рассмотренных типах лиственитоподобных пород гидротермального генезиса нетрудно заметить, что вопреки представлениям некоторых исследователей (Бородаевский, Панова, 1958) они сохраняют явно выраженную зависимость от состава исходных пород. Так, апосерпентинитовые лиственитоподобные породы в результате гидротермальных преобразований превращаются в конечном счете в кварцево-магнезитовые с небольшой примесью фуксита и других второстепенных минералов. Метасоматиты не отличаются по составу от типичных лиственитов. Породы основного состава, вследствие мусковитизации плагиоклазов и карбонатизации темноцветных минералов, преобразуются в биминеральные породы, состоящие из мусковита и доломита с небольшим количеством кварца и пирита. Кислые и средние интрузивные породы под воздействием тех же процессов превращаются в кварцево-мусковитовые образования, содержащие, кроме этих двух минералов, также заметные количества кальцита, доломита и пирита.

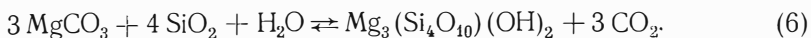
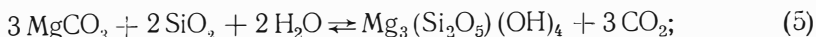
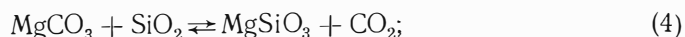
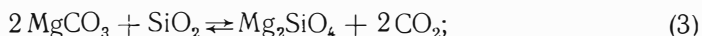
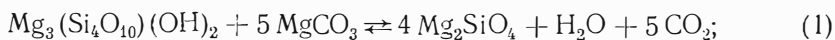
В отличие от перечисленных пород известняки в процессе гидротермальных преобразований подвергаются сравнительно слабым изменениям, выражающимся главным образом в их перекристаллизации и незначительной доломитизации и окварцевании. И, наконец, пегматоидные породы, состоящие из калиевого полевого шпата, вообще не несут видимых признаков гидротермальных изменений, если не считать довольно четко выраженной пелитизации и помутнения этого минерала, а также проявленной в ряде случаев пиритизации.

Таким образом, состав гидротермально измененных пород определяется, с одной стороны, характером гидротермальных растворов, которые в данном случае, судя по наличию в большинстве лиственитоподобных образований мусковита и карбоната, содержат значительные количества калия и углекислоты, а с другой — составом первичных минералов исходных пород. При этом, естественно, количественные соотношения мусковита и карбоната, а также состав последних находятся в непосредственной зависимости от количественных соотношений и состава полевых шпатов и темноцветных минералов в исходной породе. Вполне закономерно также, что в процессе описанных преобразований минимальным изменениям подверглись известняки и калишпатовые пегматоидные породы, т. е. породы, состоящие из минералов «насыщенных» калием и углекислотой и поэтому наименее восприимчивые к воздействию гидротермальных растворов, содержащих те же компоненты.

Все это, в общей сложности, позволяет рассматривать описанные образования как продукты взаимодействия различных пород с близкими по составу и, по-видимому, другим физико-химическим параметрам, гидротермальными калиево-углекислыми растворами.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ЛИСТВЕНИТОВ И ЛИСТВЕНИТИЗИРОВАННЫХ ПОРОД

К немногочисленным исследованиям, освещающим с физико-химических позиций условия образования кварцево-магнезитовой минеральной ассоциации, т. е. по существу лиственитов, а следовательно, и других пород, возникающих под воздействием лиственитизирующих растворов, относятся, прежде всего, работы Вика (Weeks, 1956, 1956a), рассчитавшего ряд реакций перехода этой ассоциации в соответствующие безводные силикаты. Однако появившиеся в последнее время в литературе термохимические константы некоторых гидросиликатов магния и, в частности, талька и серпентина (Robie, Richard, Stout, 1963), а также более точные определения энтальпии кварца (Урусов, 1965) позволяют рассчитать в дополнение к известным ранее целую серию реакций гидротермального преобразования магнезиальных минералов и в том числе некоторые предполагаемые реакции образования лиственитов и лиственитизированных пород.



Не останавливаясь на методике расчета реакций подобного вида, детально изложенной в целом ряде специальных руководств (Введенский, 1960; Крестовников, 1963; Николаев, Доливо-Добровольский, 1961), отметим только, что вычисления выполнены в первом приближении без учета изменения теплоемкости реагирующих фаз, изменения объема твердых фаз и отклонений CO_2 от идеального газа. При этом, исходя из опубликованных в последнее время данных, касающихся агрегатного состояния воды в процессах метаморфизма и метасоматоза (Жариков, Омельченко, 1965) принято, что и в рассматриваемых случаях вода находилась в жидком состоянии. Для случаев, когда в состав газовой фазы помимо углекислоты входят также и другие газы, общее давление газовой смеси определялось путем деления предварительно найденной величины парциального давления CO_2 на мольную долю этого компонента в смеси, приведенной к единице. Необходимые для расчета термохимические константы минералов, участвующих в

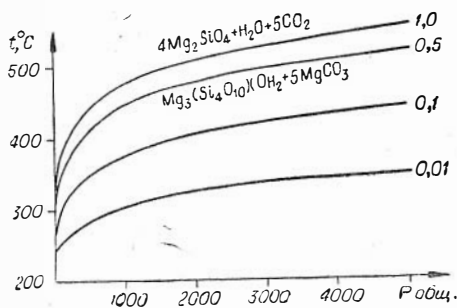


Рис. 19.

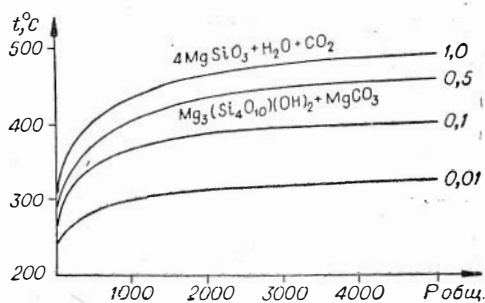


Рис. 20.

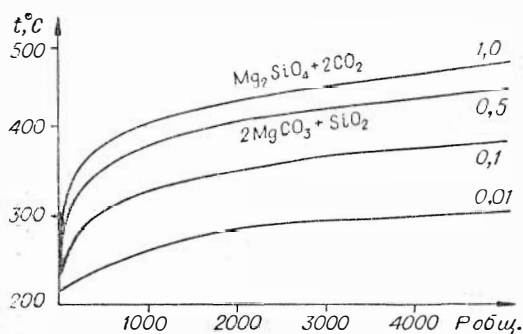


Рис. 21.

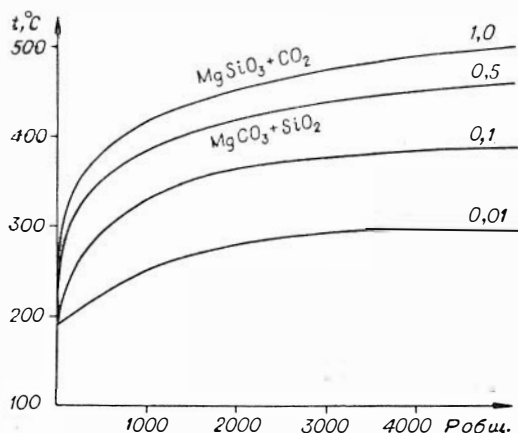


Рис. 22.

приведенных реакциях, заимствованы из статьи В. С. Урусова (1965) и книги В. А. Николаева и В. В. Долово-Добровольского (1961).

Выполненные в соответствии с изложенными замечаниями расчеты показали, что из всех рассматриваемых реакций (рис. 19—24) наиболее низкотемпературной является реакция замещения (5) кварцево-магнезитовой ассоциации серпентином, для протекания которой слева направо достаточно сравнительно низкая температура, которая при парциальном давлении углекислоты, приближающемся к «О», составляет около 140°C (см. рис. 23). В случае увеличения концентрации углекислоты в составе газовой фазы и возрастания общего давления температура устойчивости кварцево-магнезитовой минеральной ассоциации может весьма значительно повыситься, составляя, например, при давлении 500 атм и содержании CO₂ в газовой фазе равном 0,01 общего объема 175°C; 0,1 — 265°C; 0,5 —

325°C и, наконец, 1,0—370°C. Температура протекания остальных реакций слева направо при тех же условиях заметно превышает приведенные.

При интерпретации этих данных необходимо, однако, иметь в виду, что гомогенный состав газовой фазы, состоящей исключительно из углекислоты, представляется маловероятным, о чем свидетельствуют, например, довольно многочисленные анализы газовых фаз из газовой-жидких включений различных минералов, а также данные о составе газов из современных гидротерм в областях активного вулканизма. О сравнительно небольших парциальных давлениях углекислоты в рассматриваемых случаях свидетельствуют, кроме того, широко известные в гидрохимии расчеты, согласно которым в равновесии с карбонатами и, в частности, с магнезитом могут находиться только щелочные, нейтральные, или в самом крайнем случае слабокислые растворы, т. е. растворы, содержащие сравнительно небольшие количества свободной углекислоты. К сказанному можно добавить, что листвениты и связанные с ними лиственитизированные породы являются образованиями малых и средних глубин, в пределах которых литостатическое давление вряд ли превышало 800—1000 атм. Все это свидетельствует о сравнительно небольших общих давлениях в гидротермальных лиственитообразующих растворах и об умеренном содержании углекислоты в составе газовой фазы таких растворов, что, в свою очередь, указывает на низкотемпературный характер процесса образования рассматриваемых пород.

С целью проверки изложенных данных в лаборатории экспериментальной минералогии ИГиГ СО АН СССР была поставлена серия экспериментов по синтезу серпентина и магнезита в ассоциации с кремнеземом. Эксперименты проводились в горизонтальном проточном экзоклаве конструкции Ф. В. Сыромятникова, позволяющем работать в области довольно высоких температур и давлений. В качестве исходного материала использовалась смесь окиси магния и двуокиси кремнезема в весовых соотношениях 1 : 1. Размер навески составлял 50 мг. В экспериментах использовалось 0,5 М раствор бикарбоната калия, рН которого составлял 8,75. Состав газовой

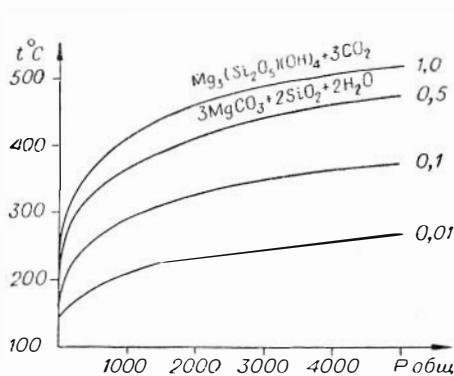


Рис. 23.

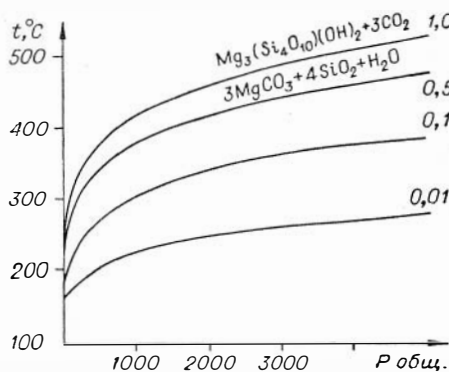


Рис. 24.

фазы соответствовал составу атмосферы. Эксперимент длился 24 часа. Диагностика полученных продуктов осуществлялась рентгенографически. В результате проведенных экспериментов удалось выяснить, что в растворе бикарбоната калия при содержании углекислоты в составе газовой фазы, равном 0,03%, т. е. в количестве соответствующем концентрации этого компонента в атмосфере, магнезит и кремнезем переходят в серпентин при температуре 200—225°, причем протекание этой реакции в связи с небольшим содержанием CO_2 очень мало зависит от общего давления (рис. 25).

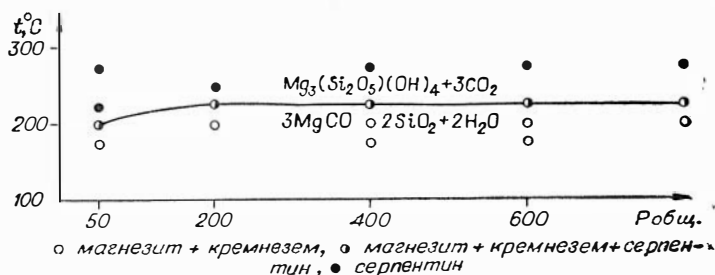


Рис. 25.

Переходя к обсуждению экспериментальных и расчетных данных необходимо, прежде всего, подчеркнуть, что поскольку технические возможности использованной аппаратуры не позволили замерить в процессе опыта реальные концентрации углекислоты в составе газовой фазы, прямое сопоставление полученных обоими путями результатов не может, строго говоря, считаться правомерным. Нельзя, однако, не отметить, что минимальные температуры замещения кремнисто-магнезитовой ассоциации серпентином, полученные расчетным и экспериментальным путем, различаются

между собой незначительно. Не вызывает сомнения и то, что расчетная кривая для случая, когда содержание углекислоты составляет 0,0003 объема газовой фазы, будет направлена при принятом масштабе изображения почти параллельно оси давлений, т. е. по своей конфигурации приблизится к экспериментальной кривой. Отмеченные особенности свидетельствуют о том, что содержание углекислоты в процессе эксперимента изменялось весьма незначительно и, по-видимому, мало отличалось от атмосферного.

В целом же результаты проведенных расчетов и экспериментальные данные, несмотря на указанные расхождения, позволяют достаточно уверенно, на наш взгляд, сделать вывод о том, что в качестве верхнего температурного предела устойчивости кварцево-магнезитовых пород может быть принята минимальная температура замещения этой ассоциации серпентинитом, которая при небольших концентрациях углекислоты в составе газовой фазы гидротермальных растворов и умеренных общих давлениях вряд ли превышала 200—300°.

ВЫВОДЫ

1. Кварцево-карбонатные породы и генетически связанные с ними породы иного состава, широко распространенные в целом ряде районов локализации месторождений ртути и золота, являются гетерогенными образованиями. Среди них могут быть выделены, в соответствии с принятой терминологией, листвениты и генетически связанные с ними лиственитизированные породы метаморфического генезиса и лиственитоподобные породы гидротермального генезиса.

2. Листвениты и лиственитизированные породы образуют довольно значительные по мощности и простираию пластообразные тела, возникшие вследствие явлений биметасоматического характера в зонах контакта серпентинитов и кальцитсодержащих пород. В связи с этим минералы, входящие в состав лиственитов и лиственитизированных пород, в частности карбонаты, слагающие значительную часть рассматриваемых образований, характеризуются составом, изменяющимся по мере удаления от серпентинитов по следующей схеме: магнезит — доломит — кальцит.

3. Лиственитоподобные породы метаморфического генезиса, в отличие от лиственитов и лиственитизированных пород, локализуются среди кварцево-карбонатно-серицитовых сланцев вне видимой связи с серпентинитами и образуют, как правило, небольшие по размеру линзообразные залежи, более или менее равномерно распределенные на значительных площадях, достигающих нескольких квадратных километров. Лиственитоподобные метаморфогенные породы и вмещающие их сланцы сложены кварцем, паранкеритом и мусковитом и отличаются, по существу, друг от друга лишь количественными соотношениями перечисленных минералов, а также текстурно-структурными особенностями. Все это в общей сложности позволяет рассматривать данные породы как образования типа альпийских жил, возникшие вследствие процессов перекристаллизации кварцево-карбонатно-серицитовых сланцев.

4. Лиственитоподобные породы гидротермального генезиса получили широкое распространение в ряде районов локализации месторождений золота, где они обычно слагают околосильные ореолы, окаймляющие золоторудные жилы. Их минералогический состав находится в прямой зависимости, с одной стороны, от физико-химических особенностей гидротермальных растворов, воздействующих на вмещающие рудные жилы образования, а с другой — от состава этих образований. В случае воздействия калиево-углекислых растворов на серпентиниты образуются кварцево-магне-

зитовые породы, близкие по минералогическому составу к апосерпентинитовым лиственитам. При взаимодействии тех же самых или близких к ним по составу и другим параметрам растворов с породами основного состава возникают доломито-мусковитовые с небольшим количеством кварца образования. Породы кислого и среднего состава превращаются в подобных условиях в кварцево-мусковитовые с небольшим содержанием карбонатов метасоматиты, широко известные под названием «березитов». И, наконец, гидротермальные изменения известняков и пегматонидных пород, состоящих из калиевого полевого шпата, сводятся к перекристаллизации этих образований без изменения минералогического состава, что обусловлено, по-видимому, «насыщенностью» их углекислотой в первом случае и калием — во втором.

5. Термодинамические расчеты ряда предполагаемых реакций образования и преобразований кварцево-магнезитовой минеральной ассоциации показывают, что в качестве верхнего температурного предела устойчивости этой ассоциации может быть принята минимальная температура замещения ее серпентином, которая при парциальном давлении углекислоты, приближающемся к нулю, составляет всего 150° . Экспериментальная проверка расчетных данных показала, что в гидротермальных условиях преобразование магнезита и кремнезема в серпентин происходит при температуре около 200° и при небольших концентрациях углекислоты в растворе очень мало зависит от общего давления. Из сопоставления расчетных и экспериментальных данных, хотя и несколько различающихся (по-видимому, вследствие причин кинетического характера), вытекает, что при небольших концентрациях углекислоты в составе газовой фазы гидротермальных растворов и умеренных общих давлениях, температура образования кварцево-магнезитовых пород, а следовательно, и пород иного состава, образовавшихся в подобных условиях, вряд ли превышала $250-300^{\circ}$.

ЛИТЕРАТУРА

- Азизбеков Ш. А., Кашкай М. А. (1939). Листвениты Завкавказья. Баку. Изд-во Азербайдж. ФАН СССР.
- Барсанов Г. П. и др. (1936). Геология, петрография и полезные ископаемые бассейна р. Лопанис-Цхали в Южной Осетии. «Производительные силы Юго-Осетии», вып. 12, сб. IV, М. Изд-во АН СССР.
- Бетехтин А. Г. (1937). Шорджинский хромитоносный перидотитовый массив и генезис месторождений хромистого железняка вообще. Хромиты СССР, т. I. М., Изд. ин-та им. Ломоносова АН СССР.
- Бетехтин А. Г. (1953). О метаморфических породах, образующихся за счет ультраосновных изверженных пород. — В сб. «Вопр. петрограф. и минерал.», т. I. М., Изд-во АН СССР.
- Бок И. И. (1956). Листвениты, их особенности, разновидности и условия образования. — Изв. АН КазССР, серия геол., вып. 22.
- Бородаевская М. Б. (1944). О происхождении березитов и некоторых других метасоматических пород Березовского золоторудного месторождения на Среднем Урале. — Зап. Всерос. мин. об-ва, ч. 73, вып. 2—3.
- Бородаевский Н. И., Бородаевская М. Б. (1947). Березовское рудное поле. М., Металлургиздат.
- Бородаевский Н. И., Панова В. В. (1958). Золотоносные листвениты Маралихинского месторождения в Южном Алтае. Тр. ЦНИГРИ, вып. 25. М.
- Бородаевский Н. И. (1959). О генезисе рудных месторождений Курайской рудной зоны в Горном Алтае. Тр. ЦНИГРИ, вып. 31. М.
- Бородаевский Н. И. (1960). Лиственитизация, как генетический комплекс гидротермальных изменений. Тр. Междунар. геол. конгр., XXI сессия. Госгеолиздат, М.
- Булытников А. Я. (1948). Золоторудные формации и золотоносные провинции Алтае-Саянской горной системы.
- Введенский А. А. (1960). Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. М.

- Елисеен Н. А. (1938). Петрография Рудного Алтая и Калбы. Сб. «Петрография СССР», вып. 6. Изд-во АН СССР.
- Жариков В. А., Омельченко Б. И. (1965). Некоторые проблемы изучения изменений вмещающих пород в связи с металлогеническими исследованиями. — В сб. «Изучение закономерностей размещения минерализации при металлогенических исследованиях рудных районов.» М., ИГЕМ.
- Жариков М. Г. (1961). О новом лиственитовом типе ртутной минерализации в Южной Фергане. — Уч. зап. Среднеаз. НИИГимСа, вып. 6.
- Жариков М. Г. (1961). Рудовмещающие породы Чонкойского месторождения. — Узб. геол. ж., № 3.
- Заварицкий А. Н. (1927, 1929). Месторождения медных руд на Урале. Тр. геол. ком., нов. серия, ч. I, II.
- Иванова В. П. (1961). Термограммы минералов. — Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, 2 серия, ч. 96, вып. I.
- Карпинский А. П. (1885). Геологические исследования, проведенные в Южном Урале летом 1884 г. — «Изв. геол. ком.», т. IV, № 7.
- Кашкай М. А. (1964). Лиственитизация базитов и гипербазитов и классификация лиственитов. Докл. сов. геол. на Междунар. геол. конгр., XXII сессия. М., Изд-во АН СССР.
- Кашкай М. А. (1964). О метасоматической зональности и химизме лиственитов. Тр. III Всесоюз. петрограф. совещ. М., Изд. АН СССР.
- Кашкай М. А., Аллахвердиев Ш. И. (1963). Листвениты, их классификация и генезис. Баку, Изд. АН Азербайдж. ССР, 1965.
- Крестовников А. И. (1963). Химическая термодинамика в цветной металлургии. М.
- Кристалъ А. В. (1961). Кварц-карбонатные породы (листвениты) Чонкойского рудного поля и связь с ними ртутного оруденения. — Вопр. геол. Узб., вып. 2. Ташкент, АН Узб. ССР.
- Кристалъ А. В. (1962). Кварц-карбонатные породы (листвениты) Чонкойского района и связь с ними ртутной минерализации. — Зап. Киргиз. отд. Всесоюзн. минерал. об-ва, вып. 3.
- Кротов Б. П. (1915). Петрографическое исследование южной части Миасской дачи. Тр. Казан. об-ва ест., т. XI—VIII, вып. I.
- Кузнецов В. А. (1937). Ртутные месторождения Ойротии. Сб. «Ойротия». М., Изд. СОПС АН СССР.
- Кузнецов В. А. (1958). Закономерности образования и пространственного размещения ртутных месторождений в Алтае-Саянской складчатой области. Сб. «Закономерности размещения полезн. ископ.», т. I. М., Изд-во АН СССР.
- Кузнецов В. А., Тычинский А. А., Щербань И. П. (1962). Гетерогенность кварцево-карбонатных пород лиственитового облика и связь с ними ртутного оруденения. — Геол. и геофиз., № 10.
- Кузнецов Е. А. (1928). Петрографическое описание Саймоновской долины. Гора Карабаш. Тр. Ин-та прикл. минерал., ч. I, вып. 32; Сугурские горы, ч. 2, вып. 37, № 229.
- Кузнецов Е. А. (1936). Геологическое описание Саймоновской долины. Тр. МГРИ им. С. Орджоникидзе, т. 2. М.
- Лодочников В. Н. (1936). Серпентины и серпентиниты ильчирские и другие. Тр. ЦНИГРИ, вып. 38, Л.—М., ОНТИ.
- Михайлов Н. П., Москалева Д. И. (1956). О процессах лиственитизации серпентинитов Казахстана. Матер. ВСЕГЕИ, нов. серия, вып. 19. Л.
- Монич В. К. (1937). К петрологии района Берикюльского рудника в Кузнецком Алатау. Тр. Томского гос. ун-та, т. 93.
- Мчедлов-Петросян О. П., Бабушкин В. И. (1962). Термодинамическое исследование реакций разложения гидросиликатов при нагревании. Тр. VI совещ. по эксперим. и техн. минерал. и петрограф. М.
- Никитин В. В. (1907). Геологическое исследование центральной группы дач В.-Исетских заводов, Ревдинской дачи и Мурзинского участка. Тр. геол. ком., нов. серия, вып. 22.
- Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В. (1961). Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. М., Госгеолтехиздат.
- Пинус Г. В., Кузнецов В. А., Волохов И. М. (1958). Гипербазиты Алтае-Саянской складчатой области. М., Изд-во АН СССР.
- Ракчеев А. Д. (1958). Листвениты из района Карабашских и Кузнецких месторождений. — Сов. геол. № 5.
- Розанова И. А. (1965). Околорудные изменения пород Центрального Месторождения. Тр. ЦНИГРИ, вып. 63.
- Сердюченко Д. П. (1935). Минералого-петрографический очерк серпентинитов реки Малки. — Уч. зап. Рост. ун-та, вып. 3.

- Скобелев Ю. Д. (1963). Краткая характеристика геологического строения Кузнецкого Алатау. Мат-лы по геол. Зап. Сибири, вып. 64.
- Соловьев Ю. С. (1947). О лиственитах Пышминско-Ключевского месторождения.— Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, 76, вып. 3. Л.—М.
- Соловьев Ю. С. (1960). Декоративные листвениты Урала. Тр. горно-геолог. ин-та, вып. 35.
- Трошенко В. И. (1961). Околорудные изменения некоторых ртутных месторождений Юго-Восточного Алтая. — Изв. Томского политехн. ин-та, т. 120.
- Урусов В. С. К вопросу об использовании понятия энергии кристаллической решетки.— Геохимия, № 5.
- Чернышев Ф. Н. (1898). Общая геологическая карта России, лист 139, Тр. геол. ком., т. III, вып. 4.
- Robie, Richard H., Stout S. W. (1963). Heat Capacity from 12 to 305° K and entropy of talc and tremolite. S. Phys. chem., 67, II.
- Rose G. (1837—1842). Mineralogisch-Diagnostische Reise nach dem Ural, dem Altai und dem Kaspischen Meere. Bd. I—II.
- Weeks W. F. Q thermochemical study of equilibrium relations during metamorphism of siliceous carbonate rocks. J. of Geol., v. 64, N 3.
- Weeks W. F. (1956). Heats of formation of metamorphic minerals in the system Ca—Mg — SiO₂ — H₂O and their petrological significance. J. of Geol., v. 64, N 5.

I. P. Shcherban

SOME PECULIARITIES OF MINERALOGY AND GENESIS OF LISTVENITES AND LISTVENITIZED ROCKS

The results of mineralogical and petrographical investigations of certain types of listvenites and listvenitized rocks are given in the paper. The dependence of mineralogical composition of these formations on the composition of the source rocks is shown. The conclusion about heterogeneity of secondary rocks of quartz-magnesite composition is made. On the basis of thermodynamic calculations carried out partially by experimental investigation some ideas about the genesis of listvenites and listvenitized rocks are expressed, in particular, the idea about the low temperature character of solutions which caused the formation of these rocks.

Н. С. ВАРТАНОВА; З. В. ЩЕРБАКОВА

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОСТМАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ГРАНИТОИДАХ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ НА ОСНОВЕ ТЕРМОМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В настоящей работе сделана попытка на основании изучения газожидких включений в породообразующих минералах гранитоидов выявить термодинамические параметры протекающих в них постмагматических процессов. Основы барометрии описаны в руководствах Н. П. Ермакова (1944, 1950), В. А. Калюжного (1955), В. Ф. Лесняка (1964) и др. Много работ посвящено термометрии в пегматитах (Долгов, 1955; Бакуменко, 1965). Изучение гомогенизации газожидких включений в гранитоидах ограничивалось областью относительно низких температур. Практически удавалось лишь фиксировать морфологическое разнообразие и относительно низкотемпературный характер подобных включений. Так, Н. Ф. Шипулин (1953), исследуя под микроскопом газожидкие включения в кварце из гранитоидов Дальнего Востока, пришел к выводу, что они образовались за счет проникших в кварц по трещинам растворов на относительно поздней, но еще магматической стадии кристаллизации пород. В. Ф. Лесняк (1955) изучал в этом аспекте кварцы гранит-аплитов и биотитовых гранитов. Он считает, что включения «сухих газов», «существенно газовые» многофазные и двухфазные жидкие включения образовались путем «залеживания» трещин в кварце в результате многократного пульсирующего воздействия газообразных и весьма концентрированных растворов.

Изучение температур гомогенизации газожидких включений в гранитоидах было начато нами на материале, собранном Н. С. Вартановой в Восточном Забайкалье. Благодаря наличию высокотемпературной камеры (сконструированной в Лаборатории минералообразующих растворов ИГиГ СО АН СССР) стало возможным гомогенизировать выявленные нами высокотемпературные включения в гранитоидах. Частично полученные при этом данные уже опубликованы (Вартанова, Щербакова, 1964; Соболев и др., 1964). В настоящей работе на более обширном материале рассматриваются температуры, давление и агрегатное состояние растворов, вызывающих позднемагматические изменения в гранитоидах Восточного Забайкалья.

Методика. При исследовании гранитоидов под микроскопом было обнаружено (главным образом в кварце) большое количество газожидких включений, приуроченных к трещинкам, что говорит о их позднем, вторичном характере.

Постмагматические растворы, просачиваясь через гранитоиды, фиксируются в них в виде газожидких включений. Однако в связи с тем, что часть постмагматических минералов либо выделяется в виде тонкоchешуй-

чатого агрегата (серицит и соссюрит), либо обладает совершенной спайностью (мусковит, хлорит, альбит, актинолит), либо непрозрачна (магнетит, лимонит) нахождение в них газово-жидких включений весьма затруднено. И лишь в кварце включения обнаруживаются в изобилии. Этому благоприятствуют способность кварца легко подвергаться деформациям, а также большой объемный эффект при переходе α -модификации в β -модификацию, приводящий к образованию многочисленных трещин, прозрачность кварца, слабое воздействие на него растворов и способность минерала легко «залечивать» трещины. Итак, судить о температурах постмагматических процессов можно только косвенным путем, сопоставляя наблюдения газово-жидких включений в кварце с постмагматическими процессами, отмечаемыми в шлифе. Лишь в отдельных случаях нам удалось наблюдать и прогомогенизировать включения в других минералах — калишпате и апатите.

Сопоставления проводились следующим образом. Из одного штуфа изготавливались одновременно и шлиф и пластинка так, чтобы они составляли зеркальное отображение друг друга. Изучались вторичные процессы в шлифах и одновременно температуры гомогенизации газово-жидких включений в пластинках. В высокотемпературной камере, установленной на микроскопе МБД-1, пластинки нагревались до 1200° при термопаре — платина — родий (ув. 300). Наряду с фиксацией форм включений, объемных отношений газа к жидкости и температур гомогенизации мы отмечали места скоплений включений (под экранами, в апикальных частях, на контактах с другими породами и т. д.), их агрегатное состояние, присутствие включений с твердой фазой, с углекислотой. На основе всех этих наблюдений для определенных постмагматических изменений были выделены минимальные температуры растворов.

§. С целью выявления наиболее вероятных температурных пределов в отдельных постмагматических процессах для каждого из проанализированных образцов была составлена перфокарта, на которую наносились постмагматическая минерализация и температуры гомогенизаций газово-жидких включений, наблюдаемые в данной пробе.

Работа с перфокартами велась в следующем порядке:

1) выделялись все перфокарты, на которых было отмечено интенсивное проявление отдельного постмагматического процесса;

2) строилась рабочая гипотеза, т. е. предполагалось, что данный процесс протекает в определенном температурном интервале;

3) подсчитывалось количество проб, в которых при данной интенсивности постмагматической минерализации преобладали температуры газово-жидких включений, гомогенизирующихся в намеченном температурном интервале;

4) определялось число проб с интенсивным развитием данной постмагматической минерализации, но с преобладанием иных температур гомогенизации газово-жидких включений, а также проб, в которых не проявлялась изучаемая постмагматическая минерализация, но наблюдалось преобладание газово-жидких включений заданной температуры;

5) отбирались пробы, характеризующиеся отсутствием (или слабым проявлением) исследуемой минерализации и включений, гомогенизирующихся в данном температурном интервале.

Для выявления меры связи между данным постмагматическим процессом и температурой гомогенизации газово-жидких включений был применен тетрахорический показатель связи, рассчитанный по формуле:

$$r_{++} = \frac{ad - bc}{(a + b)(c + d)(b + d)},$$

где a — число случаев, когда имеются оба признака;
 b — число случаев, когда имеется первый признак и нет второго;
 c — число случаев, когда нет первого признака, но есть второй;
 d — число случаев, когда нет обоих признаков.

Достоверность тетрахорического показателя связи определяется по величине χ^2 , которая в данном случае равна $\chi^2 = nr_{++}^2$, где n — количество проб.

При числе степеней свободы $V = 1$ предельные значения χ^2 , соответствующие тетрахорическому показателю и трем степеням вероятности отличия от нуля ($P_1 = 0,95$; $P_2 = 0,99$; $P_3 = 0,999$), равны соответственно 3,84, 6,63 и 10,83 (Плохинский, 1961, стр. 180—181).

Для каждого из изучаемых процессов нами намечалось несколько рабочих гипотез интервала температур и принималась та, для которой мера связи была наиболее высокой.

С помощью тетрахорического показателя связи нами проанализированы температурные пределы для альбитизации, мирмекитизации, серицитизации и хлоритизации (см. ниже табл. 1—5).

Были сделаны попытки оценить давление, которое существовало в постмагматическом растворе в момент залечивания трещин в кварцах гранитов Цаган-Олуевского, Кондуевского, Куйтунского массивов, истоков Золотоноши и Красные Борзишки. Для этой цели использовались включения, содержащие углекислоту, и включения, содержащие газ—твердое—жидкость. Метод описан в работах В. А. Калужного (1955), Г. Г. Лемлейна, П. В. Клевцова (1956), Сорирояна и Кеннеди (Songirajan and Kennedy, 1962), В. С. Польшковского и др. (1963).

Для определения давления использовались также включения, содержащие газ, твердую фазу и жидкость. Температура гомогенизации таких включений составляет 530—550°, гомогенизация в жидкость. Минимальная температура растворения твердой фазы дает наименьшую возможную температуру кристаллизации кристалла-хозяина. Если она больше температуры исчезновения пузырька, то эти две температуры могут быть использованы для определения давления раствора в момент захвата включения (Смит, 1956). В нашем случае полученное давление будет характеризовать давление, в постмагматическом растворе. При нагревании включения, обязательно с момента растворения твердой фазы, поддерживалась постоянная температура в определенных интервалах в течение 1—2 ч.

Чтобы лучше уяснить характер растворов при постмагматических процессах, мы составили ряд схем реакций для калишпатизации, мирмекитизации, мусковитизации, альбитизации и серицитизации. Составы замещаемых и образующихся минералов по возможности принимались близкими к составам минералов изученных нами гранитоидов. Составы плагиоклазов брались на основании замеров на федоровском столике, состав биотита — на основании химического анализа, состав хлорита — по показателю преломления, двупреломлению и основности. Каждая реакция рассчитывалась дважды — при инертном поведении алюминия и при условии сохранения постоянства объема, замещаемого и замещенного минералов. Для реакций первого типа подсчитывался объемный эффект. Расчеты реакций приведены при описании отдельных процессов.

* . *

*

Изучался ряд разновозрастных массивов Восточного Забайкалья, отличающихся размерами, составом, характером и интенсивностью постмагматических процессов — Заурулюнгуевский плутон (pt?), штоки, рву-

щие Заурулунгуевский плутон (P), Цаган-Олуевский массив (Pz — Mz), Кондуевский массив (I), Куйтунский массив (I₃), штоки района с. Золотоноши (I₃), Тымагерский шток (I₃).

Заурулунгуевский плутон расположен в Приаргунье, где в современном эрозионном срезе занимает площадь около 1000 км². Сложен крупнозернистыми, часто порфировидными биотитовыми гранитами. В подчиненном количестве имеются мелкозернистые лейкократовые граниты. Лейкократовые граниты имеют и постепенные переходы, и рвущие контакты с крупнозернистыми гранитами. Будучи несколько моложе крупнозернистых, они сближены с ними по времени образования. В петрохимическом отношении породы Заурулунгуевского массива отличаются высоким содержанием SiO₂, резким преобладанием калия над натрием и пересыщенностью глиноземом. Для массива характерен катаклаз и широкое развитие постмагматических процессов, среди которых наиболее распространены мусковитизация, альбитизация и серицитизация.

Штоки, рвущие Заурулунгуевский плутон, сформировались в три фазы: 1) наиболее древние—роговообманковые диориты, биотит-роговообманковые диориты и гранодиориты, обнажающиеся в виде небольших тел, площадью в несколько квадратных километров и находящиеся в виде многочисленных ксенолитов в более молодых гранитах; 2) биотитовые граниты второй фазы, дающие тела размером от единиц до десятков квадратных километров; 3) гранит-аплиты и гранит-порфиры, рвущие биотитовые граниты. Они отличаются от пород вмещающего их Заурулунгуевского плутона более низким содержанием калия и высоким содержанием натрия и кальция при одинаковом с ними содержании SiO₂.

Породы штоков, рвущих Заурулунгуевский массив, не катаклазированы и мало изменены постмагматическими процессами, среди которых отмечается ранняя калишпатизация и развитие по калишпату узорчатого биотита.

Цаган-Олуевский и Кондуевский массивы расположены в осевой части Нерчинского хребта и служат продолжением один другого. Площадь каждого из них составляет примерно 250 км².

Цаган-Олуевский массив сложен метаморфизованными гнейсовидными биотит-роговообманковыми, роговообманковыми и биотитовыми плагиогранитами гранобластовой структуры. Они прорываются небольшими телами лейкократовых мелко- и среднезернистых гранитов с темным кварцем. Кроме того в гнейсовидных гранитах часты многочисленные тонкие инъекции, мощностью от нескольких миллиметров до десятка сантиметров, располагающиеся параллельно гнейсовидности и секущие ее. Состав инъекций от мелкозернистых гранитов и аплитов до пегматоидных гранитов. В отдельных участках инъекционного материала настолько много, что гнейсовидные граниты имеют вид гибридных.

Гнейсовидные плагиограниты принадлежат к породам нормального ряда. В петрохимическом отношении они характеризуются умеренным содержанием SiO₂ (от 68 до 70%), высоким содержанием кальция и преобладанием натрия над калием.

Лейкократовые граниты при высоком содержании SiO₂ незначительно пересыщены глиноземом и богаты кальцием. Соотношение между натрием и калием у них либо близко 1:1, либо калий несколько преобладает над натрием. Постмагматические процессы в Цаган-Олуевском массиве развиты слабо. В гнейсовидных гранитах это в основном мирмекитизация, хлоритизация биотита и серицитизация плагиоклаза, причем мирмекитизация наиболее интенсивна. В лейкократовых гранитах также отмечается мирмекитизация, но проявляется она слабее. В отличие от гнейсовидных гранитов здесь довольно часто альбитизация калишпата и окварцевание.

приводящее к резкому обогащению отдельных участков кварцем. Чаше, чем в гнейсовидных гранитах, здесь встречается мусковит.

Кондуевский массив имеет сложное строение. Сформировался он в три фазы. I — гнейсовидные биотит-роговообманковые граниты, расположенные в сложной части массива; II — крупно-среднезернистые, равномерно-зернистые и порфировидные биотитовые граниты; III — мелкозернистые, лейкократовые граниты с темным кварцем. Формирование пород II и III фаз было сближено во времени, поскольку между ними наблюдаются как постепенные, так и рвущие контакты. Породы Кондуевского массива отличаются устойчивым преобладанием калия над натрием во всех трех фазах.

Характер постмагматических процессов такой же, как и в Цаган-Олуевском массиве, но проявлены они более интенсивно, особенно серицитизация плагиоклаза.

Куйтунский массив расположен в Приаргунье, где прорывает вулканогенные отложения верхней юры. Интрузия принадлежит к типу кольцевых, приурочена к кальдере опускания и образовалась в результате двух фаз внедрения. В первую фазу сформировались гранодиориты, граносиениты, диорит-порфиры, гранодиорит-порфиры и граносиенит-порфиры; во вторую — аляскитовые граниты, аплитовые граниты и гранит-порфиры. Выходы пород первой фазы образуют полузамкнутое наружное кольцо, породы второй фазы занимают центральную часть интрузии. В расположении их также намечается определенная закономерность — аляскитовые граниты расположены в краевой части интрузии, а гранит-порфиры и аплитовидные граниты — в центральной. Причем по распространенности аплитовидные граниты и гранит-порфиры явно преобладают. Аплитовидные граниты в ряде случаев рвут аляскитовые граниты, следовательно, по времени образования они моложе последних. Жилы гранит-порфиров наблюдаются в области развития аляскитовых гранитов. Все это позволяет считать гранит-порфиры и аплитовидные граниты близкими по времени образования и несколько более молодыми, чем аляскитовые граниты. Общая площадь интрузии порядка 300 км², причем площади распространения первой и второй фаз примерно равны друг другу. Интрузия мало вскрыта эрозией, в современном срезе обнажаются ее верхние апикальные части. Глубина формирования интрузии исчисляется первыми сотнями метров. В петрохимическом отношении породы I и II фаз отличаются повышенной щелочностью и постоянным преобладанием калия над натрием.

Постмагматические процессы развиты неравномерно. Биотиты часто полностью замещены, тогда как плагиоклазы и калишпаты изменены в значительно меньшей степени.

В породах I фазы преимущественно развита серицитизация плагиоклаза и хлоритизация биотита. По темноцветным минералам развивается агрегат актинолита. В породах II фазы широко развита пелитизация калишпата, в меньшей степени серицитизация плагиоклаза и альбитизация калишпата. Часто наблюдается хлоритизация или мусковитизация биотита. Оба процесса сопровождаются выделением рудных минералов, как правило, при этом биотит полностью замещается.

В распределении постмагматических минералов в породах II фазы имеется определенная закономерность — хлориты по биотиту развиваются преимущественно в аляскитовых гранитах южной части массива, мусковит по биотиту — в аплитовидных гранитах, гранит-порфирах, а также в аляскитовых гранитах восточной части массива.

Тымагерский шток находится в Верхнем Приамурье по р. Аргунь, в 25 км выше стрелки Шилка—Аргунь. Площадь штока порядка 4 км². Шток сложен среднезернистыми биотитовыми гранитами, краевые фации представлены граносиенитами и гранит-порфирами. Вмещающими породами

являются гранодиориты и богатые глиноземом гранат-ставролит-биотитовые кристаллические сланцы докембрия. В петрохимическом отношении все разновидности пород характеризуются некоторым преобладанием натрия над калием.

Из постмагматических процессов наиболее развиты мусковитизация биотита и плагиоклаза (в краевой части штока), серицитизация плагиоклаза и хлоритизация биотита (в центральной части штока), в меньшей степени отмечается мусковитизация и альбитизация калишпата.

Штоки района с. Золотоноша в современном эрозионном срезе представляют собой небольшие тела площадью в несколько квадратных километров, прорывающие песчано-глинистые отложения перми и вулканогенно-осадочные отложения верхней юры. Сложены штоки граносиенитами и гранодиоритами. В краевой части некоторых из них имеются гранит-порфиры. Все разновидности пород характеризуются повышенной щелочностью, которая особенно четко проявляется в более основных разностях.

Из постмагматических процессов наблюдается разложение роговой обманки, хлоритизация биотита, серицитизация плагиоклаза, поздняя калишпатизация и отложение по трещинам карбоната.

Итак, изученные нами массивы характеризуются различной степенью воздействия ряда постмагматических процессов. Рассмотрим эти процессы более подробно.

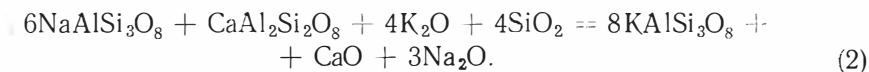
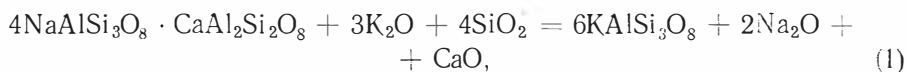
Калишпатизация. В гранитоидах Восточного Забайкалья часто наблюдается замещение плагиоклаза калишпатом. В порфировидных гранитах во вкрапленниках калишпата сохраняются реликты плагиоклаза, в равнозернистых гранитах и в основной массе порфировидных гранитов видно, как калишпат разъедает плагиоклаз, в плагиоклазах развиваются антипертитовые вроски. Подобные явления широко распространены в гранитоидах и описаны рядом авторов (Афанасьев, 1949; Беус, Замашкова, 1962; Бородаевский, Шмидт, 1956; Волженков, 1940; Nockolds, 1932 и др.).

Нами такие взаимоотношения между плагиоклазом и калишпатом наблюдались в Заурулнугуевском массиве, в штоках, рвущих Заурулнугуевский массив, в Цаган Олуевском и Кондуевском массивах.

Все исследователи относят этот процесс к высокотемпературным, но одни (Беус, Афанасьев, Бородаевский) связывают его с послемагматическим метасоматозом, другие же (Волженков, Nockolds) объясняют реакционными взаимоотношениями между ранее выделившимся плагиоклазом и более поздним калишпатом, происходящими в позднемагматическую стадию.

Наряду с высокотемпературной калишпатизацией наблюдается поздняя микроклинизация, когда отчетливо видно, как поздний микроклин проникает по катаклазированным участкам породы и по трещинам в плагиоклазе и калишпате. Этот процесс хорошо выражен в Заурулнугуевском массиве.

Схемы реакций калишпатизации различных по составу плагиоклазов имеют следующий вид:

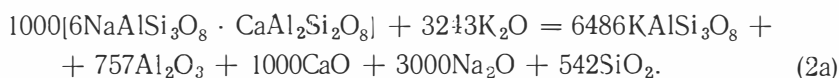
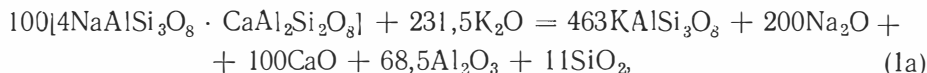


При учете объемных эффектов реакций получаем, что при калишпатизации плагиоклаза объем новообразованного калишпата значительно больше, чем замещаемого плагиоклаза. Так, при калишпатизации плагио-

клаза с содержанием 20% анортита это увеличение составит 23,3% от первоначального объема плагиоклаза, а при калишпатизации плагиоклаза с содержанием 15% анортита — 23,3%.

Такое значительное увеличение объема, если бы реакция проходила в уже закристаллизовавшейся породе, должно было бы вызвать развитие интенсивной трещиноватости в минералах окружающих замещаемый плагиоклаз. Но поскольку таких явлений не наблюдается, реакция калишпатизации плагиоклаза происходила, по-видимому, в иных условиях и не сопровождалась изменением объема.

Схемы реакций калишпатизации плагиоклазов без изменения объема имеют следующий вид:



Они свидетельствуют о том, что реакции калишпатизации должны сопровождаться значительным выносом Al_2O_3 , тем большим, чем кислее будет замещаемый плагиоклаз и в количестве значительно большем, чем количество вынесенного SiO_2 .

Согласно экспериментальным данным, подобное соотношение между силицием и алюминием в растворах маловероятно. По мнению Н. И. Хитарова (1957), под действием воды при высоких температурах и давлении из гранита наиболее легко выщелачивается кремнезем, «после кремнезема заметно подвижен глинозем, но его растворимость в десятки раз ниже растворимости кремнезема», наименее подвижны CaO . Подобные же результаты получены А. А. Поповым (1962).

По данным К. М. Федотьева (1962), при обработке микроклина щелочным раствором $0,01\text{N} \cdot \text{Na}[\text{OH}]$ $\text{pH} = 11,8$, алюминий переходит в раствор по сравнению с кремнеземом в больших количествах, но и в этом случае соотношение между SiO_2 и Al_2O_3 равно 5 : 1, тогда как, согласно рассчитанной схеме реакции, оно должно выражаться как 1 : 7 и 5 : 8. Не соответствует экспериментальным данным и поведение CaO . Согласно схемам реакций (1, 1a, 2, 2a), при калишпатизации привносится сильное основание K_2O и выносятся более слабые основания Na_2O и CaO . Растворы в этом случае должны быть щелочными (Коржинский, 1956). В щелочных же и нейтральных растворах при температурах выше 300° кальций малоподвижен (Сендеров, 1962). Поскольку калишпатизация — один из наиболее ранних постмагматических процессов, протекающих при температурах выше 300° , предположение о наличии растворов, выносящих кальций, маловероятно.

Таким образом, объяснить процесс калишпатизации плагиоклаза метасоматическим путем, т. е. воздействием растворов на полностью закристаллизовавшуюся породу, нельзя.

Проще представить себе замещение плагиоклаза калишпатом в позднемагматическую стадию, когда богатый калием остаточный расплав реагировал с ранее выкристаллизовавшимся плагиоклазом. Подтверждением этого служит и характер газово-жидких включений в кварце.

Изучая газово-жидкие включения в гранитоидах Восточного Забайкалья мы столкнулись с большим разнообразием включений в кварцах, приуроченных в основном к секущим трещинам. Если стать на точку зрения широкого развития постмагматической калишпатизации, естественно предположить в гранитах с явными признаками ранней калишпатизации

наличие большого количества высокотемпературных включений в кварце. Такого в изученных породах не наблюдается. Высокотемпературные включения редки, приурочены к трещинам не имеющим выхода за пределы минерала и их можно отнести к мнимовторичным (Ермаков, 1950) или первично-вторичным, отвечающим магматической стадии массива (Лесняк, 1964). Форма этих включений удлиненная или овальная, размер 0,0001 мм. Встречаются они в единичных случаях. Часть гомогенизируется в жидкость, часть — в газ. При гомогенизации в жидкость отношение газа к жидкости 40—50 : 60—50, при гомогенизации в газ — 80—20 : 90—10. Температуры гомогенизации 800—860°. Эти включения встречаются в кварцах лейкократовых гранитов, в которых хорошо видна ранняя калишпатизация и слабо развиты низкотемпературные постмагматические процессы.

Поздняя калишпатизация проявляется в совершенно других условиях. Калишпат в этом случае либо отлагается по трещинам, либо замещает катклазированные участки породы. Развивается он не только по плагиоклазу, но и по кварцу, метасоматическое происхождение его сомнений не вызывает.

Особенности поздней калишпатизации в настоящей работе не рассматриваются.

Мирмекитизация в изученных нами гранитоидах наблюдается достаточно часто в Цаган-Олуевском, Кондуревском, Заурулюнгуевском массивах и штоках, рвущих Заурулюнгуевский массив. Наиболее интенсивна она в Цаган-Олуевском массиве, где в ряде случаев является либо единственным, либо наиболее распространенным постмагматическим процессом.

Различаются два этапа мирмекитизации — ранний, когда новообразованный плагиоклаз по калишпату развивается вокруг крупных зерен раннего плагиоклаза, и поздний, когда такие мирмекитовые вроски кварца выделяются в мелкозернистом агрегате очень кислого плагиоклаза, развивающегося по трещинам в калишпате и на стыках зерен калишпата с плагиоклазом и кварцем. Ранний этап мирмекитизации характерен для Цаган-Олуевского массива, поздний — для Заурулюнгуевского массива.

В Кондуревском массиве в пределах одного шлифа можно наблюдать мирмекиты двух генераций — высокотемпературные, нарастающие на крупных зернах плагиоклаза, и тонкую кайму низкотемпературного мирмекита, развивающуюся на стыке зерен калишпата.

Своеобразные низкотемпературные мирмекиты отмечаются в Цаган-Олуевском массиве. Здесь в гнейсовидных гранитах местами отчетливо проявляется кальциевый метасоматоз, в результате которого на стыках зерен плагиоклаза и калишпата возникают новообразования плагиоклаза более основного, чем плагиоклаз породы. Новообразованный плагиоклаз развивается в сторону плагиоклаза и содержит очень тонкие мирмекитовые вроски кварца.

К мирмекитизации этот процесс может быть отнесен лишь условно, поскольку он возникает при ином характере растворов. В отличие от классической мирмекитизации натрий здесь не привносится, а выносится.

Ранние мирмекиты подвергаются более поздней калишпатизации. Это видно по разъеданию калишпатом мирмекитов, в результате чего плагиоклаз замещается калишпатом, а мирмекитовые вроски кварца оказываются в калишпате. Особенно хорошо этот процесс проявлен в Цаган-Олуевском массиве.

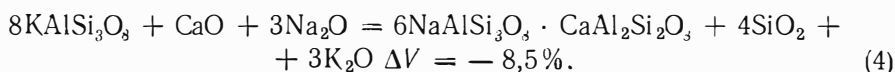
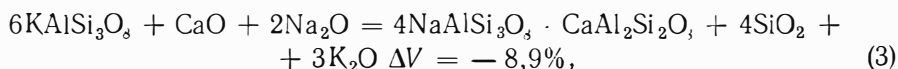
В пределах изученных массивов процесс мирмекитизации шел неравномерно. В Цаган-Олуевском массиве она развивалась преимущественно в гнейсовидных плагиогранитах, причем наиболее интенсивно в северной, близкой к контакту части массива, в райное падей Золотой и Копчил. В

штоках, рвущих Заурулунгуевский массив, ранняя мирмекитизация также развита в гранитах приконтактовой части, богатых плагиоклазом.

Более поздняя мирмекитизация интенсивна в породах подвергшихся катаклазу, что хорошо видно в крупнозернистых гранитах Заурулунгуевского массива и в южной части Кондуевского массива, в гранитах фазы.

При ранней мирмекитизации содержание анортитового компонента в новообразованном плагиоклазе составляет 20% (Цаган-Олуевский массив), при поздней — не превышает 10—15% (Заурулунгуевский массив).

Реакции мирмекитизации при образовании плагиоклаза № 20 и № 15 имеют следующий вид:



Согласно приведенным схемам, процесс мирмекитизации должен проходить с привнесом CaO и Na₂O и выносом K₂O и сопровождаться уменьшением объема. В шлифах уменьшения объема при мирмекитизации не наблюдается. Постоянство объема можно было бы объяснить выделением в мирмекитовых вростках избыточного, против реакции, количества кварца за счет растворов пересыщенных SiO₂.

Соотношение между новообразованным плагиоклазом и мирмекитовыми вростками кварца в свое время было подсчитано Бекке и оказалось полностью соответствующим реакции. Нами подобные подсчеты были повторены в гранитах Цаган-Олуевского массива. Плагиоклаз мирмекитов замерялся на столике Федорова, а соотношение плагиоклаза и кварца в мирмекитовых каемках путем подсчета с помощью сетчатого окуляра-микрометра. Полученные результаты хорошо согласуются с расчетными данными и избытка кварца не обнаруживают.

Для суждения о температурах мирмекитизации нами были изучены газовой-жидкие включения в кварцах гнейсовидных гранитов Цаган-Олуевского и гранитах Кондуевского массивов, где мирмекитизация проявлена наиболее интенсивно.

В кварцах гнейсовидных гранитов по сравнению с лейкократовыми гранитами очень много включений, все они приурочены к секущим трещинам. Особенно велики скопления их на контакте гнейсовидных и лейкократовых пород.

Много включений гомогенизирующихся в жидкость при температуре 320—380°, отношение газа к жидкости 20 : 80 — 30 : 70. В шлифах с хорошо выраженной мирмекитизацией в большом количестве встречаются включения с температурой гомогенизации (в газ) 300—400°, объемные отношения газа к жидкости — 40 : 60 — 50 : 50. В той части массива, где проявляется ранняя мирмекитизация, причем ранние мирмекиты подверглись более поздней калишпатизации, ей соответствуют температуры порядка 600—630°. В ряде случаев видно, что мирмекитизация развивается по калишпату с тонкими пертитами распада.

На основании наблюдаемых в мирмекитизированных породах температур гомогенизации газовой-жидких включений нами был выделен ряд температурных интервалов и рассчитаны тетракорические показатели связи между проявлением мирмекитизации и данными температурами. Результаты расчетов сведены в табл. 1.

Из таблицы видно, что для мирмекитизации наиболее вероятен температурный интервал 350—450°. Не исключена возможность, что высокотемпературная мирмекитизация происходит при более высоких температурах, поскольку в породах с интенсивной мирмекитизацией имеются включения с температурой гомогенизации до 630°. В мирмекитизированных породах имеются включения, гомогенизирующиеся в газ.

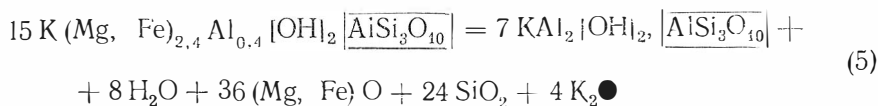
Полученные температуры соответствуют экспериментальным данным Боуэна и Туттла (1952). Согласно их диаграмме распад твердого раствора каликатровых полевых шпатов начинается при температурах порядка 660°. Следовательно, верхний температурный предел мирмекитизации не может быть выше 650°.

Мусковитизация в изученных нами массивах наиболее интенсивно проявляется в породах более поздних этапов становления сложно построенных интрузий — мелкозернистых лейкократовых породах Заурулюнгуевского массива, аляскитовых и аплитовидных гранитах и гранит-порфирах Куйтунского массива, а также в биотитовых гранитах и гранит-порфирах Тымагерского штока.

В петрохимическом отношении указанные породы отличаются высоким содержанием SiO₂, преобладанием K₂O над Na₂O и пересыщенностью глиноземом.

Мусковит развивается по биотиту, плагиоклазу и калишпату. В Заурулюнгуевском массиве плагиоклаз и биотит мусковитизированы в одинаковой степени, в Тымагерском штоке преобладает мусковитизация плагиоклаза, в Куйтунском массиве — биотита. Мусковитизация калишпата во всех массивах играет подчиненную роль.

Схема реакции мусковитизации биотита имеет следующий вид:



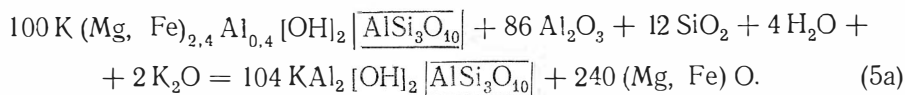
$$\Delta V = - 30,5 \, \%$$

Особенность данной реакции — интенсивный вынос оснований, в том числе и сильных, а следовательно, кислый характер растворов, выделение в процессе реакции воды и значительное уменьшение объема новообразованных минералов по сравнению с замещаемым минералом. Выделение воды при минералообразовании свидетельствует о повышении температуры. Маловероятно, чтобы постмагматический процесс, протекающий на фоне общего остывания интрузива, сопровождался повышением температуры. К тому же относительное содержание воды в мусковите (12,67%) больше, чем в биотите (11,72%). Не соответствует наблюдениям в шлифах и значительное уменьшение объема, которое должно быть при данной реакции. В силу этого нами была рассчитана реакция мусковитизации биотита без изменения объема.

Таблица 1

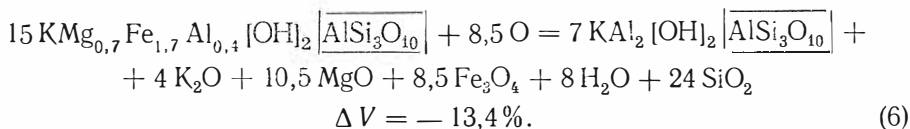
Температурный интервал, °С	r_{++}	χ^2	P	Преобладающий тип гомогенизации
550—650	0,12	0,98	0,950	В жидкость
450—550	0,24	3,90	0,950	
400—500	0,70	33,30	0,999	
300—400	0,64	18,45	0,999	
350—450	0,90	55,00	0,999	

Обозначения: r_{++} — тетраэдрический показатель связи; χ^2 — величина для определения достоверности показателя связи; P — вероятность.

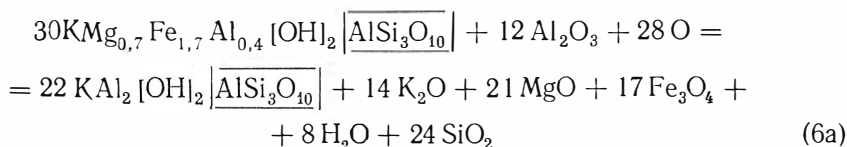


Эта реакция предполагает значительную подвижность алюминия.

Наблюдения в шлифах показывают, что мусковитизация биотита иногда сопровождается образованием вторичного магнетита. Схема реакции ее следующая:



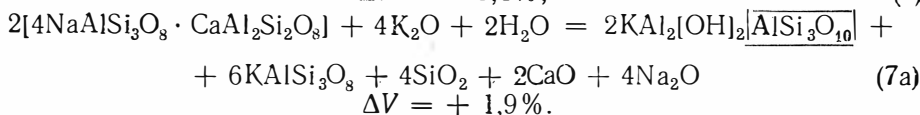
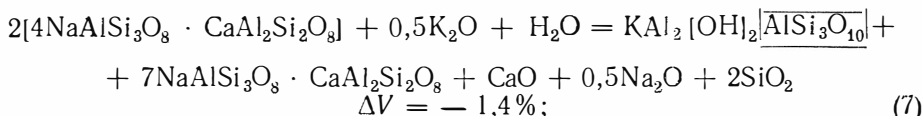
Та же реакция без изменения объема:



Как видно из приведенных схем, особенность реакции, выражающаяся в выделении воды в процессе реакции и выносе оснований, не изменяется.

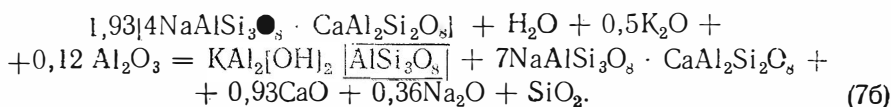
Мусковитизация плагиоклаза, судя по наблюдениям в шлифах, вызывает деанортизацию. Замещается, как правило, центральная более богатая анортитом часть зерна. Процесс протекает с некоторыми вариациями. Так, в Заурулюнгуйевском массиве конечными продуктами являются мусковит и альбит с содержанием около 10 % анортита, в Тымаггерском штоке мусковитизация плагиоклаза сопровождается образованием вторичного калишпата. Мусковит здесь узорчатый. Вторичный калишпат дает симплектитовые сростки с мусковитом, представлен микроклином. В отдельных, более крупных сростках видна микроклиновая решетка.

Схемы реакций мусковитизации плагиоклаза имеют следующий вид:



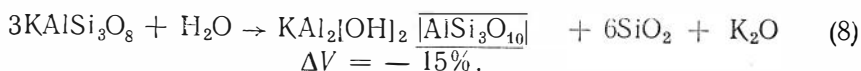
Как видно из приведенных схем, мусковитизация плагиоклаза происходит при повышенной активности калия с выносом CaO и Na₂O. Причем в случае реакции (7) количество молей привнесенного калия в восемь раз меньше, чем в случае реакции (7a), что может свидетельствовать о более высокой концентрации калия в растворах при образовании по плагиоклазу мусковита и калишпата. Объемные эффекты реакций невелики.

При пересчете реакции (7) на постоянный объем имеем схему, которая мало отличается от исходной:

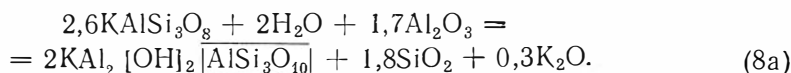


Калишпат мусковитизирован позднее, чем плагиоклаз и биотит. Мусковит в нем развивается по трещинам, захватывая иногда и альбитовые прожилки.

Схема реакции мусковитизации калишпата:



То же, но без изменения объема:



Сопоставляя все четыре реакции мусковитизации, видим, что характер растворов был существенно различен — мусковитизация биотита и калишпата сопровождается выносом, а мусковитизация плагиоклаза — привносом K_2O . Разнятся реакции и по отношению к воде. При мусковитизации биотита реакции проходят с выносом, а при мусковитизации плагиоклаза и калишпата — с поглощением воды.

Интенсивное развитие мусковитизации биотита и плагиоклаза в Заурулунгуевском массиве, а также наличие фактов развития мусковита по калишпату и альбитовым прожилкам в калишпате, позволяют предполагать, что в ходе этого процесса имело место перераспределение калия.

Большая часть газовой-жидких включений в кварце с интенсивно проявленной мусковитизацией всегда гомогенизируется в газ с температурами, достигающими порой до 650° . При этом в Тымаггерском штоке, где преобладает мусковитизация плагиоклаза, температуры гомогенизации газовой-жидких включений относительно низки (до 450°), в Заурулунгуевском и Куйтунском массивах, где наряду с плагиоклазом интенсивно мусковитизируется биотит, проявляется ряд включений с температурой гомогенизации $510-690^\circ$. Размер включений от 0,0001 до 0,001 мм, степень наполнения высокая — отношение газа к жидкости 40 : 60 — 75 : 25.

Учитывая, что при мусковитизации биотита и плагиоклаза большая часть газовой-жидких включений всегда гомогенизируется в газ, можно предположить, что мусковитизация в данном случае происходит под влиянием высокотемпературных растворов богатых летучими (типа флюида).

Для определения интервала температур мусковитизации, на основе наблюдаемых температур гомогенизации газовой-жидких включений, нами были вычислены тетраэдрические показатели связи для ряда температурных интервалов и проявлений мусковитизации (табл. 2).

Максимальная величина показателя связи ($r = 0,55-0,56$) наблюдается в интервале $400-600^\circ$ и принимается нами в качестве температурного интервала для процесса мусковитизации биотита и плагиоклаза. При этом

Т а б л и ц а 2

Температурный интервал, $^\circ\text{C}$	r	χ^2	P	Преобладающий тип гомогенизации
300 — 350	0,37	9,30	0,990	В жидкость
450 — 500	0,56	21,43	0,999	В газ
450 — 550	0,56	21,43	0,999	»
400 — 600	0,55	20,57	0,999	»
550 — 700	0,43	12,60	0,999	»

Т а б л и ц а 3

Температурный интервал, $^\circ\text{C}$	r	χ^2	P	Преобладающий тип гомогенизации
250 — 350	0,64	27,82	0,999	В жидкость
350 — 450	0,71	37,78	0,999	»
450 — 500	0,29	5,80	0,950	»
250 — 450	0,81	45,27	0,999	»

мусковитизация биотита ближе к верхнему пределу данного интервала, а мусковитизация плагиоклаза — к нижнему.

Альбитизация в изученных массивах широкого распространения не имеет. Проявляется она преимущественно в виде пертитов замещения по калишпату, каевок альбита вокруг плагиоклаза на границе с калишпатом и отложений зернышек вторичного альбита по швам калишпата и трещинам в калишпате. К альбитизации можно отнести развитие очень кислого плагиоклаза по калишпату, сопровождающееся выделением тонких мирмеки-товых вростков кварца.

В несколько большей степени, чем в других массивах, альбитизация отмечается в лейкократовых гранитах Цаган-Олуя, гранитах Заурулюн-гуевского массива и гранитах Тымагурского штока. Но относительно слабое развитие этого процесса, по-видимому, не смогло вызвать заметных петрохимических изменений в рассматриваемых гранитоидах.

В кварце альбитизированных пород постоянно отмечаются газовой-жидкие включения, гомогенизирующиеся в жидкость при сравнительно невысоких температурах (250—450°). Размеры включений в пределах 0,0001—0,001 мм, степень наполнения высокая — отношение газа к жидкости 40 : 60 — 15 : 85.

Для установления температурного интервала процесса альбитизации нами вычислен тетрагорический показатель связи, между проявлениями альбитизации и рядом температурных интервалов, в которых отмечалась гомогенизация газовой-жидких включений в кварце альбитизированных пород (табл. 3).

Учитывая резкое уменьшение тетрагорического показателя связи в интервале 450—500° и высокую связь в интервале 250—450°, принимаем для процесса альбитизации интервал температур 250—450°.

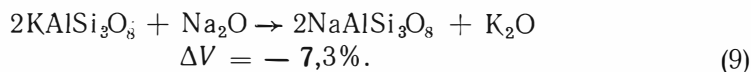
Наши результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными. В опытах И. П. Иванова (1962) по альбитизации кварцево-биотитовых сланцев, проводимых при высоких температурах и давлении 1000 кг/см², альбит в ассоциации с мусковитом (серицитом), кварцем и магнетитом образовывался в интервале 280—520°.

Поскольку при альбитизации газовой-жидкие включения имеют высокую степень наполнения и гомогенизируются в жидкость, растворы, вызывающие альбитизацию, были жидкими.

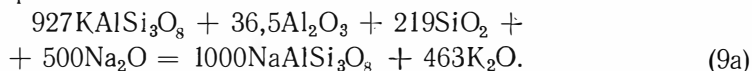
О составе растворов можно судить по экспериментальным данным И. П. Иванова. От 350 до 400° альбитизация широко проявляется при воздействии раствора метасиликата натрия, галлоидный раствор при этих температурах никаких изменений не вызывает. Карбонат натрия занимает промежуточное положение.

Учитывая относительно слабое развитие процессов альбитизации и наличие углекислоты в газовой-жидких включениях, можно предположить, что в наших гранитоидах альбитизация происходила под влиянием карбонатного раствора натрия.

Схема реакции альбитизации калишпата при инертном поведении алюминия:



Та же реакция при постоянном объеме:

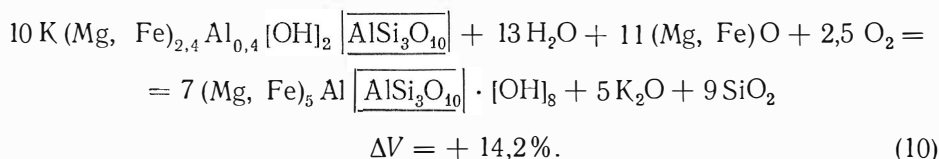


В обоих случаях реакция протекает при повышенной активности натрия. Поскольку при воздействии на граниты горячей воды часть SiO₂ и Al₂O₃ всегда переходит в раствор, вторая реакция более вероятна, чем первая.

Хлоритизация биотита отмечается во всех изученных массивах. Наиболее интенсивно она проявляется в аляскитовых гранитах южной части Куйтунского массива, в биотитовых гранитах центральной части Тымагерского штока и в гранитоидах юрских штоков района с. Золотоноша. В остальных массивах — Цаган-Олуевском, Кондуевском и Заурулунгуевском — этот процесс отмечается достаточно часто, но какой-либо приуроченности к определенному типу пород или положению в массиве не обнаруживает.

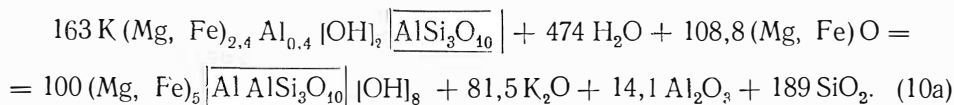
Проявляется хлоритизация биотита различно: 1) по биотиту развивается только хлорит (Цаган-Олуевский и Кондуевский массивы); 2) совместно с хлоритом выделяются магнетит (юрские штоки района с. Золотоноша); 3) вместе с хлоритом развиваются минералы группы эпидота (Заурунгуевский массив).

Для суждения о характере происходящих процессов нами составлены схемы реакций для каждого из трех случаев. При этом формула биотита взята на основании пересчета анализов биотита из гранитоидов изученных нами массивов.



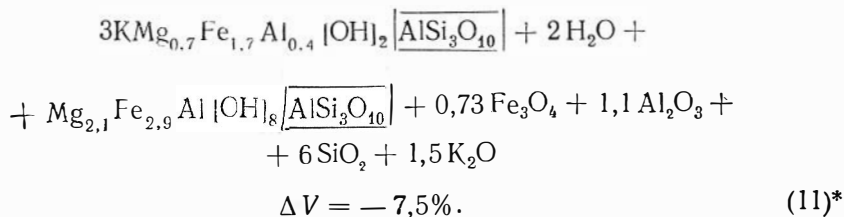
В ряде случаев в Цаган-Олуевском и Кондуевском массивах в плаггиоклазах вокруг хлоритизированного биотита возникают тонкие трещинки, что, возможно, связывается с увеличением объема при хлоритизации.

Если принять, что реакция хлоритизации биотита проходит при постоянном объеме, схему ее можно представить в следующем виде:



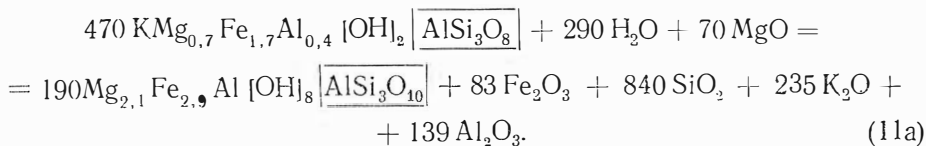
Сопоставляя реакции (10) и (10a) видим, что характер растворов в обоих случаях одинаков. Поскольку гидроокислы магния и железа мало растворимы в щелочных средах, растворы должны быть кислыми.

Приведенная схема реакции исключает возможность образования магнетита при хлоритизации биотита, так как железо и магний в этом случае ведут себя достаточно подвижно. Следовательно, если хлоритизация биотита сопровождается выделением магнетита, реакцию надо рассчитывать исходя из инертного поведения железа.



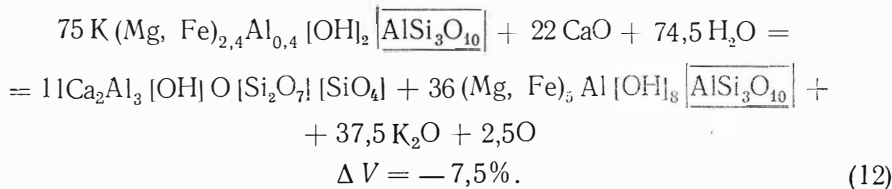
* Соотношение между Mg и Fe в биотите взято на основе химических анализов, в хлорите — на основании определения содержания железистого компонента по оптическим данным.

При условии постоянства объема эта схема видоизменяется следующим образом:

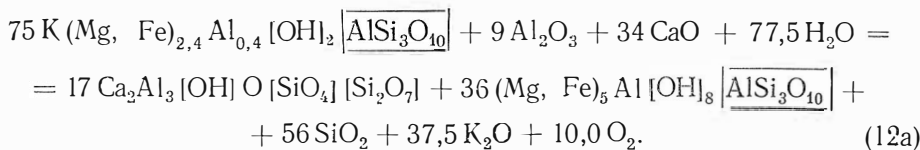


Обе реакции сопровождаются выносом алюминия и калия и отличаются по поведению Mg, при реакции (11) магний инертен, тогда как при реакции (11a) — подвижен.

И, наконец, образование совместно с хлоритом минералов группы эпидота требует привноса CaO.



Та же реакция при постоянном объеме:



Здесь мы имеем интенсивный вынос оснований, что свидетельствует о кислом характере растворов. Это подтверждает и привнос кальция, поскольку в щелочных средах растворимость гидроокиси кальция понижена уже при температуре 200—300°.

Сопоставление всех трех реакций хлоритизации биотита показывает, что растворы во всех случаях кислые, но их состав и степень кислотности различны, что и отразилось на конечных продуктах реакций.

Различие в характере растворов при хлоритизации биотита хорошо согласуется с общими особенностями постмагматической минерализации в массивах, где проявлен тот или иной тип хлоритизации биотита. В Цаган-Олуевском массиве с развитой мирмекитизацией хлоритизация происходила под влиянием умеренно кислых растворов и эпидота нет. В Заурулюн-гуевском массиве, где интенсивно проявляется кислотное выщелачивание, при изменении биотита выделяется обильный клиноцоизит.

Интересно соотношение между хлоритизацией и серицитизацией. Вокруг хлоритизированных биотитов по тонким трещинкам в плагиоклазе всегда наблюдается серицитизация плагиоклаза. Но так как этот процесс требует привноса калия, а при хлоритизации биотита калий выделяется, здесь, как и в случае мусковитизации биотита и плагиоклаза, происходит перераспределение K₂O.

Вторичные газово-жидкие включения в кварце в породах с хлоритизированным биотитом обычно имеют сравнительно невысокие температуры гомогенизации и гомогенизируются в жидкость. Степень наполнения включений высокая, размер включений 0,0001—0,001 мм. На основании сопоставления температур гомогенизации газово-жидких включений с проявлениями хлоритизации биотита в различных массивах нами вычислены тетраэдрические

показатели связи для хлоритизации и ряда температурных интервалов (табл. 4)

Т а б л и ц а 4

Температурный интервал, °С	r	χ^2	P	Преобладающий тип гомогенизации
250 — 300	0,50	17,00	0,999	В жидкость
300 — 350	0,64	43,50	0,999	»
350 — 450	0,77	51,20	0,999	»
450 — 500	0,30	6,12	0,950	»

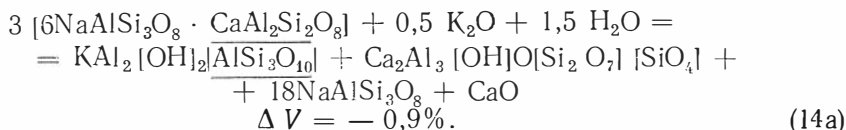
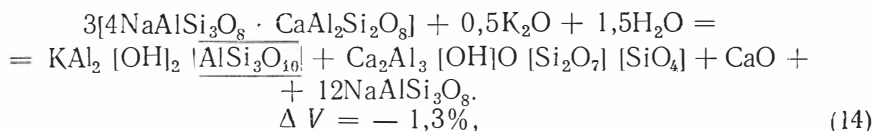
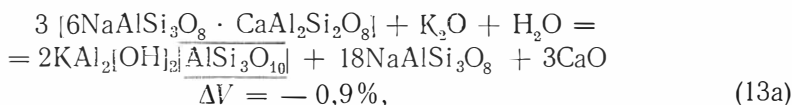
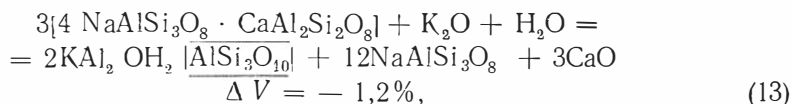
Наиболее высокая мера связи в интервале 350—450°, что и принимается нами в качестве наиболее вероятного температурного интервала для хлоритизации. Доказательством достоверности его служит наличие среди продуктов изменения биотитов септохлоритов, которые

хорошо диагностируются рентгенографически в гранитоидах района с. Золотоноша. Согласно экспериментальным данным В. Нельсона и Р. Роя (1963), септохлориты устойчивы до 450°. При более высокой температуре устойчивы не септохлориты, а хлориты с ячейкой 14 Å.

Серицитизация плагиоклаза — один из наиболее распространенных процессов в гранитоидах. Особенно интенсивно она развита в Заурулунгуевском массиве, в штоках района с. Золотоноша и в Тымагерском штоке. В Цаган-Олуевском и Кондуевском массивах серицитизация развита слабо и по масштабам проявления сопоставима с хлоритизацией.

Отмечаются два типа серицитизации: 1) по плагиоклазу развивается только серицит и 2) совместно с серицитом по плагиоклазу образуются минералы группы эпидота, при этом замещению подвергается анортитовая молекула.

Приводим соответствующие схемы реакций при замещении плагиоклаза серицитом, а также серицитом и эпидотом:



Все реакции происходят с привносом K_2O и выносом CaO , причем привнос и вынос почти уравнивают друг друга. Уменьшение объема относительно невелико и связано с переходом алюминия из четверной координации в анортите в шестерную координацию в сериците.

Газово-жидкие включения в породах с интенсивным развитием серицитизации всегда гомогенизируются в жидкость при относительно невысоких температурах. Для установления наиболее вероятных температурных интервалов серицитизации нами вычислены тетраэдрические показатели

Таблица 5

температурный интервал, °С	r_{++}	γ	P	Преобладающий тип го-могенизации включений
200 — 250	0,31	6,80	0,990	В жид-кость
250 — 300	0,44	13,55	0,999	»
300 — 350	0,41	11,77	0,999	»
350 — 400	0,32	7,17	0,990	»
400 — 500	0,29	5,80	0,950	»
250 — 350	0,60	24,30	0,999	»

связи между проявлениями серицитизации и рядом температурных интервалов (табл. 5).

Наиболее высокий показатель связи получен для интервала температур 250—350°, который мы и принимаем, как наиболее вероятный для серицитизации.

Пелитизация калишпата в изученных массивах развита слабо. В пелитизированных калишпатах Заурулюнгуевского массива, переполненных газовой жидкими включениями, темпе-

ратура гомогенизации от 170 до 220°, отношение газа к жидкости 30 : 70, размер включений 0,0001 мм, все включения гомогенизируются в жидкость.

На основе приведенных выше реакций нами составлены две таблицы, в которых все расчеты проведены на одну грамм-молекулу замещаемого минерала. Табл. 6 составлена с учетом инертного поведения алюминия, табл. 7 — для условий постоянства объемов замещаемого и вновь образующегося минерала. Анализ этих таблиц позволяет сделать следующие выводы.

1. При постоянстве объемов все постмагматические процессы проходят с преобладанием выноса над привносом, что приводит к увеличению пористости пород. Это подтверждается данными Г. Н. Щербы (1964, стр. 117) о физических свойствах исходных пород и грейзенов, где, в частности, показано, что пористость мусковито-кварцевого гранита по грейзену увеличивается по сравнению с гранитом более чем на 10%.

2. При допущении возможности изменения объемов (см. табл. 7) во всех процессах кроме калишпатизации и альбитизации плагиоклаза вынос также преобладает над привносом и объемные эффекты реакций отрицательные.

3. Особенности привноса и выноса вещества при калишпатизации резко отличаются от всех остальных процессов. При калишпатизации на одну грамм-молекулу замещаемого минерала необходим привнос нескольких грамм-молекул калия и кремнезема, тогда как при остальных постмагматических процессах на одну грамм-молекулу замещаемого минерала привносятся доли грамм-молекул щелочей и кремнезема. Условием переноса такого количества вещества, которое имеет место при калишпатизации, скорее соответствует легко подвижный, богатый летучими кремнием и щелочами, расплав. Тогда как при остальных постмагматических процессах вероятнее растворы с относительно невысокой концентрацией щелочей и кремнезема. Это подтверждается и характером газовой-жидких включений в кварце.

4. Подавляющая часть постмагматических процессов сопровождается выпадением кварца. Таким образом, часть кварца в гранитах, несомненно, является вторичной.

5. Состав и количественные соотношения привнесенных и вынесенных окислов при мусковитизации биотита и плагиоклаза, хлоритизации биотита и серицитизации плагиоклаза, мусковитизации и хлоритизации биотита и постоянное совместное проявление этих процессов позволяют говорить о перераспределении калия и магния.

6. Поскольку процессы замещения проходят легче при меньшем перемещении вещества и в гранитоидах не наблюдается резко выраженных

Т а б л и ц а 6

Процесс	Замещается		Образуется		Привнос	Вынос	Объемный эффект	Вес. % на 1 г. жол. замещающего мин. р.		Температурный интервал, °C	Агрегатное состояние растворов
	минерал	мол. объем, см ³ /моль	минерал	мол. объем, см ³ /моль				привнос	вынос		
Калишпация	Плагиоклаз № 20 (1316,8)	505	Калишпат	654	3K ₂ O 4SiO ₂	2Na ₂ O CaO	+29,5	39,7	13,7	700—860	Преобладают включения, гомогенизирующиеся в газ
	Плагиокл. № 15 (1851)	707	»	872	4K ₂ O 4SiO ₂	3Na ₂ O CaO	+23,3	33,3	13,1		То же
	Калишпат (278,26)	109	Плагиоклаз № 20 Кварц	84,1 15,1	0,33Na ₂ O 0,17CaO	0,5K ₂ O	— 8,9	2,3	3,6	350—450 до 630	Преобладают включения, гомогенизирующиеся в газ
»	»	109	Плагиоклаз № 15 Кварц	99,2 88,4 11,3	0,38Na ₂ O 0,13CaO	0,5K ₂ O	— 8,5	1,7	2,5		То же
	Бютит (452,85)	147,6	Мусковит Кварц	99,7 66,3 36,3	—	0,26K ₂ O 2,4 (Mg, Fe)O	—30,5	—	37,2		Преобладают включения, гомогенизирующиеся в газ
	»	147,6	Мусковит Кварц Магнетит	102,6 66,3 36,3 25,2	—	0,53H ₂ SO ₄ 0,26K ₂ O 0,7MgO 0,9H ₂ O	—13,4	—	11,5	400—600	То же
»	Плагиоклаз № 20 (1316,8)	505	Мусковит Плагиоклаз № 12 Кварц	127,8 71,0 404,0	0,25K ₂ O	0,25Na ₂ O	— 1,4	1,8	3,3		»
	Калишпат (278,26)	109	Мусковит Кварц	22,7 497,7 47,3 45,4	0,5H ₂ O	0,5CaO	—15,0	—	1,7		»
	Калишпат	109	Альбит	92,7 101	0,33H ₂ O	0,33K ₂ O					
Альбитизация	Калишпат	109	»	606	0,5Na ₂ O	0,5K ₂ O	— 7,5	11,2	16,9	250—450	Включения гомогенизируются в жидкость
	Плагиоклаз № 20	505	»	168,7	Na ₂ O	CaO	+20,0	4,7	4,3		То же
Хлоритизация	Бютит	147,6	Хлорит		1,1 (Mg, Fe)O 1,3H ₂ O	0,5K ₂ O 0,9SiO ₂	+14,2	14,6	22,4	350—450	»

Окончание табл. 6

Процесс	Замещается		Образуется		Привнос	Вынос	Объемный эффект	Вес. % на 1 г. моля замещаемого минерала		Температурный интервал, °С	Агрегатное состояние растворов
	минерал	мол. объем, см ³ /моль	минерал	мол. объем, см ³ /моль				привнос	вынос		
Хлоритизация	Бiotит	147,6	Хлорит Магнетит Кварц	80,3 10,8 45,4 <u>136,5</u>	0,66H ₂ O	0,5K ₂ O 0,37Al ₂ O ₃	-7,2	—	19,1	»	Включения гомогенизируются в жидкость
»	»	147,6	Хлорит Клиноцоизит	115,7 20,6 <u>136,3</u>	0,3CaO 1,0H ₂ O	0,5K ₂ O 1,12SiO ₂	-7,5	4,1	25,2		
Серпентизация	Плагноклаз № 20	505	Серпент Альбит	94,7 404,0 <u>498,7</u>	0,33K ₂ O 0,66H ₂ O	CaO	-1,2	2,4	4,2		
»	Плагноклаз № 15	707	Серпент Альбит	94,7 606,0 <u>700,7</u>	0,33K ₂ O 0,66H ₂ O	CaO	-0,9	1,7	3,0		
»	Плагноклаз № 20	505	Серпент Клиноцоизит Альбит	47,3 47,0 404,0 <u>498,0</u>	0,17K ₂ O 0,5 H ₂ O	0,33CaO	-1,3	1,2	1,4	То же	
»	Плагноклаз № 15	707	Серпент Клиноцоизит Альбит	47,3 47,0 606,0 <u>700,3</u>	0,17K ₂ O 0, 5H ₂ O	0,33CaO	-0,9	0,9	1,0	»	

Таблица 7

Процесс	Замещается		Образуется		Привнос	Вывос	Вес. % на замещаемого минерала		Температурный интервал	Агрегатное состояние растворов
	минерал	мол. объем, см ³ /моль	минерал	мол. объем, см ³ /моль			привнос	вывос		
Калишпатизация	Плагиоклаз № 20	505	Калишпат	505	2,3K ₂ O	0,69Al ₂ O ₃ 2Na ₂ O CaO 0,11SiO ₂	16,4	19,5	700—860	Преобладают включения, гомогенизирующиеся в газ
»	Плагиоклаз № 15	707	»	707	3,24K ₂ O	3 Na ₂ O CaO 0,76Al ₂ O ₃ 0,54SiO ₂	16,5	19,0		То же
Мусковитизация	Биотит	147,6	Мусковит	147,6	0,86Al ₂ O ₃ 0,12SiO ₂ 0,02K ₂ O 0,04H ₂ O	2,4(Mg, Fe)O	21,4	31,8	400—600	Преобладают включения, гомогенизирующиеся в газ
»	»	147,6	» Кварц Магнетит	104,1 14,8 26,3 145,2	0,4Al ₂ O ₃	0,5K ₂ O 0,7MgO 0,27H ₂ O	9,0	16,6		То же
»	Плагиоклаз № 20	505	Мусковит Плагиоклаз № 12 Кварц	73,6 418,2 11,7 503,5	0,26K ₂ O 0,06Al ₂ O ₃ 0,51H ₂ O	0,19Na ₂ O 0,48CaO	2,3	2,9		»
»	Калишпат	109	Мусковит	109	0,66Al ₂ O ₃ 0,77H ₂ O	0,11K ₂ O	24,2	3,7		»

Процесс	Замещается		Образуется		Привнос	Вынос	Рес. % на 1 г-мол. замещающего минерала		Температурный интервал	Агрегатное состояние расплава
	минерал	мол. объем, см ³ /моль	минерал	мол. объем, см ³ /моль			при-нос	вынос		
Альбитизация	»	109	Альбит	109	0,24Na ₂ O 0,08Al ₂ O ₃ 0,24SiO ₂	0,5K ₂ O	13,5	17,0	250—450	Включения гомогенизируются в жидкость
Альбитизация	Плагиоклаз № 20	505	Альбит	505	0,5Na ₂ O SiO ₂	CaO Al ₂ O ₃	6,9	12,0		То же
Хлоритизация	Биотит	147,6	Хлорит	149,0	0,67 (Mg, Fe)O 2,9H ₂ O	0,5K ₂ O 1,14SiO ₂	8,8	25,5		»
»	»	147,6	Магнетит Кварц	114,7 5,9 31,0 151,6	0,22MgO 1,47H ₂ O	0,5K ₂ O 0,24Al ₂ O ₃	2,0	15,8	220—350	»
»	»	147,6	Хлорит Клиноцо-изит	115,7 31,9 147,6	0,12Al ₂ O ₃ 0,45CaO 2H ₂ O	0,5K ₂ O 0,75SiO ₂	8,3	20,4		Включения гомогенизируются в жидкость

объемных эффектов, калишпатизация плагиоклаза, мусковитизация биотита, альбитизация калишпата и плагиоклаза должны проходить при постоянном объеме, а мусковитизация плагиоклаза и калишпата с уменьшением объема. Хлоритизация биотита с выделением магнетита более вероятна при постоянном объеме. Хлоритизация биотита без выделения магнетита, судя по наблюдениям в шлифах, проходит с небольшим увеличением объема. Серицитизация плагиоклаза с одинаковой степенью вероятности может проходить и при постоянном и при уменьшенном объеме, поскольку объемные эффекты реакций очень малы.

7. В высокотемпературных процессах преобладает вынос, а в низкотемпературных — привнос K_2O .

8. Na_2O при постмагматических процессах либо перемещается, либо привносится (мирмекитизация, альбитизация). Вынос Na_2O отмечается лишь при мусковитизации плагиоклаза.

9. В реакциях, проходящих при постоянном объеме, необходимо допускать перемещение больших количеств алюминия. При этом преобладают реакции с привносом алюминия.

10. CaO преимущественно выносятся. Вынос более интенсивен для низкотемпературных процессов.

11. В постмагматических процессах магний более подвижен, чем железо.

При попытке оценить давление, которое существовало в постмагматическом растворе в момент залечивания трещин в кварце цаган-олуевских, кондуевских и тымагерских гранитоидов, рассматривались два типа включений.

1. Включения, содержащие углекислоту и встречающиеся обычно в лейкократовых гранитах. Они приурочены, как правило, к секущим кварцевым трещинам, а следовательно, являются вторичными. В одном зерне кварца размером 0,7—1,0 мм насчитывается 30—40 подобных включений размером от 0,0001 до 0,001 мм. Гомогенизируют в газ при температуре 250—300°. Газовый пузырек (CO_2) исчезает при 27—28°. Здесь же сингенетичное водное включение гомогенизирует при температуре 250° в жидкость. В нашем случае при плотности углекислоты, равной 0,64—0,69 г/см³, давление равно 780—900 атм.

2. Включения, содержащие газ, твердую фазу, жидкость. Такие включения встречены нами в гнейсовидных гранитах Цаган-Олуевского массива (табл. 8) и в граносиенитах штоков у с. Золотоноши (табл. 9) и Красные Борзишки (табл. 10).

Содержание газа равно 20%, жидкости — 60, твердой фазы — 20%. Принимая определяемый раствор за 30%-ный, с помощью диаграммы РТ 30%-ного раствора $NaCl$ (Лемлейн, Клевцов, 1956) находим давление, со-

Таблица 8

№ обр.	№ включения	Температура гомогенизации газовой фазы, °C	Температура гомогенизации твердой фазы, °C	Разница температур, °C	Давление, атм
110	1	430	550	120	1500
	2	430	550	120	1500
	3	430	550	120	1500
	4	420	550	110	1400
	5	420	530	110	1400

Таблица 9

№ обр.	№ включения	Температура гомогенизации газовой фазы, °C	Температура гомогенизации твердой фазы, °C	Разница температур, °C	Давление, атм
169	1	490	630	140	1700
	2	490	600	110	1350
	3	420	540	120	1500
159	1	340	560	220	3200
	2	340	400	60	800
	3	250	500	250	2500
	4	260	400	140	1500

Таблица 10

№ обр.	№ включения	Температура гомогенизации газовой фазы, °С	Температура гомогенизации твердой фазы, °С	Разница температур, °С	Давление, атм.
177	1	370	510	140	1400
	2	380	500	120	1400
178	1	240	490	250	1700
	2	100	370	270	3000
	3	220	350	130	2500

ответствующее растворам в момент захвата включения. В нашем случае оно будет равно 1400—1500 атм.

Очень интересные данные о давлении получены для штоков Красные Борзишки и Золотоноша. Здесь включений встречено много, причем все они сильно концентрированы; иногда все включение заполнено твердой фазой (содержание

жидкости 1—3%, газа — 10—15%).

В первом случае давление соответствует постмагматическим растворам, устремляющимся по трещинам. Во втором случае видим разброс данных, характеризующих давление, который можно объяснить наличием первично-вторичных включений и наличием вторичных включений, соответствующих различным постмагматическим растворам. Такой же разброс получается и при замерах температур во включениях.

ВЫВОДЫ

1. Выделяются два типа газовой-жидких включений — первично-вторичные, которым соответствуют температуры гомогенизации от 700 до 860° и вторичные — с более низкими температурами гомогенизации.

2. Наиболее высокотемпературные включения отмечены в лейкократовых гранитах. Гомогенизируются они в различных массивах по-разному. В Куйтунском массиве и в штоках, рвущих Заурулюнгуевский массив, гомогенизация идет в газ, в Цаган-Олуевском массиве — в жидкость.

3. Постмагматические растворы, характерные для конкретных постмагматических процессов, различаются по температуре, давлению, составу и агрегатному состоянию (табл. 6—10).

4. Температурные интервалы отдельных постмагматических процессов перекрывают друг друга, что способствует перераспределению вещества.

5. В результате постмагматических процессов вынос вещества преобладает над привнесом несмотря на то, что значительная часть кремнезема перераспределяется и выпадает в виде вторичного кварца при процессах мусковитизации биотита, калишпата и плагиоклаза, мирмекитизации и хлоритизации биотита.

6. В высокотемпературных постмагматических растворах (мирмекитизация и хлоритизация биотита) активность калия понижена, в низкотемпературных (серцитизация, поздняя калишпатизация) — повышена.

7. Высокотемпературное замещение плагиоклаза калишпатом происходит в позднемагматическую стадию.

ЛИТЕРАТУРА

- Афанасьев Г. Д. (1949). Явления микроклинизации в гранодiorитовых интрузиях батолитового типа Западного Кавказа. — Изв. АН СССР, серия геол., № 3.
- Барт Т. Ф. (1962). Измерения палеотемператур гранитных пород. М., Изд. АН СССР.
- Бородаевский М. В., Шмидт Л. И. (1956). Некоторые вопросы генезиса порфировидных пород Восточного Забайкалья. Зап. Всесоюз. минер. об-ва, вып. 3, стр. 359.

- Беус А. А., Замашкова Н. Е. (1962). О процессах высокотемпературного постмагматического метасоматоза в гранитоидах. — Изв. АН СССР, серия геол., № 4.
- Боуэн Н. Л., Туттл О. Т. (1952). Система $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O}$. Сб. «Полевые шпаты», т. I. М., ИЛ.
- Вартанова Н. С., Щербаклова З. В. (1964). О температурах постмагматических процессов в гранитоидах. — Докл. АН СССР, т. 159, № 6.
- Волженков А. И. (1940). Реакционные взаимоотношения, сопровождающие кристаллизацию гранитной магмы. Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 21, М.
- Григорьев Д. П. (1947). К вопросу о различии первичных и вторичных жидких включений в минералах. Минералогический сб. № 2 Львовского геол. об-ва. Львов.
- Долгов Ю. А. (1955). Особенности генезиса высокотемпературных кварцев. Минералогический сб. № 9 Львовск. геол. об-ва Львов, стр. 86—89.
- Бакуменко И. Т. (1965). О первичных включениях в магматических минералах и начальных экспериментах с ними. Сб. «Минералогическая термометрия и барометрия». М., «Наука».
- Ермаков Н. П. (1944). Определение температур образования гидротермальных минералов исследованием жидких включений. — Докл. АН СССР, т. 45, № 5.
- Ермаков Н. П. (1950). Исследования минералообразующих растворов. Харьков. Изд. Харьк. ун-та.
- Ермаков Н. П., Калюжный В. А. (1957). О возможности выявления истинных температур минералообразующих растворов. Тр. ВНИИП, т. I, вып. 2.
- Иванов И. П. (1962). О природе альбитизирующих растворов. Сб. «Экспериментальные исследования в области глубинных процессов» (по материалам симпоз. от 29 ноября — 1 декабря 1960). М., Изд. АН СССР.
- Калюжный В. А. (1955). Жидкие включения в минералах как геологический барометр. Минералогический сб. № 9 Львовского геол. об-ва. Львов.
- Калюжный В. А. (1958). К вопросу о герметичности жидких включений. Тр. ВНИИП, т. II, вып. 2.
- Коржинский Д. С. (1953). Очерк метасоматических процессов. В кн. «Основные проблемы в учении о магматических рудных месторождениях». М., Изд. АН СССР.
- Коржинский Д. С. (1956). Зависимость активности компонентов кислотности растворов и последовательность реакций при постмагматических процессах. — Геохимия, № 7.
- Леммлейн Г. Г., Клия О. М. (1952). Особенности залечивания трещин в кристалле в режиме снижающейся температуры. — Докл. АН СССР, т. 37, № 6.
- Леммлейн Г. Г., Клевцов П. В. (1956). Соотношение термодинамических параметров для воды и водных растворов. — Зап. Всесоюз. минералог. об-ва. Вторая серия, ч. 85, вып. 4.
- Лесняк В. Ф. (1955). О некоторых генетических особенностях гранитоидов одного из районов Сев. Кавказа, установленных по включениям минералообразующей среды. — Уч. зап. Львовского ун-та, вып. 2.
- Лесняк В. Ф. (1964). Основы анализа физико-химических свойств минералообразующих растворов по включениям в минералах. Изд. Львовского ун-та.
- Нельсон В., Рой Р. (1963). Синтез хлоритов и их структурный и химический состав. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». Под ред. В. С. Соболева. М., ИЛ.
- Плохинский Н. А. (1961). Биометрия. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР.
- Полыковский В. С. и др. (1963). К методике определения давления по включениям в кварце. Тр. МГРИ, т. 39. М.
- Попов А. П. (1962). К характеристике процесса взаимодействия полевых шпатов с водой в динамических условиях. Сб. «Экспериментальные исследования в области глубинных процессов» (по матер. симпоз. от 29 ноября — 1 декабря 1960). М., Изд-во АН СССР.
- Сендеров Э. Э. (1962). Взаимодействие роговой обманки с водными растворами в условиях повышенных температур и давлений. Сб. «Экспериментальные исследования в области глубинных процессов» (по материалам симпоз. от 29 ноября — 1 декабря 1960). М., Изд-во АН СССР.
- Смит Ф. Г. (1956). Геологическая термометрия по включениям в минералах. М., ИЛ.
- Соболев В. С. и др. (1964). Высокотемпературные включения в минералах пегматитов и гранитоидов. Докл. АН СССР, т. 157, № 2.
- Феодотьев К. М. (1962). Изменение микроклина под воздействием гидротермального раствора. Сб. «Экспериментальные исследования в области глубинных процессов» (по материалам симпоз. от 29 ноября — 1 декабря 1960). М., Изд-во АН СССР.

- Х и т а р о в Н. И. (1957). Химическая природа растворов, возникающих в результате взаимодействия воды с горными породами при повышенных температурах и давлениях. — Геохимия, № 6.
- Ш и п у л и н Ф. К. (1953). О значении газово-жидких включений для шифровки интрузивного процесса. — Докл. АН СССР, вып. 89.
-

N. S. Vartanova and Z. V. Shcherbakova

**THE CHARACTERISTICS
OF POST-MAGMATIC PHENOMENA IN THE GRANITES
OF THE EAST TRANSBAIKALIA BASED ON THE THERMOMETRICAL
DATA**

The article deals with mayor post-magmatic processes in granitoids: potassic feldspathization of plagioclase, muscovitization of biotite, plagioclase and feldspath, albitization, chloritization of biotite and sericitization.

By studying the gas-liquid inclusions into guarz and subsequent processing of the data obtained by methods of mathematical statistics, the temperature intervals of the processes examined have been established, as well as the aggregate condition of the solutions. Preliminary data on pressure have equally been obtained.

Analysis of the chemical reaction patterns characterizing the post-magmatic processes with calculation of volume correlation and loss and supply of matter has shown that as a result of post-magmatic processes loss prevails over supply and that redeposition of silica and accumulation of secondary quartz take place. Potassium concentration in low-temperature solutions increases.

On the basis of homogenizing temperatures and the character of the gas-liquid inclusions, chemism and thin section observations it is assumed that high-temperature potassic feldspathisation does not occur in the post-magmatic stage but in the late magmatic one.

В. Б. ВАСИЛЕНКО; Е. Т. БУБНОВ

ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ АСАКАН-ШУМИЛОВСКОГО МАССИВА

Изучение юрской редкометаллоносной Асакан-Шумиловской интрузии Центрального Забайкалья привело нас к заключению о многоэтапности ее формирования. Всего нами выделено шесть этапов (условимся называть их субфазами): 1) серые биотитовые резко неравнозернистые в различной степени порфировидные средне-мелкозернистые граниты и гранит-порфиры; 2) резко порфировидные среднезернистые биотитовые граниты; 3) крупнозернистые биотитовые граниты; 4) среднезернистые и мелкозернистые лейкократовые морион-граниты, часто миаролитовые; 5) гранитоиды, переходные по облику между биотитовыми гранит-порфирами и лейкократовыми морион-гранитами; 6) мелкозернистые миаролитовые лейкократовые пегматоидные граниты. Последовательность (снизу) и внешний облик пород каждой субфазы сходны во всех изученных массивах.

Для выделения близких во времени субфаз были использованы следующие критерии: а) пространственная ассоциация перечисленных разновидностей в различных участках Центрального Забайкалья, при которой эти разновидности, сами обособляясь в пространстве, в то же время логически дополняют друг друга, формируя единые обособленные массивы; б) переходы пород различных субфаз друг в друга (даже в пределах одного массива); в) последовательность выделенных субфаз как этапов геохимического развития единой магматической гранитной фазы.

Для пород массива характерны явления постмагматического метасоматоза: в резко порфировидных и крупнозернистых биотитовых гранитах это, в основном, микроклинизация, в породах остальных субфаз — альбитизация.

Нами изучена естественная термолюминесценция (ТЛ) кварца, плагиоклаза, микроклина и биотита из пород 1, 3, 4, 5, 6 субфаз наиболее типичного представителя интрузии — Асакан-Шумиловского массива и из одной пробы мелко-среднезернистого пегматоидного гранита дайки 1-го этапа.

Исследованные плагиоклазы по составу отвечают альбит-олигоклазу с содержанием от 5 до 20% при среднем значении для всех субфаз массива около 13% анортитового компонента. Величина угла оптических осей микроклинов изменяется от -80 до -88° при одинаковом среднем значении для всех субфаз. Железистость биотитов колеблется в необычайно широких для гранитоидов пределах — от 20 до 52%. Появление низкожелезистых биотитов, вероятно, связано с высокотемпературным постмагматическим ще-

лочным метасоматозом и наиболее характерно для гранитоидов 4-й субфазы, в меньшей мере для пород 5-й и 6-й субфаз. Биотиты из пород 1-й, 3-й субфаз и дайки 1-го этапа характеризуются железистостью, обычной для гранитоидов.

Цели настоящей работы: сравнительная характеристика термовысвечивания разных породообразующих минералов; изучение корреляционных связей между параметрами термолюминесценции минералов и радиоактивностью пород; нахождение тех параметров ТЛ, которые могут выступать в качестве показателей последовательности образования пород и минералов.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОРОДОБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ ГРАНИТОИДОВ

Как известно, кривая ТЛ минерала имеет один или несколько максимумов. Каждый максимум ТЛ можно охарактеризовать ординатой и абсциссой экстремальной точки — соответственно интенсивностью максимума термолюминесценции (I_m), выраженной в условных единицах, и температурой максимума ($t^\circ\text{C}$), площадью под максимумом ТЛ, которая пропорциональна числу запасенных электронов на данных уровнях захвата при равномерном нагреве и может интерпретироваться как накопленная светосумма (S) (Риль, 1946; Лущик, 1955а) энергией тепловой ионизации центров захвата (E_τ), выраженной в электрон-вольтах. E_τ характеризует энергию, необходимую для перехода электронов с уровней захвата в зону проводимости. При вычислении E_τ существенное значение имеет установление соотношения между вероятностью непосредственной рекомбинации (A_p) высвобожденных электронов с ионизированными центрами свечения и вероятностью повторных захватов (A_3) ловушками:

$$A_p \gg A_3, \quad (1)$$

$$A_p \ll A_3, \quad (2)$$

так как в зависимости от реализации условия (1) или (2) E_τ будет определяться соответственно:

$$E_\tau = \frac{kT_m^2}{\delta_m}, \quad (3)$$

$$E_\tau = \frac{2kT_m^2}{\delta_m}, \quad (4)$$

где k — постоянная Больцмана;

T_m — температура максимума ТЛ по Кельвину;

δ_m — полуширина пика ТЛ ($\delta_m = T_2 - T_m$, T_2 — температура точки на спадающей части кривой ТЛ, в которой $I_2 = 0,5 I_m$).

Изучение свойств кривых термолюминесценции по критериям, предложенным Ч. Б. Лущиком (1955, 1955а), показало, что для всех изученных минералов выполняется соотношение $A_3 \gg A_p$, в связи с чем расчет E_τ производился по формуле (4).

Максимумы на кривых ТЛ всех изученных минералов условно разделили на 2 группы: среднетемпературную ($200^\circ < t_m < 300^\circ$) и высокотемпературную ($t_m > 300^\circ$). Обозначим параметры среднетемпературных максимумов через t_{m1} , I_{m1} , E'_τ , а высокотемпературных — через t_{m2} , I_{m2} , E''_τ .

Таблица 1

Минералы	Субфазы	Количество проб	Среднетемпературный максимум						Высокотемпературный максимум						S		
			t_{m_1} , °C		E_T , эВ		t_{m_1}		Число проб	t_{m_2} , °C		E_T , эВ		t_{m_2}			
			среднее	станд. откл.	среднее	станд. откл.	среднее	станд. откл.		среднее	станд. откл.	среднее	станд. откл.	среднее	станд. откл.	среднее	станд. откл.
Кварцы	1	1	255		0,58		3,6		3	315	7	1,716		3,23		9,8	
	3	8	256	19	0,705	0,077	3,71	1,7		315	8	1,610	0,034	3	0,18	10,1	3,6
	4	6	226	11	0,916	0,053	4	1,32	4	315	8	1,610	0,042	3	0,32	10,1	1,85
	5	6	256	8	0,957	0,095	2,86	0,24	6	321	6	1,526	0,170	2,66	0,17	7,06	2,75
	6	3	238	2	1,10	0,12	2,8	0,70	3	314	10	1,520	0,003	2,45	0,25	7,04	2,22
	Дайка 1 этапа	1	277		1,21		2,5		1	328		1,680		2,70		2,89	
Платиноклады	1	1	213		0,52		83		1	300		0,77		67		285	
	3	8	221	15	0,710	0,061	396	23	6	315	13	1,19	0,18	10	8	64	23
	4	6	216	15	0,773	0,016	104	70	—	300	—	1,24	0,17	15		203	118
	5	4	215	21	0,822	0,011	100	83	2	300	—					246	168
	6	3	209		0,950		92		—							148	
	Дайка 1 этапа	1	218		1,04		5,8		1							9,5	
Микроклиниты	1	1	208		0,610		74			298		0,95		38,4		208	
	3	6	212	8,4	0,626	0,130	34	21	5	314	7	1,29	0,08	17	5	65	26
	4	5	210	5	0,996	0,042	25	15				1,56				35	16
	5	4	216	9,6	0,852	0,130	28	21	1							60	44
	6	2	210		1,0		10									106	90
	Дайка 1 этапа	1	205		0,940		55		1							86	
Биотиты	1	1	206		1,010		6,6		1	340		1,59		6,2		25,8	
	3	5	232	22	1,120	0,32	1,6	0,22	1	326	12	1,930	0,670	3,6	4,0	10,4	13
	4	6	257	30	1,356	0,21	3,1	4,2	5	333	15	1,497	0,210	3,0	2,9	11,4	18
	5	6	241	21	1,046	0,10	3,2	1,89	4	317	20	1,568	0,080	2,9	2,0	7,6	5
	6	3	249	40	1,376	0,16	5	6,6	2	300	6	2,21	0,610	3,1	2,2	13	11
	Дайка 1 этапа	1	260		1,360		1,4		1	322		1,530		1,5		3,5	

Вместо параметров S_{m_1} и S_{m_2} мы использовали параметр S — суммарную площадь под кривой термолюминесценции. Скорость нагрева составляла 24° в минуту.

Значения параметров ТЛ изученных минералов для всех субфаз массива приведены в табл. 1, из которой видно, что среднетемпературные максимумы ТЛ плагиоклазов и микроклинов колеблются в пределах от 200 до 230° со средним значением 215° , а у кварцев — от 220 до 260° при средней температуре 240° . Наибольший размах t_m , характерен для биотитов — от 200 до 260° . Высокотемпературные максимумы только у кварцев колеблются в относительно небольших пределах — от 310 до 320° , а у плагиоклазов, микроклинов и биотитов они изменяются от 300 до 350° .

Энергия тепловой ионизации среднетемпературных максимумов у плагиоклазов, микроклинов и кварцев примерно одинакова и изменяется в пределах от $0,5$ до 1 эв, у биотитов она значительно выше — от 1 до $1,4$ эв. При высокотемпературных максимумах энергия тепловой ионизации наиболее широко изменяется в микроклинах (от $0,8$ до $2,7$ эв) и в относительно узких пределах в кварцах ($1,52$ — $1,72$ эв) и биотитах ($1,5$ — $2,0$ эв).

По значению интенсивности ТЛ среднетемпературных максимумов и величине общей светосуммы изученные минералы можно охарактеризовать отношением — $1\text{Кв} : 1\text{Би} : 10\text{Мик} : 50\text{Плг}$.

О КОРРЕЛЯЦИИ ПАРАМЕТРОВ ТЛ МИНЕРАЛОВ С РАДИОАКТИВНОСТЬЮ ПОРОД

Естественная радиоактивность пород и минералов является основным фактором, который обуславливает изменение параметров термолюминесценции во времени и тем самым дает возможность применить метод ТЛ для возрастных сопоставлений. Однако до сих пор связь естественной ТЛ с естественной радиоактивностью почти не изучена, хотя этот вопрос обсуждается в отечественной и зарубежной литературе уже в течение 10 — 15 лет.

Для решений этой задачи в пределах изученного массива в пробах пород, из которых отбирались минералы, методом β — γ -спектрометрии определено содержание U , Th и K . Содержание U дополнительно уточнялось люминесцентно-перловым методом. Исходя из полученных концентраций U , Th и K для каждой пробы рассчитана суммарная энергия, выделяемая в 1 сек данными радиоактивными элементами и равновесными количествами их продуктов распада для каждого вида излучения (E_γ , E_β , E_α) и их суммарная энергия ($\hat{E} = E_\alpha + E_\beta + E_\gamma$). Средние значения и стандартные отклонения параметров радиоактивности для всех субфаз массива приведены

Таблица 2

Субфазы	Количество проб	$U \cdot 10^{-4}\%$		$Th \cdot 10^{-4}\%$		$K, \%$		$E_\alpha, \text{ мэв}$		$E_\beta, \text{ мэв}$		$E_\gamma, \text{ мэв}$		$\hat{E}, \text{ мэв}$	
		среднее	станд. откл.	среднее	станд. откл.	среднее	станд. откл.	среднее	станд. откл.	среднее	станд. откл.	среднее	станд. откл.	среднее	станд. откл.
1	1	7		20		4,0		775		87		51		913	
3	7	5	1,4	20	6,3	4,0	0,57	654	63	82	14	60	32	797	61
4	6	14	1,4	30	5	3,1	0,8	1226	172	104	19	71	11	1404	180
5	6	16	8	26	10	3,6	0,7	1409	445	109	10	72	8	1590	460
6	2	11	4	23	7	3,8	0,4	1082	614	97	13	61	17	1242	428
Дайка 1 эта-па	6			34		4,2		935		98		64		1098	

в табл. 2. Как показывает таблица, содержание урана резко возрастает от 1 и 3-й к 4, 5 и 6-й субфазам, в то время как концентрация Th и K во всех субфазах практически одинакова.

Между параметрами ТЛ и параметрами естественной радиоактивности для каждой группы изученных минералов вычислены коэффициенты корреляции (табл. 3). Связь между параметрами светимости (I , S) и радиоактивностью устанавливается только для плагиоклазов и биотитов. Корреляция в обоих случаях положительная, причем в плагиоклазах корреляция со светосуммой значительно выше, нежели с интенсивностью максимумов, а у биотитов величины коэффициентов корреляции с I и S колеблются в пределах 0,5.

Основываясь на вычислении частных коэффициентов корреляции первого порядка можно заключить:

1. Связь между параметрами светимости и ураном в плагиоклазах и биотитах является ложной и обусловлена наличием корреляции между S и E_α . Следовательно, активирующее действие урана обусловлено не его кристаллохимическими свойствами как элемента-примеси, подобно другим примесям—активаторам люминесценции, а его энергией альфа-излучения.

2. Корреляция между S и E_β в плагиоклазах, а также между S и E_γ в биотитах ложная и обусловлена высокой связью между E_α и E_β , E_α и E_γ соответственно.

3. В биотитах гипотеза о наличии связи между E_β и S на основании расчета частных коэффициентов корреляции при элиминировании E_α и E_γ не отвергается. Частный коэффициент корреляции между S и E_β при постоянном значении урана значительно ниже парного коэффициента корреляции между S и E_β , что свидетельствует о влиянии на светосумму биотитов не только E_β , урана, но и других радиоактивных элементов.

Коэффициенты корреляции между температурой максимумов ТЛ и энергиями ионизации с параметрами радиоактивности приведены во второй части табл. 3. Общим для всех минералов является то, что, например, при наличии корреляции между энергией ионизации и параметром радиоактивности корреляция температуры соответственного максимума с тем же параметром радиоактивности может быть незначимой. В тех же случаях, когда устанавливается наличие корреляции и для E_γ с радиоактивностью, и для соответствующей t_m с тем же параметром радиоактивности, их коэффициенты одинаковы по знаку и близки по абсолютной величине. В плагиоклазах, микроклинах и биотитах t_{m1} или E'_γ , или оба эти параметра обнаруживают положительную связь с радиоактивностью, а t_{m2} , E''_γ этих же минералов и t_{m1} кварцев — отрицательную.

Анализ частной корреляции и уравнений множественной регрессии позволяет заключить, что в изученных минералах E_γ и t_m коррелируются в плагиоклазах с E_γ и E_β тория, в биотитах только с E_β тория (и, возможно, калия), а в микроклинах и кварцах с E_α урана.

Связь между показателями преломления плагиоклазов, углами оптических осей микроклинов и железистостью биотитов с параметрами ТЛ соответствующих минералов не устанавливается.

ПОКАЗАТЕЛИ ВОЗРАСТНОЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

Наличие корреляционной зависимости между некоторыми параметрами термолюминесценции и радиоактивностью не противоречит гипотезе о том, что значения этих параметров с разной степенью приближения к пря-

$r_{0, \hat{E}} > 0,400$	Плагиоклазы			Биотиты			Плагиоклазы			
	l_{m_1}	l_{m_2}	S	l_{m_1}	l_{m_2}	S	$l_{m_1}, ^\circ\text{C}$	E_T	$l_{m_2}, ^\circ\text{C}$	E_T^*
U Th K	0,453	0,477	0,799	0,484	0,540	0,497		0,461	-0,427	
E_α	0,513	0,388	0,758	0,446	0,497	0,464			-0,432	
E_β			0,511		0,506	0,574			-0,445	
E_γ					0,450	0,414				
$\hat{E}$	0,511	0,385	0,754	0,460	0,506	0,493			-0,435	

мой пропорциональности изменяются с течением времени и, следовательно, могут использоваться для возрастных сопоставлений пород и минералов.

В качестве статистического показателя относительного возраста данной группы пород или минералов (массива, фазы, генерации и т. д.) удобно использовать коэффициент прямолинейной регрессии (R) в уравнениях, выражающих ТЛ через радиоактивность. Этот коэффициент, как известно, показывает на сколько единиц в среднем для данной группы наблюдений изменяется значение параметра ТЛ при изменении радиоактивности на единицу измерения и будет иметь тем большее значение, чем древнее данная группа пород и минералов. Кроме того, возможность оценить теоретическую ошибку коэффициента прямолинейной регрессии на основании статистических характеристик данной совокупности наблюдений позволяет выбрать такие параметры ТЛ и радиоактивности, установление относительного возраста по которым будет наиболее надежным. Так, сравнение коэффициентов прямолинейной регрессии и их теоретических ошибок для всех случаев парной корреляции параметров ТЛ с параметрами радиоактивности в целом по всем изученным образцам показало, что наименьшими ошибками (15—20%) характеризуются коэффициенты прямолинейной регрессии в уравнениях, выражающих S через E_α в плагиоклазах, через E_β и через $\hat{E}$ — в биотитах. В остальных уравнениях ошибка достигает 60% и более.

В тех случаях, когда нет возможности отобрать число образцов, необходимое для вычисления, можно вместо R использовать среднее для данной группы величин отношение параметра ТЛ к параметру радиоактивности в каждом образце. В нашем случае вместо R в качестве возрастного показате-

ля примем величины $\overline{M}_{\frac{S}{E_\alpha}} = \frac{\sum \frac{S}{E_\alpha}}{n}$ для плагиоклазов, $\overline{M}_{\frac{S}{E_\beta}} = \frac{\sum \frac{S}{E_\beta}}{n}$ и

$\overline{M}_{\frac{S}{\hat{E}}} = \frac{\sum \frac{S}{\hat{E}}}{n}$ — для биотитов. Значения этих средних и стандартные отклоне-

ния для всех субфаз массива приведены в табл. 4, из которой видно, что по всем трем принятым возрастным показателям в Асакан-Шумилевском массиве выделяются три разновозрастные группы пород (снизу): 1) 1-я субфаза; 2) 3, 4, 5, 6-я субфазы и 3) гранит из дайки I этапа. При этом биотит из дайки по относительному возрасту почти не отличается от биотитов из гранитондов 3—6-й субфаз, в то время как возрастные различия между биотитами из пород 1-й и 3-й субфаз, столь же значительны, как и между плагиоклазами из тех же проб. Выше упоминалось, что именно в породах 4, 5 и

Таблица 3

Микроклины				Кварцы				Биотиты			
$t_{m_1}, ^\circ\text{C}$	E_T	$t_{m_2}, ^\circ\text{C}$	E_T''	$t_{m_1}, ^\circ\text{C}$	E_T'	$t_{m_2}, ^\circ\text{C}$	E_T''	$t_{m_1}, ^\circ\text{C}$	E_T'	$t_{m_2}, ^\circ\text{C}$	E_T''
	0,487	—0,635	—0,481	—0,595				0,412			
	0,450	—0,542	—0,405	—0,491				0,406			
								0,560			
								0,492			
	0,441	—0,536	—0,415	—0,478				0,424			

6-й субфаз обычно низкожелезистые биотиты. Во всех случаях значения возрастных параметров низкожелезистых биотитов равны таковым для высокожелезистых биотитов из дайки. Это позволяет заключить, что низкожелезистые биотиты являются вторичными и сингенетичны породам дайки. Образцы биотитов с высокой железнотостью характеризуются близкими значениями возрастных параметров и значительно моложе биотитов из пород

Таблица 4

Субфазы	Плаггиоклазы		Биотиты			
	$\overline{MS}/\widehat{E}$	станд. откл.	$\overline{MS}/\widehat{E}$	станд. откл.	$\overline{MS}/E_\beta$	станд. откл.
1	40		0,028		0,30	
3	13	5	0,004	0,001	0,05	0,02
4	14	5	0,007	0,005	0,05	0,01
5	14	7	0,005	0,002	0,07	0,03
6	14	7	0,007	0,005	0,09	0,07
Дайка 1 эта- па	0,7		0,003		0,02	

1-й субфазы $\left(\frac{S}{E_\beta} = 0,07, \frac{\overline{MS}}{\widehat{E}} = 0,008\right)$.

Отсутствие различий в значениях возрастных показателей для пород 3—6-й субфаз еще не означает одновременности их образования. Возможно, что возрастной интервал между внедрением предыдущей и последующей субфаз настолько мал, что не фиксируется применяемым методом.

О возрастных взаимоотношениях пород можно судить и по тем изменениям в минералах, которые неизбежно возникают при воздействии термального поля внедряющихся порций расплава на уже сформированные минералы вмещающих пород. В табл. 1 хорошо видно, что значения E_T' кварцев, микроклинов и плаггиоклазов и E_T'' микроклинов и плаггиоклазов уменьшаются от более молодых к более древним субфазам почти наполовину, а в минералах из пород дайки и из пород 6-й субфазы равны. Это обстоятельство можно объяснить, если предположить, что при внедрении каждой последующей субфазы происходит отжиг пород предыдущих субфаз, который приводит к уменьшению энергии тепловой ионизации.

Для выяснения влияния отжига минералов на их энергию тепловой ионизации нами проведен искусственный отжиг 6 образцов кварца из двух пегматитовых тел разных районов (по 3 образца из каждого тела) при 700°. Энергия тепловой ионизации рассчитывалась по кривым естественной ТЛ до отжига и по кривым ТЛ, возбужденной одинаковыми дозами рентгеновского излучения после отжига. Эксперимент показал, что в образцах из разных пегматитовых тел энергия тепловой ионизации в результате отжига изменяется по-разному. В теле № 1 характерно сильное уменьшение E_T''

и E_T'' при отжиге, а в теле № 2 — сильное увеличение E_T' и E_T'' . Характерная для данного тела тенденция в изменении E_T при отжиге проявляется совершенно четко во всех образцах и при повторных испытаниях. Наличие двух противоположных тенденций в изменении E_T при отжиге, возможно, связано с геохимическими особенностями кварцев из разных пегматитовых тел. Проведенный эксперимент подтверждает наличие закономерных изменений E_T минералов при отжиге.

Таким образом, породы Асакан-Шумиловского массива образовались в той последовательности, в какой они выделены в качестве субфаз на основании геологических критериев: 1-я субфаза — значительный перерыв во времени; 3, 4, 5, 6-я субфазы — значительный перерыв во времени — дайка I этапа. Породы 3, 4, 5, 6-й субфаз образовывались в короткий промежуток времени, лежащий ниже уровня чувствительности метода термолуминесценции, но сменяли друг друга во времени в последовательности их порядковых номеров, о чем свидетельствует закономерное увеличение средних значений E_T' в кварцах и полевых шпатах, E_T^2 и E_T'' в полевых шпатах от древних субфаз к более молодым.

Петрологические выводы, сделанные на основании геологических, минералого-петрографических и геохимических исследований массива хорошо согласуются с выводами на основе термолуминесцентного анализа минералов.

ЛИТЕРАТУРА

- Антонов-Романовский В. В. (1946). О рекомбинационной фосфоресценции. — Изв. АН СССР, серия физ., 10, 477.
Риль Н. (1946). Люминесценция. М. ОГИЗ — Гостехиздат.
Луцкий Ч. Б. (1955). К теории термического высвечивания. — Докл. АН СССР т. 101, 641.
Луцкий Ч. Б. (1955а). Исследование центров захвата в щелочно-галогидных кристаллофосфорах. Таллин, Тр. Ин-та физ. и астрофиз. АН ЭССР, № 3.

V. B. Vasilenko, E. T. Bubnov

THE THERMOLUMINESCENCE OF ROCKFORMING MINERALS OF ASAKAN-SHUMILOVSK MASSIV

The thermoluminescence of biotite, plagioclase, microcline and quartz from the subphases 1, 3, 4, 5, 6 and granite dikes of the first stage was investigated. The contents of uranium, thorium and potassium were determined in the rock samples from which the minerals were separated; the energies of every type of radioactive emanation of these elements separate per second. The correlation coefficients between the thermoluminescence and radioactive parameters were calculated. The positive correlation between a lightsum and uranium in rocks was established for plagioclases and biotites. Age indexes calculated on this basis come to a good agreement with geological observations.

*А. П. БЕРЗИНА,
В. Б. ВАСИЛЕНКО, В. И. СОТНИКОВ*

ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КАЛИШПАТОВ И КВАРЦЕВ СОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В последнее время предпринимаются попытки использования термолюминесцентного метода при решении ряда геологических вопросов (установления возраста и рудоносности пород, типоморфных особенностей минералов и т. д.). Экспериментальными работами выяснено влияние многих факторов на термолюминесценцию (α , β , γ -частицы, присутствие ряда характерных элементов, особенностей строения минералов, воздействие последующего нагрева и т. д.).

Имеющиеся исследования по термолюминесценции минералов немногочисленны и касаются лишь отдельных минералов (обычно кварца, карбонатов и реже других минералов). Пока нет еще работ, в которых бы рассматривались особенности термолюминесценции в связи с неоднократным образованием минералов в многоэтапном процессе. Поэтому представляют интерес данные, полученные нами при изучении особенностей минералов (в том числе и естественной термолюминесценции) на Сорском молибденовом месторождении, на котором выделяются три этапа минерализации.

На первом этапе (после становления лейкократовых гранитов) воздействие постмагматических растворов привело к формированию площадных зон калишпатизированных, альбитизированных и серицитизированных разностей пород, а в случае интенсивного метасоматоза — кварц-полевошпатовых гнезд и штокообразных тел, сопровождающихся кварцевыми жилами с редкими крупночешуйчатыми розетками молибденита, вкрапленностью пирита и халькопирита.

На втором этапе минерализации, связанным с внедрением порфиров I, происходит формирование тех же гидротермальных образований. С этим этапом связано формирование кварцевых жил, прожилков, рудной брекчии с молибденитом, пиритом и халькопиритом, а также кварц-флюоритовых гнезд с пиритом, халькопиритом, сфалеритом и галенитом. Среди этих образований выделяются три ассоциации: кварц-молибденитовая I, кварц-молибденитовая II и кварц-флюоритовая.

Третий этап минерализации (после порфиров II) проявлен на месторождении слабо и представлен маломощными кварц-пиритовыми и очень редко кварц-молибденитовыми прожилками в преимущественно альбитизированных порфирах II.

Термолюминесцентный анализ минералов был выполнен в лаборатории минералогии ИГиГ СО АН СССР. Для анализа брались навески по 0,25 г

размером зерен 0,25—0,5 мм. Свечение регистрировалось фотумножителем ФЭУ-19 при равномерном нагреве пробы. Интенсивность и светосумма термолюминесценции оценивались в условных единицах.

Были исследованы калишпаты, которые входят в состав лейкократовых гранитов, кварц-полевошпатовых прожилков II этапа минерализации, а также полевошпатовых метасоматитов с наложенной калишпатизацией и флюоритизацией II этапа.

В лейкократовых гранитах калишпат представлен мелкими изометричными зернами размером $0,05 \times 0,05$ мм с точечными пертитам. Угол оптических осей — 46—54°. Моноклинный ($\Delta_p = 0$)*. Отдельные фазы пертитов близки к почти чистым конечным членам ($\Delta d_{201} = 0,21$ кХ).

В калишпатизированных гранитах широко распространен метасоматический калишпат, который сначала развивается по периферической части плагиоклаза, а затем проникает в глубь его, образуя антипертиты замещения. По мере усиления калишпатизации происходит укрупнение антипертитов и изменение соотношения калишпата и плагиоклаза. Последний сохраняется в виде небольших резорбированных одновременно угасающих участков в калишпате. Зерна калишпата прихотливых очертаний, неровные, расплывчатые, обладают неоднородным сложением, что выражается в неравномерном угасании, изменении угла оптических осей в пределах одного зерна (58—70°). Δd_{201} калишпата колеблется от 0,15 до 0,23 кХ. Степень триклинности не превышает 0,30—0,40.

В полевошпатовых метасоматитах калишпат представлен идиоморфными хорошо образованными короткопризматическими кристаллами размером до 3 см. Обычно нерешетчатый. Угол оптических осей — 70—80°. Встречаются ленточные псевдопертиты с тонким полисинтетическим двойникованием плагиоклаза. Содержание: K_2O — 8,45%, Na_2O — 3,91%. Триклинность калишпата колеблется от 0,00 до 0,4, $\Delta d_{201} = 0,21$ кХ.

При наложении калишпатизации II этапа калишпат метасоматитов I этапа интенсивно пелитизируется. Минерал приобретает темно-красный цвет. Угол оптических осей сохраняется прежним. Содержание K_2O увеличивается до 10,57%, а Na_2O уменьшается до 2,65%.

Под воздействием флюорит-сульфидной минерализации калишпат становится оранжево-желтым, еще более интенсивно пелитизированным. Триклинность его — 0,72, $\Delta d_{201} = 0,23$ кХ.

В полевошпатовых прожилках среди порфиров I калишпат представлен хорошо образованными кристаллами с углом оптических осей около 70°. Для минерала характерна совершенно незначительная примесь натровой фазы (Na_2O — 0,75%, K_2O — 12,20%). Триклинность изменяется от 0,28 до 0,53.

Для рассматриваемых калишпатов отмечается единый комплекс элементов-примесей. Все калишпаты характеризуются высоким содержанием бария (0,1 до 1%), стронция (0,1 до 0,01%). В калишпатах, близких по времени к медно-молибденовой минерализации, отмечается повышенное содержание меди и молибдена, а в калишпатах, испытавших наложение флюорит-сульфидной минерализации — повышенное содержание свинца. Калишпаты из кварц-полевошпатовых тел и прожилков в порфирах I характеризуются меньшим набором элементов-примесей.

На рис. 1 приведены характерные кривые термолюминесценции калишпатов из гранитов и гидротермально измененных пород, а в табл. 1 харак-

* $\Delta d_{201} = d_K - d_{Na}$ характеризует степень распада полевого шпата. Δ_p — рентгеновская триклинность — определяется по уравнению $\Delta_p = 12,5 (d_{131} - d_{131})$, d — значения межплоскостных расстояний.

теристика термолюминесценции — температура начала свечения ($T_{нач}$), температура максимального свечения ($T_{макс}$), максимальная интенсивность (I) и светосумма (S) термолюминесценции.

Калишпаты лейкократовых гранитов характеризуются слабой термолюминесценцией. Начало свечения отмечается при температуре 200° . Максимальная интенсивность составляет 2,2 условные единицы при температуре 305° .

В калишпатизированных гранитах интенсивность термолюминесценции и светосумма также весьма слабые, а температура начала свечения и температура максимального свечения значительно больше, чем в калишпатах из лейкократовых гранитов.

В участках интенсивного проявления метасоматических процессов (кварц-полевошпатовые образования) калишпат характеризуется наибольшими значениями светосуммы и интенсивности термолюминесценции и наименьшими значениями температур начального и максимального свечения.

При наложении на кварц-полевошпатовые метасоматиты калишпатизации II этапа и флюоритовой минерализации температура начала и максимума свечения повышается, особенно при наложении флюоритовой

Рис. 1. Кривые термолюминесценции калишпатов:

1 — из лейкократовых гранитов; 2 — из калишпатизированных гранитов; 3 — из кварц-полевошпатовых метасоматитов; 4 — из калишпатовых прожилков I этапа минерализации; 5, 6 — из калишпатовых метасоматитов с наложенной: 5 — калишпатизацией II этапа минерализации, 6 — флюоритовой минерализацией.

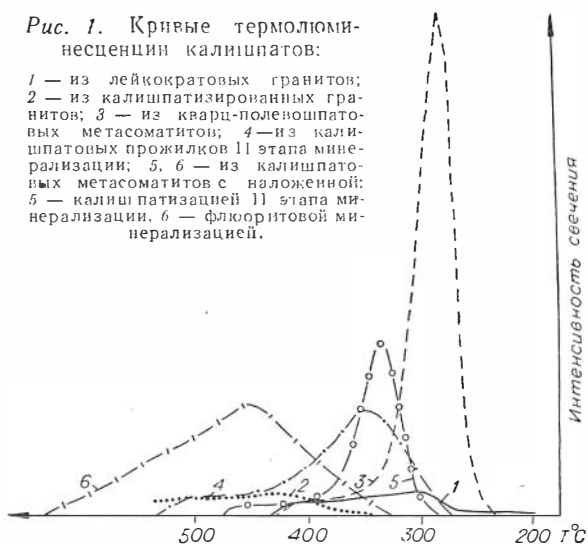


Таблица 1

Породы	$T_{нач}$	$T_{макс}$	I	S
Лейкократовые граниты	200	305	2,2	1,3
Калишпатизированные граниты	346	388	1,8	1,3
	350	430	2,0	2,4
	213	278	46,2	53,7
Кварц-полевошпатовые метасоматиты	213	275	72,8	53,0
	210	270	54,0	33,4
	240	290	47,0	33,1
	300	338	12,0	10,2
	280	342	17,0	10,7
Наложение калишпатизации II этапа	233	272	12,0	8,5
	277	313	11,5	6,7
	235	270	12,0	6,4
Калишпатовые прожилки II этапа минерализации	273	360	10,1	14,1
	340	410	5,5	8,8
Наложение флюоритовой минерализации на кварц-полевошпатовые метасоматиты	310	443	10,0	7,5
	325	450	11,0	8,7
	402	435	19,0	9,3

Таблица 2

Породы	$T_{нач}$	$T_{макс}$	I	S
Кварц-полевошпатовые метасоматиты I этапа	180	277	4,0	2,1
	180	288	2,5	1,1
Кварцевые жилы I этапа	160	247	1,5	0,9
	170	275	1,5	1,1
	170	346	2,5	2,2
	200	342	2,5	2,1
	210	300	1,5	0,9
Кварц-молибденовые жилы II этапа	200	280	1,5	1,2
	200	270	1,5	0,9
	210	310	3	2,5
	150	306	6,5	9,2
Кварц-флюоритовые образования II этапа	200	382	4	2,8
	150	324	9	9,5
	150	300	4,4	5,7
	200	300	12,5	13,2
	292	366	62,5	75,9
Кварц-пиритовые прожилки III этапа	200	250	47,7	53,7
	190	300	22,7	20,5

минерализации, а интенсивность и светосумма значительно уменьшаются. При этом отчетливо выступает зависимость характеристик термолюминесценции от степени проявления поздних гидротермальных процессов. Наибольшие температуры начала и максимума свечения и наименьшие интен-

сивности и светосуммы характерны для калишпатов, в которых с наибольшей силой проявлены наложенные процессы.

Термолюминесценция калишпата из мономинеральных прожилков II этапа минерализации по своим характеристикам значительно отличается от термолюминесценции этого минерала из мономинеральных образований I этапа и в общем близка к проявлению ее в калишпатах I этапа, но претерпевших влияние калишпатизации II этапа минерализации.

Исследовалось несколько разновидностей кварца:

а) из кварц-полевошпатовых метасоматитов — минерал серого цвета, сливной, образует небольшие участки в виде ядер. Содержит большое количество газовой-жидких включений, гомогенизирующихся в газовую фазу при температуре 520—470°;

б) из кварцевых жил I этапа минерализации — светло-серый, грубокристаллический кварц. Гомогенизация включений наблюдается при 430—400°;

в) из кварц-молибденитовых жил II этапа — белый, крупнокристаллический минерал, образуется из жидких растворов при температуре 470—390°;

г) из кварц-флюоритовых образований — молочно-белый, крупнокристаллический кварц. Газово-жидкие включения гомогенизируются при температуре 360—290° в жидкую фазу;

д) из кварц-пиритовых прожилков — мелкозернистый, светло-серый минерал; температура гомогенизации газовой-жидких включений в жидкую фазу 250—230°.

Характеристики термолюминесценции кварца из кварц-полевошпатовых метасоматитов и связанных с ними кварцевых жил очень близки и обладают наименьшими значениями среди исследованных его разновидностей (табл. 2, рис. 2). Кварц из кварц-молибденитовых жил в отличие от кварцев I этапа минерализации обладает более высокой температурой максимального свечения, другие же характеристики отличаются незначительно. Кварцы более поздних образований II и особенно III этапа минерализации характеризуются наибольшей светосуммой и интенсивностью термолюминесценции.

Таким образом, в многоэтапном процессе минералообразования термолюминесценция, так же как и другие свойства минералов, не остается постоянной, а значительно изменяется. Максимальная светосумма и интен-

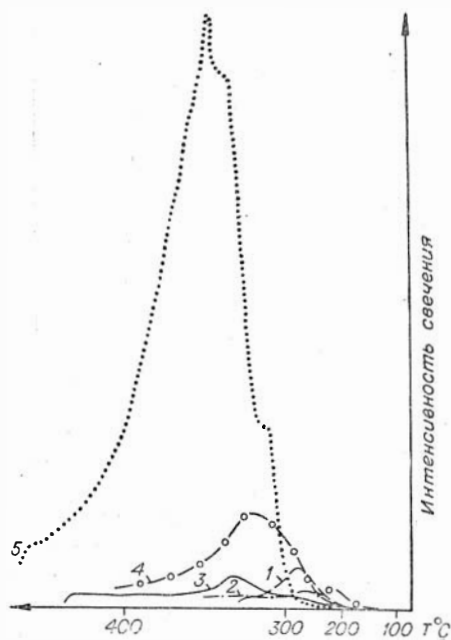


Рис. 2. Кривые термолюминесценции кварцев:

1 — из кварц-полевошпатовых тел I этапа минерализации; 2 — из кварцевых жил I этапа минерализации; 3 — из кварц-молибденитовых жил II этапа минерализации; 4 — из кварц-флюоритовых образований II этапа минерализации; 5 — из кварц-пиритовых прожилков III этапа минерализации.

сивность термолюминесценции наблюдается в калишпатах из зон наибольшего проявления раннего щелочного метасоматоза (калишпатовых тел I этапа минерализации). Наложение более поздних гидротермальных процессов (калишпатизации и флюоритизации II этапа минерализации) приводят к понижению этих характеристик и изменению температур начального и максимального свечения. Наоборот, в кварцах ранних этапов минерализации светосумма и интенсивность свечения — наименьшие. Наибольшие значения их зафиксированы для кварцев самых поздних стадий минерализации.

A. P. Berzina, V. B. Vasilenko, V. I. Sotnikov

**THERMOLUMINESCENCE
OF KALIFELDSPATHS AND QUARTZES OF THE SOR DEPOSIT**

Maximum summary luminescence and intensity of thermoluminescence are observed in kalifeldspaths of the first stage of mineralization. Superposition of subsequent processes leads to decrease of these parameters. The inverse dependence is recorded for quartzes.

В. Б. ВАСИЛЕНКО

О КОРРЕЛЯЦИИ ЕСТЕСТВЕННОЙ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КВАРЦЕВ С УРАНОМ

Использование метода термолюминесценции для возрастных сопоставлений пород и минералов основывается на прямо пропорциональной зависимости максимума и светосуммы термолюминесценции от дозы возбуждающего радиоактивного излучения естественных радиоактивных примесей и включений.

Как известно, на этом же принципе пропорциональности основано использование термовысвечивания в дозиметрической практике. Однако с увеличением дозы возбуждающей радиации светосумма и интенсивности термолюминесценции облучаемого кристалла возрастают только до определенного предела, который можно назвать пределом радиационного насыщения, а затем сохраняются постоянными либо начинают убывать (Даниельс, Бойд, Соундерс, 1953). Величина дозы, при которой наступает радиационное насыщение, различна для разных минералов и является индивидуальным свойством не только отдельных классов минералов, но и, возможно, отдельных образцов. Кроме того, нужно учитывать, что за время посткристаллизационной истории минералы могли подвергаться прогреву, одностороннему или гидростатическому давлению и действию других факторов, активно влияющих на механизм термолюминесценции и на запасаемую кристаллом светосумму. При определении возраста исследуемого образца на основании измерений его естественной термолюминесценции и радиоактивности необходима уверенность, что и в данном конкретном случае используемые для возрастных сопоставлений параметры термолюминесценции пропорциональны радиоактивности. Проверить это можно путем статистического изучения ряда однотипных образцов, характеризующихся одним возрастом. Очевидно, что наиболее целесообразным для возрастных сопоставлений будет использование такого параметра естественной термолюминесценции, связь которого с естественной радиоактивностью максимально приближается к линейной функциональной зависимости.

Ниже приводятся результаты изучения корреляционных связей между параметрами естественной термолюминесценции и содержанием U в кварцах из близких по абсолютному возрасту раннемезозойских гранитоидов Центрального Забайкалья, в которых широко проявлены постмагматические процессы альбитизации и калишпатизации.

Из каждой пробы гранитоидов, предварительно раздробленных до 1 мм и фракционированных на ситовом анализаторе, флотационным методом выделялся 80—85%-ный кварцевый концентрат (фракция 0,2—0,4 мм), из

которого затем под бинокулярным микроскопом отбирались две навески чистого кварца по 0,2 г. Параметры термолюминесценции пробы выводились как среднее из двух, а при ошибке воспроизводимости больше 10% из четырех определений. Среднее квадратичное отклонение методических погрешностей по определению интенсивности максимума термолюминесценции (I_m) и светосуммы (S), пропорциональной площади под кривой термолюминесценции, составляла 2,5%, по определению температур максимумов термолюминесценции — 0,5%. Скорость нагрева образца сохранялась постоянной на протяжении всего процесса и равнялась 24 град/мин. Регистрировалось интегральное свечение фотоумножителем ФЭУ-19. После регистрации термосвечения навески объединялись и в объединенной пробе кварца люминесцентно-перловым методом определялось содержание урана. Стандартное отклонение методической погрешности при определении урана составляло 8%.

Все исследованные кварцы по характеру термовысвечивания можно разделить на 4 группы:

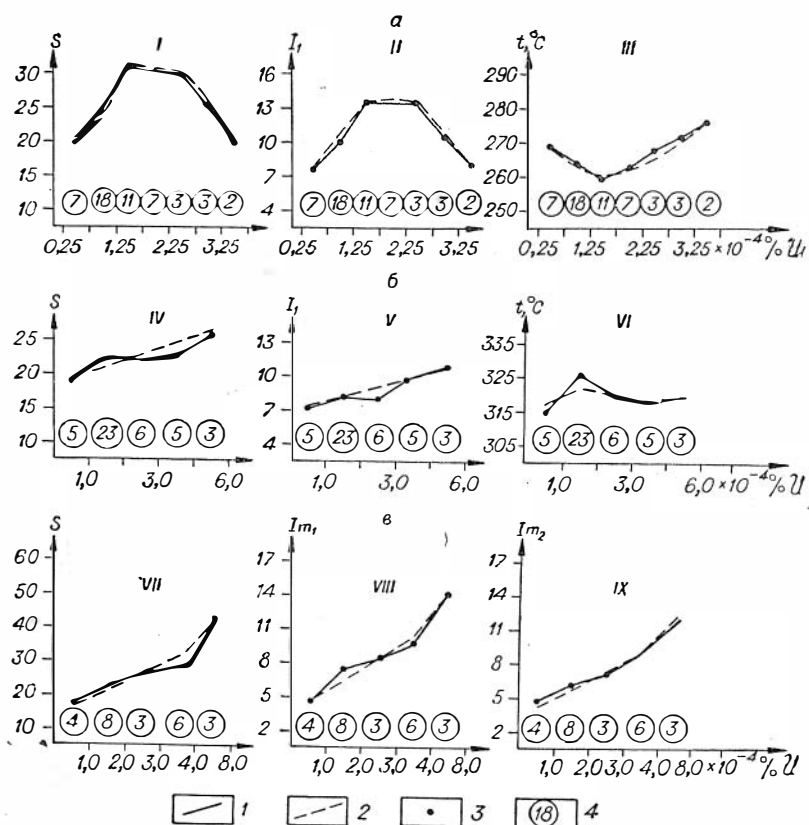
1. Кварцы, термовысвечивание которых не зарегистрировано, т. е. их свечение ниже разрешающей способности применяемой установки. Пробы таких кварцев составили около 6% от общего числа исследованных образцов. При дальнейшей обработке они не учитывались.

2. Кварцы, характеризующиеся одним среднетемпературным максимумом термолюминесценции с температурой максимума ($T_{m_1}^{\circ}$) от 260 до 275°.

3. Группа кварцев с одним высокотемпературным максимумом термолюминесценции. Температура максимума ($T_{m_2}^{\circ}$) изменяется в пределах от 315 до 325°.

4. Кварцы с наличием среднетемпературного ($T_{m_1}^{\circ}$ от 255 до 260°) и высокотемпературного ($T_{m_2}^{\circ}$ от 310 до 350°) максимумов. Для каждой из трех термолюминесцирующих групп кварцев по средним значениям функции (в качестве которой принимались I_m , S и $t_m^{\circ}C$) для каждого из классов аргумента (содержание в кварце урана) построены эмпирические линии регрессии и методом наименьших квадратов рассчитаны и построены их теоретические (выравненные) значения (см. рисунок). В таблице приведены уравнения теоретических линий регрессии и соответствующие значения корреляционных отношений.

№ пробы	Уравнения теоретических линий регрессии	η^2	η корреляцион. отнош.	Число проб	$\eta_{\text{выв}} >$
I	$S = 10,83 + 22,0521 - 5,64 U^2$	0,1284	0,358	51	0,275
II	$I_{m_1} = 2,87 + 11,1921 - 2,74 U^2$	0,1968	0,444	51	0,275
III	$T_{m_1}^{\circ} C = 276,73 - 18,92 + 5,55 U^2$	0,1103	0,332	51	0,275
IV	$S = 18,58 + 1,7 U$	0,0218	0,148	42	0,306
V	$I_{m_2} = 7,34 + 0,64 U$	0,028	0,17	42	0,306
VI	$T_{m_2}^{\circ} C = 321,10 - 3,3 + 0,3 U^2$	0,0961	0,310	42	0,306
VII	$S = 10,72 + 6,52 U$	0,5179	0,719	24	0,404
VIII	$I_{m_1} = 3,56 + 2,1 U$	0,5175	0,719	24	0,404
IX	$I_{m_2} = 3,94 + 1,5 U$	0,4560	0,675	24	0,404



Линии регрессии параметров термолюминесценции кварцев по урану:

1 — эмпирические линии регрессии; 2 — теоретические линии регрессии; 3 — средние значения функции данного класса аргумента; 4 — частоты; а — группа кварцев, характеризующаяся одним среднетемпературным максимумом; б — кварцы с одним высокотемпературным максимумом; в — кварцы с высокотемпературным и среднетемпературным максимумами. I, II, ..., IX — номера кривых, построенных по уравнениям таблицы.

Как видно из приведенных данных для кварцев с одним среднетемпературным максимумом эмпирические и теоретические линии регрессии светосуммы (уравнение I), интенсивности (уравнение II) и температуры максимума (уравнение III) по урану имеют вид парабол второго порядка с максимальным значением функции (Лукомский, 1958, стр. 299) $A = 32,28$ и соответствующим ей значением аргумента $T = 1,95 \times 10^{-4} \%$ для уравнения I; $A = 14,29$ и $T = 2,04 \times 10^{-4} \%$ для уравнения II. Минимальное значение функции для уравнения III составляет $A = 260$ и $T = 1,7 \times 10^{-4} \%$. Теснота зависимости невысокая — корреляционные отношения колеблются от 0,3 до 0,4.

Для кварцев с одним высокотемпературным максимумом на пределе значимости устанавливается низкая корреляционная зависимость только между температурой максимума и ураном. Соответствующие эмпирическая и теоретическая линии регрессии имеют вид параболы второго порядка и являются как бы зеркальным отражением линий регрессии температуры максимума по урану для кварцев с одним среднетемпературным максимумом. Зависимости между светосуммой и интенсивностью максимумов с содержанием урана хотя и характеризуются линейностью, однако значимые связи для них не установлены даже по 41 образцу.

В группе кварцев с двухвершинными кривыми термолюминесценции установлена хорошо выраженная линейная связь между S (здесь это общая светосумма) и U (уравнение VII), I_{m_1} и U (уравнение VIII), I_{m_2} и U (уравнение IX) со значениями корреляционных отношений в пределах 0,7. Связи между температурами максимумов и ураном не установлены. Интерпретация описанных закономерностей осложняется тем, что пока отсутствуют критерии, по которым можно было бы отличить «первичные» максимумы (обязанные своим появлением особенностям самого кристалла и действию радиоактивности) от «вторичных», возникших или видоизменившихся в результате действия на кристалл термодинамических факторов после кристаллизации. Так, отсутствие среднетемпературного максимума может быть вызвано предварительным прогревом образца, но отсутствие высокотемпературного максимума при наличии среднетемпературного объяснить с этих позиций весьма трудно.

Если исходить из «первичной» природы одиночных среднетемпературных максимумов термолюминесценции, то параболический вид линий регрессии I и II можно интерпретировать как свидетельство достижения в данной выборке предела радиоактивного насыщения при содержании в образце кварца данного возраста $2,10^{-4} \% U$.

Примечательно, что точки перегиба всех параболических линий регрессии характеризуются равными абсциссами. За такую трактовку этих линий говорит тот факт, что во всех изученных термолюминесцирующих группах кварца значения светосуммы и интенсивности колеблются в одних пределах.

Однако низкие значения корреляционных отношений свидетельствуют скорее о «вторичном» характере одиночных среднетемпературных максимумов, так как только 13% всей дисперсии светосуммы и 20% всей дисперсии интенсивности максимума обусловлены изменчивостью содержания урана в кварцах. Остальная часть их обусловлена влиянием факторов, корреляционно не связанных с содержанием урана (Лукомский, 1958). В качестве таковых могут выступать, например, термодинамические параметры условий существования кристаллов. В еще большей мере сказанное относится к группе кварцев с одним высокотемпературным максимумом, «вторичный» характер кривых термолюминесценции которых можно отчасти объяснить действием предварительного нагрева.

Наличие линейной корреляционной зависимости с высокой теснотой связи между S и I_{m_1} с содержанием урана в кварцах, характеризующихся двумя максимумами термолюминесценции, свидетельствует, что эта группа кварцев не подвергалась (или мало подвергалась) действию вторичных процессов и может использоваться для возрастных сопоставлений. Однако следует заметить, что в силу отличия зависимости между светосуммой или интенсивностью максимума с содержанием урана от функциональной зависимости, выбираемый возрастной показатель должен быть статистическим и учитывать эту неполноту корреляции. В качестве такого показателя можно, например, применять коэффициент прямолинейной регрессии параметра термолюминесценции по радиоактивности.

Все термолюминесцирующие группы кварцев имеют и ряд общих особенностей. Устанавливается почти функциональная линейная корреляция светосуммы с интенсивностью максимумов термолюминесценции. Уравнения регрессии S по U и I_{m_1} по U во 2-й и 4-й группах кварцев, т. е. там, где корреляция значима с вероятностью 95%, имеют значимо не различающиеся свободные члены, что говорит о существовании какого-то равного количества термосвечения, обусловленного процессами кристаллизации. В среднем параметры этого термовысвечивания таковы: $S = 11$ усл. ед.; $I_{m_1} = 3,5$ (как для одновершинных, так и для двухвершинных кривых), $I_{m_2} = 3,5$ (для двухвершинных кривых).

Таким образом, для возрастных сопоставлений могут использоваться лишь те образцы кварцев, кривая термолюминесценции которых характеризуется наличием средне- и высокотемпературных максимумов (при принятой скорости нагрева образца). В массовых исследованиях целесообразнее использовать интенсивность максимума, а не светосумму, что освобождает от трудоемкого подсчета площадей над кривыми термолюминесценции.

ЛИТЕРАТУРА

- Даниельс Ф., Бойд Ч., Соундерс Д. (1953). Термолюминесценция как средство научного исследования. — Усп. физ. наук, т. 51, вып. 2.
Лукомский Я. И. (1958). Теория корреляции и ее применение к анализу производства. М., Госстатиздат.
-

V. B. V a s i l e n k o

ON THE CORRELATION OF NATURAL THERMOLUMINESCENCE OF QUARTZES WITH URANIUM

Quartzes from the granites close to early mesozoic ages by the quantity of maxima on the natural thermoluminescence curves are divided into 3 groups: I — quartzes with a meantemperature maximum, II — with a high-temperature one, III — with a mean- and a high-temperature maxima simultaneously. The paired correlation coefficients of a lightsum, intensity, temperature of maximum depending the uranium content in quartzes were determined in each group. The positive linear correlation between the light sum of thermoluminescence and the uranium content is determined for the group with two maxima. The conclusion is drawn that only the curves with thermoluminescence maxima are to be used for the age's comparison.

И. А. БЕЛИЦКИЙ;
А. А. ВАРЧЕНКО, Н. Д. ТОПОР, Е. Н. ЭПШТЕЙН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ДЕГИДРАТАЦИИ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ ПО ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ КРИВЫМ (ТГ) С ПОМОЩЬЮ ЭВМ

Кинетические константы дегидратации (эффективные коэффициенты диффузии — D и ее энергия активации — E) водосодержащих породообразующих минералов, к которым относятся и природные цеолиты (Coombs, 1954, 1960; Turner, Verhoogen, 1960), необходимы современной минералогии, литологии и петрографии, так как они дают некоторые представления о кинетике дегидратации в процессах диагенеза и прогрессивного метаморфизма (Файф, Тернер, Ферхуген, 1962). Определение кинетических констант дегидратации природных цеолитов представляет особый интерес в связи с тем, что синтетические аналоги многих из них широко применяются в промышленности, где дегидратация является необходимым этапом при использовании (Сб., 1962, 1965). Однако, несмотря на очевидность необходимости таких исследований, сведения, имеющиеся в литературе по кинетическим константам дегидратации минералов, крайне скудны. Обусловлено это большой трудоемкостью их определения. Обычно они получаются изотермическим методом (Гарнер, 1961), который будучи, по-видимому, наиболее точным из известных методов, является в то же время и наиболее трудоемким. Последнее ограничивает его использование для массовых определений.

В настоящее время как у нас в стране (Моисеев, 1963; Пилоян, Новикова, 1966), так и за границей (van Krevelen, van Heerden et al., 1951; Freeman, Carroll, 1958; Doybe, 1961, 1964; Turner, Hoffman, 1963; Coats, Redfern, 1964; Horowitz, Metzger, 1963; Schempff, Freeberg et al., 1966) ведутся исследования с целью разработки неизотермического метода изучения кинетики реакций. Преимущества нового метода заключаются в том, что он позволяет определять кинетические константы во всем температурном интервале реакции, обходясь при этом всего одним опытом, что дает большую экономию времени. Величины, полученные для одного и того же вещества изотермическим и неизотермическим методами, достаточно близки (Freeman, Carroll, 1958; Coats, Redfern, 1964; Schempff, Freeberg et al., 1966).

В данной работе приведены результаты изучения неизотермической дегидратации порошковых образцов некоторых природных цеолитов. Были исследованы:

шабазит— $\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{24}) \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ — долина Fassa Tirol (обр. № 3639 из Минералогического музея Томского государственного университета);

фожазит — $(\text{Na}_2\text{Ca})_{30}(\text{AlSi}_{192}\text{O}_{384}) \cdot 260\text{H}_2\text{O}$ — Sasbach, Kaiserstuhl, Baden (обр. № 22028 из Минералогического музея Московского геолого-разведочного института);

гармотом — $\text{Ba}_2(\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — Harz, Andreasberg (обр. № 14314 из Минералогического музея АН СССР);

феррьерит — $(\text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Ca})_2\text{Mg}_2(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ — Черничино, окрестности Хасково, Болгария (образец получен от Г. Н. Кирова и Л. Фелизовой);

натролит — $\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — Хибины, СССР (сборы авторов);

анальцим — $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ — р. Нидым, Сибирская платформа, СССР (сборы авторов).

Диагностика образцов была подтверждена оптическим, рентгеновским и термическим методами. Для анальцима, натролита, феррьерита и гармотома были сделаны полные силикатные химические анализы.

Образцы цеолитов тщательно отбирались под микроскопом и приготавливались в виде фракций с размером зерен 0,05—0,1 мм. Перед исследованием они выдерживались в течение двух недель в эксикаторе над насыщенным водным раствором K_2CO_3 (при 25°C $P/P_s = 0,42$)*.

Экспериментальные данные, характеризующие кинетику неизотермической дегидратации исследуемых цеолитов, были получены в виде термогравиметрических кривых (ТГ) на венгерской установке «Дериватограф» (Paulik, Paulik, Erdey, 1958; Топор, 1964). Для дериватографического анализа брались навески цеолитов 0,20—0,35 г. Порошок цеолита насыпался в тигель слоем около 10 мм. Дегидратация проводилась в воздухе при скорости нагревания 9,2 град/мин. Температура во всех опытах измерялась в образце. На дериватограмме, наряду с записью температурной кривой, фиксировались отметки времени, необходимые при обработке кривых. Учитывая высокую скорость дегидратации цеолитов, для повышения точности отсчетов запись кривых на фотобумагу производилась при наиболее высоких, возможных для данного прибора, скоростях (полный оборот барабана за 6 или 25 мин).

Цеолиты относятся к нестехиометрическим кристаллогидратам, дегидратация которых на воздухе описывается диффузией в них молекул H_2O , идущей по первому порядку относительно исходного материала (Пилоян, Новикова, 1966; Hey, 1935; Barrer, Bratt, 1959). Явление диффузии в монокристаллах некоторых природных цеолитов исследовалось в изотермических условиях рядом авторов (Hey, 1935; Barrer, Fender, 1961; Tiselius, 1936). Изучение диффузии H_2O в мелкокристаллических (порошковых) образцах цеолитов по термогравиметрическим кривым было выполнено Баррером и Браттом для катионзамещенных форм синтетического фожазита (Barrer, Bratt, 1959). Выведенное ими уравнение описывает диффузию молекул H_2O при дегидратации неуплотненного мелкокристаллического порошка цеолита, находящегося в тигле неизменного сечения. Хотя при таких условиях удаление воды происходит только через открытый конец тигля высотой $l/2$, удобнее рассмотреть физически эквивалентную задачу о диффузии в стержне удвоенной длины l , открытого с обоих концов ($x = 0$, $x = l$) (рис. 1). Для этого необходимо решить одномерное уравнение диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right),$$

* P/P_s — отношение упругости насыщенного пара H_2O над насыщенным водным раствором соли к упругости насыщенного пара над поверхностью воды при данной температуре.

где D — коэффициент диффузии, C — концентрация воды, x — координата вдоль оси стержня, t — время при следующих допущениях:

1. Температура T в образце не зависит от x . Учитывая конструкцию платинового тигля в «Дериватографе» (Paulik et al., 1958; Топор, 1964), позволяющего равномерно нагревать исследуемое вещество со всех сторон при сравнительно невысокой скорости нагревания, можно считать, что это условие в некотором приближении достигается.

2. T зависит линейно от времени, т. е. $T - T_0 = qt$, где T_0 — температура при $t = 0$ и, следовательно, $dT = qdt$.

3. D не зависит от C и x .

4. $C = C_0$, для $0 \leq x \leq l$ при $t = 0$.

5. $C_{x=0} = C_{x=l} \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$, так как за достаточно большое время слой отдает всю свою воду.

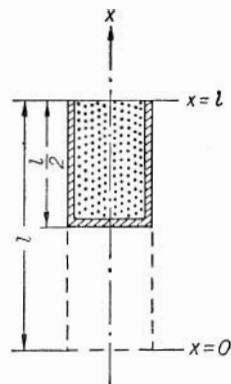


Рис. 1. Схема к выводу уравнения диффузии в слое неуплотненного порошкообразного цеолита, находящегося в тигле.

Решение уравнения диффузии при перечисленных выше условиях приводит к довольно громоздкому результату, которому можно придать более компактный вид, если перейти от концентрации к другим величинам — потоку воды I через единицу поверхности торца стержня и к количеству воды Q , остающемуся в стержне единичного поперечного сечения в момент времени t . При достаточно большом t , т. е. при достаточно малой скорости нагрева, отношение этих величин равно (Barrer, Bratt, 1959):

$$\frac{I}{Q} = \frac{D\pi^2}{l^2},$$

где l — удвоенная толщина слоя цеолита в тигле, или

$$\frac{I}{Q} = \frac{d/dt (\Delta \omega_t)}{\Delta \omega_\infty - \Delta \omega_t} = \frac{D_t \cdot \pi^2}{l^2} = D_t \cdot a,$$

где $\Delta \omega_t$ — потеря веса образца к моменту времени t ;

$\Delta \omega_\infty$ — потеря веса образца при полной дегидрации, $a = \pi^2/l^2$.

Все величины, необходимые для определения D_t , можно получить из кривой ТГ, построив, таким образом, зависимость коэффициентов диффузии от времени, а зная $T = T(t)$, и от температуры. С другой стороны, известно, что зависимость D от T имеет экспоненциальный характер: $D = D_0 \exp \left[-\frac{E}{RT} \right]$,

где E — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, D_0 — предэкспоненциальный множитель. Отсюда можно получить энергию активации, заметив, что угловой коэффициент прямой, выражающей зависимость $\ln D$ от $\frac{1}{T}$, равен $-\frac{E}{R}$, или, в координатах $\log_{10} D$, $\frac{10^3}{T}$ равен $-\frac{E}{2,3026 R}$.

Все расчеты коэффициентов диффузии и энергии активации для исследованных нами природных цеолитов проводились по приведенной схеме с помощью электронной счетной машины М-20 по программе «Градус I» (Приложение).

Практика вычисления кинетических констант по термогравиметрическим кривым показала, что точки, изображающие зависимость логарифма

коэффициента диффузии от обратной температуры, не всегда или не во всем интервале дегидратации укладываются достаточно точно на прямую. При графическом определении производной $\frac{d}{dt} (\Delta \omega_t)$ разброс точек обычно носит случайный характер и для проведения прямой используется метод наименьших квадратов. Применение ЭВМ повышает точность расчета и в зави-

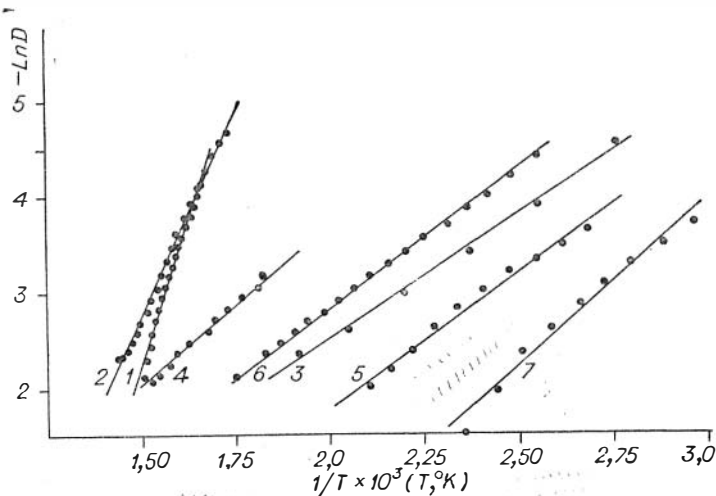


Рис. 2. Зависимость логарифма коэффициента диффузии от обратной температуры в интервалах дегидратации, для которых рассчитывалось E :

1 — натролит; 2 — анальцит; 3 — фожазит; 4 — гармотом (1 эффект); 5 — гармотом (2 эффект); 6 — шабазит (1 эффект); 7 — феррьерит (1 эффект).

симости $\ln D$ от $\frac{1}{T}$ начинают выявляться систематические отклонения от линейности, особенно в начальной и конечной стадиях дегидратации, возможная причина которых будет обсуждена ниже. Хотя применение метода наименьших квадратов позволяет и в этом случае получить некоторую среднюю энергию активации, такое усреднение может скрыть реально происходящее изменение E в процессе дегидратации. Более целесообразным представляется поэтому предварительное графическое изображение зависимости $\ln D$ от $\frac{1}{T}$. На полученном графике нетрудно обнаружить наиболее прямолинейный участок и использовать в дальнейшем для вычисления E лишь точки, лежащие внутри этого интервала (рис. 2). Вывод данных, необходимых для построения графика, предусмотрен программой. Перерыва в работе машины, вызванного необходимостью графического построения, можно при желании избежать, если заранее сузить исследуемый интервал дегидратации, как обычно поступают, выбирая участок на кривой потери веса (ТГ), соответствующий максимальной скорости дегидратации. Отклонения от линейности в таком интервале незначительны. Опыт показывает, однако, что у некоторых цеолитов этот интервал значительно шире (у натролита, например, от 3,3 до 88,0% потери H_2O) и, следовательно, энергия активации, определенная для них в этом интервале, более полно характеризует процесс в целом.

Для каждого цеолита была получена обзорная дериватограмма, характеризующая весь интервал дегидратации (рис. 3—8). Это позволило разде-

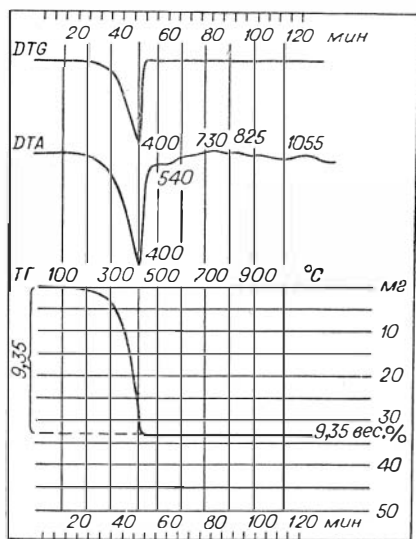


Рис. 3. Дериватограмма натролита (навеска 347, 3 мг):

DTA — дифференциальная температурная кривая; ТГ — кривая потери веса; DTG — дифференциальная кривая потери веса.

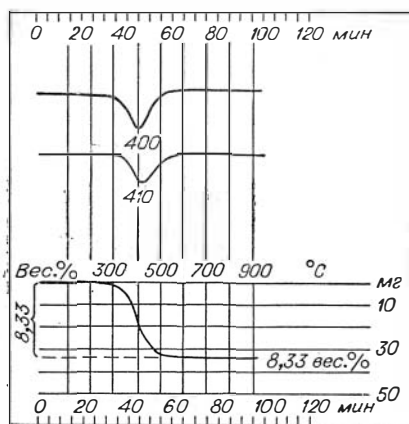


Рис. 4. Дериватограмма анальцима. Навеска 409 мг.

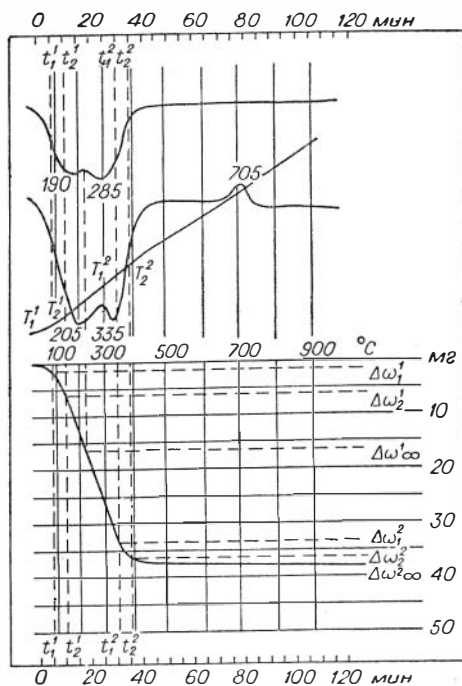


Рис. 5. Дериватограмма гармотома (навеска 272,0 мг).

Дегидратация происходит в два этапа. Для двух точек каждого этапа показаны $\Delta\omega_i$, T_i , t_i , $\Delta\omega_\infty$.

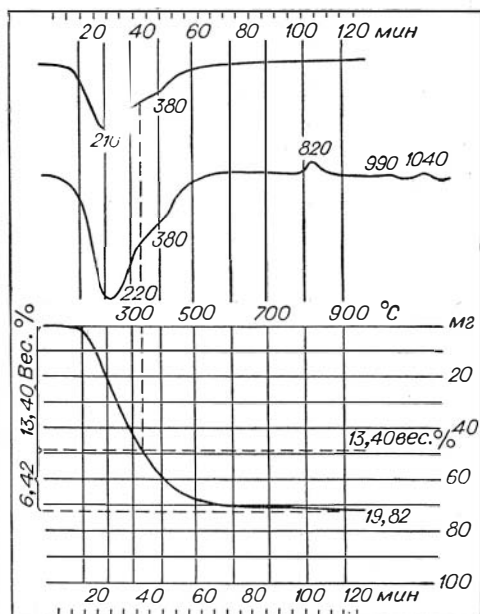


Рис. 6. Дериватограмма шабазита (навеска 358,0 мг).

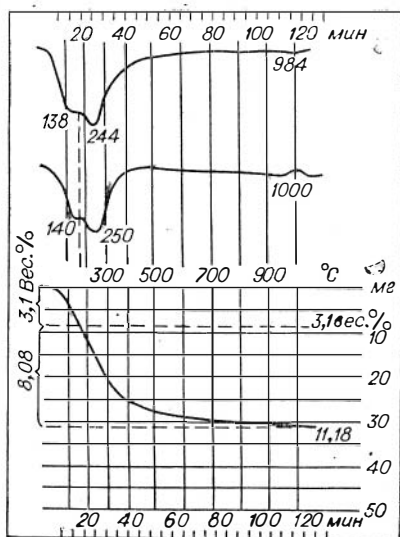


Рис. 7. Дериватограмма феррьерита (навеска 277,1 мг).

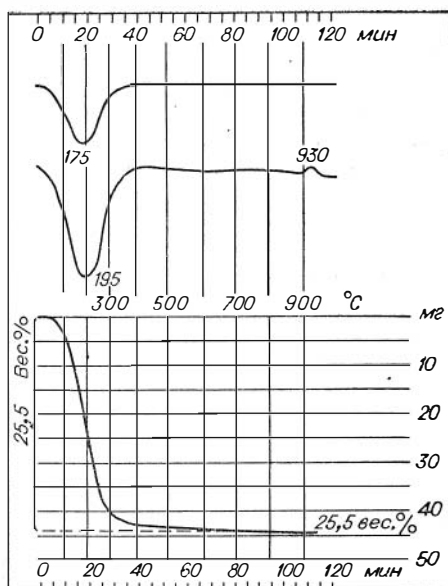


Рис. 8. Дериватограмма фожазита (навеска 174,6 мг).

лечь кривую потери веса (ТГ) на участки, соответствующие выделению молекул воды с различной энергией связи в структуре. В случае гармотома, шабазита и феррьерита (см. рис. 5—7) на дифференциальной кривой потери веса ($\frac{d\omega}{dt}$) выделяются два пика, которым соответствуют два максимума эндотермического эффекта на кривой ДТА. Кинетические константы гармотома определены для каждого пика, т. е. для обоих «типов» воды. У шабазита и феррьерита они получены только для интервала, соответствующего первому пику.

Определенные нами величины эффективной энергии активации диффузии (E) для порошкообразных образцов природных цеолитов приведены в таблице.

Минерал	Степень дегидратации, %	E , ккал/моль	Скорость нагревания, град/мин ⁻¹
Натролит	3,3 — 88,0	24,0	9,2
Анальцит	8,1 — 84,3	15,5	9,2
Гармотом (1 эф-фект)	4,3 — 82,4	6,0	9,2
Гармотом (2 эф-фект)	7,2 — 81,3	7,5	9,2
Шабазит (1 эф-фект)	4,0 — 90,0	6,3	9,2
Феррьерит (1 эф-фект)	9,0 — 86,0	7,2	9,2
Фожазит	5,6 — 89,2	4,7	9,2

Зависимость эффективных коэффициентов диффузии молекул H_2O в изученных цеолитах от температуры показана на рис. 9. Экспериментальные точки, ввиду крайне малого разброса, на график не наносились. Полученные числовые величины D необходимо рассматривать как приближенные, однако общий ход кривых с ростом температуры проявляется вполне отчетливо.

Диффузия воды при дегидратации порошкообразного образца цеолита включает три этапа, существенно отличающихся по механизму перемеще-

ния молекул H_2O : 1) диффузия внутри зерна цеолита; 2) испарение с поверхности зерен; 3) перемещение (унос) в газовой фазе в межзерновом пространстве. Последний этап дает незначительный вклад в коэффициент диффузии, так как процесс происходит быстро и почти не зависит от температуры. Имеющиеся термогравиметрические данные не позволяют определить какой этап (первый или второй) лимитирует скорость дегидратации цеолитов, однако можно предполагать, что этим этапом является внутрикристаллическая диффузия. Особенности состава и кристаллической структуры цеолита определяют индивидуальность диффузии в нем молекул H_2O и ее энергии активации.

Как известно, энергия активации диффузии H_2O в большинстве цеолитов по мере их дегидратации постепенно увеличивается (Неу, 1935). В этом случае зависимость $\ln D$ от $\frac{1}{T}$ будет изображаться кривыми, которые апроксимируются на рис. 2 прямыми (например, 5 и 7).

Механизм диффузии при этом, по-видимому, не изменяется. На кривых отсутствуют резкие перегибы, которые могли бы указывать на это. Увеличение энергий активации диффузии в процессе дегидратации Гей (Неу, 1935) объясняет тем, что по мере удаления из цеолита молекул H_2O освобождающиеся активные связи распределяются между оставшимися молекулами. Детальные структурные исследования дегидратированного шабазита показали (Smith, 1962, 1964), что удаление воды приводит к небольшому, обратному при регидратации, сжатию ячейки, некоторому изменению поперечного сечения каналов и смещению катионов, что также может повлиять на увеличение энергии активации диффузии.

Повышение энергии активации должно приводить к уменьшению коэффициентов диффузии (кривые 1 и 5 на рис. 9). Однако в неизотермических условиях оно может маскироваться повышением температуры или началом выделения воды следующего эффекта (пика), как это, возможно, имеет место у гармотома, шабазита и феррьерита (кривые 4, 6, 7 на рис. 9). Такое объяснение причины повышения энергии активации и уменьшения коэффициентов диффузии при дегидратации применимо, по-видимому, только для структур достаточно «свободных», типа фожазита (Bergerhoff, Baur, 1958), шабазита (Smith et al., 1964), гармотома (Sadanaga, Marumo et al., 1961), феррьерита (Vaughan, 1966), т. е. структур, в полостях которых может размещаться, тесно взаимодействуя, ряд молекул H_2O , которые при дегидратации перемещаются в полостях, занимая новые равновесные положения.

У натролита энергия активации диффузии при дегидратации изменяется незначительно. Отсутствует также уменьшение коэффициентов диффузии. Объяснить это можно особенностями кристаллической структуры натролита (Meier 1960). Молекулы воды в нем, обладающие, согласно представлениям Дж. Бернала и Р. Фаулера (1934), четырьмя тетраэдрическими валентностями приблизительно одинаковой силы (0,5 единицы), находясь в центре искаженного тетраэдра из двух атомов кислорода групп $[Al, Si]O_4$ и двух

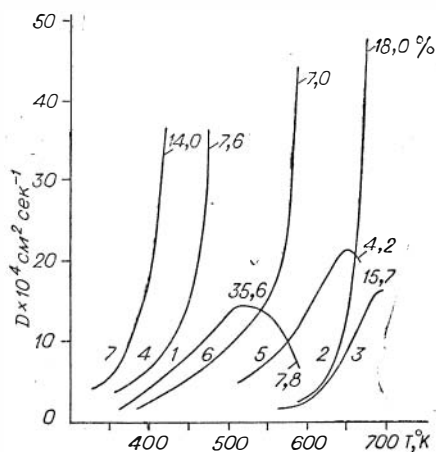


Рис. 9. Зависимость коэффициентов диффузии от температуры:

1 — фожазит; 2 — натролит; 3 — анальцим; 4 — гармотом (1 эффект); 5 — гармотом (2 эффект); 6 — шабазит (1 эффект); 7 — феррьерит (1 эффект).

атомов натрия, взаимодействуют между собой слабо. Каналы узки, что при любой степени дегидратации делает невозможным и существенные изменения в окружении молекул H_2O и соответствующее этому перераспределение активных связей. Такое положение молекул H_2O обуславливает постоянство энергии связи их в структуре на разных степенях дегидратации, а следовательно, и постоянство энергии активации диффузии и увеличение коэффициента диффузии.

Энергии активации диффузии в изученных цеолитах, исключая натролит и анальцит, довольно близки. Величина E , полученная для природного фожазита, мало отличается от величин E , приведенных Баррером и Браттом (Barger, Bratt, 1959), для различных катионзамещенных форм синтетического фожазита. Они считают, что при некоторых допущениях эти величины сопоставимы с энергиями активации диффузии в водных электролитах. Энергия активации диффузии в натролите и анальците намного выше, чем в остальных цеолитах (см. табл. 1). Такая E не характерна для диффузии цеолитной воды. Обусловлена она, по-видимому, узостью каналов и наличием более прочной, чем это обычно принято считать для цеолитной воды, связью молекул воды с крупными катионами в каналах. Определенная нами для натролита величина E , равная 24,0 ккал/моль, согласуется с данными, полученными изотермическим методом в Институте физической химии АН СССР — 22 ккал/моль*.

Программа, по которой рассчитывались коэффициенты диффузии воды и ее энергия активации в цеолитах, может быть использована для расчета коэффициентов скорости реакции и энергии активации любых реакций дегидратации и диссоциации типа



При отладке программы «Градус-1» по данным, снятым с дериватограммы оксалата кальция, была рассчитана величина энергии активации хорошо изученной реакции диссоциации: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO} \uparrow$.

Для интервала превращения 0,19—0,70 и скорости нагревания 9,2 град/мин⁻¹, при допущении, что реакция идет по первому порядку, энергия активации этой реакции получилась равной 68,5 ккал/моль, что хорошо соответствует известным литературным данным (Freeman, Carroll, 1958; Redgern, 1964; Schempff, Freeberg et al., 1966).

Таким образом, применение неизотермического метода, в сочетании с использованием при расчетах электронных вычислительных машин, создает возможность для массовых определений кинетических констант реакций дегидратации и диссоциации как природных, так и синтетических соединений.

* Изотермическая дегидратация натролита, проведенная на весах Мак-Бена, была сделана для температур, соответствующих началу дегидратации, так как при более высоких температурах скорость дегидратации становилась столь велика, что затрудняла надежную фиксацию изменения веса.

ПРОГРАММА «ГРАДУС-1»

1. Краткие сведения об алгоритме

При составлении программы был использован алгоритм, аналогичный описанному (Schempf, Freeberg et al., 1966). Входными данными являются потери веса $\Delta\omega_i$ (мг) и соответствующие им температуры T_i (°C), снятые в равноотстоящие моменты времени t_i (мин) с кривой ТГ на дериватограмме, а также потеря веса при полной дегидратации $\Delta\omega_\infty$. В случае наличия двух эффектов (что контролируется по дифференциальной кривой ДТГ) определение этих величин производится отдельно для каждого эффекта. При частичном перекрытии обоих эффектов приходится мириться с некоторым произволом в определении $\Delta\omega_i$ и особенно $\Delta\omega_\infty$. Снятие входных данных с дериватограммы иллюстрируется рис. 5, на котором $\Delta\omega_i$, T_i , t_i и $\Delta\omega_\infty$ определены в двух точках каждого из эффектов. По снятым точкам с помощью метода наименьших квадратов находятся коэффициенты C_i полинома n -ой степени

$$P(t) = \Delta\omega(t) = \sum_{i=1}^n C_i t^i,$$

аппроксимирующего с заданной точностью кривую потери веса (ТГ). Эффективный коэффициент диффузии определяется отсюда, как

$$D_i = \frac{\left(\frac{dP}{dt}\right)_i}{a(\Delta\omega_\infty - \Delta\omega_i)}.$$

Для устранения влияния краевых эффектов, наблюдающихся обычно на концах аппроксимированного участка кривой, точки $i=1$ и $i=N$ при расчете D_i , D_0 и E не используются. Зависимость $\ln D_i$ от $\frac{1}{T_i}$ при помощи метода наименьших квадратов аппроксимируется прямой линией. Из уравнения этой прямой находим E и $\log D_0$.

$$E = -R \cdot \frac{\sum_{i=1}^N X_i Y_i - \sum_{i=1}^N X_i \sum_{i=1}^N Y_i / N}{\sum (X_i)^2 - \left(\sum_{i=1}^N X_i\right)^2 / N}$$

$$\log D_0 = \frac{\sum_{i=1}^N Y_i + (E/R) \cdot \sum_{i=1}^N X_i}{2,3026 N},$$

и

$$X_i = \frac{1000}{T_i + 273}, \quad Y_i = \ln D_i.$$

где

Рассчитываемые по программе величины выдаются на печать со следующей размерностью:

$$[D_i] = \text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}; \quad [D_0] = \text{см}^2 \cdot \text{мин}^{-1}; \\ [E] = \text{ккал/моль}.$$

II. Техническая инструкция к программе

1. Программа составлена для машины М-20.
2. Подготовка исходного материала. Исходный материал представляется в виде таблицы:

Массив «Т»	T_1	T_2		T_N
Массив «Δω»	$\Delta\omega_1$	$\Delta\omega_2$		$\Delta\omega_N$

На перфокарты заносятся сначала $\{T_i\}$ ($i = 1, \dots, N$), затем, начиная с новой перфокарты $\{\Delta\omega_i\}$ ($i = 1, \dots, N$).

3. Порядок постановки массива исходных данных:

а) информационная карта, $k\Sigma$ (контрольная сумма), пустая перфокарта.

Информационная карта имеет вид:

Числа в десятичном коде	{	1000
		273
		2,3026
		t_0 — время, соответствующее $\Delta\omega_1$,
		$h = \{t_{i+1} - t_i\}$ ($i = 1, \dots, N$),
		$\Delta\omega_\infty$ — потеря веса при полной дегидратации,
		a
		R
		R — универсальная газовая постоянная,
		ε — требуемая точность аппроксимации*,
N — число точек;		

- б) массив «Т», $k\Sigma$, пустая пк;
 - в) массив $\Delta\omega$, $k\Sigma$.
4. Программа занимает пк с 1 по 16.
 5. Программный останов в ячейке 0233.
 6. Порядок постановки комплектов перфокарт на читающее устройство:
 - а) программа (пк 1 — 16, $k\Sigma$),
 - б) массив исходных данных.
 7. Подробное описание выдачи:
 - а) степень, коэффициенты полинома,

- б) Y_i, X_i , печать в цикле для $i = 1, \dots, N - 2$,
- в) D_i ($i = 1, \dots, N - 2$),
- г) $P(t_i)$ ($i = 1, \dots, N - 2$),
- д) $\{\Delta\omega_i - P(t_i)\}$ ($i = 1, \dots, N - 2$),
- е) $(dP(t)/dt)_i$ ($i = 1, \dots, N - 2$),
- ж) $E, \log D_0$.

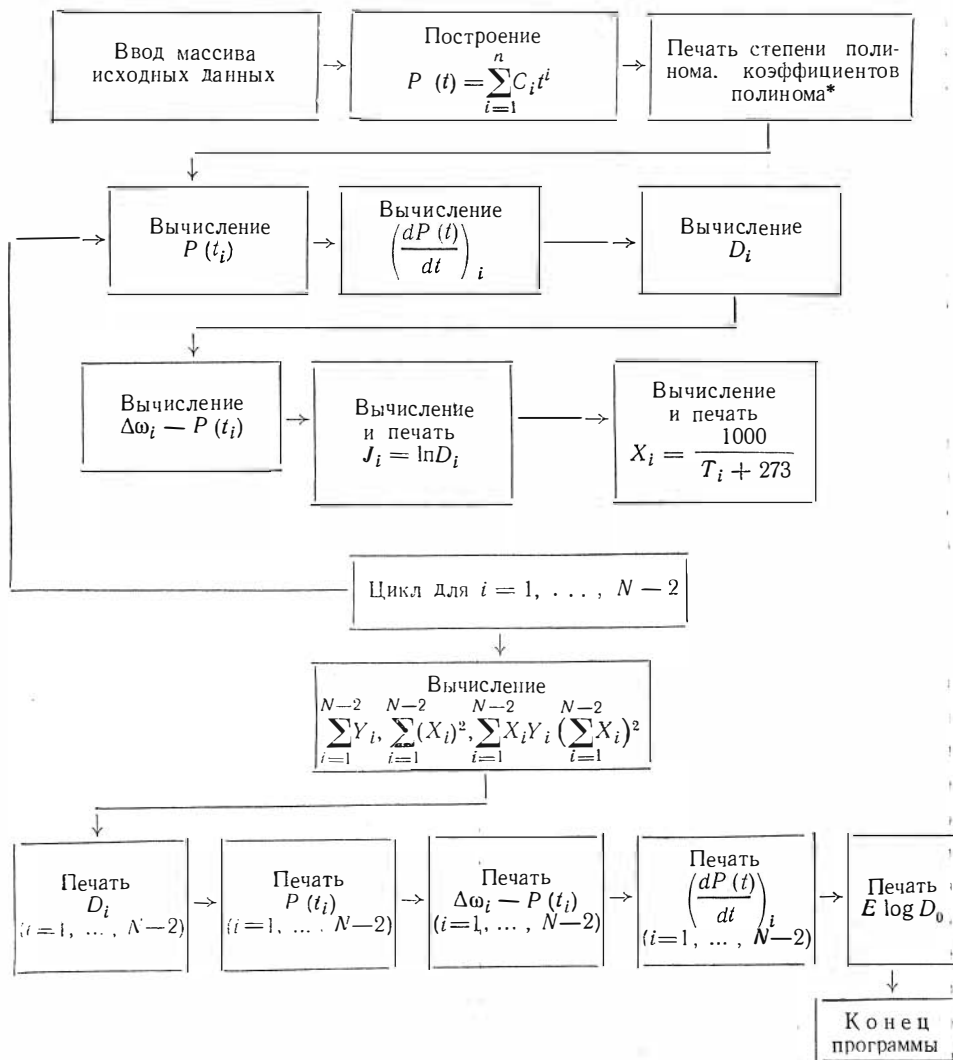
8. Особенности программы:

а) программа работает при числе точек $N \leq 600_{10}$ и степени полинома $n \leq 20_{10}$;

* Увеличение ε соответственно повысит степень полинома (обычно ε принималось равным 0,5 — 0,8).

б) время работы программы в зависимости от N меняется от 1 до 5 мин;
 в) в программе используются следующие стандартные программы: СП — 0042, СП — 0027, СП — 0136.

БЛОК-СХЕМА



III Программа (пк — перфокарта)

пк 1				пк 2			
056	0000	0010	0000	050	0013	0000	7767
000	0010	0000	0000 KA	070	7500	0010	0000
				000	0000	0000	0000
				000	0000	0000	0000

б/м (без маркера)

* Печать коэффициентов осуществляется в следующем порядке: сводный член, коэффициенты при t, t^2 и т. д.

000	0000	0000	0000
000	0000	0000	0000
030	0276	0017	0000
016	0020	7501	7610
052	0276	0042	0311
061	0260	0307	0320
055	0320	7731	0320
054	0144	0320	0321

пк 3

014	0130	0320	0322
033	0322	7724	0322
000	0000	0000	0000
013	0167	0322	0167
013	0164	0322	0164
013	0042	0320	0042
053	0052	0321	0052
013	0045	0320	0045
000	0000	0000	0004
000	0000	0000	0005
000	0000	0000	0006
000	0000	0000	0007

пк 4

030	1350	0041	0001
016	0042	7501	7610
052	1350	0042	1347
030	0400	0044	0001
016	0045	7501	7610
052	0400	0042	0377
000	0000	0000	0000
000	0000	0000	0000
016	0051	7501	7610
000	0301	0136	0302
000	0400	0306	2320
000	0000	0000	0000

пк 5

000	0000	0000	0000
061	0260	2320	0330
055	0330	7731	0330
013	0061	0330	0061
016	0061	7501	7610
052	2320	0027	2321
014	0130	0330	0331

033	0331	7724	0331
013	0100	0331	0100
033	0331	7724	0332
013	0113	0332	0113
000	0000	0000	0010

пк 6

001	0301	0302	0301
000	0000	0000	0315
000	0000	0000	0316
452	0000	0000	0126
000	0301	0000	0317
405	2322	0317	0314
001	0315	0314	0315
005	0317	0301	0317
112	0000	0075	0001
052	0000	0000	0000
001	0315	2321	0315
001	7761	7761	0003

пк 7

000	0301	0000	0317
000	0003	0000	0313
205	0313	2323	0314
005	0314	0317	0314
001	0316	0314	0316
005	0317	0301	0317
001	0313	7761	0313
012	0000	0106	0001
152	0000	0000	0000
001	0316	2322	0316
003	0316	0000	0316
000	0000	0000	0000

пк 8

002	0303	0315	0314
005	0304	0314	0314
004	0316	0314	5260
016	0124	7501	7610
075	5260	0004	6025
000	0000	0000	0000
000	0000	0000	0000
402	0401	0315	0003
100	0003	0000	6775

100	5260	0000	5261
000	0000	0000	0000
000	0000	0000	0000
пк 9			
000	0000	0000	0000
000	0000	0000	0000
100	0316	0000	4000
100	0315	0000	6030
401	1351	0277	0313
004	0276	0313	6026
000	0000	0000	0000
000	0000	0000	0000
005	6025	6026	6027
000	0000	0000	0000
016	0147	7501	7610
052	6025	0027	6026
пк 10			
000	0000	0000	0000
000	0000	0000	0000
001	0005	6025	0005
001	0006	6026	0006
001	0007	6027	0007
005	6025	6026	0003
001	0010	0003	0010
000	0000	0000	0000
000	0000	0000	0000
000	0000	0000	0000
000	0000	0000	0000
000	0000	0000	0000
пк 11			
112	7776	0070	0001
052	0000	0000	0000
504	5261	0311	5261
112	7776	0166	0001
052	0000	0000	0000
013	0176	0320	0176
013	0201	0320	0201
013	0203	0320	0203
000	0000	0000	0000
016	0176	7501	7610
052	5261	0027	5256
000	0000	0000	0000

пк 12			
016	0201	7501	7610
052	6030	0027	6025
016	0203	7501	7610
052	6775	0027	6772
002	0307	7762	0307
005	0006	0005	0003
004	0003	0307	0003
002	0010	0003	0003
005	0006	0006	0313
004	0313	0307	0313
002	0007	0313	0313
004	0003	0313	0003

пк 13			
000	0000	0000	0000
005	0305	0003	0003
002	0000	0003	0313
000	0000	0000	0000
004	0313	0305	0314
005	0314	0006	0003
001	0005	0003	0003
004	0003	0307	0314
004	0314	0300	0314
013	0227	0320	0227
016	0227	7501	7610
052	4000	0027	3775

пк 14			
000	0000	0000	0000
016	0232	7501	7610
052	0313	0027	0314
077	0000	0000	0000

б/м

пк 15			
000	0260	0000	0000 КА
144	0000	0000	0000

б/м

пк 16			
000	0311	0000	0000 КА
002	6000		

б/м

пк 17			
177	4123	6125	6304 КΣ

- С о о m b s D. S. (1954). «The nature and alteration of some triassic sediments from Southland, New Zealand» Trans. Roy. Soc. New Zealand, 82.
- С о о m b s D. S. (1960). «Lower grade mineral facies in New Zealand». Report of the Twenty — First Session Norden. Part XVIII. International Geological Congress.
- Т u r n e r F. J., V e r h o o g e n J. (1960). Igneous and metamorphic petrology. Second edition.
- Ф а й ф У., Т е р н е р Ф., Ф е р х у г е н Д. ж. (1962). Метаморфические реакции и метаморфические фации. М., ИЛ.
- Сб. «Синтетические цеолиты» (1962), М., АН СССР.
- Сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение» (1965). М.—Л., «Наука».
- Г а р н е р В. (1961). Химия твердого состояния. М., ИЛ.
- М о и с е е в Б. М. (1963). Неизотермическое определение кинетических параметров мономолекулярной реакции. ЖФХ, № 3, стр. 685.
- П и л о н Г. О., Н о в и к о в а О. С. (1966). О кинетике дегидратации синтетических цеолитов. — Неорг. матер., № 7, стр. 1298.
- V a n K r e v e l e n D. W., V a n H e e r d e n C., H u n t j e n s F. J. (1951). Physicochemical aspects of the pyrolysis of coal and arganic compounds. Fuel XXX, II, p. 253.
- F r e e m a n E. S., C a r r o l l B. (1958). The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics. J. Phys. Chem., 62, № 4, 394.
- D o y l e C. D. (1961). Estimating thermal stability of experimental polymers by empirical non thermogravimetric analysis. Anal. Chem., V. 33, 77.
- D o y l e C. D. (1964). Integral methods of kinetic analysis of termogravimetric data. Mokromolekulare Chemie, V. 80, p. 220.
- T u r n e r, H o f f m a n C h. (1963). Thermogravimetry at the dehydration of $Mg(OH)_2$. Canad. J. Chem., V. 41, p. 243.
- С o a t s A. W., R e d f e r n I. R. (1964). Kinetic parametres from thermogravimetric date. Nature, 201, 4914, p. 68.
- H o r o w i t z H. H., M e t z g e r G. (1963). A new analysis of termogravimetric traces. Anal. Chem., 10, p. 1464.
- S c h e m p f J. M., F r e e b e r g F. E., R o y e r D. J., A n g e l o n i F. M. (1966). Use of the computer to calculate thermodynamic constants from thermogravimetric curves. Anal. Chem., V. 38, N 3, p. 520.
- Р а у л и к F., Р а у л и к I., E r d e y L. (1958). Der derivatograf. Z. Anal Chem. Bd. 160, 4.
- Т о п о р Н. Д. (1964). Дифференциально-термический и термовесовой анализ минералов. Изд-во «Недра», Москва.
- H e y M. (1935). Studies on the zeolites. A. theory of the vapour pressure of the zeolites, and of the diffusion of water or gases in a zeolite crystal. Min. Mag., N 150.
- B a r r e r R. M., B r a t t G. C. (1959). Non — Stoichiometric hydrates — I. Sorption equilibria and kinetics of water loss for ion — exchanged near — faujasites. J. Phys. Chem. Solids., v. 12, p. 130—145.
- B a r r e r R. M., F e n d e r E. F. (1961). The diffusion and sorption of water in zeolites — II. Intrinsic and self — diffusion. J. Phys. Chem. Solids, V. 21, N 1—2, p. 12—24.
- T i s e l i u s A. (1936). J. Phys. Chem. 40, 223.
- S m i t h J. V. (1962). Crystal structures with a chabazite framework. I. Dehydrated Ca — Chabazite. Acta Cryst. 15, 835.
- S m i t h J. V. (1964). Crystal structures with a chabazite framework. Part V. Interpretation of physicochemical properties in terms of the crystal structure. J. Chem. Soc. p. 3759—3770.
- B e r g e r h o f f G., B a u r W. H. u n d N o w a c k i W. (1958). Über die Kristallstruktur des Faujasits. N. Jb. Miner., 9, p. 193—200.
- S m i t h J. V., K n o w l e s C. R. a n d R i n a l d i F. (1964). Crystal Structures with a chabazite framework. III. Hydrated chabazite at +20 and —150°C, Acta Cryst., 17, 374.
- S a d a n a g a R., M a r u m o R., T a k e u c h i Y. (1961). The Crystal Structure of Harmotome — $Ba_2Al_4Si_{12}O_{32} \cdot 12 H_2O$. Acta Cryst., 14, 1153.
- Y a u g h a n P. A. (1966). The Crystal Structure of the zeolite Ferrierite. Acta Cryst., 21, 983.
- М е и е r W. M. (1960). The crystal structure of natrolite. Zeit. Krist., 113, 430—444.
- Б е р н а л Д. ж. Д., Ф а у л е r P. (1934). Усп. физ. наук, 14, 5, 5861.

**I. A. Belitsky, A. A. Varchenko, N. D. Topor,
E. N. Epstein**

**DETERMINATION OF KINETIC CONSTANTS
OF DIFFUSION IN NATURAL ZEOLITES
BY THERMOGRAVIMETRIC CURVES WITH
ELECTRONIC COMPUTERS**

Activation energy (E) and diffusion coefficients (D) were determined for a series of natural zeolites by a non-isothermic method. Initial data were derived from thermogravimetric curves, obtained on the «Derivatograph» device. Programs are given for calculation of E and D with the aid of M-20 electronic computer.

В. И. БОГДАНОВА

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ И ОТДЕЛЕНИЕ ИХ ОТ ЖЕЛЕЗА

За рубежом многие исследователи занимаются изучением реакции кобальта и никеля с комплексом в присутствии различных металлохромных индикаторов (Шварценбах, 1958; Пршибил, 1958, 1960; Pribil, Veselj, 1965; Patrovsky, 1965 и др.).

В частности, с индикатором—мурексидом при избытке аммиака определяют никель, а при минимуме аммиака — кобальт (Шварценбах, 1958). Эти элементы взаимно мешают друг другу. Поэтому данная методика имеет смысл, если в анализируемой пробе находится либо кобальт, либо никель. В то же время в минералогических объектах, как правило, эти элементы присутствуют одновременно. Таким образом, возникает необходимость определения суммы кобальта и никеля. Это удастся сделать, используя обратное титрование с эриохромчерным (Шварценбах, 1958). Однако при этом требуется ориентировочное знание количества кобальта и никеля и наличие дополнительного титранта (в частности, сульфата магния). Главный же недостаток последней методики заключается в недостаточно четком конце титрования.

В отечественной литературе мы встретили всего несколько работ по комплексонометрии кобальта и никеля (Живописцев, Селезнева, 1963; Анкудимова, 1964). Что касается комплексонометрического микроопределения кобальта и никеля, то этот вопрос в литературе практически не освещен.

Следует отметить, что титрование трилоном с индикатором—мурексидом ведется при высоких значениях pH, когда мешают многие компоненты. Поэтому необходимо предварительно тем или иным путем устранить их влияние.

Наиболее часто встречаемым и мешающим элементом является железо. Поэтому его отделению от кобальта и никеля нами уделено особое внимание. Цель данной работы заключалась в разработке комплексонометрического микроопределения суммы кобальта и никеля и отдельном определении каждого элемента из найденной суммы.

1. ОТДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ ОТ ЖЕЛЕЗА

Количественное отделение кобальта и никеля от железа осуществляется пиридином (Остроумов, 1952), коричной кислотой (Остроумов, 1960), хроматографически (Gal, 1965) и др.

При выделении гидратов аммиаком происходит сорбция кобальта (Кольтгоф, Лингейм, 1948); соосаждение никеля с гидроокисью железа сводится к минимуму в присутствии значительной концентрации хлористого аммония. Поэтому аммиак не может быть применен для количественного разделения кобальта и железа. Что касается никеля, то для его определения часто используют фильтрат после однократного осаждения полуторных окислов аммиаком (Ферьянчич, 1947; Кольтгоф, Лингейм, 1948; Пршибил, 1958; Нестерова, 1961; Виноградова и др., 1963).

Сам собой напрашивается вывод о том, что с уротропином, который является более слабым основанием, чем аммиак, должно происходить более полное отделение кобальта и никеля от железа, чем при аммиачном осаждении. И действительно, использование уротропина для этой цели дало положительные результаты (Susic, Njegovan, Solaja, 1961).

В связи с комплексометрическим определением кобальта и никеля представляло интерес получить сравнительные данные по отделению малых количеств этих элементов от железа при осаждении его пиридином, уротропином и аммиаком в присутствии относительно малого количества аммонийных солей.

Осаждение пиридином и аммиаком велось следующим образом: к точно отмеренному, согласно табл. 1, количеству кобальта, никеля и железа добавляли 5 мл 1М NH_4Cl , 20 мл воды, полученную смесь нагревали почти до кипения, добавляли в нее концентрированный аммиак или 20%-ный пиридин или 20%-ный уротропин до коагуляции осадка и еще избыток, для аммиака равный 2 мл, для пиридина и уротропина — 3—4 мл. На 20 мин раствор ставили в теплое место, затем фильтровали и промывали. Фильтрат использовали для определения кобальта и никеля.

Таблица 1

Сравнительные данные по определению кобальта и никеля в фильтратах после осаждения 5,6 мг железа пиридином, уротропином, аммиаком (NH_4Cl — 0,3 г)

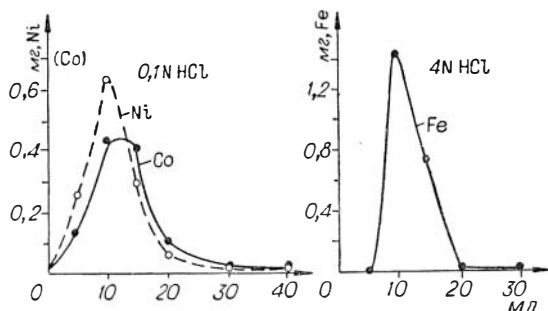
Осади- тель	Взято, мг	Ni			Взято, мг	Co			Взято, мг	ΣCo, Ni		
		Найдено (в мг) после				Найдено (в мг) после				Найдено (в мг) после		
		1-го осажд.	2-го осажд.	После 2-х осажд.		1-го осажд.	2-го осажд.	После 2-х осажд.		1-го осажд.	2-го осажд.	После 2-х осажд.
NH ₄ OH	0,98	0,74	0,15	0,89	1,21	0,48	0,48	0,96	2,19	1,20	0,61	1,81
NH ₄ OH*	0,98	0,87			1,21	0,68			2,19	1,75		
NH ₄ OH**	0,98	0,92			1,21	0,85			2,19	1,96		
Уротро- пин	0,98	0,98	He обн.	0,98	1,21	1,19	0,06	1,25	2,19	2,10	0,05	2,15
—»—	4,90	4,49	0,40	4,89	6,05	5,78	0,44	6,22	10,95	10,15	0,48	10,63
Пиридин	0,98	0,98	He обн.	0,96	1,21	1,21	0,06	1,27	2,19	2,13	0,03	2,16
—»—	4,90	4,90	0,08	4,90	6,05	6,10	0,16	6,26	10,99	10,99	Необн.	10,99

* Ссаждение проводили в присутствии 0,3 г NH_4Cl .

** Ссаждение проводили в присутствии 1,6 г NH_4Cl .

Результаты, представленные в табл. 1, показывают, что при осаждении пиридином в присутствии 0,3 г NH_4Cl происходит количественное отделение кобальта и никеля от железа. В случае разделения кобальта, никеля и железа уротропином необходимо переосаждение. При аммиачном осаждении, как и следовало ожидать, кобальт сильнее сорбируется осадком гидроокиси, чем никель. Для количественного разделения никеля и железа аммиаком требуется наличие в растворе не менее 1,6 г хлористого аммония.

Кроме отделения железа в виде гидроокисей был испытан метод хроматографического разделения (Gal, 1965). В качестве сорбента использовали фосфат циркония, полученный осаждением двузамещенным фосфатом аммония из 10%-ого сернокислого раствора. Через 2 ч после осаждения фосфат циркония отфильтровывали, отмывали водой и высушивали при 60°.



Выходные кривые для никеля, кобальта и железа.

Готовый сорбент, смешанный с водой, помещали в стеклянную колонку длиной 30 см, верхняя часть которой расширена до 2 см. Высота сорбента составляла 15 см, диаметр — 1 см. Перед анализом сорбент переводили в водородную форму пропусканием сначала 15 мл 4N · HCl со скоростью 1,5 мл/мин, затем 10 мл воды и 10 мл 0,1N · HCl с такой же скоростью. Для отделения железа от кобальта и никеля 10 мл 0,1N по HCl анализи-

руемого раствора наливали в верхнюю часть колонки и пропускали его до уровня сорбента со скоростью 0,4—0,6 мл/мин. После этого для промывания с такой же скоростью наливали 2 раза по 5 мл 0,1N · HCl. Следующие 4 порции промывной жидкости по 5 мл пропускали со скоростью 1—1,5 мл/мин. Железо десорбировали 25—30 мл 4N · HCl. Выходные кривые кобальта, никеля и железа (при содержании его не больше 3 мг) представлены на рисунке.

2. КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

Изучение поведения кобальта и никеля при титровании трилоном Б в различных средах (ацетатной, хлоридно-аммиачной) в присутствии различных индикаторов (пирокатехинфиолетового, эриохромчерного, мурексида) показало, что наиболее четкий переход в эквивалентной точке происходит в хлоридно-аммиачной среде с индикатором — мурексидом.

Ход определения. К стандартному раствору, содержащему 0,5—2 мг кобальта или никеля, или их смеси, добавляют 5 мл 1 M NH_4Cl , воды до 20 мл, мурексид, смешанный с KCl, несколько капель NH_4OH (1 : 1) до желтого цвета раствора в случае никеля и желто-оранжевого в случае кобальта, а также 2—3 капли его избытка. Перед эквивалентной точкой добавляют еще 2—3 капли аммиака. Титруют 0,01 N трилоном Б, используя пипетки на 2 или на 5 мл (в зависимости от содержания определяемого элемента). Раствор подают микроманипулятором и перемешивают с помощью магнитной мешалки.

Результаты титрования солей кобальта и никеля, приведенные в табл. 2, позволяют судить о точности определения как кобальта, так и никеля. Ошибка не превышает 0,01—0,02 мг.

Как уже было сказано ранее, железо мешает комплексометрическому определению кобальта и никеля. Попытка замаскировать его винной кислотой, ацетат-ионами и триэтанолмином оказалась безуспешной из-за образования окрашенных соединений с железом. Кроме того, избыток ацетат- и тартрат-ионов разрушает комплекс кобальта и никеля с трилоном.

Необходимо было отделить железо. Наиболее распространенные методы разделения никеля, кобальта и железа в виде гидроокисей требуют наличия того или иного количества аммонийных солей. Поэтому прежде чем использовать фильтрат от гидратов железа для комплексометрического определения кобальта и никеля было изучено влияние аммонийных солей на ход реакции.

Из данных табл. 3 и 4 видно, что (при определении никеля или кобальта порядка 1 мг) наличие в растворе хлористого аммония более 1 г приводит к изменению цвета комплекса никеля и кобальта с мурексидом. Появление розово-фиолетового оттенка делает переход в эквивалентной точке

Таблица 2

Комплексометрическое определение кобальта и никеля с индикатором мурексидом

Взято, мг			Найдено, мг		
Ni	Co	Ni + Co	Ni	Co	Ni + Co
0,99			0,98		
0,99			0,99		
	1,21			1,21	
	1,21			1,19	
0,99	1,21	2,20			2,20

Таблица 3

Влияние NH_4Cl на комплексометрическое определение 1 мг никеля ($V = 20$ мл)

Количество NH_4Cl в титруемом растворе, г	Цвет раствора перед титрованием	Четкость перехода
0,0	Желтый	Четкий
0,25	—»—	—»—
0,50	—»—	—»—
1,00	Желто-розовый	Довольно четкий
1,50	Розовый	Трудный
2,00	Розово-фиолетовый	—»—

Таблица 4

Влияние NH_4Cl на комплексометрическое определение 1,2 мг кобальта ($V = 20$ мл)

Количество NH_4Cl в титруемом растворе, г	Вид и цвет комплекса кобальта с мурексидом	Четкость перехода
0,00	Фиолетовый осадок	Невозможно установить
0,025	Оранжево-красный осадок	—»—
0,050	Темно-оранж. раствор	Трудный
0,075	Оранжевый	Довольно четкий
0,10	Желто-оранжевый	Четкий
0,25	—»—	—»—
0,50	—»—	—»—
1,00	—»—	—»—
2,00	Оранжево-розовый	Трудный

размытым и трудно фиксируемым. Нами было найдено, что, чем больше никеля или кобальта в растворе, тем большее количество аммонийных солей допустимо при титровании трилоном (табл. 5).

Таблица 5

Допустимые количества NH_4Cl в зависимости от количества никеля или кобальта

Количество титруемого Co, Ni, г	Допустимое количество NH_4Cl , г
0,0001 — 0,001	0,5 — 1
0,002 — 0,05	2 — 3
0,006 — 0,10	4 — 6

Из табл. 4 видно, что в отсутствии аммонийных солей или при небольшом их содержании (не больше 0,03 г) образуется осадок фиолетового или оранжево-красного цвета. Таким образом, при комплексометрическом определении 1 мг кобальта количество аммонийных солей должно быть не более 1 г и не менее 0,1 г в 20 мл раствора. При содержании аммонийных солей менее 0,1 г кобальт выпадает в осадок, что позволяет перед титрованием делать ориентировочную оценку его количества.

Влияние нитрата аммония и его допусти-

Таблица 6
Сравнительные данные весового и трилонометрического определения никеля после выделения его диметилглиоксимом из навески 25 мг

Объект	Метод определения	Найдено никеля, %
Шмальтин	Весовой	11,42
—»—	—»—	11,78
—»—	Объемный	11,17
—»—	—»—	11,57

деления никеля из-за большого количества аммонийных солей; необходимость переосаждения в случае применения уротропина для отделения железа также ведет к накоплению аммонийных солей.

Поэтому из опробованных нами методов разделения Co, Ni и Fe мы выбрали для дальнейшей работы пиридиновый и хроматографический методы. Выпаривание почти досуха элюатов после хроматографирования позволяет свести до минимума количество аммонийных солей и получить представление о количестве кобальта в пробе.

3. РАЗДЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

Из одной аликвотной части анализируемого раствора находят сумму кобальта и никеля комплексонометрически. В другой аликвоте фотометрируют кобальт с нитрозо-Р-солью (Нестерова, 1961).

Если кобальта много ($> 2-3\%$), то его определяют по разности из суммарного количества никеля и кобальта и никеля, найденного фотометрически или осаждением диметилглиоксимом (Файнберг, 1953). Определение никеля в последнем случае, как правило, кончают весовым путем. Мы попытались заменить весовое определение никеля комплексонометрическим после растворения диметилглиоксимата никеля в соляной кислоте. Оказалось, что диметилглиоксим мешает титрованию никеля трилоном из-за образования розового осадка или розовой мути. Было найдено, что для разрушения диметилглиоксима достаточно 10-минутного кипячения или, еще лучше, выпаривания досуха.

Установлено, что при стоянии кислых растворов происходит разрушение диметилглиоксима и поэтому растворы, простоявшие 1—2 дня, могут быть использованы для комплексонометрического определения никеля без предварительного кипячения или выпаривания.

Результаты комплексонометрического титрования никеля после растворения его диметилглиоксимата удовлетворительно сходятся с данными, полученными весовым путем (табл. 6). К тому же титрование трилоном осуществляется быстрее. Отпадает необходимость двукратного взвешивания гиглей, отфильтровывания нерастворимого остатка и т. д.

Разработанная методика была применена к анализу синтезированных и природных арсенидов кобальта и никеля, содержащих железо и незначительные примеси других элементов. После удаления мышьяка повторным выпариванием с соляной кислотой анализ сводился к определению кобальта и никеля в присутствии железа.

Ошибка комплексонометрического определения суммы кобальта и никеля из навесок 10—50 мг при их содержании 20—30% не превышала 0,5 абсолютных процента.

мые концентрации при комплексонометрическом определении кобальта и никеля примерно те же, что и для хлористого аммония.

Таким образом, при титровании никеля и кобальта трилоном допустимо сравнительно небольшое количество аммонийных солей. Поэтому фильтраты от гидратов, осажденных аммиаком, не могут быть использованы не только для комплексонометрического определения кобальта из-за его создания, но и для опре-

Ошибка раздельного определения кобальта и никеля при фотометрировании одного из них лежит в этих же пределах.

При большом содержании обоих компонентов, когда необходимо осаждение никеля диметилглиоксимом, точность анализа несколько ниже и навеска должна быть не менее 20 мг.

Х о д а н а л и з а. Навеску в 50 мг растворяют при нагревании в 5 мл концентрированной азотной кислоты; выпаривают досуха. Затем дважды выпаривают почти досуха с 5 мл соляной кислоты. Добавляют 2—3 мл концентрированной соляной кислоты и воды. Содержимое переносят в мерную колбу объемом 50 мл (основной раствор) и доливают водой до метки.

Отделение железа и комплексонометрическое титрование суммы кобальта и никеля

Аликвотную часть основного раствора 20 мл из 50 мл доводят до кипения, прибавляют 20% пиридина до коагуляции осадка и 3 мл избытка. После 20-минутного стояния в теплом месте гидроокиси фильтруют и промывают 1% NH_4Cl (при хроматографическом отделении железа аликвоту 20 мл из 50 мл основного раствора выпаривают до влажных солей, добавляют 10 мл воды и хроматографируют, как описано выше). Пиридиновый фильтрат доводят водой до 50 мл. Из этого раствора берут аликвоты по 20 мл, нейтрализуют по конго NH_4OH (1 : 1), добавляют мурексид и снова аммиак до желтого или желто-оранжевого цвета раствора. Титруют 0,01 N трилоном Б. Перед концом титрования, когда раствор становится розово-желтым, вводят 2—3 капли NH_4OH (1 : 1).

Если исходный раствор слабокислый (в нем $< 0,1$ мл HCl), то предварительно убедившись в наличии или отсутствии кобальта, добавляют 5 мл 1M NH_4Cl и титруют 0,01 N трилоном Б. 1 мл 0,01 N трилона Б соответствует 0,5894 мг Co и 0,5869 мг Ni.

Раздельное определение кобальта и никеля

Оставшиеся 30 мл основного раствора используют либо для фотометрического определения никеля с диметилглиоксимом (Файнберг, 1953) или кобальта с нитрозо-солью (Нестерова, 1961), либо для выделения никеля диметилглиоксимом (Файнберг, 1953). Осадок диметилглиоксимата никеля отфильтровывают через фильтр белая лента или через стеклянный пористый тигель № 3, отмывают горячей водой; осадок обкапывают горячей HCl (1 : 1) до растворения (~10 мл), затем отмывают фильтр разбавленной HCl (1 : 20). Растворенный никель выпаривают почти досуха. Растворяют в минимальном количестве HCl , доводят до определенного объема и берут аликвоты для титрования трилоном.

ВЫВОДЫ

1. Из опробованных индикаторов (эриохромчерный, пирокатехинфioletовый, мурексид) наиболее четкий переход в эквивалентной точке достигается в присутствии мурексида.

2. При микрокомплексонометрическом определении кобальта и никеля или их суммы четкое установление конца титрования происходит лишь при оптимальном количестве аммонийных солей.

3. При комплексонометрическом определении кобальта в титруемом растворе должно быть не менее 0,1 г хлористого аммония.

4. Отделение железа (с целью последующего использования фильтра-та) от гидратов для комплексонометрического определения кобальта и никеля наиболее целесообразно производить пиридиновым и хроматографическим методами.

5. Замена весового определения никеля после выделения его диметил-глиноксимом комплексонометрическим ускоряет анализ, не уменьшая его точности.

В заключение автор выражает благодарность Н. Беляевой за участие в эксперименте.

ЛИТЕРАТУРА

- А н к у д и м о в а Е. В. (1964). Определение никеля в магнитных сплавах методом комплексонометрического титрования. Сб. «Передовые методы хим. технологии и контроля производства». Ростов-на-Дону, 357—359.
- В и н о г р а д о в а Е. Н., Г а л л а й З. А., Ф и н о г е н о в а З. М. (1963). Методы полярографического и амперометрического анализа. М., Изд. МГУ. 252.
- Ж и в о п и с ц е в В. П., С е л е з н е в а Е. А. (1963). Экстракционно-комплексонометрическое определение кобальта в сплавах на железной, медной и никелевой основе. Зав. лаб. 29, № 12, 1421.
- К о л ь т г о ф П. М., Л и н г е й м Д. ж. Д. ж. (1948). Полярография. Госхимиздат, 323 (перев. с англ.).
- Н е с т е р о в а Ю. С. (1961). Методы химического анализа некоторых сульфидных минералов. Тр. Ин-та геол. рудн. месторожд., петрографии, минералогии и геохимии, М., вып. 64, 5.
- О с т р о у м о в Э. А. (1952). Новые методы химического анализа с применением органических оснований. Госгеолиздат, 37.
- О с т р о у м о в Э. А. (1960). Применение коричной кислоты в аналитической химии. ЖАХ, 15, № 6, 719.
- П я т н и ц к и й И. В. (1965). Аналитическая химия кобальта. М.
- П р ш и б и л Р. (1958). Комплексонометрия, М., 183.
- П р ш и б и л Р. (1960). Комплексоны в химическом анализе. М.
- Ф а й н б е р г С. Ю. (1953). Анализ руд цветных металлов. М., Металлургиздат, 327—328.
- Ф е р ь я н ч и ч Ф. А. (1947). Химический анализ в цветной металлургии. М., Металлургиздат, 147.
- Ш в а р ц е н б а х Г. (1958). Комплексонометрическое титрование. М., 104.
- G a l J o a n, P e r i e N a d a (1965). The Separation of Some Bi and Tervalent Cations on Zirconium Phosphate Columns. Microchim. Acta, Hf 2, 251.
- P a t r o v s k y V. (1965). Möglichkeiten der Maskierung von Begleitelementen bei der chelatometrischen Bestimmung von Nickel und Kupfer mit Murexid als Indikator. Z. analyt. Chem. 214, № 4, 261—263.
- P r i b i l R., V e s e l j V. (1965). Determination of nickel in alloys containing iron, cobalt and copper. Chemist. Analyst, 54, № 4, 114—115.
- S u s i c S. K., N ' j e g o v a n V. N., S o l a j a B. (1961). Über die Verwendung von Hexamethylentetramin zur gravimetrischen Trennung dreiwertiger Kationen von den zweiwertigen. Z. analyt. Chem. 183, 416.

V. I. B o g d a n o v a

A COMPLEXOMETRIC METHOD OF MICRODETERMINATION OF COBALT AND NICKEL AND SEPARATION THEM FROM IRON

A technique is worked out of microdetermining the amount of cobalt and nickel after separating them from iron with the help of pyridine or chromatographically and the amount of nickel after reducing it with dimethylglyoxym.

The action of ammonium salts on the clearness of transition at the equivalent point is shown and their admissible amounts at different contents of cobalt and nickel are determined.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА

Классическое определение свинца, как правило, сводится к выделению его в виде сульфата. Затем выделенный осадок растворяют в ацетатном растворе. Из ацетатного раствора свинец осаждают хроматом или молибдатом. Кончают определение весовым или объемным методами.

Два осаждения по ходу классического определения свинца приводят к потере тех или иных количеств свинца согласно произведению растворимости, кроме того, могут быть механические потери. Определение же микроколичеств свинца порядка десятых миллиграмма таким путем в принципе невозможно.

Естественны поиски новых методов определения. В последние годы большое распространение получил комплексонометрический метод.

Комплексонометрия широко используется и при анализе материалов, содержащих свинец (Flaschka, 1952; Flaschka, Huditz, 1952; Pribil, 1956; Филиппова, 1956).

Заслуживают внимания работы по систематическому ходу анализа ряда элементов с помощью комплекса из одной навески. Это достигается изменением рН среды, добавлением различных реагентов и т. д. по ходу титрования трилоном. Например, проведено одновременное определение свинца и висмута, основанное на различной устойчивости комплексов трилона с этими элементами: в кислой среде оттитровывают висмут, затем делают среду более щелочной и титруют свинец (Штейнман и др., 1964).

В ряде работ по комплексонометрическому определению свинца указано на целесообразность предварительного отделения свинца в виде сульфата (Pinkston, 1955; Будевский, 1960). После растворения сульфата свинца в ацетатном или щелочном тартратном растворе проводят титрование свинца трилоном. Большое распространение получило титрование в ацетатной среде при $\text{pH} = 5-6$ с ксиленолоранжем. Впервые на возможность использования этого индикатора для определения свинца указано в работе Pribil (1956).

Итак, комплексонометрическое определение свинца требует меньшего количества операций, т. е. экономит время, и, кроме того, имеет принципиальные преимущества перед классическим методом благодаря высокой чувствительности определения и возможности проводить анализ без отделения от других компонентов.

Однако при анализе сложных минералов часто еще пользуются классическим методом. Это можно объяснить тем, что классический анализ, чет-

ко отработанный многочисленными исследователями, при большой своей трудоемкости и меньших по сравнению с новыми методами возможностях дает все же вполне надежные результаты. При использовании же сравнительно молодого комплексонометрического метода не сразу можно выбрать оптимальные условия титрования и учесть все возможные отклонения при внедрении в практику анализа, особенно когда приходится иметь дело со сложными минералами.

Целью настоящей работы было изучение влияния различных факторов на ход титрования свинца трилоном и нахождение оптимальных условий количественного определения свинца при разном его содержании и при наличии сопутствующих компонентов.

Ксиленолоранж при $pH = 5,2-5,6$ с ионами свинца дает фиолетовый комплекс. В отсутствие свинца в этом диапазоне кислотности он окрашивает раствор в лимонно-желтый цвет. При титровании свинца трилоном перед концом титрования наблюдается изменение окраски от фиолетовой через красно-фиолетовую, затем красно-оранжевую до лимонно-желтой. Конец титрования четко и достоверно определяется. Однако в процессе эксперимента было обнаружено, что иногда раствор с самого начала оказывается не фиолетовым, а розово-красным или имеет красноватый оттенок и в точке эквивалентности переходит не в лимонно-желтый, а в желто-розовый с коричневатым оттенком. В подобных случаях трудно, а порой и невозможно, определить конец титрования. Поэтому перед нами стала задача — найти причину, вызывающую это затруднение.

Влияние ацетата аммония и pH среды

Предварительно свинец отделяли в виде $PbSO_4$, затем растворяли его в ацетатном буфере 30% по ацетату аммония и 4% по ледяной уксусной кислоте, доводили до определенного объема (как правило, 100 мл) и брали aliquотные части для титрования трилоном с индикатором — ксиленолоранжем (1 часть ксиленолоранжа со 100 частями KNO_3).

Проведенные опыты показали, что неудовлетворительные результаты получались, когда брали большое количество ацетатной смеси для растворения сульфата свинца.

Таблица 1

Влияние количества ацетатного буфера* на цвет раствора и точность трилонометрического определения 1 мг свинца в 100 мл титруемого объема с ксиленолоранжем

Количество ацетатного буфера, мл	pH	Цвет раствора до титрования	Цвет оттитрованного раствора	Четкость конца реакции	Количество 0,01 N трилона, в пределах которого фиксируется точка эквивалентности, мл
1	5,26	Фиолетовый	Лимонно-желтый	Очень четкий	0,01
3	5,26	— » —	— » —	— » —	0,01
5	5,27	— » —	— » —	— » —	0,02
7	5,26	С красным оттенком	Желтый	Четкий	0,02 — 0,03
10	5,27	— » —	С коричневым оттенком	— » —	0,04 — 0,05
15	5,30	Красно-розовый	Усиление оттенка	Нечеткий	~ 0,06 — 0,08
20	5,30	— » —		— » —	~ 0,08 — 0,10
30	5,33	С коричневым оттенком		— » —	> 0,10

* Ацетатный буфер — 30 г уксуснокислого аммония и 4 мл 98%-ной уксусной кислоты на 100 мл раствора.

В табл. 1 показано влияние количества ацетатного буфера на окраску титруемого раствора до, во время и после титрования и на точность установления конца реакции взаимодействия свинца с трилоном.

Из таблицы видно, что при изменении количества ацетатного буфера от 1 до 20 мл на 100 мл титруемого раствора происходит следующее:

а) рН среды остается практически постоянным;

б) цвет раствора, подлежащего титрованию, изменяется от фиолетового до красно-розового с коричневым оттенком, причем коричневый оттенок появляется примерно при 7 мл ацетатного раствора;

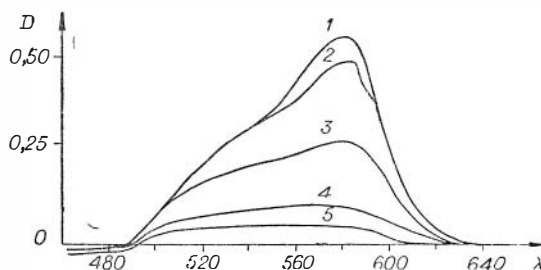
в) цвет оттитрованного раствора изменяется от лимонно-желтого к желтому с заметным коричневым оттенком;

г) уменьшается четкость конца титрования и соответственно точность определения свинца.

На рисунке представлены спектры растворов*, содержащих 1 мг свинца, ксиленолоранже и различное количество ацетатного буфера. Из рисунка видно, что с увеличением количества ацетатного буфера уменьшается погашение (D) от 0,500 до 0,050 и наблюдается сильная размытость спектра. Это вполне согласуется с выводами, сделанными на основании результатов табл. 1, об изменении цвета растворов и затрудненном установлении конца титрования при высоком содержании ацетата аммония.

Можно предполагать, что компоненты ацетатного буфера не только буферизируют среду, но и принимают участие в реакции свинца с ксиленолоранжем с образованием смешанных комплексов.

Для выяснения влияния разбавления на трилонометрическое определение свинца титруемый объем уменьшен до 30 мл (табл. 2).



Вид спектра комплекса свинца с ксиленолоранжем при различном количестве ацетатного буфера ($V = 50$ мл, $Pb = 1$ мг):

1 — 0; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 20; 5 — 30 мл.

Таблица 2

Влияние количества ацетатного буфера на цвет раствора и точность трилонометрического определения 1 мг свинца в 30 мл титруемого объема с ксиленолоранжем

Кол-во ацетатного буфера, мл	Цвет раствора до титрования	Цвет оттитрованного раствора	Четкость конца реакции	Кол-во 0,01 N трилона, в пределах которого фиксируется точка эквивалентности, мл
1	Фиолетовый	Лимонно-желтый	● очень четкий	0,01 — 0,02
3	— » —	— » —	— » —	0,02 — 0,03
5	Фиолетовый с красным оттенком	Желтый с неzn. коричневым оттенком	Четкий	0,04 — 0,05
7	Красно-розовый	Усиление оттенка	Четкий	0,05 — 0,07
10	— » —		Нечеткий	0,1
15	— » —		— » —	Трудно фиксируемый
20	Красно-розовый с коричневым оттенком		— » —	

* Каждый раствор снят на фоне холостой пробы.

Сравнение табл. 1 и 2 показывает, что в обоих случаях действуют одни и те же закономерности, но коричневый оттенок в исходных растворах свинца при $V = 30$ мл с ксиленолоранжем появляется при меньшем количестве ацетатного буфера. Следовательно, чем больше разбавление при одном и том же количестве ацетатного буфера, тем меньше влияние последнего.

Из всего этого можно сделать практический вывод: если исходные растворы свинца с ксиленолоранжем фиолетовые, то эквивалентный переход четкий и точность определения свинца высокая, порядка 0,01 — 0,03 мл 0,01N трилона. Наличие же дополнительных к фиолетовому оттенков ведет к уменьшению точности определения свинца.

Таблица 3

Влияние количества ацетатного буфера на цвет раствора при различном содержании свинца в присутствии ксиленолоранжа (V титр. = 100 мл)

Кол-во ацетатного буфера, мл	Количество свинца в титруемом объеме, мг				
	0,5	1,0	5,0	10,0	50,0
1	Фиолетовый	Фиолетовый	Фиолетовый	Фиолетовый	Фиолетовый
3	— » —	— » —	— » —	— » —	— » —
5	Фиолетовый с незначит. красным оттенком	— » —	— » —	— » —	— » —
7	Усиление красного оттенка	Фиолетовый с незначит. красн. оттенком	— » —	— » —	— » —
10		Фиолет с незначит. красн. оттенком	— » —	— » —	— » —
15			Фиолет с незначит. красн. оттенком	— » —	— » —
20			— » —	— » —	— » —
30		— » —	— » —	— » —	— » —

В табл. 3 показано влияние количества ацетатного буфера при различном содержании свинца в титруемом объеме. При титровании 0,5; 1,0; 5,0; 10,0; 50,0 мг свинца дополнительный к фиолетовому цвету оттенок появляется при 5, 7, 10, 15 мл ацетатного буфера. Таким образом, чем больше свинца, тем меньшее влияние оказывают компоненты ацетатного раствора на ход реакции, на точность определения. Чем меньше ацетат-ионов в растворе, тем благоприятнее условия для трилометрического определения свинца. Однако при сильном занижении используемой ацетатной смеси можно допустить ошибку за счет неполного растворения сульфата свинца. Данные табл. 1—3 позволяют выбрать такие количества ацетатного буфера, которые не будут влиять на количественное определение свинца; при определении 1; 1—5; 5—10; 10 мг свинца количества ацетатной смеси соответственно должны быть не больше 5, 10, 15, 20—30 мл на 100 мл титруемого объема.

Влияние аммонийных солей и хлористого натрия

При определении свинца без отделения его в виде сульфата приходится иметь дело с кислыми растворами после разложения образца. Нейтрализация приводит к увеличению солей. Опыты показали, что при оптималь-

ном pH довольно большие количества NH_4NO_3 , NH_4Cl , NaCl (5—7 г на 50 мл) не мешают взаимодействию свинца с ксиленолоранжем. Поэтому нейтрализацию основной массы кислорода следует проводить аммиаком до красносинего конго, а затем для установления $\text{pH}=5,2\text{—}5,7$ добавлять ацетатный буфер, согласно табл. 3. Однако следует заметить, что при таком ходе определения свинца переходы в эквивалентной точке были иногда не достаточно четкими и результаты получились заниженными.

Это можно попытаться объяснить тем, что не всегда удается забуферировать среду до необходимого pH с помощью ацетатной смеси после нейтрализации по конго. Для этого требуется достаточный навык.

Изучение титрования свинца с ксиленолоранжем в присутствии ацетата натрия и аммония, тартрата натрия и аммония показало, что NH_4^+ -ион влияет сильнее, чем натрий, а ацетат — несколько сильнее, чем тартрат-ион. При чем чем кислее среда (в пределах $\text{pH}=5\text{—}6$), тем сильнее сказывается на ходе титрования избыточное количество ацетатного буфера. При оптимальном содержании ацетата аммония изменение pH в пределах 5—6 не ведет к заметным изменениям.

В разбавленном растворе ксиленолоранж при $\text{pH}=6$ имеет желтую окраску, в присутствии же больших количеств ацетатного раствора он в этих условиях приобретает розовато-коричневый оттенок, усиливающийся с увеличением pH.

Из сказанного следует, что компоненты ацетатного буфера (выше определенного предела) влияют как на взаимодействие свинца с ксиленолоранжем, так и на поведение самого индикатора, подобно полимеризации, происходящей с эрно-хромчерным в присутствии посторонних электролитов (Schwarzenbach, Riedermann, 1948).

Таким образом, с точки зрения влияния ацетата аммония на комплекс свинца с ксиленолоранжем желательно работать в менее кислых средах, близких к $\text{pH}=6$. Однако в этих условиях начинается переход ксиленолоранжа в фиолетовую форму и увеличивается влияние ацетат-ионов на индикатор. При $\text{pH} < 5$ неустойчив комплекс свинца с трилоном.

Поэтому оптимальным для трилонометрического определения свинца с ксиленолоранжем (с указанным выше оптимальным количеством ацетатной смеси) является $\text{pH}=5,2\text{—}5,7$.

Влияние сопутствующих элементов

Одновременно со свинцом в ацетатном растворе с $\text{pH}=5,2\text{—}5,7$ титруются медь, цинк, железо, алюминий, висмут. Предварительное выделение свинца в виде сульфата освобождает свинец от этих элементов, кроме висмута, который частично соосаждается со свинцом. Поэтому титруем сумму свинца и соосажденного висмута. В аликвотной части ацетатного раствора после добавления азотной кислоты определяем висмут с тиомочевинной и делаем поправку на содержание свинца. При 50—70 мг висмута и 20—30 мг свинца сульфат свинца захватывает 1—2% висмута. Для создания более благоприятных условий определения свинца мы предварительно удаляли основную массу висмута гидролизом. Фильтрат от гидролиза выпаривали досуха, растворяли в серной кислоте и выделяли сульфат свинца из 8%-ного сернокислого раствора. Количество соосажденного висмута при этом не превышало 0,1—0,5%.

Чувствительность трилонометрического определения свинца с ксиленолоранжем после отделения свинца в виде сульфата

Высокая чувствительность комплексонометрического метода позволяет количественно определять 0,2—0,5 мг свинца. Из-за частичной растворимости PbSO_4 при таких содержаниях свинца выделение его сульфата проводилось

из малого объема (7—10 мл) и в присутствии спирта (Алимарин, Фрид, 1961). Но добавление спирта, уменьшая растворимость $PbSO_4$, в то же время способствует большому сосаждению висмута. Поэтому при малом содержании свинца основную массу висмута лучше отделять гидролизом.

Использование малого объема раствора и добавление спирта позволяет в виде сульфата выделять и комплексонометрически определять 0,3—0,5 мг свинца. Высокая чувствительность трилонометрического титрования свинца с ксиленолоранжем обусловлена четким переходом в эквивалентной точке и отсутствием холостого опыта, так как распространенные элементы Са, Mg и др. не реагируют с трилоном в этих условиях.

Отделяя свинец в виде сульфата и используя найденные нами оптимальные количества ацетатного буфера, мы всегда получали четкий переход в эквивалентной точке, воспроизводимые и достаточно хорошо согласуемые с данными, полученными другими методами, результаты (табл. 4).

Таблица 4

Определение свинца различными методами

Образец	С трилоном Б		С хроматом и йодометрически		
	навеска минерала мг	найденно свинца, %	навеска минерала, мг	найденно свинца с хроматом, %	найденно свинца йодометрически, %
$PbSe^{131}/_2$	15,05	71,76	30,10	72,35	72,54
— » —	15,45	71,78	30,90	71,95	71,46
$PbBiSe$ № 146	27,46	22,65	54,92	22,63	22,61
— » —	26,88	22,76			
— » —	50,59	22,49	50,59	22,86	22,98
— » —	49,84	22,77	42,30	22,30	22,19
$PbBiSe$ № 92	25,37	25,82	50,74	26,25	
Козалит 460	20,50	34,74	36,90	34,10	
Козалит 246 ^a	50,60	41,65	100,00	41,28	
Козалит 246 ^a	11,24	41,48	22,48	41,14	

ВЫВОДЫ

1. Точность количественного комплексонометрического определения свинца с ксиленолоранжем зависит от количества добавленного ацетатного буфера, pH раствора и разбавления.

2. При титровании 0,2; 1—5; 5—10 > 20 мг свинца добавление 5; 10, 20 мл ацетатной смеси 30% по уксуснокислому аммонiu и 4% по уксусной кислоте не влияет на ход реакции.

В заключение автор выражает благодарность О. А. Карпушиной и Л. М. Куминовой за участие в выполнении химических анализов на свинец.

ЛИТЕРАТУРА

- Алимарин И. П., Фрид Б. И. (1961). Количественный микрохимический анализ минералов и руд. М., Госхимиздат, 254.
- Будевский О. Б. (1960). Комплексонометрический метод определения свинца. Зав. лаб., 26, № 1, 50.
- Филиппова Н. А., Дубровская Т. Ф. (1956). Определение свинца и его соединений в активных массах свинцовых аккумуляторов. Зав. лаб., 22, № 8, 907.
- Штейнман Е. А., Добрынина З. Г., Мордовская Е. А. (1964). Комплексонометрическое определение висмута и свинца в присутствии олова. Зав. лаб., 30, № 10, 1200.
- Flaschka H. (1952). Die direkte Bestimmung von Blei. Mikrochemie vereinige mit Mikrochimic Acta, 39, N 1.

- Flaschka H., Huditz F. (1952). Titration von Pb mit Komplexon in Gegenwart anderer Metalle und deren Gesamtbestimmung Z. f. anal. Ch., 137, Hft 3, 172.
- Pinkston Jack L., Kenner Charles T. (1955). Determination of Lead Drosses and Lead — Bases Alloys. Anal. Chem. 27, 446.
- Príbil R., Körbl Y. u Emr A. (1956). Xylenolva oranž jako nový specifický indikátor. Chem. listy. 50, 1440.
- Schwarzenbach G., Riedermann W. (1948). Erdalkalinkomplex von o-o-Dioxyazofarbstoffen Helv. Himica Acta, XXX, 678.

V. I. Bogdanova

ACTION OF VARIOUS FACTORS

ON COMPLEXOMETRIC MICRODETERMINATION OF LEAD

The paper presents the results of studying the action of acidity as well as ammonium and sodic salts, chlorides, nitrates, acetates and tartrates salts on the behaviour of the lead-xylenolorange complex in its quantitative microdetermining.

Optimal quantities of acetate mixture with different contents of lead and with dilution are found.

Comparative results of determining lead by complexometric, chromatic and iodometric methods are presented.

В. В. БАДИКОВ, В. А. КЛЯХИН

ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ МИНЕРАЛОВ ПИКНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Определение плотности тяжелых минералов пикнометрическим методом рекомендуется (Боншtedт-Куплетская, 1951) проводить в жидкости с максимально возможной плотностью, т. е. из формулы

$$D_v^t = \frac{m(D_{ж/v} - \lambda)}{m_{ж} + m - m_{мж}} + \lambda,$$

где D_v^t — плотность минерала с поправкой на вес вытесняемого воздуха при t° ;

$D_{ж/v}$ — плотность жидкости с поправкой на вес вытесняемого воздуха при t° ;

m — масса гирь, уравновешивающих навеску минерала;

$m_{ж}$ — масса гирь, уравновешивающих пикнометр с жидкостью при t° ;

$m_{мж}$ — масса гирь, уравновешивающих пикнометр с минералом и жидкостью при t° ;

λ — плотность воздуха, равная $0,0012 \text{ г/см}^3$,

следует, что величина ошибки прямо пропорциональна плотности жидкости, в которой ведется определение.

Исходя из этого нами была избрана методика определения плотности минералов в органических жидкостях с высокой плотностью (бромформ, тетрабромэтан) (Кляхин, Бадиков, 1966). Однако опыт определений плотности тяжелых минералов пикнометрическим методом показал, что более точные результаты получаются, если вместо тяжелой жидкости берется дистиллированная вода. Особенно это заметно при работе с небольшими навесками (до 0,5 г). Как видно из формулы точность определения плотности минералов пикнометрическим методом во многом зависит от точности определения m , $m_{ж}$ и $m_{мж}$. Оказалось, что при работе с тяжелыми жидкостями никак не удается при повторных взвешиваниях получить постоянное значение $m_{мж}$. Так, при работе с тетрабромэтаном колебания достигают 0,0004 г, а при работе с бромформом — 0,0006 г. В то же время при определениях с водой не наблюдается расхождений при повторных взвешиваниях. Это связано, по-видимому, с тем, что тяжелая жидкость облегчает всплывание отдельных мельчайших частиц минерала, которые попадают на поверхность шлифа, и пробка входит в пикнометр с зазором, за счет чего происходит дополнительное испарение жидкости, просачивающейся между шлифами. В том же случае, когда в пикнометре нет частичек минерала (при определении $m_{ж}$),

шлиф прилегает плотно и повторные определения $m_{ж}$ совпадают друг с другом. Нами была предпринята попытка повысить точность определения плотности минералов, введя взвешивание на полумикрохимических весах ВМ-20м. Оказалось, что при работе с тяжелыми жидкостями таким путем практически не удается уменьшить ошибку определения, так как помимо указанных выше колебаний $m_{мж}$ в четвертом знаке, колеблется и вес $m_{ж}$ из-за изменения плотности жидкости при незначительных колебаниях температуры в термостате (изменение температуры пикнометра объемом в 1 см^3 на $0,02^\circ$ дает для бромформа отклонение $m_{ж}$ на $0,00006 \text{ г}$, а разница температур в 3° между пробкой-капилляром, находящейся над водой, и основной массой пикнометра, погруженной в воду, при работе с бромформом приводит к ошибке в $0,00007 \text{ г}$).

Когда тяжелая жидкость была заменена водой, ошибки при взвешивании резко сократились и стали равны:

$$dm_{\text{в}} = 0,00003 \text{ г},$$

$$dm = 0,00003 \text{ г},$$

$$dm_{\text{пикнометра}} = 0,00003 \text{ г},$$

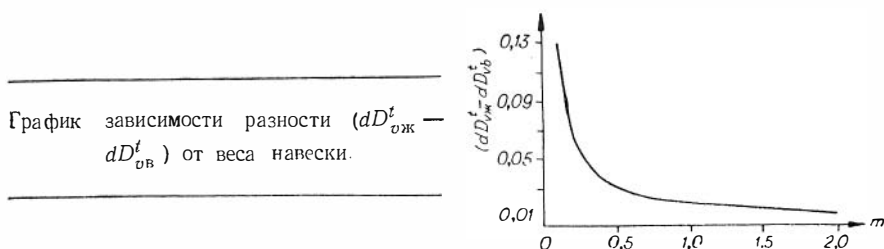
$$dm_{\text{мв}} = 0,00003 \text{ г}.$$

Таким образом, с одной стороны, происходит уменьшение ошибки измерения за счет увеличения точности взвешивания, а с другой — она должна увеличиться за счет уменьшения плотности жидкости.

Для выяснения, какой из этих факторов будет преобладать, рассмотрим поведение разности $(dD'_{\text{ож}} - dD'_{\text{ов}})$, где $dD'_{\text{ож}}$ и $dD'_{\text{ов}}$ — предельные абсолютные ошибки при измерениях соответственно с тяжелой жидкостью и водой, равные полным дифференциалам $D'_{\text{ож}}$ и $D'_{\text{ов}}$ (Кляхин, Бадиков, 1966).

Проведенные расчеты показали, что для минералов с большой плотностью эта разность всегда положительна, т. е. при работе с водой максимальные абсолютные ошибки измерений меньше, чем при работе с тяжелыми органическими жидкостями.

Полученные значения изображены на прилагаемом графике, который рассчитан для различных навесок от $0,1$ до $2,0 \text{ г}$, тяжелой жидкости — плотностью 3 г/см^3 , минерала — плотностью 8 г/см^3 и пикнометра — объемом в 1 см^3 .



На графике видно, что если при навеске больше 1 г замена тяжелой жидкости на воду дает выигрыш в точности меньше, чем на $0,2 \text{ г/см}^3$, то при навесках меньше 1 г такая замена заметно уменьшает ошибку определения плотности минерала при взвешивании с водой.

Таким образом, при больших навесках оба метода дают примерно одинаковые ошибки, а при малых навесках метод определения плотности минералов с водой становится гораздо более точным.

ЛИТЕРАТУРА

- Бонштедт-Куплетская Э. М. (1951). Определение удельного веса минералов. М. Изд. АН СССР.
- Кляхин В. А., Бадиков В. В. (1966). Об определении плотности тяжелых минералов пикнометрическим методом. Сб. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии», т. 3.
-

V. V. Badikov, V. A. Klyakhin

**IMPROVEMENT OF EXACTNESS
OF THE MINERAL DENSITY DEFINITION
WITH PYCNOMETRIC METHOD**

In the article authors suggest to carry out the density definition of the heavy minerals with not heavy liquid, but with water.

It is shown, that such substitution of water for the heavy liquid (for example, bromoform or tetrabromethan) permit to use weighing on the semimicrochemical balance and to reduce error in the density definition of the minerals. The error reduces considerably with decreasing small charges (less than 0,5 g).

В. А. КИРКИНСКИЙ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУР В ОПЫТАХ ПО ВОЗДЕЙСТВИЮ УДАРНЫХ ВОЛН НА ВЕЩЕСТВО

Ударные волны позволяют получить чрезвычайно высокие давления, значительно превышающие параметры, достигнутые статическими методами. Имеются сообщения о достижении динамических давлений порядка нескольких мегабар (см., например, Альтшуллер, 1965 и сб. «Динамические исследования твердых тел при высоких давлениях», 1965). Исследование поведения веществ в таких экстремальных условиях представляет чрезвычайно большой интерес для физики и геофизики.

Кроме получения кривых сжимаемости веществ и уравнений их состояния за последнее время все более широкое распространение получают методики, основанные на сохранении вещества после взрыва и последующем детальном изучении полученных продуктов (Рябинин, 1956; Бацанов и Дерибас, 1965 и т. д.). В наших опытах стальные ампулы, плотно набитые веществом, помещались внутрь цилиндрического заряда взрывчатого вещества (ВВ). При взрыве в заряде ВВ образуется плоская кольцевая детонационная волна, обжимающая ампулу. Длина ампулы из стали 3 составляла 40 мм, внутренний диаметр 5 мм, толщина стенок 2 мм, в качестве ВВ применялся насыпной гексоген плотностью 1,1 г/см³, весом 30—150 г. Скорость детонации 6,6 км/сек.

При использовании данной методики уже был получен ряд интересных результатов, однако широкое ее применение ограничивается чрезвычайно большими трудностями измерения температур и давлений во время опыта и контроля этих параметров. Прямые методы фиксации давления и температуры в момент взрыва какими-либо датчиками связаны со значительными техническими осложнениями, которые до сих пор не удалось преодолеть.

Бацанов, Дерибас и Кутолин (1965) предложили оценивать температуру ампулы в момент взрыва, помещая ее через фиксированное время в водяной калориметр и измеряя повышение температуры воды в течение 1,5—2,5 мин с экстраполяцией на нулевой момент времени. Однако, даже если эта методика была бы безупречно разработана с физической точки зрения (в первую очередь, вместо линейной была бы взята экспоненциальная экстраполяция), она позволила бы рассчитать лишь интегральную температуру ампулы, распределение же температур в веществе таким путем выяснить невозможно.

Теоретические расчетные методы определения температуры пригодны лишь для немногих соединений с известными адиабатами ударного сжатия.

Для веществ, находящихся в порошкообразном состоянии, вид ударных адиабат не известен, так как он сильно зависит от ряда неконтролируемых факторов: размера и формы частиц, плотности их упаковки и так далее.

Прежде чем описать предлагаемый способ оценки температур, необходимо кратко рассмотреть физическую картину взрыва. Термодинамические параметры исследуемого вещества в течение опыта чрезвычайно сильно меняются во времени и пространстве. Так, давление за время прохождения ударной волны поднимается до своего максимального значения, различного в периферической и центральной частях ампулы, а затем быстро падает практически до атмосферного. Продолжительность времени подъема (и разрежения давления) можно оценить по формуле:

$$\tau = \frac{2\delta_0}{c_0} + \frac{2\delta_1}{c_1} \quad (\text{Бацанов, Дерибас, 1965}), \quad (1)$$

где δ_0 — толщина слоя взрывчатого вещества;

δ_1 — толщина стенок ампулы;

c_0, c_1 — скорости звука в продуктах взрыва и материале ампулы.

Порядок величины $\tau = 10^{-6} - 10^{-5}$ сек.

Температура в процессе ударного сжатия также очень быстро возрастает до своего максимального значения $T_{\max}$, после прохождения волны разрежения она падает, но не до комнатной, а до температуры T_1 , связанной с $T_{\max}$ соотношением:

$$T_1 = T_{\max} e^{-\gamma_0 (\eta - \eta_1)} \quad (\text{Вакерли, 1965}), \quad (2)$$

где γ_0 — параметр Грюнайзена.

$$\gamma_0 = \frac{\alpha v_B^2}{c_p},$$

α — коэффициент теплового расширения;

v_B — адиабатическая объемная скорость звука при нормальных условиях;

c_p — теплоемкость при постоянном давлении;

η — сжатие в состоянии при максимальном давлении; $\eta_1 = 1 - \frac{V_{\text{кон.}}}{V_0}$;

$V_{\text{кон.}}$ — конечный удельный объем после разгрузки давления;

V_0 — удельный объем при $p = 1 \text{ атм}$ и $T = 298^\circ \text{ К}$.

Обычно $V_{\text{кон.}} \approx V_0$ и формула (2) имеет вид

$$T_1 = T_{\max} e^{-\gamma_0 \eta}.$$

Далее температура ампулы уменьшается в результате теплоотдачи в окружающее пространство, и положение изотерм в последующие моменты времени может быть рассчитано с применением известных формул теплофизики. Наиболее удобно решать последнюю задачу, вычисляя критерии Фурье и Био, между которыми существует линейная зависимость. Это позволяет избежать сложных расчетов с применением бесселевых функций.

Важно отметить, что остывание носит экспоненциальный характер, но происходит значительно медленнее, чем во время прохождения волны разрежения.

Таким образом, любой метод определения температур должен указывать момент времени, для которого это определение проводится. В рассмат-

риваемом ниже способе оценивается температура T_1 , т. е. после разгрузки давления. Как отмечено выше, зная T_1 , можно рассчитать максимальную температуру на фронте ударной волны и оценить дальнейшее изменение ее во времени. Знание T_1 имеет очень большое самостоятельное значение, так как определяет интенсивность регрессивных явлений после снятия давления.

Основой предлагаемого способа оценки температуры является использование необратимых превращений при нагревании. Поскольку температура любого превращения в принципе зависит от давления, необходимо решить вопрос — произошел ли данный переход при максимальном давлении, при снижении его до атмосферного или при каком-то промежуточном значении. Анализ формулы (2) показывает, что хотя кривая фазового перехода может пересечься адиабатой ударного сжатия (особенно при малой плотности порошка в ампуле), при достаточно большой величине $\frac{dT}{dp}$ линии фазового равновесия условия для перехода в высокотемпературную фазу будут еще более благоприятными при снижении давления до атмосферного. Следовательно, внешняя граница фазы, претерпевшей превращение, будет характеризовать достижение температуры перехода при $p = 1 \text{ атм.}$ В тех случаях, когда расчеты не могут однозначно показать соотношении условий фазового превращения при разных давлениях, можно считать, что точка перехода при атмосферных условиях указывает минимально возможную температуру (если $\frac{dT}{dp} > 0$). При $\frac{dT}{dp} < 0$ эта точка дает максимально возможное значение температуры T_1 для тех участков вещества, где высокотемпературная фаза отсутствует.

Рассмотрим теперь в какой степени пригодны для оценки температуры различные типы превращений: полиморфные переходы, плавление, реакции обезвоживания, реакции декарбонизации и разложение.

Можно сформулировать следующие требования, которым должны удовлетворять полиморфные переходы для использования их в качестве термометра:

1) равновесность (не могут быть использованы монотропные переходы);
2) необратимость или резко различная скорость в прямом и обратном направлении;

3) большая положительная величина $\frac{dT}{dp}$, если оценивается минимальная температура T_1 ;

4) отрицательное значение $\frac{dT}{dp}$, если оценивается максимальная температура;

5) желательно изменение каких-либо физических свойств при превращении (напр. цвета).

Непригодность монотропных превращений очевидна, так как их прохождение целиком зависит от кинетики, резко различной в статических и динамических условиях. Например, известно, что при атмосферном давлении переход анатаза в рутил протекает с достаточно большой скоростью (минуты) при $900-1000^\circ$, в наших же опытах по ударному сжатию он происходил при $300-500^\circ$. Превращение гексагональной формы GeO_2 в тетрагональную, связанное со снижением свободной энергии, при $t < 1000^\circ$ при нагревании на воздухе в течение нескольких суток и даже недель происходит только в присутствии катализаторов, под действием же взрыва оно протекает за 10^{-5} сек.

2-е условие накладывает особенно большие ограничения на выбор подходящих для термометрии веществ. Однако, по всей вероятности, в ря

де случаев можно использовать и обратимые превращения, если образование высокотемпературной фазы можно установить по ее реликтам, изменению цвета, макро- или микроструктуре и другим признакам в веществе после обратного перехода.

Условия 3 и 4 рассмотрены выше.

Изменение цвета устраняет необходимость длительного рентгеновского анализа целого ряда микропроб.

Из исследованных нами веществ пригодным для оценки максимальной температуры является переход красной модификации монооксида свинца литаргита в желтую ромбическую форму — массикот. Это один из немногих известных переходов, в котором высокотемпературная форма имеет значительно более высокую плотность: плотность литаргита $8,0 \text{ г/см}^3$, а массикота $9,53 \text{ г/см}^3$. В связи с этим $\frac{dT}{dp}$ для линии равновесия имеет отрицательный наклон (White, Dachille and Roy, 1961). Переход при $500\text{—}550^\circ$ при атмосферном давлении, таким образом, дает максимальные значения температуры в тех частях ампулы, где такого превращения не произошло.

Другим важным типом переходов, пригодным для термометрии, является плавление.

Процесс плавления происходит без перегрева даже при очень быстром повышении температуры, следовательно, установив наличие или отсутствие перехода через жидкую фазу для нескольких веществ, можно оценить верхние и нижние границы температуры при различных зарядах ВВ. Как известно, большинство веществ обладают хорошей кристаллизационной способностью и далеко не всегда по конечному результату удастся установить, плавилось ли данное вещество и закристаллизовалось или температура не доходила до точки плавления. Более надежным способом является использование в градуировочных опытах соединений, способных образовывать стекла. К ним относятся кремнезем, многочисленные силикаты, алюмосиликаты и целый ряд других соединений. Эти соединения имеют высокие точки плавления ($900\text{—}1000^\circ$), которые, как было нами установлено, в экспериментах не достигались. В связи с этим необходимо было найти легкоплавкие стеклообразующие вещества.

Удобными в этом отношении оказались некоторые халькогениды V группы и, прежде всего, соединение As_2S_3 , температура плавления которого составляет 307° . Это соединение имеет чрезвычайно сильную склонность к стеклообразованию, его не удавалось закристаллизовать даже при 20-часовой выдержке в интервале размягчения (Романовский и Тарасов, 1960) и при скорости охлаждения около $0,5 \text{ град/мин}$ в наших опытах в запаянной кварцевой ампуле. Естественно, что при скоростях, которые имеют место в опытах ударного сжатия, расплавившийся трисульфид мышьяка не успеет закристаллизоваться. Удобным для практического использования обстоятельством является изменение цвета As_2S_3 при плавлении с ярко-желтого на темно-красный, что позволяет визуально фиксировать участки плавления.

Кривая плавления As_2S_3 была изучена нами до давления 20 кбар (Киркинский, Ряпосов, Якушев, 1966), $\frac{dT}{dp}$ в начальном участке составляет

16 град/кбар , а затем при повышении давления постепенно снижается ($\frac{dT}{dp}$ при 20 кбар $8,5 \text{ град/кбар}$). Экстраполяция кривой в область более высоких давлений и расчеты по уравнению (2) позволяют утверждать, что внешняя граница стекловидных участков соответствует плавлению в условиях сброса давления до атмосферного.

Таким образом, по границе между участками желтого, кристаллического и темно-красного стекловидного вещества можно установить положение 307-градусной изотермы в исследуемом веществе.

Опыт с As_2S_3 в стальной ампуле длиной 50 мм, внутренним диаметром 5 мм и толщиной стенок 2 мм с использованием в качестве ВВ 150 г насыпного гексогена показал, что данное соединение плавилось только вблизи центральной части ампулы по всей ее длине. Диаметр плавленной зоны непостоянен, но в общем увеличивается к нижней части ампулы, колеблясь от 0,3 до 3,0 мм; в отдельных местах по длине ампулы стекло совсем отсутствует. В одном из опытов канал из плавленного материала оказался смещенным от осевой части ампулы на 0,5—1,0 мм, что свидетельствует о несимметричном расположении заряда относительно ампулы или разной скорости инициирования ВВ в разных частях заряда. В остальных экспериментах зона наиболее сильно измененного вещества довольно точно совпала с осевой частью ампулы.

Как и следовало ожидать, наибольшие температуры возникали в зоне схождения концентрической взрывной волны, но и здесь они не очень сильно превышали 307°, кроме самой нижней части ампулы, а в отдельных участках были даже более низкими. В периферической части ампулы температура была определено ниже 300°, так как нигде, кроме описанной выше центральной зоны, не было обнаружено даже отдельных плавленных участков.

Реакции обезвоживания и декарбонатизации экспериментально не исследовались нами, однако, вероятно, они также могут найти практическое применение для определения температур в веществе при данной методике опытов. Действительно, многие кристаллогидраты и карбонаты на кривых нагревания дают термические пики при определенных температурах, что используется в дифференциальном термическом анализе для идентификации этих соединений. Ввиду того, что скорость охлаждения ампул приблизительно постоянна, по наличию или отсутствию продуктов распада можно судить о достижении температуры разложения во время опыта. Что касается возможного воздействия давления взрывной волны на разложение, то можно ожидать, что оно будет препятствовать этим реакциям, происходящим с выделением газообразного продукта (CO_2 , пар H_2O), так как условия для разложения в момент взрыва будут худшими, чем сразу же после него.

Несколько сложнее обстоит дело в случае разложения кристаллогидратов при температурах ниже критической точки воды, где давление иногда может благоприятствовать распаду. Такие случаи требуют осторожности в интерпретации температур по данным дегидратации.

Число карбонатов и кристаллогидратов с самыми различными температурами разложения довольно велико, что облегчает нахождение удобных в практическом отношении веществ (например, изменяющих цвет при обезвоживании или отщеплении уголекислоты).

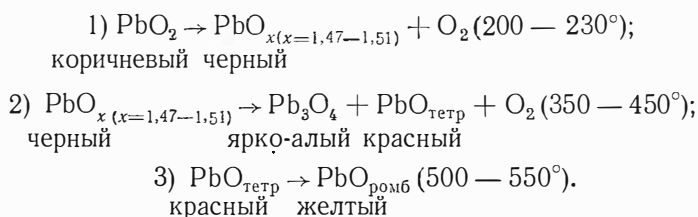
Весьма перспективным для рассматриваемых целей классом процессов является разложение при нагревании, так как продукты распада обычно можно обнаруживать визуально.

Ввиду того, что процессы с выделением летучих компонентов связаны со значительным увеличением объема системы (следовательно, $\frac{dT}{dp}$ линии равновесия имеет большую положительную величину), реакции отщепления кислорода, окислов азота, окислов серы и тому подобное могут служить хорошими показателями максимальной температуры в момент после воздействия ударной волны. Важным обстоятельством является также высокая скорость прохождения процесса.

Было найдено соединение, оказавшееся чрезвычайно удобным для целей термометрии. Это изучавшаяся нами ранее в условиях статических дав-

лений и температур (Киркинский, 1965; Киркинский и Макаров, 1965) двуокись свинца. Основным достоинством этого вещества является существование не одной, а нескольких ступеней разложения и превращения, происходящих при различных температурах.

Как показали наши эксперименты, проведенные в атмосферных условиях, при нагревании двуокиси свинца происходят следующие реакции:



В эксперименте с описанной выше стандартной ампулой при взрыве 90 и 150 г гексогена проявилось четко выраженное зональное строение вещества после опыта. Все вещество в верхней части и на периферии амплитуды сложено плотной черной массой. Рентгеновское исследование показало, что это — ромбическая форма полуторного окисла PbO_x (где $x = 1,47 - 1,51$). Ниже, в центре, примерно на середине длины амплитуды появляются расширяющиеся книзу, в форме перевернутой воронки зоны: снаружи — фиолетовая, далее — оранжевая, красная и в самом низу — желтая, границы между зонами параллельны друг другу. Узкая фиолетовая зона представляет собой смесь темного полуторного окисла и красных вкраплений (очевидно, Pb_3O_4). Оранжевая и красная зоны по данным расшифровки дебаграмм являются смесью минимума — Pb_3O_4 и литаргита PbO , желтый порошок — это ромбическая модификация PbO . В некоторых из опытов желтая зона отсутствовала, а в центральной пустоте вырастали ярко-красные игольчатые прозрачные кристаллики Pb_3O_4 .

Так как реакции разложения с выделением кислорода сопровождаются увеличением объема, внешняя граница зон будет давать изотерму температуры T_1 (см. выше). Отсутствие перехода литаргит—массикот дает, как уже указывалось выше, значения максимальной температуры в соответствующем участке. Таким образом, по фазовому составу продуктов разложения можно установить положение сразу нескольких изотерм в момент разгрузки давления до атмосферного.

По результатам проведенных экспериментов по PbO_2 и As_2S_3 можно сделать следующие заключения о распределении температур T_1 в ампуле.

1. Максимальный, достигаемый при взрыве, нагрев увеличивается от периферии ампулы к ее осевой части и сверху вниз по длине ампулы, таким образом, изотермы имеют вид вытянутых воронок. Более сильный нагрев в нижней части ампулы связан с волной отражения от стальной пробки.

2. Изотермы T_1 в ампулах во всех опытах извилисты (но параллельны друг другу в одном и том же опыте), при этом в центральной зоне образуются раздувы и пережимы (жгутобразная форма).

3. Температура T_1 в периферических частях ампулы была не ниже 200°C .

4. Максимальные температуры в ампуле изменяются в зависимости от веса заряда ВВ, исследуемого вещества и степени его предварительного уплотнения.

5. Наибольшие температуры T_1 в ампулах, за исключением их центральных и нижних частей, для исследованных соединений были невысоки — около 300° для As_2S_3 и $500-550^\circ$ — для PbO_2 .

Предложенный способ оценки максимальных температур в веществе, подвергнутом действию взрывных волн, по реакциям разложения, обезвреживания, декарбонатизации, плавлению и некоторым типам полиморфных переходов, безусловно, требует дальнейшего совершенствования и развития. Необходимо продолжать поиск новых веществ, имеющих необратимые превращения, свойства которых отвечали бы сформулированным выше требованиям: быстрота перехода, легкость обнаружения новых фаз, положительный объемный эффект превращения и т. д. Исследования в этом направлении, по-видимому, позволят разработать удобную систему стандартов, подобных тем, которые используются в термографии для градуировки. В качестве двух удобных стандартов могут быть использованы трисульфид мышьяка и двуокись свинца.

Очень важно, что для точного определения параметров опыта можно пользоваться не только сравнением с распределением температур в ампулах с эталонными веществами (что вводит трудно контролируемую ошибку за счет различных физических свойств веществ, размера частиц порошка и т. д.), но и путем непосредственного добавления этого эталона в испытуемое вещество.

Можно надеяться, что совершенствование предлагаемой методики позволит определить распределение температур в момент взрыва с точностью по крайней мере $\pm 20 \pm 30^\circ$, что для давлений в сотни килобар далеко не всегда удастся достигнуть даже в статических опытах.

Знание распределения температур в веществе ампулы позволит превратить один из главных недостатков методики (неоднородность температурного поля) в важное ее достоинство — возможность в одном эксперименте исследовать продукты нагрева вещества до нескольких различных температур.

ЛИТЕРАТУРА

- А л ь т ш у л л е р Л. В. (1965). Применение ударных волн в физике высоких давлений. — Усп. физ. наук, т. 85, вып. 2.
- Б а ц а н о в С. С., Д е р и б а с А. А. (1965). Действие взрыва на вещество I. Структурные превращения окиси неодима. Науч.-техн. проблемы горения и взрыва, № 1.
- Б а ц а н о в С. С., Д е р и б а с А. А., К у т о л и н С. А. (1965). Действие взрыва на вещество. II. Термодинамическая и химическая оценка энергии взрыва. — Науч.-техн. проблемы горения и взрыва, № 2.
- В а к е р л и Д. ж. (1965). Ударноволновое сжатие кварца. — В сб. «Динамические исследования твердых тел при высоких давлениях». М., «Мир».
- Динамические исследования твердых тел при высоких давлениях (1965). Сб. статей, М., «Мир».
- К и р к и н с к и й В. А. (1965). Полиморфные модификации двуокиси свинца. — Ж. неорг. хим., т. X, вып. 9.
- К и р к и н с к и й В. А., М а к а р о в Е. С. (1965) Система $\text{UO}_2 - \text{PbO}_2$. — Ж. неорг. хим., т. X, вып. 8.
- К и р к и н с к и й В. А., Р я п о с о в А. П., Я к у ш е в В. Г. (1967). Кривая плавления аурипигмента при гидростатических давлениях до 20 кбар. Матер. конф. молодых ученых и аспирантов Ин-та геол. и геофиз. СО АН СССР. Новосибирск.
- Р о м а н о в с к и й В. А., Т а р а с о в В. В. (1960). Структура и склонность к стеклообразованию сульфидов элементов V группы периодической системы Д. И. Менделеева. — В кн. «Стеклообразное состояние» М.-Л., Изд-во АН СССР.
- Р я б и н и н Ю. Н. (1956). О некоторых опытах по динамическому сжатию веществ. — Ж. техн. физ., т. 26, вып. 12.
- W h i t e W. B., D a c h i l l e T. r. and R o y R u s t u m (1961). High-pressure high temperature polymorphism of the oxides of lead. J. Amer. Ceram. Soc., v. 44, № 4.

V. A. Kir k i n s k y

EXPERIMENTAL EVALUATION OF TEMPERATURE
IN THE EXPERIMENTS OF SHOCK WAVES EFFECT
ON SUBSTANCES

A method of temperature determination in the experiments of shock waves effect on substances is offered and tested which is founded on different types of the irreversible transformation at heating. Concrete substances are found, which are convenient to use as standarts. The temperature distribution inside ampoule at the moment of explosion is studied. Futher program of improvement of offered method is discussed.

М. В. ВАСИЛЕНКО, В. Б. ВАСИЛЕНКО

УНИВЕРСАЛЬНАЯ ТЕРМОКАМЕРА ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ УСТАНОВОК

Предлагаемый вариант термокамеры может использоваться для исследования спектров термического высвечивания и других видов люминесценции в интервале от 20 до 600°. В ее конструкции учтен ряд требований, неизбежно возникающих при массовом комплексном исследовании люминесценции минералов. Кратко эти требования выражаются в том, что термокамера должна обеспечивать возможность облучения образца непосредственно на месте нагрева, возможность работы со спектральными приборами и без них, обладать высокой производительностью, высоким к.п.д. (т. е. позволять работать с возможно меньшим количеством порошкообразного образца) и, осуществляя надежную теплоизоляцию оптической и регистрирующей систем, применяться для исследований как в видимой, так и в ультрафиолетовой частях спектра.

Опытный образец термокамеры (рис. 1), выполненный с учетом этих требований и опробованный в лаборатории минералогии ИГиГ СО АН СССР удобен в работе и обладает необходимыми качествами.

Термокамера представляет собой цилиндр 26, в котором стационарно смонтированы узлы верхней и нижней крышек, переходник диафрагмы 4 и переходник печи 19. Сама печь легко съемная и выполнена в двух экземплярах, работающих поочередно, что исключает затраты времени на остывание печи. В связи с необходимостью максимально уменьшить собственное свечение печи, последняя изготовлена из латуни и посеребрена. Все остальные детали выполнены из латуни и оксидированы в черный цвет во избежание появления бликов при работе оптической системы термокамеры, принцип работы которой показан на рис. 2. Эллиптическое зеркало 1, выполненное по эскизу лаборатории люминесценции Института физики и астрономии АН ЭССР, собирает лучи, исходящие при свечении образца. Образец помещен на платформочке печи 2, которая находится в одном из фокусов (F_1) эллиптического зеркала. Во втором фокусе (F_2) находится плоское зеркало, 3, ориентированное под углом 45° к главному сечению эллиптического зеркала. Лучи, отраженные эллиптическим зеркалом, поворачиваются плоским зеркалом и через диафрагму термокамеры направляются на коллиматор спектрального прибора либо непосредственно на регистрирующую систему.

Эллиптическое зеркало установлено на верхней крышке цилиндра (рис. 1, 16). При помощи резьбовой втулки и гайки 14 оно укреплено на втулке 33, поворотом которой в резьбе верхней крышки 34, зеркало можно поднимать и опускать в пределах, необходимых для фокусирования. Между зер-

калом 16 и втулкой 33 вложена прокладка 15 из термостойкой резины для более плотной установки зеркала и устранения перекоса при затягивании гайки 14. При комплексном изучении люминесценции возбуждающее люминесценцию излучение может направляться на образец через отверстия втулки 33, в которую в этих случаях вставляется сменная обойма 13 с нужным фильтром. Удобно иметь постоянный набор необходимых фильтров,

заранее установленных в обоймы и затянутых гайкой 12.

Верхняя крышка 34 крепится к цилиндру 26 шестью винтами 17. При соответствующей обработке торцов цилиндра 26 и крышек 34, 30 никаких уплотнительных прокладок не требуется.

Плоское зеркало (условно снято) смонтировано на нижней крышке 30 цилиндра термокамеры и выполнено из серебра. Оправа зеркала

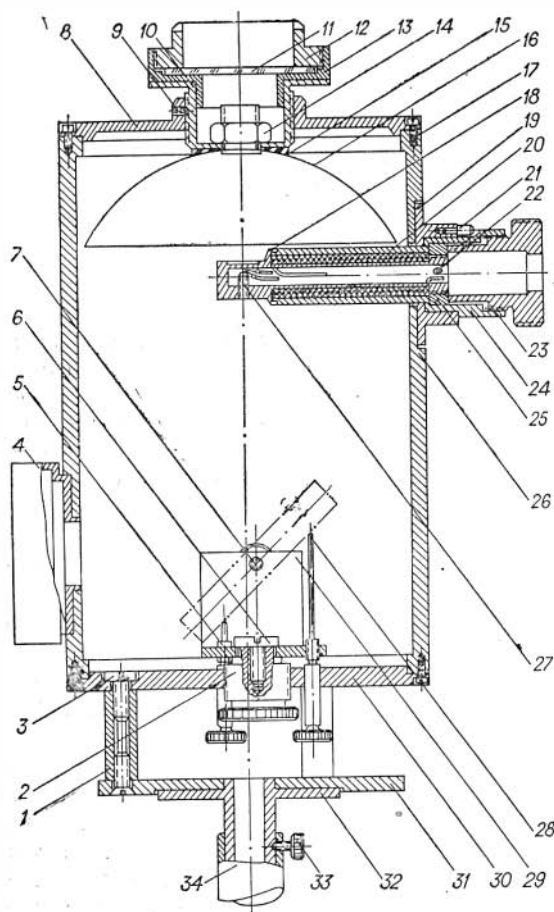


Рис. 1.

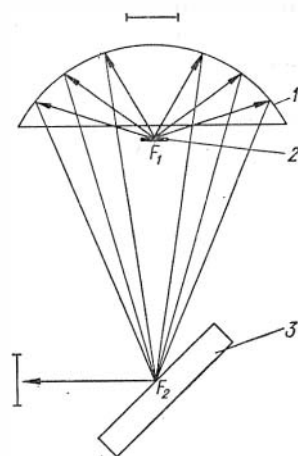


Рис. 2.

засверлена по диаметру с двух сторон (необходимо соблюдать соосность отверстий и перпендикулярность их оси к вертикальной оси зеркала) и может качаться на двух винтах-цапфах 2, завернутых в резьбовые отверстия платформы 29 и входящих в отверстия оправы.

Платформа 29 надевается на цилиндрическую часть подъемного винта 7 и закрепляется на ней винтом 3. Высота цилиндрической части подъемного винта на 0,10—0,12 мм больше толщины платформы, что позволяет подъемному винту поворачиваться не увлекая за собой платформу. При повороте подъемного винта 7 в резьбе нижней крышки 30 платформа вместе с зеркалом и винтами-штангами 28, 4 поднимается или опускается при выводе плоского зеркала во второй фокус зеркала 16. Регулировка поворота плоского зеркала относительно вертикальной оси осуществляется при помощи 2-х винтов-штанг 4 и винта-штанги 28. При сборке указывается величина вылета концов винтов-штанг над платформой, при которых зеркало устанавли-

ливается под углом 45° . В процессе работы необходимая регулировка может быть проведена поворотом винтов-штанг в резьбе платформы. Винты-штанги свободно проходят своей цилиндрической частью сквозь нижнюю крышку, служащую для них направляющей. К нижней крышке крепятся также три стойки 8 винтами 6. Затем нижняя крышка устанавливается в цилиндр и затягивается шестью винтами 17. Луч света, повернутый плоским зеркалом выходит через отверстие в стенке цилиндра 26, в котором на 3-х винтах установлен переходник затвора-диафрагмы и сам затвор-диафрагма. Затвор открывается только когда термокамера полностью готова к работе. Это необходимо, чтобы предохранить ФЭУ от попадания большого количества света при установке фильтров и печи. Печь вставляется в переходник печи 19, закрепленный в отверстии цилиндра термокамеры тремя винтами таким образом, что платформочка печи попадает при установке в фокус эллиптического зеркала. Платформа выфрезерована в латунном каркасе печи 18. Размеры ее: $\varnothing 10$ мм, глубина—1 мм. Каркас печи после обработки подвергнут серебрению с толщиной покрытия 0,03—0,04 мм. На трубчатую часть каркаса навивается тонкий асбестовый шнур, поверх которого наложена электроспираль с асбестовой изоляцией между витками. Один конец проволоки пропускается в отверстие в начале трубки, другой — в конце. В отверстия вставлены изолирующие втулки. Внутри каркаса вводится термомпара, которая прижимается к дну платформочки винтом 27. Заизолированные концы термопары и спирали поджимаются на выходе из трубчатой части каркаса тремя винтами 22, которые проходят через гайку 25, закрепляющую стакан 20. Спираль изолирована от накрывающего ее стакана слоем асбестового шнура. Поверхность стакана, так же как и каркас, покрыта тонким слоем серебра. Собранный таким образом каркас печи вставляется в стакан 24 и затягивается пробкой 23 с отверстием, в которое пропускаются собранные в жгут концы спирали и термопары. Стакан имеет паз, устанавливаемый при сборке таким образом, чтобы его горизонтальная ось была строго параллельна плоскости платформочки. Палец 21 переходника печи входит в паз стакана, устанавливая тем самым плоскость платформочки перпендикулярно вертикальной оси термокамеры и предохраняя платформочку от проворачивания. Термокамера собрана. Остается закрепить ее стойки 8 тремя винтами на плате 9, которая установлена на подвижной части опоры 10 и соединяется с ней шестью винтами 5. Подвижная часть опоры может перемещаться в цилиндрической части подпятника 1 вверх—вниз. Фиксация подвижной части опоры в выбранном положении осуществляется винтом 31. Подпятник 32 устанавливается на рельсе и перемещается по рельсу в двух направлениях. Подпятник так же фиксируется на рельсе специальным винтом.

M. V. V a s i l e n k o, V. B. V a s i l e n k o

UNIVERSAL THERMOCAMERA FOR LUMINESCENCE SETTINGS

This article describes a variant of the thermocamera for the spectrum thermoluminescence research in the range from 20°C to 600°C . The thermocamera construction provides possibility to irradiate a sample just at the heating place. Volume of a powderlike sample has 10 mm diameter and 1 mm depth. The camera can be used for research of visible and ultra-violet spectrum parts together with the spectrum and recording instruments. The basic bulk of the thermocamera's details are made of brass oxidized into a black colour. The furnace case, which the sample is put into, is silvered over with a covering depth from 0,03 to 0,04 mm.

В. А. КИРКИНСКИЙ; В. Г. ЯКУШЕВ

НОВЫЕ КОНСТРУКЦИИ БЛОКОВ ДЛЯ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИ ВЫСОКИХ ГИДРОСТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Одним из основных условий проведения дифференциального термического анализа (ДТА) является обеспечение равномерного притока тепла к исследуемому веществу и эталону, устранение конвекционных токов и местных перегревов в печи. Для этой цели кроме автоматически регулируемых нагревателей применяются также специальные выравнивающие, чаще всего металлические или керамические, блоки с двумя или большим количеством углублений для помещения тиглей. На рис. 1 изображен наиболее часто используемый тип такого блока. Другие виды блоков, употребляемые различными исследователями, описаны в монографии Л. Г. Берга*. Общим для всех применяемых конструкций является симметричное положение отверстий относительно оси печи и самого блока и расположение исследуемого образца и эталона на одной высоте.

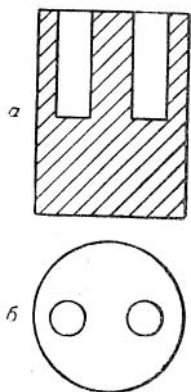


Рис. 1. Обычный блок для термического анализа:

а — разрез; б — вид сверху.

Существенным недостатком таких блоков является наличие в них, а следовательно, и в образцах радиального температурного градиента, а также нарушение концентрической симметрии температурного поля, вызываемое наличием отверстия со стандартом. Это приводит к увеличению продолжительности тепловых эффектов во времени, ухудшению качества площадки на кривой абсолютной температуры, к некоторому уменьшению и «размытию» пика на дифференциальной кривой. Кроме того, в тех случаях, когда на кривой записи абсолютной температуры отсутствует горизонтальная площадка, объективное определение точки фазового перехода весьма затруднено, так как она не соответствует какой-либо определенной точке на дифференциальной кривой. Все это в конечном счете снижает точность и воспроизводимость определения температур фазовых переходов.

Важно отметить, что в классическом термоанализе температурный градиент в общем относительно невелик благодаря применению больших пе-

* Л. Г. Б е р г. Введение в термографию. М., Изд-во АН СССР, 1961.

чей, массивных блоков из металлов, хорошо проводящих тепло, и малой скорости нагрева, а следовательно, и ошибки, связанные с несовершенством обычной конструкции блока, часто оказываются незначительными. Совершенно по-иному обстоит дело, когда ДТА проводится при высоких и сверхвысоких давлениях. Здесь целый ряд причин обуславливает возможность весьма больших градиентов температур и неоднородности температурного поля.

1. Объем камер, в которых проводятся эксперименты при высоких давлениях, обычно очень мал, поскольку увеличение их размера значительно затрудняет и удорожает изготовление соответствующих установок, а также снижает максимально возможные параметры их по давлению. В обычных камерах с диаметром канала 16—25 мм необходимо размещать нагревательную печь, электроизолирующие прокладки, тепловую защиту от стенок камеры и т. д. Поэтому максимально возможные диаметры контейнеров составляют всего 9—16 мм и масса их оказывается далеко недостаточной для хорошего выравнивания температуры. Кроме того, в связи с тем, что масса образца не должна быть очень малой, сверления в блоке приходится делать близко друг к другу, а это, во-первых, уменьшает площадь эффектов и, во-вторых, приводит к еще большей неоднородности температурного поля.

2. При ДТА под давлением не всегда удается использовать блоки из хорошо проводящих тепло металлов (медь, серебро), так как они нередко оказываются способными к реакциям с исследуемым веществом (в целях экономии места в ячейке высокого давления выравнивающие блоки часто служат одновременно тиглями для вещества и стандарта). Применение блоков из более инертных материалов — титана, циркония, керамики и т. п. — безусловно, затрудняет выравнивание температуры в блоке из-за их худшей теплопроводности.

3. Среда, передающая давление, — обычно различные органические жидкости (бензин, изопентан, силиконовое масло и т. д.) или сжатые газы (азот, аргон, водород и другие) обладают несравненно большей теплопроводностью, чем воздух. Это приводит к тому, что разность температур между внешними частями контейнера, прилегающими к нагревателю, и центральной его частью, омываемой жидкостью, может быть очень большой и при скорости нагрева 10—15 град/мин составлять несколько десятков градусов и даже превышать 100°. Следствием этого является большой градиент температуры и в самом исследуемом веществе, что, как уже указывалось выше, приводит к ряду нежелательных последствий.

4. При малом размере углублений для вещества и стандарта чрезвычайно затруднена установка термпар по центру отверстий и высоте. Отклонение же спая термпары от центральной части образца, как показано специальными методическими работами (см. например, Берг, 1961), существенно увеличивает наклон площади на простой записи и уменьшает величину пика на дифференциальной кривой, т. е. уменьшает точность и чувствительность анализа.

Для того чтобы устранить или, по возможности, уменьшить эти недостатки, при проведении ДТА при высоких гидростатических давлениях нами были предложены и испытаны новые типы блоков, отличительной особенностью которых является помещение исследуемого образца и стандарта в углублениях с одной общей осью сверления по центру блока (рис. 2). Блоки *а*, *б*, *в* отличаются конфигурацией отверстий *а* — прямое, *б* — фигурное, *в* — сферическое). Исследуемое вещество рекомендуется помещать в верхнее отверстие, особенно в тех случаях, когда изучаются фазовые равновесия с участием жидкой фазы (например, плавление). Стандартное вещество в нижнем углублении легко может быть удержано асбестом. Очевидно, что идеальным случаем для ДТА является равномерный тепловой поток к об-

разцу и стандарту со всех сторон, т. е., иными словами, наличие двух одинаковых температурных полей шаровой симметрии с центрами в спаях термодпар. Действительно, в этом случае площадка на кривой простой записи должна быть близкой к горизонтальной, тогда начало и конец пика на дифференциальной кривой определятся наиболее резко и будут иметь четкий физический смысл: начало эффекта отвечает фазовому превращению или реакции во всех периферийных частях образца, а конец — тому же превращению в самой центральной части, прилегающей к спаям термодпары. Абсолютная температура невариантного равновесия, таким образом, может быть определена с большой точностью.

При новой конструкции блока автоматически достигается осевая симметрия температурного поля в горизонтальной плоскости. Кроме того, создается возможность максимального приближения к шаровой симметрии. Для этой цели можно либо изменять форму печи (рис. 2, *г*), либо варьировать

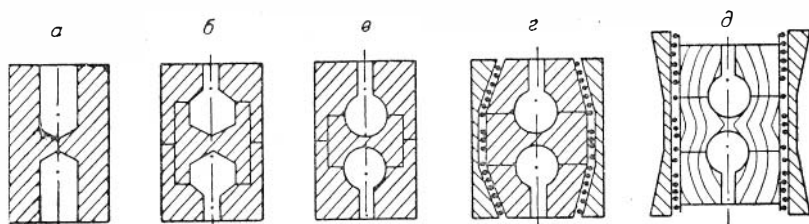


Рис. 2. Различные конструкции блоков, используемые для дифференциального анализа при высоких гидростатических давлениях.

плотность намотки проволоки в разных частях нагревателя (рис. 2, *г*, *д*), либо делать переменной толщину внешней и внутренней тепловой изоляции (рис. 2, *д*) или, наконец, использовать различные комбинации этих трех способов. Практически мы чаще всего использовали комбинацию различной плотности (частоты) намотки и различной толщины изоляции (рис. 2, *д*).

Другой особенностью предлагаемых блоков является расположение вещества и стандарта на различной высоте, что при наличии вертикального градиента в печи может привести к отклонению дифференциальной записи от нулевого положения, а при непостоянной скорости нагрева к наклону ее. Однако опыты показали, что вертикальный градиент в печи был невелик и легко мог быть устранен подбором стандарта, различным расстоянием между витками в печи и толщиной внешней изоляции в нижней и верхней частях печи.

На рис. 2, *д* схематически изображено положение изотерм в одном из блоков нового типа в горизонтальном и вертикальном разрезах.

Как показали многочисленные эксперименты по определению точек плавления ряда металлов, сульфидов и селенидов под давлением до 15 кбар, применение выравнивающих блоков, конструкция которых рассмотрена выше, действительно позволяет сделать пик на дифференциальной кривой более острым и менее растянутым по температуре и, как следствие этого, повысить точность и воспроизводимость определения абсолютной температуры фазовых переходов. Благодаря большой резкости пика повысилась также чувствительность дифференциальной записи.

Кроме этого новая конструкция блока дает и другие преимущества.

1. При данном диаметре контейнера масса навески исследуемого образца может быть увеличена в 5—7 раз.

2. При той же массе исследуемого образца, что и в контейнере старого типа, может быть увеличена масса контейнера и улучшена изоляция нагре-

вателя от внешних стенок камеры высокого давления, что позволяет повысить максимальную температуру в опытах и облегчает монтаж камеры.

3. Благодаря близкой к сферической симметрии температурного поля отпадает необходимость использовать для изготовления блока только хорошо теплопроводные материалы. Это не только создает более широкие возможности для выбора инертных по отношению к исследуемым веществам материалов, но и, как показано Л. Г. Бергом (1961), существенно повышает величину эффектов на дифференциальной кривой, т. е. чувствительность метода.

4. Большой размер отверстий для вещества и стандарта облегчает центровку термопар.

5. В случае фигурных и шаровых пустот и предварительного сплавления исследуемого вещества в блоке уменьшается площадь контакта с жидкостью, передающей давление, что имеет большое значение для веществ, склонных при высоких температурах взаимодействовать с этой жидкостью или слабо растворяться в ней.

6. Создаются лучшие возможности стандартизации навески образца и проведения точных термохимических измерений — теплотфазовых превращений, температуропроводности и так далее.

Все эти преимущества определяют возможность использования предлагаемых блоков в различных специальных областях термического анализа, когда исследование должно проводиться или в жидкой среде или в условиях малого объема, и особенно в ДТА при высоких и сверхвысоких гидростатических и квазигидростатических давлениях.

V. A. Kir k i n s k y, V. G. Y a k u s h e v
NEW CONSTRUCTIONS
OF THE CONTAINERS FOR THERMAL ANALYSIS
AT HIGH HYDROSTATIC PRESSURES

The limitations of common types of flattening containers which are especially displayed in differential thermal analysis at high and ultrahigh pressures are shown. Several new containers constructions are offered which differ in arrangement of the substance and the standard in holes with one common axis of drilling which coincides with that of the container. It is theoretically shown and practically proved that new constructions types have a number of advantages in accuracy, reproduction, sensitivity of the method and facilitate mounting of experiments of DTA at high pressures.

В. А. КИРКИНСКИЙ, А. П. РЯПОВ

МЕТОДЫ ИЗОЛЯЦИИ ИССЛЕДУЕМОГО ВЕЩЕСТВА ОТ РАБОЧЕЙ ЖИДКОСТИ В КАМЕРАХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Исследование веществ при больших гидростатических давлениях и высоких температурах связано с рядом технических трудностей. Одна из них вызвана возможностью взаимодействия исследуемого вещества со средой, передающей давление. В качестве рабочих сред чаще всего применяются такие органические жидкости, как изопентан, бензин, силиконовое масло (полисилоксановая жидкость) и другие. Как показал наш опыт работы с мультипликатором сверхвысокого давления, для сульфидов и их аналогов (селенидов, теллуридов) и ряда других соединений опасность такого взаимодействия очень велика, особенно при изучении кривых плавления, т. е. в тех случаях, когда органическая жидкость соприкасается с расплавом вещества. Реакция исследуемого соединения с рабочей жидкостью может очень сильно исказить результаты и даже сделать изучение его невозможным. Кроме того, при высоких температурах (500—700°) не исключено существенное растворение некоторых соединений, например галоидов и солей азотной, серной и других кислот в органической жидкости. Все это вызывает необходимость изоляции исследуемых веществ от среды, передающей давление.

К сожалению, закрытые тигли из свинца или запаянные оловом медных ампул, применяемые для низких температур, не пригодны для термического анализа при высоких параметрах. Изготовление закрытых тиглей из тугоплавких и более инертных материалов часто невозможно из-за хрупкости последних и трудностей сварки металла. Чрезвычайно ограничен также набор инертных металлических материалов из-за большой реакционной способности расплавов сульфидов и их аналогов. Так, например, селенид сурьмы за две-три плавки разъедал платиновые и титановые сосуды. Все это привело к необходимости провести длительную работу по поиску наиболее удобных и надежных методов изоляции веществ от рабочей жидкости.

Нами разработаны и используются несколько типов закрытых тиглей, применяющихся в зависимости от условий эксперимента и исследуемого вещества. На рис. 1 представлены различные типы тиглей. Все они, кроме тигля *и*, обеспечивают высокую чувствительность записи. Тигли типов *д*, *е*, *ж* позволяют резко ограничить взаимодействие со средой, передающей давление, что в ряде случаев оказывается вполне достаточным. Сосуды типов *а*, *б*, *в*, *г*, *и*, *к* полностью исключают контакт с органической жидкостью. Ниже мы приводим краткое описание конструкций и методы изготовления тиглей.

Тигли *а* и *б* состоят из внешнего 1 и внутреннего 2 стаканов, вставленных один в другой после заполнения веществом внешнего стакана. Материалами стаканов могут быть самые различные металлы: нержавеющая сталь, никель, титан и т. д. В тех случаях, когда металл обладает хорошей пластичностью, стаканы изготавливаются из листов (фольги) толщиной 0,25—0,3 мм с помощью аппарата Самсона для протягивания гильз, широко применяющегося в клиниках зубного протезирования. Из хрупких металлов детали тигля вытачиваются, а отверстие для термопары высверливается. Более толстые стенки внутреннего стакана обеспечивают его лучшую устойчивость

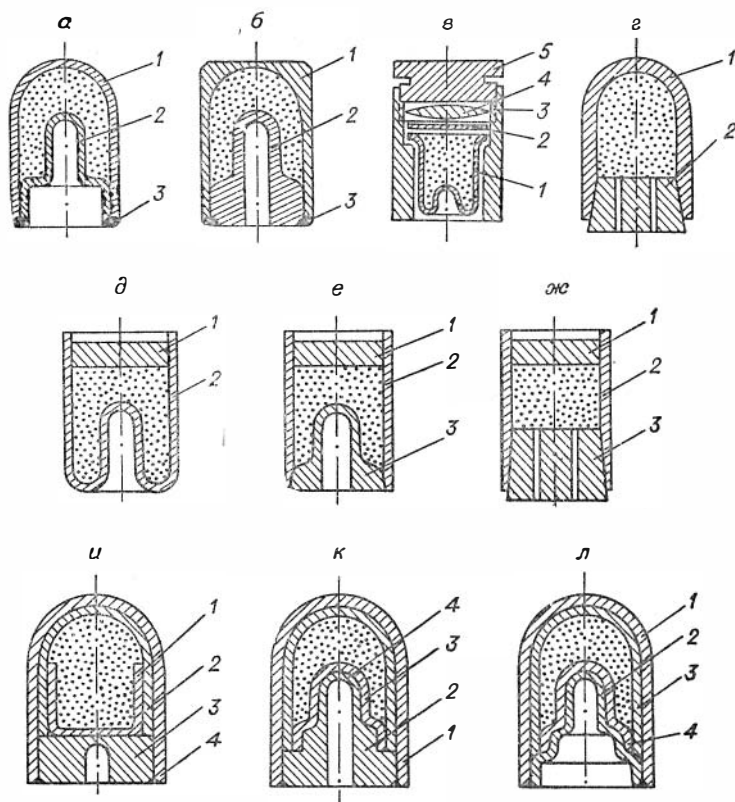


Рис. 1. Различные типы закрытых тиглей, используемые для изоляции исследуемого вещества от рабочей жидкости.

при деформации под внешним давлением. Сварка внутреннего и внешнего стаканов производится с помощью установок аргоно-дуговой сварки током не более 30 а, при этом шов 3 должен быть непрерывным, без трещин и каверн. Как показали многочисленные опыты, тигли типов *а* и *б*, изготовленные из пластичных металлов, деформируются при работе без нарушения герметичности до очень высоких давлений и температур.

Тигель *в* может быть сделан из материала, плохо поддающегося сварке, или при отсутствии сварочной установки; он состоит из стакана 1 и крышки 2. Заготовкой для стакана служит гильза, изготовленная с помощью аппарата Самсона, или стандартный микротигель из платины, золота или другого металла. Крышка вырезается из фольги того же металла. Края гильзы развальцовываются, в дне делается небольшое углубление для термопары. Стакан, наполненный веществом и закрытый крышкой, опускается в медный или стальной выравнивающий блок 3, имеющий специальный уступ для гу-

бок стакана и резьбу. Стальная чечевица 4 предохраняет крышку от смятия при заворачивании пробки 5.

Тигель *г* изготавливается из фторопласта Ф-4, позволяющего работать при температуре до $500\text{--}550^\circ$ и давлении $20\text{--}25$ кбар. Пробка 2 и гнездо стакана 1 имеют телесные углы $1,5\text{--}2^\circ$. Отверстия в пробке для термопары делаются на $0,03\text{--}0,05$ мм меньше диаметра термопарной проволоки. Герметизация отверстий осуществляется шариками, образующимися при стыковой сварке двух проволок в вольтовой дуге. Этот тигель можно изготовить аналогично тиглю *б*, при этом взаимодействие вещества с термопарой будет исключено, однако величина термоэффекта уменьшится и чувствительность записи несколько снизится.

Более простые в изготовлении и эксплуатации тигли типов *д*, *е*, *ж* не обеспечивают полной изоляции исследуемого вещества от окружающей среды, но значительно уменьшают их взаимодействие. Рекомендуется проводить предварительное сплавление образцов перед опытом на воздухе, в вакууме или атмосфере инертного газа. В этом случае взаимодействие с рабочей жидкостью возможно лишь в верхней части и частично по периферии навески, что для ряда веществ не оказывает заметного влияния на качество и точность термического анализа.

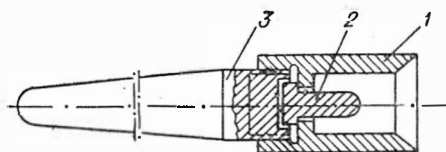


Рис. 2. Матрица для изготовления кварцевых ампул с углублением для термопары:

1 — обойма; 2 — стержень; 3 — ручка.

Тигель *д* изготавливается из кварцевой трубки на газовой горелке с помощью специальной латунной матрицы (рис. 2), обеспечивающей необходимую форму и постоянство размера углубления для термопары. Кварцевая пробка 1 делается с небольшим зазором (около $0,1\text{--}0,2$ мм). Предварительное сплавление осуществляется следующим образом. В изготовленную ампулу засыпается порошок исследуемого вещества, на который накладывается пробка. Ампула запаивается на воздухе или в токе инертного газа, нагревается до температуры плавления вещества, после чего верхняя часть ампулы отрезается.

Преимущества этого тигля — легкость изготовления и большая химическая инертность кварца; основной недостаток — хрупкость. В тех случаях, когда возможно подгорание масла кварцевая пробка может заклиниваться и в теле ампулы образуются трещинки.

Тигель *е* по конструкции существенно не отличается от предыдущего типа, но изготавливается из металлов во избежание образования трещин. Цилиндр 2 можно выточить или отштамповать. Верхняя и нижняя пробки 1 и 3 делаются с небольшим конусным углом.

Детали тигля *ж* — цилиндр 1, верхняя 2 и нижняя 3 пробки сделаны из алундовых трубок и стержней. Нижняя пробка притирается к цилиндру.

Тигли типов *и*, *к*, *л* применяются в тех случаях, когда инертный по отношению к исследуемому веществу материал либо является хрупким, либо плохо сваривается. Чувствительность записи, особенно в случае тигля *и* существенно снижается, но для изучения кривых плавления и полиморфных переходов с большими термоэффектами эти разновидности сосудов вполне пригодны.

Наружные стакан и пробка чаще всего вытачиваются из мягкой меди (М1 и М2), материалами внутренних стаканов могут быть любые металлы, химически стойкие по отношению к исследуемому веществу. После сборки тигля местостыка стакана и пробки проваривается. Иногда оказывается, что медные детали достаточно спаять оловом; несмотря на высокую температу-

ру опыта, шов под давлением оказывается закрытым для органической жидкости.

Тигель типа *л* напоминает тип *а*, но состоит как бы из двух пар вставленных друг в друга стаканов: внутренних 3, 4 — из хрупкого химически инертного материала и внешних 1, 2 — из металла, обладающего хорошей пластичностью. Место стыка внешних стаканов можно вывести из печи и пропаять оловом (если оказывается невозможной их сварка). Такая конструкция обеспечивает надежную изоляцию даже в тех случаях, когда внутренний стакан вследствие неравномерной деформации дает трещину.

Во всех случаях исследуемое вещество предварительно тщательно утрамбовывается. Термопары во избежание касания стенок по всей длине помещаются в тонкие алундовые или фарфоровые двухканальные трубки. Выравнивающими блоками могут служить цилиндры из любых материалов, обладающих хорошей теплопроводностью.

На основе предложенных конструкций можно изготовить целый ряд других тиглей в зависимости от химических свойств исследуемого вещества, материалов к нему инертных, требуемой чувствительности опыта и характера фиксируемых переходов.

Как показал наш опыт, вследствие малой толщины стенок металлических ампул и подвижности пробок из жестких материалов, поправка на давление для всех типов тиглей незначительна и находится в пределах точности измерения манганиновым манометром.

V. A. Kir k i n s k y, A. P. Ry a p o s o v

METHODS OF ISOLATION
OF SUBSTANCE UNDER INVESTIGATION FROM WORKING
LIQUIDS IN HIGH PRESSURE CAMERAS

The necessity of isolation of substance from working liquids in differential thermal analysis at high hydrostatic pressures is grounded, difficulties of such isolation are discussed. Several types of closed crucible are suggested which can partially or completely prevent from contact with the pressure transmitting medium, materials of the crucibles as well as the method of their making and using are described. On the basis of the author's own practice recommendations on choosing of the most suitable constructions are given.

А. П. РЯПОВ, Л. И. КУЧЕР

ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ ЛАБОРАТОРНОГО АВТОКЛАВА ДЛЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА

В данной статье сделана попытка обобщения пятилетнего опыта по эксплуатации лабораторных автоклавов для гидротермального синтеза (конструкции Института кристаллографии АН СССР) в лаборатории экспериментальной минералогии ИГиГ СО АН СССР. Использован также опыт других, работающих с автоклавами институтов и лабораторий, в частности Института кристаллографии АН СССР и Института неорганической химии СО АН СССР.

Целью настоящей статьи является оказание некоторой практической помощи экспериментаторам, начинающим работать с сосудами высокого давления.

Устройство автоклава

Наиболее широко используемый исследователями лабораториями автоклав (рис. 1) представляет собой корпус 6 с квадратным хвостовиком $65 \times 65 \times 20$ мм, который закрывается головкой 3 с надетыми на нее медным уплотнительным кольцом 5 и конусной грунбуксой 4.

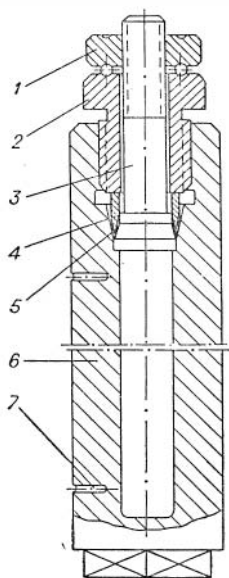


Рис. 1. Общий вид автоклава в сборе:

1 — ходовая гайка; 2 — нажимная гайка; 3 — головка; 4 — грунбукса; 5 — уплотнительное кольцо; 6 — корпус; 7 — отверстие для термометра.

Детали 3, 4 и 5, изготовленные с высокой точностью, представляют собой самоуплотняющийся затвор с некомпенсированной площадью (Циклис, 1965), предварительное уплотнение которого осуществляется упорной гайкой 2, имеющей специальную резьбу 50×6 мм.

На головке и ходовой гайке 1 нарезается резьба $M 24 \times 3$. Грунбукса и уплотнительное кольцо имеют телесные углы: внешний — $19^\circ \pm 10'$, внутренний — $39^\circ \pm 10'$. Наружный диаметр автоклава 80 мм, внутренний — $24 \div 30$ мм, телесный угол гнезда под уплотнительное кольцо $20^\circ \pm 30'$. Для измерения температуры автоклава в корпусе предусмотрены

отверстия для термопар 7. Объем рабочей камеры автоклава колеблется от 50 до 250 см³ в зависимости от высоты корпуса.

Автоклавы, изготовленные из нержавеющей стали 1Х18Н9Т, предназначены для работы при температуре до 700° и давлений до 1000 атм; из жаропрочных сталей ЭИ617, ЭИ437А, ЭИ437Б, ЭИ835 — для работы при температуре до 800° и давлениях более 1000 атм; из стали 40Х, 30ХГС — для работы до 500° и давлении до 1000 атм. С понижением температуры рабочее давление можно повысить до 1500—2000 атм. Срок службы автоклава определяется условиями его эксплуатации и может быть точно определен при конструировании (Фокин, 1961); обычно он не превышает 1,5—2 тыс. часов. Количество часов и режим работы автоклава должны регистрироваться в специальном журнале.

Эксплуатация

При подготовке автоклава к опыту необходимо:

1) проверить, достаточно ли свободно ходят по резьбе упорная 2 и ходовая 1 гайки;

2) убедиться в точности и чистоте обработки деталей 3, 4 и 6, что в значительной мере влияет на качество уплотнения;

3) при условии взаимозаменяемости всех деталей автоклава проверить правильность подгонки затворной части, о чем можно судить по наличию осевого люфта головки в автоклаве, собранном без уплотнительного кольца 5. Надежность уплотнения обеспечивается при величине люфта до 0,5—0,8 мм;

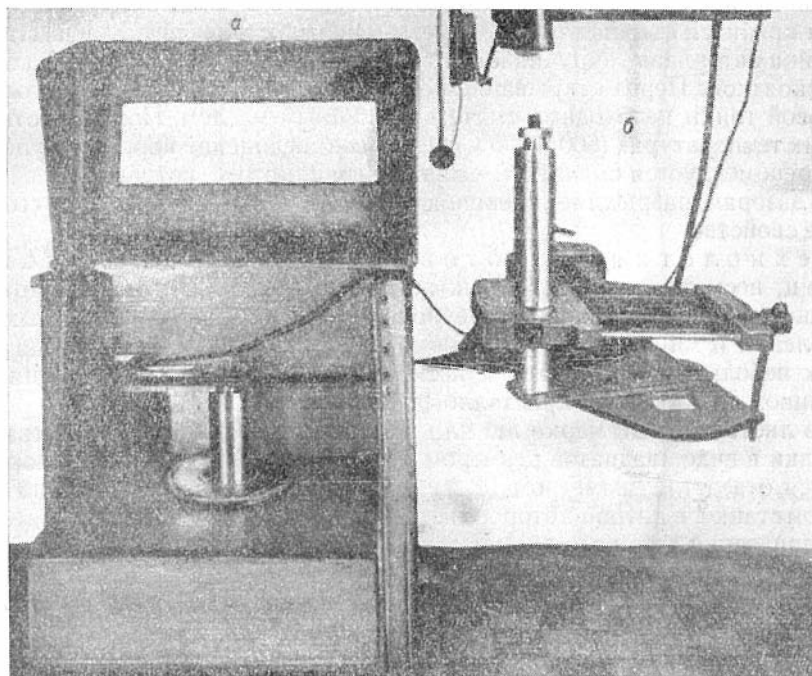


Рис. 2. Приспособления для закрывания и открывания автоклавов:

а — механическое; б — пневм.

4) перед закрыванием автоклава хорошо смазать резьбу упорной гайки и корпуса коллоидно-графитовым препаратом (например, марки ЭЛПВ), можно использовать смесь тонкоизмельченного графита с глицерином и нашатырным спиртом в равных весовых отношениях.

З а к р ы в а н и е и о т к р ы в а н и е автоклава производится механически или вручную (рис. 2). Установка для механического закрывания автоклавов, разработанная в Институте кристаллографии АН СССР, имеет реверсивный электродвигатель марки АО-52-6 мощностью 4,5 квт, комбинированный редуктор, обеспечивающий вращение автоклава со скоростью 4,65 об/мин и специальный динамометрический ключ с микровыключателем. Ключ снабжен приспособлением для регулировки усилия крутящего момента при закрывании автоклава.

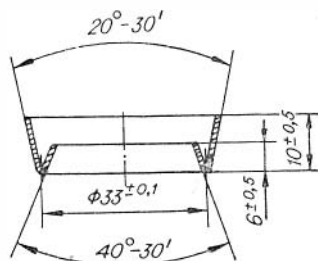


Рис. 3. Уплотнительное кольцо.

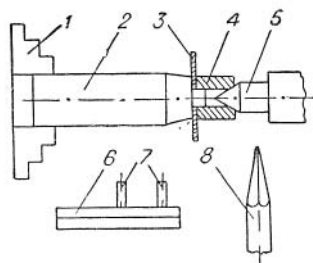


Рис. 4. Приспособление для вытяжки уплотнительных колец.

При ручном открывании и закрывании автоклава используются универсальные автоклавные тиски, вмонтированные в капитальную стену. К тискам крепится съемная плита с гнездом под хвостовик автоклава. Нажимная гайка автоклава закручивается с помощью накидного ключа с удлиненной рукояткой. Перед открыванием автоклава после опыта резьбу головки и ходовой гайки необходимо смазать машинным маслом. После работы при высоких температурах (600—700°C) резьбовое соединение корпуса и упорной гайки рекомендуется смачивать нашатырным спиртом, который просачиваясь по зазорам, разрыхляет спекшийся графит, тем самым повышая его смазочные свойства.

Т е х н о л о г и я изготовления уплотнительных колец, несмотря на простоту их конструкции (рис. 3), имеет некоторые особенности. Предлагаемая нами технология требует довольно простых приспособлений и минимальной затраты времени на изготовление кольца в условиях небольшой мастерской и несколько отличается от технологии, разработанной Институтом кристаллографии АН СССР.

Из листовой меди марки М1 или М2 толщиной 0,5—0,7 мм нарезаются заготовки в виде квадратов размером 58 × 58 мм. В центре заготовок пробивается отверстие диаметром 10 мм. Эта операция производится на сверлильном станке, в патрон которого вставлен пуансон, представляющий собой цилиндрический стержень диаметром 10 мм и длиной 60—70 мм. Матрицей служит стальной швеллер с отверстием диаметром 10 мм, зажатый в машинные тиски. Заготовки в количестве 40—50 штук, насаженные на оправку и поджатые центром, протачиваются на токарном станке до диаметра 56 мм. После этого заготовка вытягивается, штампуются и отжигаются. Вытяжку осуществляют на токарном станке с помощью приспособлений, изображенных на рис. 4. Заготовка 3 устанавливается на оправку 2, поджимается шайбой 4, а стержнем 8 делаются легкие загибы заготовки до тех пор, пока она не примет форму оправки 2. Держатель 6 зажимается в резцедержателе то-

карного станка и служит опорой для стержня 8, а штифты 7 предохраняют стержень от соскальзывания.

Оправка и стержень изготавливаются из углеродистой стали 45 или 40Х. Для удобства работы стержень снабжен деревянной ручкой. Рабочая часть стержня имеет трехгранную форму с овальными отшлифованными гранями и закаленными до твердости HRC-40. Трущиеся поверхности стержня и заготовки смазываются машинным маслом для уменьшения задиоров. С целью придания уплотнительному кольцу окончательной формы производится штамповка его с помощью приспособления, представленного на рис. 5. Заготовка устанавливается в матрицу 3, поджимается гайкой 2 и легкими ударами по пуансону 1 натягивается по контуру матрицы. После этого повторно поджимается гайка 2 и резким ударом по пуансону операция штамповки заканчивается.

Готовые кольца отжигаются при температуре 550—600°. Для удаления образующейся при этом окисной пленки после 2—4-минутного нагрева кольцо опускают в холодную воду и пленка отскакивает.

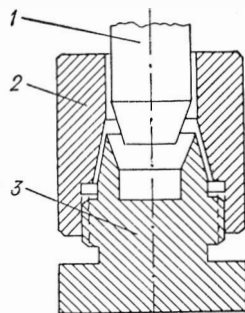


Рис. 5. Приспособление для штамповки уплотнительных колец.

Футеровка автоклава и вкладыши. Как правило, футеровку автоклавов производят благородными металлами, титаном или фторопластом. Автоклавы, футерованные титаном, применяются для работы при температуре 500° и давлении 600—800 атм; футерованные фторопластом — при температуре 300—350°С и давлении 800—1000 атм.

Процесс футеровки стенок автоклава является трудоемким и дорогостоящим, поэтому чаще всего применяют вкладыши из титана ВТ-1 1, ВТ-4 или ВТ-3-1, химическая стойкость которых вполне достаточна для многих применяемых в гидротермальном синтезе растворов.

На рис. 6 показана конструкция широко применяемого вкладыша с ножевым затвором, который предложен Б. А. Корндорфом (1952). Уплотнение этого затвора достигается по одной поверхности (пробки), что уменьшает вероятность разгерметизации. При конструировании вкладыша необходимо обращать внимание на подбор материала пробки и корпуса по твердости. Наиболее рационально применять материал ножа корпуса с большей твердостью (на 3—5 единиц HRC).

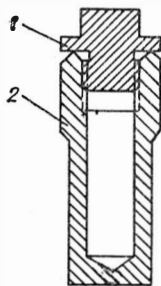


Рис. 6. Вкладыш:

1 — пробка;
2 — корпус.

При работе до 350° для более надежного уплотнения вкладыша рекомендуется применять кольца из фторопласта, толщиной 1,5—2 мм, устанавливаемые между ножом корпуса и пробкой.

Внешний диаметр вкладыша должен быть на 1,5—2 мм меньше внутреннего диаметра автоклава во избежание заклинивания при случайном раздуве вкладыша. Между верхней поверхностью вкладыша и нижней крышкой цилиндрической части гнезда корпуса оставляется зазор 3—5 мм и более. При необходимости в один автоклав можно помещать несколько укороченных вкладышей. Для закрывания и открывания вкладышей пользуются токарным патроном ПС-200, закрепленным на верстаке, и специальным накидным ключом. Для облегчения открывания вкладыша проб-

ку слегка обстукивают. При работе с автоклавами и вкладышами необходимо добиваться максимальной стандартизации и взаимозаменяемости как их затворных частей, так и других деталей. Однотипные детали делаются из одинаковых материалов. Детали из других материалов должны маркироваться.

Возможные дефекты и реставрация деталей

Корпус. В процессе эксплуатации автоклава могут возникнуть следующие дефекты его корпуса: трещины и свищи, повреждение резьбы, дефекты посадочной поверхности под уплотнительное кольцо, коррозия и накипь.

Появление трещин и свищей объясняется увеличением давления внутри автоклава сверх расчетного, которое может наступить в результате перегрева автоклава выше заданной температуры, а также при неправильном определении коэффициента заполнения. Трещины образуются и к концу срока эксплуатации корпуса, когда наступает резкое снижение механической прочности стали. Наконец, появлению трещин способствует работа с растворами, корродирующими стенки корпуса.

Трещины и свищи обычно выявляются при визуальном осмотре корпуса. Для осмотра внутренних стенок может быть использован «техноэндоскоп» («Наука и жизнь», 1966) или прибор типа РВП-457, позволяющий, кроме того, фотографирование внутренних стенок автоклава. Простым, но необходимым приспособлением является устройство, состоящее из электрической лампочки от карманного фонаря, соединенной проводами с батареей. Приспособление можно снабдить поворотным зеркальцем. Опущенное внутрь автоклава, оно хорошо освещает его стенки и создает возможность для визуального осмотра. Наличие трещин и свищей в корпусе, наблюдаемых визуально, исключает возможность дальнейшей его эксплуатации.

Для обнаружения микротрещин в корпусе автоклава может быть использован ультразвуковой дефектоскоп типа УДМ-1М. Магнитная дефектоскопия непригодна, так как с ее помощью нельзя установить глубину проникновения трещин. Кроме того, отсутствие ферромагнитных свойств у нержавеющей и жаропрочных сталей исключает возможность применения магнитной дефектоскопии для автоклавов, изготовленных из них.

Микротрещины можно обнаружить и при реставрации корпуса автоклава — при проточке посадочной поверхности под уплотнительное кольцо. Для этого проточенную поверхность протравливают слабым раствором серной кислоты и система микротрещин, если они есть, четко обозначается на поверхности. При глубине микротрещин более 2,5 мм корпус выбраковывается.

Повреждение резьбы корпуса выражается в задирах или срезывании (последнее случается очень редко), возникающих обычно при открывании автоклава. Задиры глубиной до 0,5 мм устраняются проточкой на токарном станке. В случае срезания резьбы или при глубоких ее задирах, автоклав можно укоротить на длину резьбовой части с последующей нарезкой упорной резьбы и затворной части.

Количество задириков зависит от качества смазки коллоидно-графитовым препаратом, а также от чистоты обработки резьбы корпуса и нажимной гайки, которая должна быть не ниже 7-го класса.

Специфичным дефектом посадочной поверхности под уплотнительное кольцо является образование кольцевых вмятин в нижней ее части в результате многократных циклов закрывания и открывания автоклава. Уплотнение в таком автоклаве становится ненадежным, поэтому следует проверять эту поверхность после каждого опыта, для чего необходимо изготовить

специальную поверочную пробку. Пробка должна плотно садиться в гнездо корпуса, а осевые риски, нанесенные карандашом или мелом на конусной поверхности пробки должны все равномерно стираться при ее проворачивании на $\frac{2}{3}$ оборота. Посадочная поверхность протачивается, если более $\frac{1}{3}$ длины меловых писок на поверхности пробки не соприкасается с посадочной поверхностью корпуса.

При эксплуатации автоклава возможно появление коррозии на его деталях. При ремонте деталей коррозию удаляют механическим или химическим способами. При механической очистке могут быть применены зернер, развертка или шлифовальная шкурка. При удалении коррозии химическим способом применяют раствор, который состоит из фосфорной кислоты и хромового ангидрида. На каждые 950 см³ воды вливают 50 см³ фосфорной кислоты и добавляют 20 г хромового ангидрида. Состав прогревают до 50—60° и хорошо перемешивают. Предварительно обезжиренные детали выдерживают в подогретом растворе 1—1,5 часа. После этого их промывают холодной проточной водой, горячей водой и 2%-ным раствором соды при температуре 60—80° с последующей промывкой холодной водой. Затем детали просушиваются или протираются марлей.

Вопросы коррозии сосудов высокого давления подробно освещены в литературе (Фокин, 1961; Туфанов, 1963).

Часто на внутренней стенке корпуса автоклава в результате выделения различных солей из растворов образуются накипь или корка кристаллов различных минералов. Для их удаления применяется приспособление, представляющее собой стержень с напайкой из быстрорежущей стали или твердого сплава. Диаметр напайки должен быть на 1—2 мм меньше внутреннего диаметра корпуса. Для последующей прочистки канала используются металлическая, а затем волосяная щетки. После чистки канал промывается 2—3%-ным раствором соды или углекислого натрия при температуре 60—80°.

При удалении накипи химическим способом детали автоклава моют в специальных растворах. Например, карбонаты кальция и магния разрыхляются в содовом растворе. Наиболее универсальным средством для удаления накипи является фосфатно-щелочной раствор. Состав, содержащий 3—5 г тринатрийфосфата на 1 л воды, хорошо разрыхляет слой накипи, который затем легко удаляется струей холодной воды и волосяной щеткой.

Нажимная гайка автоклава может иметь следующие неисправности: задиры резьбовой части; задиры торцевой плоскости; срезывание резьбы; коррозию.

Причины этих неисправностей и способы их устранения те же, что и для корпуса автоклава.

В головке автоклава при эксплуатации также могут возникнуть различные дефекты: разрыв стебля; срезывание резьбы и смятие; коррозия и накипь; перекусывание стебля; изменение формы головки; микротрещины.

Разрыв стебля возникает обычно при открывании автоклава после опыта, когда заклинивающее усилие превышает предел прочности материала головки. Это явление может наступить в результате слишком сильного закручивания упорной гайки (напряжение в уплотнительном кольце при закручивании должно превышать рабочее давление не более чем на 15—20%), при несоблюдении технологии открывания автоклава и, наконец, как следствие длительной эксплуатации. Дефект неустраним, головку следует заменить.

Срезывание резьбы или ее смятие происходит также при открывании автоклава в следующих случаях: резьба перед началом открывания автоклава не смазана маслом; ходовая гайка не свободно ходила по резьбе головки; в результате старения металла при длительной эксплуатации.

Головка выбраковывается во всех случаях срезывания резьбы и подлежит реставрации, если глубина вмятин и задиров не превышает 0,3 мм. Резьба восстанавливается на токарном станке с помощью резца или лерки (плашки).

Головка торцуется и шлифуется на токарном станке, если на ее поверхности образуются коррозия, накипь или корка кристаллов. Реже применяются химические способы удаления коррозии и накипи.

В тех случаях, когда напряжения в уплотнении превышают предел текучести или даже предел прочности материала головки, может произойти «перекусывание» стебля головки. Такие случаи нередки для затворов с цилиндрическими уплотнительными кольцами и гораздо реже встречаются с конусными уплотнительными и нажимными кольцами.

Изменение формы головки фактически предшествует перекусыванию стебля, т. е. является первоначальной стадией перекусывания (смятие). При этом изменяются все размеры головки, а на торцевой плоскости часто образуется вмятина, особенно когда цилиндрическая часть головки стала тоньше в результате торцевания. На рис. 7 изображено две головки с измененной формой. В обоих случаях головка выбраковывается. При незначительных изме-

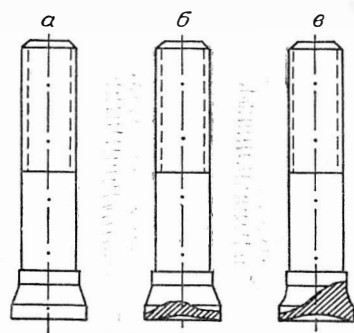


Рис. 7. Головки:

а — новая головка; б, в — головки с измененной формой.

нениях формы головка реставрируется, но уже не может быть использована для работы при максимальных параметрах.

Микротрещины возникают в результате длительной эксплуатации и могут иметь как радиальный, так и осевой характер. Они устанавливаются визуально или с помощью дефектоскопа и свидетельствуют о непригодности к дальнейшей эксплуатации головки.

Грундбукса вместе с уплотнительным кольцом при разборке автоклава плотно сидит на головке. Для их снятия применяют приспособление, изображенное на рис. 8. После снятия грундбуксы с головки посредством обмера устанавливают пригодность ее к эксплуатации. Грундбукса не реставрируется, если в случае проточки на токарном станке ее высота окажется меньше первоначальной на 6—8 мм.

Часто форма грундбуксы изменяется таким образом, что она не может быть использована вторично без реставрации, так как изменяются углы внутреннего и внешнего конусов до углов головки и гнезда корпуса. Реставрируемая грундбукса вместе с уплотнительным кольцом устанавливается на токарном станке. С помощью резца удаляется уплотнительное кольцо, а грундбукса протачивается до нужных углов и размеров (рис. 9).

Контрольные измерения углов нажимного кольца можно осуществлять оптическим угломером или универсальным угломером с нониусом до $\pm 2'$, наиболее целесообразно проводить контрольные измерения с помощью конических калибров — втулок и шаблонов для измерения углов, используемых в машиностроении или же специально изготовленных.

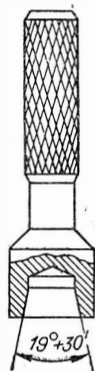


Рис. 8. Приспособление для съема грундбуксы с головки.

Уплотнительное кольцо, как правило, вторично не используется и не реставрируется. Это обусловлено тем, что после опыта медь теряет необходимую пластичность. Кроме того, оно не может быть снято с грундбуксы без повреждений.

Ходовая гайка. Основной ее неисправностью являются задиры резьбы. При глубине задигов до 0,5 мм гайка может быть использована после восстановления резьбы метчиком.

Вкладыши. После каждого опыта кромки корпуса (нож) и уплотнительную поверхность пробки вкладыша подправляют на токарном станке. Вкладыши с фторопластовыми уплотнительными кольцами подправляют после нескольких опытов. Задиры на резьбе пробки и корпуса устраняются с помощью резца на токарном станке. Внутренние стенки вкладышей очищают от коррозии и накали одним из способов, описанных выше.

Нередки случаи раздувов или смятий вкладышей, а также образования трещин, возникающих при неправильном определении коэффициента заполнения вкладышей или автоклава. Иногда причинами таких дефектов могут явиться механические повреждения при обработке корпуса вкладыша или же при закрывании и открывании их с помощью токарного патрона.

Все вкладыши, раздутые или смятые более чем на ± 2 мм, выбраковываются.

Изменение свойств металлов в процессе эксплуатации. В процессе эксплуатации все детали автоклавов находятся под действием больших нагрузок в условиях высоких температур. При длительном нагреве металла изменяются его физические, механические и другие свойства. Нагретый металл под действием продолжительной постоянной по величине нагрузки начинает медленно и непрерывно деформироваться (ползти), причем величина напряжения, вызвавшего пластическую или остаточную деформацию, может быть значительно ниже предела текучести, рассчитанного при этой температуре. По этой причине считают, что, начиная с температуры нагрева 400° расчет деталей автоклавов и вкладышей следует проводить, принимая во внимание условный предел ползучести.

Существенным недостатком при длительном нагреве многих легированных и нержавеющей сталей, используемых при изготовлении деталей автоклавов, является нестабильность структуры, заключающаяся в выделении карбида хрома по границам зерен, что уменьшает его содержание в твердом растворе. Кроме этого происходит распад цементита Fe_3C с выделением углерода в свободном виде, что вызывает понижение прочности стали.

При длительной эксплуатации автоклавов возникает так называемая водородная коррозия, когда металл за счет взаимодействия углерода из стали и водорода из раствора обезуглероживается (декарбонизация) с образованием метана, вследствие чего повышается хрупкость сталей и понижается их пластичность.

Для обеспечения надежной работы деталей автоклавов и вкладышей при высоких температурах и давлениях необходимо очень тщательно подбирать марки сталей, учитывая специфические условия эксплуатации.

При выборе марок стали и расчете деталей автоклавов вкладышей необходимо учитывать основные свойства металла: антикоррозионность, окислительность, условный предел ползучести, длительную прочность, тепловую хрупкость, явление релаксации и многие другие.

Расчет прочности сосудов высокого давления, работающих в специфиче-

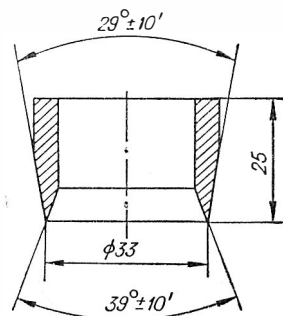


Рис. 9. Грундбукса.

ческих условиях, очень трудоемко, так как для выбора наиболее оптимальной конструкции необходимо рассчитать несколько вариантов. Принципы конструирования и расчетов сосудов высокого давления, а также различные свойства металлов при высоких температурах и давлениях подробно описаны в литературе (Циклис, 1965; Фокин, 1961; Чиркин, 1959; Справочник, 1962).

Механические свойства некоторых сталей и сплавов, наиболее часто применяемых нами при изготовлении деталей различных автоклавов и вкладышей, приведены в табл. 1—3.

Условные обозначения, принятые в таблицах:

- E — модуль упругости (кг/мм^2);
- σ_b — предел прочности на разрыв (кг/мм^2);
- σ_T — предел текучести (кг/мм^2);
- $\sigma_{0.2}$ — условный предел текучести (кг/мм^2);
- δ — относительное удлинение при растяжении (%);
- ψ — относительное сужение (%);
- α_k — ударная вязкость для сталей (кгм/см^2).

Таблица 1

Механические свойства высоколегированных сталей при различных температурах

Т°С	σ_T , кг/мм²	σ_b , кг/мм²	δ , %	ψ , %	α_k , кг/мм²	$E \cdot 10^{-4}$, кг/мм²	Предел пол- зучести, кг/мм² для 1% за 100 000 час	Предел длительной прочности, кг/мм² за:	
								10 000 час	100 000 час
Нержавеющая сталь 1Х18Н9Т(ЭИТ)									
20	31,0	65,5	55,0	75,0	25,0	2,02	—	—	—
200	20,5	46,5	38,0	70,0	37,0	1,93	—	—	—
400	22,0	44,5	26,5	64,0	31,7	1,77	—	—	—
500	21,0	43,0	30,0	64,5	36,5	1,69	—	—	—
550	18,0	45,5	40,5	61,0	36,5	1,64	—	24,0	20,0
600	21,0	36,0	28,5	64,5	36,0	1,60	8,0	15,0—18,5	13,0—15,0

Термообработка: закалка 1150° С. вода; старение при 800° С за 10 час.

Жаропрочная сталь 4X14H14B2M(ЭИ — 69)

20	38,9	79,3	37,2	48,8	9,8	—	—	—	—
550	26,1	58,2	22,0	31,8	—	—	—	—	—
600	25,6	50,1	15,6	26,3	6,7	1,9	8,0	18,0	15,0
650	24,1	44,8	12,6	24,9	7,5	1,73	4,0	13,0	10,0
700	22,3	34,5	10,5	22,0	7,9	1,25	1,6	2,3	—

Термообработка: закалка 1175° С. вода; старение 750° С за 5 час.

Оборудование и приспособления, необходимые при эксплуатации автоклавов

Для обеспечения нормальной эксплуатации автоклавов необходимо следующее оборудование:

- 1) токарно-винторезный станок с люнетом;
- 2) сверлильный станок, снабженный машинными тисками;
- 3) муфельная и закалочная печи;
- 4) слесарный верстак и стол для заполнения автоклавов и вкладышей;
- 5) моечная ванна;
- 6) техноэндоскоп, дефектоскоп;
- 7) механическая и ручная установки для закрывания и открывания автоклавов;

Механические свойства сталей и сплавов при различных температурах

Марка стали, сплава	Термообработка, °С	σ_T , кг/мм ²						σ_b , кг/мм ²						%					
		20 С	300	400	500	600	700	20 °С	300	400	500	600	700	20 °С	300	400	500	600	700
40Х	Закалка, отпуск, 550°	108,8	98,9	8,31	61,0	23,6	8,4	117,1	113,5	90,4	66,3	29,1	11,6	14,3	12,5	18,8	21,8	38,6	—
30ХГ	Закалка, отпуск, 400°	110,4	98,4	83,6	63,9	14,4	7,4	120,8	117	96,5	72,7	21,1	10,8	8,4	9,6	18,5	18,5	53	—
38ХМЮА	Закалка, отпуск, 660°	66,5	59,5	56	43	28,0	—	82	80	74	48	30,5	—	16,5	17	20	25	—	—
40ХНМА	Закалка, отпуск, 580°	97	85	79	69	—	—	109	103	97	71	—	—	15,6	13	17	18	—	—
2Х13	Нормализация, отпуск, 720°	52	—	40,5	36,5	28,5	—	72	—	53	44	35	—	21	—	16,5	32,6	—	—
4Х13	Нормализация, отпуск, 650°	91	83	68,5	47,5	26	—	114	96	79,5	53	31	—	12,5	11	11,5	19,6	—	—
Х10С2М	Закалка, отпуск, 800°	68,0	52,0	49,0	46,5	37,5	20,5	96	83,5	78	68	44	22,5	19	17,5	13	21	30	41
Х18Н25С2	Закалка, старение, 800°, 8 час	55,0	45,3	42,5	41,0	40,3	34,5	85,5	70,5	72,5	70,0	58,0	43,8	17,2	10,0	14,5	15,5	13,3	18,5
Х23Н18	Закалка, старение, 800°	32,9	—	23,2	21,5	20,5	20,3	66,8	—	55,8	54,1	45,7	33,1	3,5	—	28,5	27,9	—	—
ЭИ 437 Б	Закалка, старение, 700°, 16 час	67	—	—	—	59,5	40,5	103,0	—	—	—	90	85,0	20	—	—	—	30	21
ЭИ 617	Закалка, старение	75	—	—	—	48	40	114	—	—	—	99	90,0	1,5	—	—	—	19	6

- 8) приспособление для открывания и закрывания вкладышей;
- 9) набор специальных контрольных и измерительных инструментов;
- 10) защитные кабины или сейфы;
- 11) место для хранения автоклавов.

Техника безопасности при эксплуатации установок высокого давления

Единых разработанных правил безопасности для установок высокого давления в промышленности не имеется.

Общие для любого производства положения, требующие наличия инструкций на рабочем месте, знания их техническим персоналом, соблюдения правил пожарной безопасности, своевременного ремонта и т. д., в полной мере относятся и к установкам высокого давления.

Кроме того, к ним предъявляются еще и особые меры предосторожности:

1. Все сосуды, работающие под давлением, как вновь устанавливаемые, так и вышедшие после капитального ремонта, перед пуском в работу должны подвергаться пробному гидравлическому испытанию, согласно правилам Котлонадзора.

2. Кроме выбора марки стали следует контролировать доброкачественность материала, отсутствие дефектов при изготовлении деталей и правильность их термической обработки.

Таблица 3

Механические свойства титановых сплавов

Марка сплава	Термо- обработка	Механические свойства		
		σ_b , кг/мм ²	$\sigma_{0,2}$, кг/мм ²	δ , %
BT 1-1	Отжиг	45 — 60	38 — 50	25
BT 3	— » —	95 — 115	—	10
BT 3-1	— » —	95 — 120	—	10 — 15
BT 4	— » —	80 — 90	70 — 80	15 — 22
BT 5-1	— » —	75 — 95	65 — 85	12 — 25
BT 6	— » —	90 — 100	—	10
BT 10	— » —	100 — 117	92 — 100	12 — 20
OT 4	— » —	75 — 85	55 — 65	15 — 20
BT 14	— » —	85 — 105	—	10 — 15
BT 14	Закалка	120 — 140	—	6

3. Большую опасность представляют автоклавы, работающие при высокой температуре, если по недосмотру их детали будут перегреты и вследствие этого потеряют механическую прочность.

4. В случае выявления серьезных неполадок, грозящих аварией, следует немедленно приостановить нагрев автоклавов.

5. Все автоклавы, находящиеся под высоким давлением, должны устанавливаться в защитные камеры или сейфы с прочными стенками и легкой крышкой и оборудованные автоматическими выключателями системы питания при входе в сейф. В некоторых случаях можно использовать передвижные экраны, изготовленные из листовой стали толщиной 5—8 мм.

6. Сейфы, в которых ведутся работы с давлением, должны быть снабжены предупреждающими надписями.

7. Все ручки вентиля и других механизмов управления должны выноситься из сейфов, где размещается только аппаратура высокого давления.

8. В сейфе должна быть предусмотрена принудительная аварийная precisely-вытяжная вентиляция и устройство для охлаждения автоклавов в воде («закалка»).

9. Вход в сейф во время работы аппаратуры высокого давления абсолютно недопустим.

10. Во время эксплуатации автоклавов категорически запрещается проведение какого-либо ремонта или работ по устранению неисправностей в соединениях отдельных элементов установок, находящихся под давлением, даже незначительным.

11. Установки для закрывания и открывания автоклавов и вкладышей, а также моечная ванна должны обязательно оборудоваться вытяжной вентиляцией.

12. Инструмент и приспособления, необходимые для работы с автоклавом, должны быть исправными.

13. Помещение, в котором ведутся работы при давлении, должно быть свободно от посторонних лиц.

14. Механическая установка для открывания и закрывания автоклавов должна быть оборудована защитным кожухом. Контроль и наладка динамометрического ключа должна проверяться не реже одного раза в месяц.

15. Нельзя ставить автоклавы на полу или на столе в незакрепленном состоянии.

16. К работе допускается только хорошо обученный персонал, знающий аппаратуру и осведомленный о мерах предосторожности работы при высоком давлении. Персонал должен твердо знать инструкцию для работы с аппаратурой высокого давления.

Меры предосторожности в работе при высоком давлении и правила устройства сосудов, работающих под давлением, описаны в «Правилах устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением» (Госгортехиздат, 1963).

Авторы приносят благодарность сотрудникам лаборатории Г. Р. Колонину, Д. В. Калинин, В. А. Кляхину и В. В. Бадикову за ряд ценных указаний, сделанных при просмотре рукописи.

Л И Т Е Р А Т У Р А

К о р н д о р ф Б. А. (1952). Техника высоких давлений в химии. М., Госхимиздат. Наука и жизнь (1966), № 3, стр. 13.

Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением (1963). Госгортехиздат.

Справочник (1962). Металловедение и термическая обработка, том II. М., Металлургиздат.

Т у ф а н о в Д. Г. (1959). Коррозионная стойкость нержавеющей сталей. М., Металлургиздат.

Ф о к и н В. Я. (1961). Аппаратура высокого давления. Отдел науч.-техн. информации ВНИИП, М.

Ц и к л и с Д. С. (1965). Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. М., «Химия».

Ч и р к и н В. С. (1959). Теплофизические свойства материалов. М., Физматгиз.

A. P. Ryaposo v, L. I. Kucher

**THE EXPERIENCE
OF LABORATORY AUTOCLAVE EXPLOITATION
IN HYDROTHERMAL SYNTHESIS RUNS**

Principal constructive parameters of an autoclave designed by the Institute of Crystallography Acad. Sci USSR as well as peculiarities of preparing it for experiments, information about subsidiary equipment used in processes of opening and closing of autoclaves and containers are described. A technology of sealing rings manufacture under the conditions of experimental workshop is given and the design of the containers is reported.

Most commonly encountered defects of separate details of autoclave and also method of repairing it are indicated. A list of the equipment and attachments which are necessary for the autoclave exploitation is given.

The fundamental rules of the safety engineering for experimentators dealing with high pressure apparatuses are outlined.

СОДЕРЖАНИЕ

А. А. Годовиков, Н. А. Ильяшева. Исследование диаграммы состояния системы $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$	5
Г. Р. Колонин. О самородном висмуте как геологическом термометре. V. Кристаллизация висмута в гидротермальных условиях (Экспериментальные данные)	15
Д. В. Калинин. Влияние исходных материалов на поля синтеза некоторых силикатов в гидротермальных условиях	26
Н. Д. Денискина. О гидротермальном синтезе эгирина	34
А. А. Годовиков. О роли меди и серебра в свинцово-висмутовых минералах.	37
А. А. Годовиков. К систематике свинцово-сурьмяно-висмутовых сульфосолей	57
А. А. Годовиков, К. В. Кочеткова, Г. Р. Колонин, В. И. Богданова. Висмутовые минералы Устарасайского месторождения	34
Е. И. Никитина, В. И. Сотников. Эволюция акцессорного магнетита в метасоматических процессах	115
В. И. Сотников, А. П. Берзина, И. К. Кузнецова. Фтористые минералы Сорского месторождения и их генезис	123
В. П. Костюк. Нефелин как возможный геологический термометр. II. Особенности химического состава нефелина	131
В. В. Золотухин. О ферригаллуазите из района Черной горы в Закарпатье	157
И. П. Щербань. Некоторые черты минералогии и генезис лиственитов и лиственитизированных пород	164
Н. С. Вартанова, З. В. Щербанькова. Характеристика постмагматических процессов в гранитоидах Восточного Забайкалья на основе термометрических исследований	202
В. Б. Василенко, Е. Т. Бубнов. Термолюминесценция породообразующих минералов Асакан-Шумиловского массива	227
А. П. Берзина, В. Б. Василенко, В. И. Сотников. Термолюминесценция халцедонов и кварцев Сорского месторождения	235
В. Б. Василенко. О корреляции естественной термолюминесценции кварцев с ураном	240
И. А. Белицкий, А. А. Варченко, Н. Д. Топор, Е. Н. Эпштейн. Определение кинетических констант дегидратации природных цеолитов по термогравиметрическим кривым (ТГ) с помощью ЭВМ	245
В. И. Богданова. Комплексонометрическое микроопределение кобальта и никеля и отделение их от железа	260
В. И. Богданова. Влияние различных факторов на комплексонометрическое микроопределение свинца	267
В. В. Бадиков, В. А. Кляхин. Повышение точности определения плотности минералов пикнометрическим методом	274
В. А. Киркинский. Экспериментальная оценка температур в спытах по воздействию ударных волн на вещество	277
М. В. Василенко, В. Б. Василенко. Универсальная термокамера для люминесцентных установок	285
В. А. Киркинский, В. Г. Якушев. Новые конструкции блоков для термического анализа при высоких гидростатических давлениях	288
В. А. Киркинский, А. П. Ряпосов. Методы изоляции исследуемого вещества от рабочей жидкости в камерах высокого давления	292
А. П. Ряпосов, Л. И. Кучер. Опыт эксплуатации лабораторного автоклава для гидротермального синтеза	296

CONTENTS

A. A. Godovikov, N. A. Il'yasheva. An investigation of the system Bi — Bi ₂ S ₃ — Bi ₂ S	5
G. R. Kolonin. On natural bismuth as geological thermometer. V. Crystallization of bismuth under hydrothermal conditions (experimental data)	15
D. V. Kalinin. The influence of initial materials over synthesized fields of some silicates under hydrothermal conditions	26
N. D. Deniskina. About hydrothermal aegirin's synthesis	34
A. A. Godovikov. On the role copper and silver in the lead-bismuth minerals	37
A. A. Godovikov. On the lead-antimony-bismuth sulfosalts systematic	57
A. A. Godovikov, K. V. Kochetkova, G. R. Kolonin, V. I. Bogdanova. On the bismuth minerals from the Ustarassay Mine	84
E. I. Nikitina, V. I. Sotnikov. Evolution of accessory magnetite during metasomatic processes	115
V. I. Sotnikov, A. P. Berzina, I. K. Kuznetsova. Fluoride minerals of the Sor Deposit and their genesis	123
V. P. Kostyuk. Nepheline as a possible geological thermometer. II. Specific features of the nepheline chemical composition.	131
V. V. Zolotukhin. On ferrihalloysites from Black Mountain area in Transcarpathians	157
I. P. Shcherban'. Some peculiarities of mineralogy and genesis of listvenites and listvenitized rocks	164
N. S. Vartanova and Z. V. Schcherbakova. The characteristics of postmagmatic phenomena in the granites of the East Transbaikalia based on the thermometrical data	202
V. B. Vasilenko, E. T. Bubnov. The thermoluminescence of rockforming minerals of Asakan-Shumilovsk massiv	227
A. P. Berzina, V. B. Vasilenko, V. I. Sotnikov. Thermoluminescence of kalifeldspaths and quartzes of the Sor Deposit	235
V. B. Vasilenko. On the correlation of natural thermoluminescence of quartzes with uranium	240
I. A. Belitsky, A. A. Varchenko, N. D. Topor, E. N. Epstein. Determinations of kinetic constants of diffusion of natural zeolites according to thermogravimetric curves with the aid of electronic computers	245
V. I. Bogdanova. A complexometric method of microdetermination of cobalt and nickel and separation them from iron	260
V. I. Bogdanova. Action of various factors on complexometric microdetermination of lead	267
V. V. Badikov, V. A. Klyakhin. Improvement of exactness of the mineral density definition with pycnometric method	274
V. A. Kirkinsky. Experimental evaluation of temperature in the experiments of shock waves effect on substances	277
M. V. Vasilenko and V. B. Vasilenko. Universal thermocamera for luminescence settings	285
V. A. Kirkinsky, V. G. Yakushev. New constructions of the containers for thermal analysis at high hydrostatic pressures	288
V. A. Kirkinsky, A. P. Ryaposov. Methods of isolation of a substance under investigation from working liquids in high pressure cameras.	292
A. P. Ryaposov, L. I. Kucher. The experience of laboratory autoclave exploitation in hydrothermal synthesis runs	293

МАТЕРИАЛЫ ПО ГЕНЕТИЧЕСКОЙ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

Том VI

Редактор *А. К. Соколов*
Художественный редактор *В. И. Шумаков*
Художник *Н. А. Савельева*
Технический редактор *Т. К. Овчинникова*
Корректор *В. Н. Хрипина*

Сдано в набор 19 декабря 1968 г. Подписано в печать 15 сентября 1969 г. МН 01182. Бумага 70×108²/₁₆,
19,5 печ. л., 27,3 усл. печ. л. + 2 вкл., 25,6 уч.-изд. л. Тираж 1100.

Издательство «Наука», Сибирское отделение. Новосибирск, 99, Советская, 18. Заказ № 359

Отпечатано в республиканской типографии Марийской АССР (г. Йошкар-Ола, Комсомольская, 112) с
матриц, изготовленных Саратовским полиграфкомбинатом (г. Саратов, Чернышевского, 59).

Цена 1 р. 92 к.

СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

ИЗДАТЕЛЬСТВА «НАУКА»

ИМЕЕТ В ПРОДАЖЕ КНИГИ:

Перспективы калиеносности соляных отложений Сибири. 96 стр., 36 коп.

И. И. Шарудо. Состав и условия накопления меловых угленосных отложений Суйфунского бассейна. 72 стр., 49 коп.

В. В. Вдовин. История формирования мезозойско-кайнозойских отложений и современного рельефа в бассейне р. Вах. 96 стр., 63 коп.

С. Х. Халфин. Петрология Когтахского габбромонцит-сиенитового комплекса. 92 стр., 58 коп.

Геологическое строение и условия осадконакопления на территории Сучанского каменноугольного бассейна. 231 стр., 1 р. 72 к.

Четвертичная геология и геоморфология северо-востока Сибири. Вып. 8. 92 стр., 60 коп.

Западно-Сибирский железорудный бассейн. 445 стр., 3 р. 15 к.

Палеогеография и фосфатеносность пермских и мезокайнозойских отложений Сибири и Дальнего Востока. 94 стр., 62 коп.

Материалы второго совещания Сибирской тематической комиссии по истории угленакопления на территории Сибири, Урала и Дальнего Востока. Вып. 2. 190 стр., 1 р. 48 к.

Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Том 2. 317 стр., 2 р. 31 к.

Материалы по тектонической терминологии. Часть III. 225 стр., 1 р. 41 к.

Магматические комплексы Алтае-Саянской складчатой области. 204 стр., 1 р. 42 к.

Вопросы геологии и металлогении Горного Алтая. 301 стр., 2 р. 22 к.

Геология и нефтегазоносность Западно-Сибирской низменности — новой нефтяной базы СССР. 200 стр., 1 р. 52 к.

Экспериментальные исследования поперечных и обменных волн. 225 стр., 1 р. 52 к.

А. М. Дымкин. Контактново-метасоматические месторождения железа южной части главной рудной полосы Тургая. 237 стр., 1 р. 72 к.

Материалы первичного совещания Сибирской тематической комиссии по истории угленакопления. Вып. 1. 115 стр., 67 коп.

Вопросы разведочной геофизики. Вып. 1. 153 стр., 1 руб.

Вопросы разведочной геофизики. Вып. 2. 174 стр., 1 р. 06 к.

А. В. Розова. Верхнекембрийские трилобиты Салаира. 115 стр., 80 коп.

В. А. Вахрушев. Минералогия и генезис железных руд Бело-рецкого месторождения на Алтае. 95 стр., 65 коп.

Докембрийская тектоника Сибири. 125 стр., 54 коп.

Карта докембрийской тектоники Сибири. 4 л. 1 р. 45 к.

Книги высылаются наложенным платежом

Заказы на издания направляйте по адресам:

Новосибирск, 99, Советская, 18, Сибирское отделение издательства «Наука»

Новосибирск, 90, Морской проспект, 22, магазин «Наука», отдел «Книга-почтой»