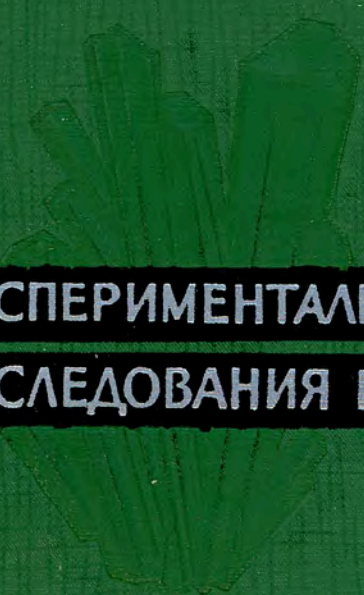


АКАДЕМИЯ
НАУК
СССР



**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ**

ИЗДАТЕЛЬСТВО
«НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ КОМИТЕТ СССР
ИНСТИТУТ МИНЕРАЛОГИИ, ГЕОХИМИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ
РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО- МЕТОДИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Москва 1965

УДК 5 49.12(075.3)

Главный редактор

член-корр. АН СССР

К. А. ВЛАСОВ

Ответственные редакторы

М. С. БЕЗСМЕРТНАЯ, В. Г. ФЕКЛИЧЕВ

В сентябре 1962 г. на шестьдесят втором году жизни в расцвете творческих сил скоропостижно скончался заведующий кабинетом минераграфии ИМГРЭ профессор И. С. Волынский. Вся его жизнь, научная и педагогическая деятельность были неразрывно связаны с развитием и усовершенствованием методов диагностики рудных минералов.

Светлой памяти незабвенного учителя ученики, друзья и сотрудники посвящают эту книгу.



П. С. ВОЛЫНСКИЙ
(1900 — 1962)

М. С. Безмертная

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ И ПЕДАГОГИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ИГОРЯ СЕРГЕЕВИЧА ВОЛЫНСКОГО

Имя профессора Игоря Сергеевича Волынского, выдающегося ученого, педагога, пытливого и страстного исследователя, создавшего свою научную школу в области микроскопии отраженного света, хорошо известно советским геологам. Работы И. С. Волынского на многочисленных и разнообразных рудных месторождениях СССР ставят его в разряд крупных специалистов по рудным месторождениям.

Работу по геолого-минералогической специальности Игорь Сергеевич начал с 1930 г., участвуя в качестве инженера-геолога в разведке рудных месторождений на Северном Кавказе и Урале. К этому периоду (1931—1932 гг.) относятся первые печатные труды И. С. Волынского по изучению рудоносности контактовых месторождений меди на Северном Урале (в трудах Турьинской геологоразведочной базы и 4-й Всесоюзной конференции по цветным металлам).

Ко времени пребывания на Северном Урале относятся также первые работы И. С. Волынского в области минераграфических исследований. Особенности университетской подготовки и позднейший опыт полевых и камеральных работ определили его склонность преимущественно к лабораторно-исследовательской работе в области изучения свойств рудных минералов и разработки методов их диагностики. Этому делу он посвятил себя целиком.

В отечественной науке и промышленности И. С. Волынский принадлежит к числу основоположников микроскопических методов изучения минералов в отраженном свете; в течение почти 30 лет он являлся одним из ведущих и активнейших его пропагандистов.

В 1933—1934 гг. во Всесоюзном институте минерального сырья (ВИМС) И. С. Волынский создал один из первых в стране кабинетов минераграфии, в котором начал систематические исследования по усовершенствованию оптических приборов и методов изучения рудных минералов. Им были разработаны новые кон-

струкции минераграфической аппаратуры: поляризационный опак-иллюминатор Волинского—Аршинова, кабинетный рудный микроскоп, полевой рудный микроскоп, установка светофильтра дневного света в выдвижной пластинке анализатора, желтый светофильтр для визуальной количественной оценки отражательной способности, установка с фотоэлементом для измерения отражательной способности, устройство для измерения электропроводности минералов под микроскопом и др. Некоторые из этих изобретений экспонировались на выставке приборов XVII Международного геологического конгресса в 1937 г. Ряд технических усовершенствований используется в конструкциях отечественных рудных микроскопов, выпускаемых оптической промышленностью. До последних лет жизни Игорь Сергеевич не оставлял эту работу, являясь постоянным консультантом оптического завода в Ленинграде.

Особо следует упомянуть разработанные И. С. Волинским способ и специальные приспособления (прессформы и бюгель) для брикетирования порошкообразных материалов в пластмассах: зубопротезном цементе АКР-7, полистироле и стирокриле. Рекомендованным способом можно брикетировать крайне незначительные порции материала и даже единичные минеральные зерна. Изготовление брикетов особенно широко используется при изучении разнообразных продуктов обогащения руд. Статья с описанием приемов брикетирования и техники изготовления необходимого оборудования опубликована в журнале «Заводская лаборатория» № 3, в 1951 г.

Однако профилирующим направлением работы и всей научной и педагогической деятельности И. С. Волинского было не техническое изобретательство, а систематические минералогические исследования руд, усовершенствования методов диагностики минералов в отраженном свете и приложение этих методов к методике исследования продуктов механической и термической переработки руд (техническая минераграфия).

После работ Кемпбелла, который в 1906 г. установил возможность диагностики непрозрачных (светопоглощающих) минералов с помощью микроскопа отраженного света, ведущим методом минераграфии являлось диагностическое травление. Если в начале своего зарождения, более 50 лет назад, этот метод сыграл значительную роль в рудной микроскопии, то с течением времени, когда техника оптической аппаратуры стала более совершенной и одновременно возросли требования к точности определения очень мелких включений, метод травления потерял эффективность и изжил себя.

Примерно с начала 40-х годов (точнее, с появления широко известного руководства Г. Шнейдерхена и П. Рамдора в 1931—1934 гг.) возник и постепенно развивался перелом в приемах рудной микроскопии — преимущественное использование для

диагностики рудных минералов их физических и в первую очередь оптических свойств в полированных шлифах. С первых шагов научной и педагогической деятельности в многочисленных выступлениях на конференциях, лекциях, публикациях в периодической печати Игорь Сергеевич неизменно выступал с критикой общепринятых, но весьма несовершенных и устаревших приемов диагностического травления и широко пропагандировал новые оптические методы, внося в них оригинальные усовершенствования.

На основании педагогического опыта и многочисленных исследований руд самых различных месторождений И. С. Вольнский составил методическое руководство по определению рудных минералов под микроскопом, первый том которого был издан в 1947 г. В 1949 г. опубликован определитель минералов (т. II и III). Работа в целом (в трех томах) является исключительно ценным пособием для минераграфических лабораторий научно-исследовательских учреждений и горнорудных предприятий, а также лучшим учебным пособием по минераграфии для специальных геологических, горнотехнических и металлургических вузов. В ней еще более последовательно, чем в руководствах Г. Шнейдерхена и П. Рамдора, проводится принцип микроскопического определения рудных минералов по их физическим признакам. Диагностическое травление и качественный химический анализ рекомендуются лишь как резервные диагностические средства.

Главную часть руководства (т. I) составляют: изложение теоретических основ оптики отраженного света, описание приемов наблюдения и оценки диагностических свойств рудных минералов в полированных шлифах. Специальные разделы посвящены описанию различных типов минераграфической аппаратуры. Ведущее диагностическое значение придается оптическим признакам минералов и в первую очередь отражательной способности; наблюдение других физических свойств (твердости, цвета, внутренних рефлексов) рекомендуется проводить также с помощью оптических средств.

Прилагаемый к руководству определитель (т. II) составлен по дырочной системе таблиц-решеток, что исключает необходимость стандартного подхода к минералу при его определении и позволяет учитывать большое число разнообразных признаков, одновременно игнорируя свойства, проявленные неясно. В каждом отдельном случае исследователь получает возможность свободного выбора последовательности наблюдения, которая регулируется соображениями целесообразности. Суммирование наблюдений происходит механически (путем совмещения перфорированных таблиц-решеток), что в свою очередь приводит к большой экономии времени исследователя.

Разработанная И. С. Вольнским система определения непрозрачных минералов распространяется также на прозрачные минералы и продукты технологической переработки руд.

Таким образом, определитель и следующий, третий, том пособия, в котором приводятся фактические материалы о диагностических свойствах отдельных минералов, охватывают большое число главнейших рудных и жильных минералов (больше 210). Значительное число сообщаемых данных получено И. С. Волинским лично в результате специальных исследований.

В июне 1949 г. пособие (руководство и определитель) было опубликовано и послужило предметом успешной защиты И. С. Волинским докторской диссертации. В 1959 г. оно переведено на китайский язык, в 1960 г. — на польский. Планом издательства «Недра» предусмотрено новое издание пособия в 1965 г.

В дальнейших научных изысканиях И. С. Волинского определяются непосредственная преемственность с его ранними методическими работами. Его усилия направлены на выяснение связей между отдельными оптическими свойствами минералов и использование в минераграфии приемов точного количественного определения оптических постоянных вместо устаревших качественных данных.

Вопрос о взаимозависимости ряда оптических констант минералов (отражательной способности, цвета в отраженном свете, силы и цвета внутренних рефлексов) впервые в мировой литературе поставлен И. С. Волинским и наиболее четко изложен в специальной статье, опубликованной в трудах ВИМСа, изданных в 1955 г. В статье, кроме того, отмечается недостаточная общая изученность оптических свойств рудных минералов и обосновывается вывод о том, что дальнейшее развитие методики возможно лишь по пути разработки количественных приемов.

В последние годы жизни, с 1957 г., Игорь Сергеевич работал в Институте минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ) над приемами визуального фотометрирования.

Из числа различных начинаний в области количественных определений в микроскопии отраженного света наиболее перспективным Игорь Сергеевич считал методическое направление Ж. Орсееля, неоднократно подчеркивая, что относит себя к его ученикам. Главное преимущество этого направления, по его мнению, — возможность оперирования простыми оптическими понятиями и явлениями, поддающимися прямому наблюдению. Подобно Ж. Орсеелю, главной ведущей константой при определении минералов в отраженном свете Игорь Сергеевич считал отражательную способность, положив ее в основу разработанной им еще в 1934 г. систематики минералов. Как подчеркнуто в статье, напечатанной в трудах ВИМСа в 1955 г., такая система наглядно выявляет существование взаимозависимости, установленной им между многими оптическими свойствами минералов.

В кабинете минераграфии ИМГРЭ И. С. Волинский закончил конструкцию простейшего оригинального измерительного прибора, которая в первом варианте была намечена им еще в ВИМСе

в 1940 г. С 1962 г. прибор (фотометрический окуляр с оптическим клином) под маркой ОКФ-1 начал выпускаться советской оптической промышленностью в качестве принадлежности к рудному микроскопу.

В последний год жизни Игорь Сергеевич составил методическое руководство по измерению оптических постоянных рудных минералов с помощью фотометрического окуляра. К большому сожалению, эту работу он не закончил. Она была издана посмертно в окончательной редакции его учеников.

В работе освещаются основные положения теории оптики отраженного света и излагаются разработанные в ИМГРЭ новые способы количественного определения ряда оптических постоянных рудных минералов, сопряженных с отражательной способностью и выражающих ее вариационный характер в зависимости от явлений дисперсии (длины волны света), оптической анизотропии и показателя преломления среды, в которой происходит отражение света. Более конкретно измеряемые постоянные рассматриваются в книге И. С. Волинского «К методике количественного определения оптических свойств рудных минералов». Материалы из нее были подготовлены для доклада на VIII Всесоюзном совещании работников лабораторий геологических организаций в 1961 г. Совокупностью полученных постоянных кристаллооптические свойства рудных минералов определяются количественно и для диагностических целей достаточно полно. При этом устанавливается прямая аналогия между перечисленными константами рудных минералов и оптическими постоянными прозрачных минералов, выражающими вариационный характер светопреломления.

Большое внимание в рекомендуемой методике уделялось вопросам точности и стандартизации условий измерения.

Прибор И. С. Волинского ОКФ-1 и его метод измерения оптических констант в течение нескольких лет проверялись в процессе широких лабораторных испытаний, которые проводились коллективом кабинета минераграфии ИМГРЭ. Полученные результаты измерений публиковались в трудах ИМГРЭ.

Установленная И. С. Волинским впервые взаимозависимость ряда оптических свойств минералов в отраженном свете и проведенная на ее основе разработка методов количественного определения главных констант сообщают минераграфической методике отсутствовавшие в ней раньше строгую научную обоснованность, стройность системы и полноту.

Таким образом, внесенные И. С. Волинским предложения и дополнения представляют очень крупное методическое усовершенствование и приводят, как показывает имеющийся уже большой опыт по новому методу, к большей точности и значительному ускорению процесса исследования минерального состава руд. Метод И. С. Волинского прогрессивен также потому, что заклю-

чает в себе возможность дальнейшего развития и определяет пути последующих методических усовершенствований. По сравнению с применявшимися ранее методами диагностического травления и качественных характеристик оптических свойств он обладает огромными преимуществами и представляет крупное достижение советской науки. Благодаря этому методу в области минераграфии мы далеко опередили зарубежную науку.

Нельзя не отметить еще одно направление разносторонней деятельности И. С. Волынского — его педагогическую работу. Всегда охотно и с исключительной отзывчивостью Игорь Сергеевич делился своими знаниями и был непрерывно связан с огромным коллективом геологов, никогда никому не отказывая в консультациях. С 1932—1958 гг. сначала в качестве доцента, а потом профессора он систематически читал лекции и проводил занятия по курсу минераграфии для аспирантов и студентов геологического, обогатительного и технологического факультетов Института цветных металлов и золота им. М. И. Калинина и на курсах повышения квалификации специалистов территориальных управлений.

И. С. Волынским создана новая школа советских минерографов, владеющих тонкими методами исследования рудного вещества.

СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ И. С. ВОЛЫНСКОГО

Опубликованные работы

1. Материалы по оценке рудоносности крутых контактов месторождений Турьинских медных рудников.— Труды Уральского геолого-разведочного треста, 1932.
2. Район Турьинских медных рудников.— Труды IV Всесоюзной конференции по цветным металлам, 1932.
3. Краткое руководство по минералогическому анализу с помощью пуш-интегратора.— Труды Института прикладной минералогии, 1934.
4. Метод частичного количественного минералогического анализа. В сб.: Методические работы по минералогическому исследованию руд в отраженном свете, ОНТИ, 1936.
5. Измерение отражательной способности рудных минералов с помощью фотоэлемента (Реферативный пер. с французского работ Ж. Орселя и др.). В сб.: Методические работы по минералогическому исследованию руд в отраженном свете, ОНТИ, 1936.
6. Структурно-минералогическая характеристика руд месторождения Ак-Тюс.— Цветные металлы, № 3, 1937.
7. Минеральный состав руд Бурунского полиметаллического месторождения.— Цветные металлы, № 1, 1938 (В соавторстве с Ф. И. Абрамовым и др.).
8. Распределение минералов и различных типов руд в рудном теле Бурунского полиметаллического месторождения.— Цветные металлы, № 3, 1938 (В соавторстве с Ф. И. Абрамовым и др.).
9. Описание месторождения Блява. В кн.: Г. Б. Роговер: Медно-колчеданное месторождение Блява. ГОНТИ, 1939.
10. Система таблиц-решеток для определения рудных минералов в полированных шлифах.— Изв. АН СССР, серия геол., № 3, 1939.
11. Минераграфическое изучение золота в Риддерских полиметаллических рудах и задачи его извлечения.— Труды МИЦМИЗ, вып. 9, 1940. (В соавторстве с И. Н. Плаксиным, Л. Н. Цукерманом).
12. Методические работы, изобретения и рационализаторские предложения. В сб.: Основные итоги работ ВИМС за 1940 г., 1941.
13. Вюртцит. В сб.: Минералы СССР. Изд. АН СССР, 1940.
14. Минералогия сульфидных стяжений Новоайдырлинского месторождения никеля.— Записки Всес. мин. об-ва, № 3, 1946.
15. Усовершенствование метода микроскопического определения рудных минералов по их физическим признакам.— Труды МИЦМИЗ, № 13, 1947.
16. К постановке минераграфических исследований на рудниках. Труды МИЦМИЗ, № 19, 1947.
17. Наблюдение прозрачных минералов в полированных шлифах.— Сов. геол., 1947, № 25.
18. Графическая интерпретация эффекта анизотропии в отраженном свете при скрещенных николях.— Сов. геол., 1947, № 27.

19. Определение рудных минералов под микроскопом, т. 1. Методическое руководство. Госгеолиздат, 1947.
20. Определение рудных минералов под микроскопом, т. 2. Определитель. Госгеолиздат, 1947.
21. Определение рудных минералов под микроскопом, т. 3. Описание минералов. Госгеолиздат, 1949.
22. Оптические исследования, химические и электрические методы испытаний (пер. с английского). В справочнике по обогащению полезных ископаемых, т. IV, раздел XIX. Metallurgizdat, 1950.
23. Техника микроскопического исследования порошкообразных материалов.— Заводская лаборатория, 1951, № 3.
24. О прикладных минералогических исследованиях при обогащении руд и в металлургии.— Труды МИЦМИЗ, вып. 21, 1952.
25. О взаимозависимости оптических свойств рудных минералов. В сб.: Исследование минерального сырья. Госгеолтехиздат, 1955.
26. Сульфиды олова.— Общая химия, 25, вып. 13, 1955. (В соавторстве с Н. Н. Севрюковым).
27. К методике измерения оптических постоянных рудных минералов.— Труды ИМГРЭ, вып. 3, 1959.
28. Сравнительная количественная характеристика оптических постоянных некоторых «розовых» сульфидов.— Труды ИМГРЭ, вып. 6, 1961 (В соавторстве с Л. А. Логиновой).
29. Измерение оптических постоянных рудных минералов с помощью фотометрического окуляра (ОКФ-1). Изд-во АН СССР, 1963.

Изобретения

и технические усовершенствования

30. Поляризационное приспособление к opak-иллюминатору из поляризующей свет пленки. Изобретение № 59 685, 1938 г. (В соавторстве с В. В. Аршиновым).
31. Стационарный рудный микроскоп. Техническое усовершенствование, 1939.
32. Дорожный (полевой) минераграфический микроскоп. Техническое усовершенствование, 1939.
33. Компаратор к объективу микроскопа. Изобретение № 4008, 1941.
34. Приспособление к фотоаппарату для макро- и микрофотометрирования. Изобретение № 62 477, 1944.
35. Фотометрический окуляр. Заявка на изобретение, 1947.

ОПТИЧЕСКИЕ И ДРУГИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ

И. С. Волынский

О ВЗАИМОЗАВИСИМОСТИ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ¹

Исследования в области методики определения минералов руд под микроскопом в отраженном свете проводились мною в течение ряда лет в лаборатории ВИМСа, руководимой проф. В. В. Аршиновым. Владимир Васильевич неизменно поддерживал мои методические изыскания и содействовал им своими ценными библиографическими указаниями.

Рассматриваемый здесь вопрос взаимозависимости ряда оптических диагностических свойств минералов в полированных шлифах представляет не только теоретический, но и большой практический интерес.

Понимание сущности оптических явлений, наблюдаемых в минералах под микроскопом в полированных шлифах, способствует систематизации наших знаний в области кристаллооптики отраженного света. Практическое использование выявляемых закономерностей помогает нам, советским исследователям руд, направлять дальнейшее развитие методики рудной микроскопии по правильному пути.

Со времени опубликования мною методического руководства и определителя рудных минералов (Волынский, 1947, т. I и II) прошел достаточно большой срок практического испытания предложенного метода диагностики минералов по физическим свойствам в полированных шлифах. За это время выяснилась необходимость дальнейших усовершенствований метода.

Практика исследования руд показывает, что использование физических диагностических свойств рудных минералов часто

¹ Статья впервые напечатана в сб. «Исследования минерального сырья», выпущенном Госгеолыздатом в 1955 г. Переиздается с дополнениями, сделанными М. С. Безмертной. — *Прим. ред.*

не приводит к однозначному ответу, но свидетельствует о принадлежности минерала к определенной группе подобных ему по совокупности свойств¹. Так, легко определяется принадлежность минерала к одной из групп изотропных или анизотропных арсенидов кобальта и никеля, к группам сложных висмутсодержащих сульфосолей, сульфоантимонитов и сульфоарсенидов свинца, к сульфосолям серебра и др. Однако точное определение минералов в пределах таких групп простыми средствами микроскопии оказывается невозможным. Для этого приходится прибегать к наблюдению не поддающихся систематическому учету разнообразных индивидуальных особенностей минералов: характера цветного эффекта анизотропии, кристаллооптических свойств и тонких проявлений цветного эффекта двуотражения, очень слабых различий цветных оттенков в отраженном свете и внутренних рефлексов, кристаллографических особенностей (спайности, двойникования, формы кристаллов) и т. п.

Причиной такого положения является, однако, не порочность или несовершенство приемов наблюдения основных свойств минералов, а недостаточная изученность их в отношении тех физических признаков, на систематическом учете которых базируется методика диагностики. Разработанные приемы количественной и полуквантитативной объективной оценки ряда диагностических свойств не могут быть использованы в полной мере из-за отсутствия достаточно точных фактических данных о минералах (см. таблицу взаимозависимости оптических свойств рудных минералов в конце статьи).

Важнейшей диагностической константой рудных минералов является отражательная способность. Константа эта в широкой практике поддается количественному определению методом сравнения показателя отражения определяемого минерала с показателем отражения любого известного минерала, принимаемого за эталон измерения. Такой способ подобен иммерсионному методу измерения показателей преломления. Систематика рудных минералов по убывающим значениям отражательной способности была взята в качестве основы для количественной оценки отражательной способности (показателя отражения R) любого определяемого минерала методом сравнения. В связи с этим были экспериментально установлены и предложены для практического использования следующие три методических положения:

1. Визуальное восприятие оптического контраста между освещенностями двух минералов под микроскопом в полированном шлифе определяется не абсолютной величиной разницы их показателей отражения (R_1 и R_2 при $R_1 > R_2$): $\Delta R_{1-2 \text{ абс}} = R_1 - R_2$,

¹ Здесь и ниже имеются в виду свойства минералов, выявляемые под микроскопом в полированных шлифах в отраженном свете.

а относительным значением этой величины¹:

$$\Delta R_{1-2 \text{ отн}} = \frac{R_1 - R_2}{R_1} \text{ или } \Delta R_{1-2 \text{ отн}} \% = \frac{R_1 - R_2}{R_1} \cdot 100. \quad (1)$$

2. Нижним пределом чувствительности глаза² (при микроскопических наблюдениях в отраженном свете) является $\Delta R_{1-2 \text{ отн}} \approx 5\%$.

Приведенные выводы были распространены также на определение понятия (и численного выражения) силы двуотражения анизотропных минералов, выражающейся соответственно величиной

$$\Delta R_{g-p \text{ отн}} \% = \frac{R_g - R_p}{R_g} \cdot 100. \quad (2)$$

3. Усиление оптических контрастов под микроскопом при переходе от наблюдений с сухими объективами (или, для краткости, наблюдений в воздухе) к наблюдениям в иммерсии позволяет рекомендовать сочетание этих наблюдений для следующих целей (табл. 1): а) для уточнения значений измеряемых показателей отражения; б) в качестве объективного приема полуколичественной оценки силы двуотражения и подразделения анизотропных минералов по этому признаку на три группы; в) в качестве объективного приема подразделения всех рудных минералов на три группы по силе внутренних рефлексов.

Итак, количественная оценка отражательной способности, объективная полуколичественная оценка силы двуотражения, объективная оценка силы внутренних рефлексов — эти три приема, используемые путем сочетания наблюдений в воздухе и в иммерсии, рекомендовались в качестве основных способов характеристики оптических диагностических признаков минералов. Дополнительно, как один из основных средств диагностики, был предложен способ оценки относительного рельефа минералов в полированных шлифах, тоже основанный на методе сравнения с эталонами и на систематических фактических данных.

¹ При определении относительного значения разницы двух освещенностей мною ранее предлагалось относить абсолютную величину разницы двух показателей отражения к их среднему значению (полусумме). Данное выражение более просто для расчетов и ближе соответствует физиологическому восприятию оптических контрастов. Далее в тексте этот же вывод распространяется на определение силы двуотражения анизотропных минералов.

² В области визуальной фотометрии нижний предел обнаруживаемой разницы двух освещенностей определяется относительной величиной 2%. Причиной значительного понижения чувствительности фотометрических определений под микроскопом в отраженном свете является сильная паразитическая освещенность (или световая вуаль) поля зрения, обусловленная внутренним отражением света от оптических частей рудного микроскопа. Анализ этого явления, до сих пор игнорировавшегося, но порождающего очень существенные расхождения данных об отражательной способности рудных минералов, посвящена работа (Волюнский, 1963).

Схема группировки минералов по категориям диагностических свойств в полированных шлифах¹

Условные обозначения и сокращения:

R — показатель отражения (в % для желтого света)

В. р. — внутреннее отражение

Набл. — наблюдение

Набл. в воздухе — наблюдение с сухим объективом

Набл. в иммерсии — наблюдение с иммерсионным объективом

Набл. в простом свете — наблюдение в простом свете или в поляризованном свете при одном никеле.

Группы свойств	Группы минералов	Способ наблюдения и оценки категорий свойства		
Отражательная способность	Систематика минералов по убывающим значениям отражательной способности R	Набл. в простом свете. Количественная оценка R определяемого минерала путем сравнения его в сростках (или через посредников) с различными известными минералами	{	Уточнение оценки R путем сочетания набл. в воздухе и в иммерсии
Отношение к поляризованному свету	Изотропные	Набл. при скрещенных николях	{	Качественная оценка силы двуотражения путем сочетания набл. в воздухе и в иммерсии
	Анизотропные	Набл. при одном никеле: Двуотражение не заметно при набл. в иммерсии. Двуотражение заметно лишь при набл. в иммерсии. Двуотражение заметно при набл. в воздухе		
	Недвуотражающие	Набл. при одном никеле: Двуотражение не заметно при набл. в иммерсии. Двуотражение заметно лишь при набл. в иммерсии. Двуотражение заметно при набл. в воздухе		
	Слабо двуотражающие	Набл. при одном никеле: Двуотражение не заметно при набл. в иммерсии. Двуотражение заметно лишь при набл. в иммерсии. Двуотражение заметно при набл. в воздухе		
Цвет в отраженном свете	Бесцветные: белые, серые	Набл. в простом свете. Визуальная характеристика цвета минерала в поляризованном шлифе при набл. в воздухе	{	Набл. в поляризованном свете
	Цветные: желтые, розовые, голубые	Набл. в простом свете. Визуальная характеристика цвета минерала в поляризованном шлифе при набл. в воздухе		

1. Предложенные здесь рекомендации были справедливы в момент первого издания статьи (в 1955 г.) и безудловно устарели: например, рекомендация измерять силу двуотражения путем сочетания наблюдений в иммерсии и в воздухе; твердость — только по отношению к стальной игле. Однако мы решили полностью сохранить первоначальный текст автора, так как эти данные узваны соответствующими рубриками таблиц взаимозависимости оптических свойств рудных минералов. — Прим. ред.

Оптические

¹ Предложенные здесь рекомендации были справедливы в момент первого издания статьи (в 1955 г.) и безусловно устарели: например, рекомендация измерять силу двуотражения путем сочетания наблюдений в иммерсии и в воздухе; твердость — только по отношению к стальной игле. Однако мы решили полностью сохранить первоначальный текст автора, так как эти данные увязаны с соответствующими рубриками таблицы взаимозависимости оптических свойств в рудных минералов. — *Прим. ред.*

Группы свойств		Группы минералов	Способ наблюдения и оценки категории свойства	
Внутренние рефлексы	Степень просвечивания	Непросвечивающие Слабо просвечивающие Сильно просвечивающие	В. р. не заметны даже в порошке минерала при набл. в иммерсии. В. р. заметны лишь при набл. в иммерсии (иногда в порошке при набл. с сильным объективом в воздухе). В. р. заметны при набл. в воздухе Набл. в поляризованном свете при скрещенных николях	
	Цвет на просвет	Бесцветные; цветные: желтые, бурые, красные, зеленые, синие	Визуальная характеристика цвета внутренних рефлексов	
Твердость	По отношению к стальной игле	Мягкие Твердые	Прочерчиваются стальной иглой без нажима. Не прочерчиваются стальной иглой без нажима Набл. в простом свете	
	По высоте относительного рельефа	Семь групп (I—VII) в порядке возрастания относительного рельефа	Оценка относительного рельефа определения его в сростках (или через посредников) с различными известными минералами Способом набл. светлой линией или при скошенном освещении	
Кристаллографические	Формы сечений кристаллических зерен	Изометричные сечения Удлиненные сечения	Набл. формы сечений изоморфных вкрапленников или зерен в периферических частях агрегатных скоплений. Для анизотропных минералов — удлиненные сечения зерен, а также границы кристаллических индивидов в зернистых агрегатах набл. в поляризованном свете при скрещенных николях	
	Спайность	Обладающие спайностью	Набл. в простом свете трещинок спайности или иных ее проявлений (массовых ориентированных включений, структур замещений по спайности)	
	Двойники	Образующие двойниковые сростки	Набл. двойниковых сростков { Для анизотропных минералов — путем набл. в поляризованном свете при скрещенных николях; для изотропных — после структурного протравливания шлифа }	

Как же обстояло и обстоит дело с теми фактическими данными о минералах, которые следует использовать в качестве эталонных?

Систематика минералов по отражательной способности была составлена путем использования известных из литературы данных других исследователей в сочетании с данными собственных измерений и наблюдений. Вся совокупность этих данных, полученных методами разной чувствительности, а также в неодинаковых условиях увеличений и освещения, была приемлема в качестве первого приближения, да и то лишь для наблюдений с сухими объективами. Грубая приближенность, а подчас и заведомо большая неточность этих данных (Волинский, 1949, т. III) мешают уверенному использованию важного метода — сочетания наблюдений в воздухе и в иммерсии — для уточнения оценки R при определении минералов. Из этого следует сделать вывод, что все данные об отражательной способности светопоглощающих минералов должны быть заново проверены стандартным и точным методом измерений для условий наблюдения как в воздухе, так и в иммерсии. Лишь после этого метод точной оценки R определяемого минерала получит надежную базу.

То же следует сказать и об упоминавшихся выше других диагностических константах рудных минералов. Отсутствие точных и, что не менее важно, систематических данных не позволяет использовать в полной мере имеющиеся методические возможности.

Планомерная работа по проверке фактических данных о рудных минералах, необходимость в которой безусловно назрела, должна проводиться на надежных (идентифицированных химическими и другими точными методами) эталонах и может быть осуществлена в сравнительно короткие сроки коллективным трудом наших специалистов.

Рекомендованный способ измерения важнейших оптических констант минералов в отраженном свете с помощью фотометрического окуляра с оптическим клином (Волинский, 1963) позволит осуществить эту работу простейшими средствами. Для получения статистически обоснованных и взаимоконтролируемых данных необходимо привлечение к участию в ней возможно более широкого круга исследователей. Осуществление этого ввиду сложности ранее предлагавшихся способов и приборов для микрофотометрирования до сих пор было невозможно.

Упорядочению данных о диагностических свойствах минералов руд будет в большой степени способствовать также учет рассматриваемой здесь взаимозависимости важнейших оптических свойств.

Взаимозависимость главных оптических свойств минералов, наблюдаемых в полированных шлифах, определяется известной формулой отражательной способности R для вертикально падающего света:

$$R = \frac{(N - 1)^2 + N^2 K^2}{(N + 1)^2 + N^2 K^2}, \quad (3)$$

где N — показатель преломления минерала; K — коэффициент светопоглощения.

Формула (3) или ее графическая интерпретация в виде серии кривых (по Райту, см. фиг. 44 в т. 1, Волинский, 1947) воспроизводится обычно лишь для того, чтобы показать закономерность одновременного повышения численных значений трех взаимосвязанных оптических констант. Это положение справедливо для большинства минералов, но не отвечает действительности, по крайней мере для самородных металлов, имеющих значения показателей преломления меньше единицы и одновременно большие значения коэффициента светопоглощения. Цель нашего анализа, однако, не в том, чтобы опровергать универсальность обычно приводимого вывода из формулы (3), а в том, чтобы проследить влияние этой зависимости в проявлениях взаимосвязи следующих сопряженных свойств минералов в полированных шлифах: отражательной способности, цвета в отраженном свете, степени просвечивания (силы внутренних рефлексов) и цвета внутренних рефлексов¹.

Удобной и естественной основой для такого анализа представляется систематика минералов по отражательной способности, воспроизводящая одновременно данные о других рассматриваемых здесь свойствах минералов. Сопоставление на этой основе фактических данных о минералах наглядно иллюстрирует и статистически подтверждает устанавливаемые закономерности.

Предложенная систематика (таблица взаимозависимости оптических свойств рудных минералов) более подробно охарактеризована в опубликованном руководстве по определению рудных минералов в полированных шлифах (Волинский, 1947, т. I и II). Минералы расположены в таблице в порядке убывающих значений отражательной способности для желтой области спектра (рядами). Похожие или неразличимые (вследствие недостаточной изученности) минералы по совокупности основных диагностических признаков объединены в группы (справа от таблицы). Комментарии по поводу индивидуальных особенностей сгруппированных минералов не даются, так как предложенная систематика не предназначается в качестве самостоятельного определителя. Рассматриваемые оптические свойства минералов в полированных шлифах находятся в тесной и сложной (по числу действующих факторов) взаимозависимости. Анализ последней поэтому проще осуществляется в попарном сочетании свойств.

¹ Здесь уместно отметить необоснованность использования формулы (1), отвечающей условиям падения лучей освещения перпендикулярно к отражающей поверхности, некоторыми исследователями (Бетехтин, 1945, 1950; Поваренных, 1951) для классификации блесков минералов. Блеск в условиях наклонного или рассеянного освещения зависит, как известно, не только от свойств светопреломления и светопоглощения, но и от углов падения лучей. В связи с этим эффект блеска при косом или рассеянном освещении обычно значительно сильнее отражательной способности.

Зависимость между отражательной способностью и степенью просвечивания минералов

Для просвечивающих, т. е. обладающих внутренними рефlekсами, минералов величина K и тем более K^2 в формуле (3) настолько мала для зрительного восприятия, что отражательная способность их определяется преимущественно величиной N ; она убывает одновременно с уменьшением силы светопреломления. Вместе с тем для этой группы минералов явление светопоглощения существенным образом сказывается на способности их к просвечиванию: чем меньше K , тем интенсивнее внутренние рефlekсы. K и N для подавляющего большинства просвечивающих минералов убывают одновременно, в связи с чем уменьшается также их отражательная способность.

В свете сказанного представляются совершенно закономерными следующие факты, статистически подтверждающиеся положением просвечивающих минералов в систематике (таблице взаимозависимости):

1. Минералы, практически просвечивающие, располагаются в систематике, начиная лишь с определенных пониженных значений R . Наиболее светлыми минералами с внутренними рефlekсами (с $R \approx 40\%$) являются антимонит и минералы группы буланжерита.

2. В начале ряда просвечивающих минералов в последовательности уменьшения R помещаются минералы очень густо окрашенные, с внутренними рефlekсами, заметными лишь в иммерсии (или только в порошке при наблюдении его в иммерсии).

3. По мере понижения значений R число просвечивающих минералов и степень их просвечивания прогрессивно возрастают.

Выводы о закономерном положении в систематике различно просвечивающих минералов должны использоваться при определении их в форме следующих практических положений:

А. Минералы с отражательной способностью выше 40% (галенит и более светлые) практически не просвечивают, поэтому попытки проверки внутренних рефlekсов для них не имеют диагностического смысла;

Б. Исследование внутренних рефlekсов и объективная оценка их силы сочетанием наблюдений в воздухе и в иммерсии имеют большое диагностическое значение для минералов с показателями отражения в интервале приблизительно от 12 до 40%, так как в этой области систематики представлены минералы всех трех групп по силе внутренних рефlekсов;

В. Минералы с отражательной способностью ниже 12% (не только учтенные систематикой, но и другие нерудные и супергенные рудные) просвечивают в воздухе, поэтому подразделение на группы по силе внутренних рефlekсов в данном случае не имеет диагностического значения. Следует добавить, что некоторые

сажистые разновидности сульфидов и окислов марганца типа вада (и субмикроскопически дисперсионные минеральные смеси) могут быть одновременно очень слабо отражающими, но не просвечивающими. Этот «аномальный» случай распознается по характеру несовершенной, сажистой полировки таких образований.

Приведенные практические выводы по распределению в систематике в разной степени просвечивающих минералов получают большое методическое значение в сочетании с прочими выводами, вытекающими из рассмотрения других сторон взаимозависимости оптических свойств.

Зависимость между цветом в отраженном свете и цветом внутренних рефлексов минерала

Взаимозависимость рассматриваемых здесь двух свойств регулируется той же формулой (3) связи между R , N и K . С целью уяснения физической сущности наблюдаемых в этой области явлений и получения практических выводов необходимо рассмотреть действие закона связи между двумя основными факторами цвета для отраженного и для проходящего света (т. е. для R и K) сначала в условиях различного монохроматического освещения и затем обобщить сделанные наблюдения для белого (сложного) света. Этот анализ удобнее провести на конкретных примерах.

Минералам, красным в проходящем свете, свойственно очень слабое светопоглощение для красных лучей и сильное для синих лучей. Подобные минералы (киноварь, многие сульфосоли серебра, гематит, куприт и др.) характеризуются, таким образом, неравенством: $K_{\text{син.}} > K_{\text{красн.}}$. В связи с одновременным увеличением и уменьшением K и R , очевидно, $R_{\text{син.}} > R_{\text{красн.}}$, т. е. минералы, красные на просвет, должны обладать избирательно повышенной отражательной способностью для синих лучей.

При наблюдении в белом свете это выражается голубоватым или хроматически близким к нему цветным оттенком минерала в отраженном свете. Нежные цветные оттенки воспринимаются лучше (а при наблюдении в иммерсии — вполне отчетливо) при сопоставлении с бесцветными (белыми и серыми) минералами или с минералами спектрально противоположного тона окраски. Так, в отраженном свете куприт отчетливо голубоват по сравнению с розовой самородной медью; киноварь обнаруживает вялый голубой оттенок по сравнению с белым антимонитом; гематит голубоват рядом с нежно коричневато-розоватым магнетитом и т. п.

В графической интерпретации цвета минерала в отраженном свете при помощи кривых дисперсий R специфический цветной оттенок в отраженном свете выражается подъемом кривой в соответствующей области спектра¹. Спады кривой в других областях

¹ Кривые дисперсии R ряда минералов см. на фиг. 12, 16, 20, 21, 45, 64 и 65 в т. III (Волынский, 1949).

спектра соответствуют снижению R и, следовательно, также снижению K , т. е. указывают на характер цвета внутренних рефлексов. Для минералов, красных на просвет, должен быть подъем кривой в сине-зеленой области спектра и спад ее в красной.

Минералы, обладающие красными внутренними рефлексами, заметными в порошке с иммерсией, обнаруживают, как правило; слабый голубоватый или зеленоватый оттенок в отраженном свете. Некоторые желтые или желтоватые в отраженном свете металлы (золото, серебро) в тончайшем слое на стекле просвечивают зеленовато-синим цветом. Интенсивно-синий на просвет азурит в отраженном свете (например, в сравнении с голубоватым купритом) отчетливо розоват. Вообще цвета или цветные оттенки просвечивающих минералов в отраженном и в проходящем свете в подавляющем большинстве случаев являются дополнительными¹.

Приведенный вывод статистически подтверждается почти для всех бесцветных в отраженном свете минералов, обладающих очень слабыми (яснее заметными в иммерсии) зеленоватыми и голубоватыми оттенками. При этом в зеленоватых минералах (группа буланжерита ≈ 40 , группа ратита 38~31, см. таблицу взаимозависимости оптических свойств рудных минералов) густые темно-красные рефлексы обнаруживаются обычно с трудом лишь в тончайших частицах порошка при наблюдении в иммерсии, а в голубоватых минералах рефлексы от ярко-красных до оранжевых и желтых (киноварь 28, реальгар 21—19, гринокит 19, вульфенит ~16) чаще очень интенсивны и обнаруживаются с сухими объективами.

В связи с этим уместно отметить также следующий интересный факт разной степени густоты окраски внутренних рефлексов у аналогичных по химическому составу минералов сурьмы и мышьяка. Рефлексы в сурьмяных минералах всегда менее отчетливы (окраска их гуще), чем в аналогичных мышьяковых минералах. Явление это настолько выдержано, что может использоваться в качестве надежного особого признака для уточнения определения крайних членов некоторых изоморфных рядов (тетраэдрит — теннантит, пираргирит — прустит). В отдельных же случаях различие силы внутренних рефлексов достигает очень большого значения (антимонит и аурипигмент).

Закономерность проявления красных внутренних рефлексов в слабо окрашенных в отраженном свете голубоватых и зеленоватых минералах настолько очевидна, что отмечаемые случаи редких исключений (группа геокронита и группа фрейслебенита, R между 40,5—34) кажутся сомнительными и заслуживающими проверки.

¹ Следует отметить очевидную ошибку в книге Винчелла (1949), характеризующего ильваит схемами плеохроизма для проходящего и отраженного света однородными цветными оттенками, а не дополнительными, как это должно следовать из рассматриваемой закономерности.

Особую группу бесспорных исключений представляет ряд минералов, оптически аномальных в отношении сочетания рассматриваемых свойств. Минералы этого ряда (группа аргентита 35, штротмейерит ~27, клокманнит 30—48, берцелианит ~25, халькозин 20;15 и ковеллин 20—5) имеют значительное сходство кристаллохимических и некоторых физических особенностей, в частности заметный зеленоватый (группа аргентита) или сиреневый (штротмейерит) цветной оттенок или отчетливый голубой цвет (прочие) в отраженном свете. Между тем эти минералы полностью лишены внутренних рефлексов, т. е. голубоватый и зеленоватый их цвет в отраженном свете не обусловлен светопроницаемостью для красных лучей. Природа своеобразной дисперсии отражательной способности ковеллина, выражающаяся в сильном избирательном отражении синих лучей, обусловлена, по данным Мервина (приводимым Рамдором, 1962), исключительно сильной дисперсией светопреломления. Таким образом, ковеллин (и, вероятно, прочие, сходные с ним в этом минералы) представляет редкий случай закономерной и сильно выраженной зависимости дисперсии R от дисперсии N , но не от дисперсии K .

В минералах желтых и желтоватых в отраженном свете теоретически ожидаемые (и, как отмечалось, наблюдаемые для некоторых металлов лишь в тончайших искусственных пленках) синие внутренние рефлексы под микроскопом не обнаруживаются. Это обусловлено, по-видимому, главным образом резко пониженной чувствительностью глаза к лучам фиолетово-синей части спектра. Подтверждением этого предположения является алабадин ($R = 23,5$), у которого коричневатый оттенок в отраженном свете сочетается с густым зеленым цветом внутренних рефлексов. Легко просвечивающие ярко-зеленые минералы (подобные малахиту по цвету и силе внутренних рефлексов) не обнаруживают характерной дисперсии R и в отраженном свете воспринимаются как бесцветные (серые).

Среди минералов, цветных в отраженном свете, имеются немногочисленные представители своеобразного розового цвета (медь самородная и некоторые минералы никеля), лишенные внутренних рефлексов в связи с высокой отражательной способностью. Наряду с ними довольно многочисленны минералы, имеющие в отраженном свете промежуточный розовато-кремовый цвет, близкий к томпаково-бурому цвету пирротина, с усилением у разных индивидов кремовой или розовой составляющих. Преобладающая часть этих минералов практически полностью лишена внутренних рефлексов и лишь у единичных (например, лаутит ~31) только в тонком порошке в иммерсии обнаруживаются очень густые (сомнительные) красные внутренние рефлексы. Статистически отмеченное очень редкое сочетание томпаково-бурого цвета минерала в отраженном свете с красным цветом внутренних рефлексов пока не находит объяснения и нуждается в проверке.

В заключение следует сказать также о своеобразии оптического характера и положения в систематике рудных минералов с буровато-желтыми, красно-бурыми и бурыми внутренними рефлексами. Природа идиохроматической (реже аллохроматической) окраски рефлексов этого рода объясняется А. Г. Бетехтиным (1950) как результат светопоглощения в пределах широкой полосы видимого спектра, начинающейся в его фиолетовой части. Постепенному расширению полосы поглощения (в сторону красной части спектра) соответствует смена окрасок минералов на просвет, т. е. их внутренних рефлексов, от буровато-желтых до красно-бурых и коричневых. Такое толкование природы бурых внутренних рефлексов полностью согласуется с наблюдениями тона окраски соответствующих минералов в отраженном свете, а также с положением этих минералов в нижней области систематики. Действительно, отсутствию резко выраженного избирательного светопоглощения (широкая полоса в окраске ячейки таблицы) соответствует ахроматический (серый) тон окраски минералов в отраженном свете (рутил 24—20, группа колумбита 18;14, группа сфалерита 17 и др.). Лишь в случаях значительного преобладания красной составляющей в буром цвете внутренних рефлексов (лимонит 15;11) возникает голубоватый оттенок минерала в отраженном свете.

Рефлексы бурого, а также смешанных желто-бурого и красно-бурого тонов свойственны почти исключительно твердым окислам ряда металлов и совершенно не характерны для сульфидов. Из числа последних лишь единичные (иногда гауерит 23, редко алабандин 23,5 и систематически минералы группы сфалерита 17) обнаруживают аллохроматическую бурую окраску внутренних рефлексов, обусловленную, как это установлено для сфалерита, присутствием железа.

Закономерность распределения в систематике минералов разного цвета

Этот раздел непосредственно связан с предыдущим, так как цвет минерала в отраженном свете зависит от наличия и цвета внутренних рефлексов, минералы же с разным характером внутренних рефлексов распределены в систематике закономерно. Таким образом, здесь представляется возможным обобщить ранее выявленные закономерности.

Минералы желтые в отраженном свете (серебро 95, минералы группы золота 84, пирит 57, халькопирит 51 и др.) сосредоточены в верхней части систематики. Минералы бесцветные, но с желтоватым или кремовым тоном окраски (группа тетрадимита 55, многочисленные висмутсодержащие минералы и др.), занимают широкую срединную часть систематики. Соответственно положению в систематике все отчетливо желтые минералы и подавляю-

щее большинство желтоватых и кремовых лишены внутренних рефлексов.

Бесцветные минералы с бледными зеленоватыми и голубоватыми оттенками в отраженном свете начинаются в систематике группой буланжерита (42) и заканчиваются гидроокислами железа (лимонит 15;41), т. е. занимают срединную ее часть. Этим минералам свойственны почти исключительно красные внутренние рефлексy, очень густые (заметны в иммерсии, чаще лишь в порошке) для зеленоватых, обычно сильнее отражающих, и интенсивные (заметны с сухими объективами) для голубоватых, слабее отражающих.

Для розовых и коричнево-розовых минералов в отраженном свете определенной приуроченности к какой-либо части систематики не отмечается. Главная их масса находится в области показателя отражения от 20% и выше. У розовых сильно отражающих минералов внутренние рефлексy отсутствуют, а у коричнево-розовых они наблюдаются в виде редких исключений (красные в иммерсии).

Рудные минералы, бесцветные в отраженном свете (белые и серые), распределены в систематике также более или менее равномерно, без тенденции к локализации в определенной ее части. Повышенное число бесцветных (темно-серых) минералов в нижней части таблицы закономерно, но обусловлено переходом от минералов светопоглощающих к совершенно прозрачным, супергенным рудным и жильным.

Нарастание количества просвечивающих минералов в нижней части систематики сопряжено с проявлением следующих статистических закономерностей:

1) с прогрессивно возрастающей степенью просвечивания — от практически не просвечивающих через просвечивающие лишь в порошке в иммерсии к просвечивающим в воздухе;

2) с одновременным чередованием групп минералов разного цвета внутренних рефлексов — красные, бурые, желтые, бесцветные, в единичных случаях зеленые и синие.

Влияние иммерсии на выражение взаимозависимости оптических свойств

При переходе в отраженном свете от наблюдений с сухими объективами к наблюдениям в иммерсии значение показателя преломления минерала уменьшается, так как вместо среды с показателем преломления, равным единице (показатель преломления воздуха), минерал погружается в среду с бóльшим показателем преломления ($N_0 > 1$ — показатель преломления иммерсионной среды). Значение показателя преломления минерала в иммерсии выражается величиной N/N_0 .

В связи с переходом к наблюдению в иммерсии соответственно изменяется математическое выражение взаимозависимости между тремя показателями главных оптических свойств вещества:

$$R_{\text{имм}} = \frac{(N - N_0)^2 + N^2 K^2}{(N + N_0)^2 + N^2 K^2} \quad (4)$$

Формула (4) указывает, что для любого минерала отражательная способность в иммерсии меньше, чем в воздухе [формула (3)]. Влияние иммерсии вместе с тем неодинаково для минералов в разной степени светопоглощающих. Для просвечивающих минералов, значения R которых определяются преимущественно величиной первых слагаемых числителя и знаменателя дробей (3) и (4), произойдет более резкое уменьшение отражательной способности; для минералов же практически не просвечивающих, R которых зависит преимущественно от величины второго слагаемого дроби, одинакового в формулах (3) и (4), отражательная способность уменьшится менее резко.

Наблюдения в отраженном свете в иммерсии представляют условия, оптически резко отличающиеся от условий наблюдения в воздухе. Взаимозависимость оптических свойств приобретает здесь новое выражение, но используется пока совершенно недостаточно, лишь с целью усиления различных оптических эффектов: различий между минералами по отражательной способности, цвета в отраженном свете, силы двутражения, внутренних рефлексов, а также для увеличения разрешающей способности микроскопа (первоначально единственное назначение иммерсии).

Можно уверенно сказать, что тщательная ревизия фактических данных об оптических свойствах минералов в полированных шлифах и в первую очередь систематические измерения отражательной способности в воздухе и в иммерсии (в строго стандартных условиях увеличений и освещения), будут способствовать значительному прогрессу минераграфической методики в части определения рудных минералов.

Сочетание наблюдений в воздухе и в иммерсии, используемое пока, да и то не в полной мере, как объективное средство уточнения характеристики некоторых диагностических свойств, необходимо рассматривать как весьма перспективный способ решения двух уравнений [формулы (3) и (4)] для количественного определения двух неизвестных — N и K — основных констант светопоглощающих минералов. Использование намечаемого здесь диагностического средства приобретет необходимые полноту и силу, если будет учитываться вариационный характер констант в связи с оптической анизотропностью и явлениями дисперсии.

Положение в систематике минералов прочих диагностических групп

С целью решения данного вопроса в прилагаемой систематике (таблица взаимозависимости оптических свойств рудных минералов) названия минералов сопровождаются приблизительной характеристикой твердости по отношению к шлифовыванию (характеристикой относительного рельефа) и указаниями на поведение в поляризованном свете при скрещенных николях. Анализ данных об отношении минералов к поляризованному свету указывает лишь, что число оптически анизотропных минералов (A), приблизительно в 2 раза больше числа изотропных (I), причем в ряду анизотропных число слабо (A_1), умеренно (A_2) и сильно (A_3) анизотропных прогрессивно увеличивается. Закономерности в распределении изотропных и в разной степени анизотропных минералов не устанавливается. Некоторое относительное увеличение числа изотропных минералов в последних рядах систематики вызвано сосредоточением здесь ряда прозрачных рудных и жильных минералов, недостаточно сильно двупреломляющих для того, чтобы обнаружить оптическую анизотропность в отраженном свете.

Твердые минералы, как отмечалось ранее в пояснениях к определителю (Волинский, 1949, т. III), объединены в систематике в две обособленные группы, представляющие как бы естественные рубежи для подразделения ее на пять частей. В каждой части обособляются минералы, близкие по сочетанию двух легко характеризующих свойств: отражательной способности и твердости. Положение в систематике твердых минералов, обособленность которых обусловлена, по-видимому, для каждой из групп сходством кристаллохимических и связанных с ними физических свойств, выгодно для диагностики как самих твердых минералов, так и ассоциирующих с ними мягких.

Группа твердых минералов, обособленная в нижней части систематики, состоит в подавляющем большинстве из окислов преимущественно железа и марганца и в меньшем количестве тантала, ниобия, урана, титана и хрома. Для этой группы, если рассматривать ее в пределах от несколько обособленного гематита до касситерита, отмечаются, помимо общего свойства — повышенной твердости, две весьма характерные особенности.

1. Систематическое увеличение относительных количеств минералов с прогрессивно возрастающим светопоглощением: а) легко просвечивающих (внутренние рефлексы заметны в воздухе) — приблизительно до 20%; б) слабо просвечивающих (непостоянно — в воздухе или в иммерсии) — приблизительно до 30%, в) очень слабо просвечивающих (только в порошке в иммерсии) и практически не просвечивающих — приблизительно до 50%. Число практически не просвечивающих очень невелико — магнетит и бикс-

биит; эти минералы являются как бы исключением из общего для группы правила.

2. Наличие подавляющего большинства минералов — около 75% от общего числа минералов группы с бурыми, а также со смешанными желто-бурыми и красно-бурыми внутренними рефлексам. Лишь около 25% приходится на долю минералов с чистым красным тоном рефлексов. Немногочисленные твердые минералы с постоянным красным цветом внутренних рефлексов (подобные гематиту) составляют менее 20% от общего числа минералов с красными рефлексам.

Заключение

Существующие минераграфические методы все еще не позволяют быстро, уверенно и точно определять некоторые рудные минералы. Опыт работы советских специалистов показывает, что значительный сдвиг в развитии методики обусловлен отказом от устаревшего приема диагностического травления и переходом к методу, основанному на наблюдении ряда физических свойств минералов в полированных шлифах. Этот новый метод представляется нам прогрессивным, так как он значительно облегчает текущую исследовательскую работу и, что не менее важно, в процессе дальнейшего своего развития позволяет наметить пути планомерного перехода к приемам количественной микроскопии в отраженном свете.

Продолжительное использование метода определения рудных минералов под микроскопом по физическим свойствам указывает на существенное несоответствие между потенциально большими методическими и несколько ограниченными практическими возможностями.

Методически возможно путем сочетания наблюдений с сухими и с иммерсионными объективами применять простые способы точной количественной оценки важнейшей константы рудных минералов — их отражательной способности, а также способы объективной полуколичественной характеристики ряда других оптических свойств. Практически, однако, применение этих способов ограничивается из-за несистематичности, неточности и значительных расхождений фактических данных о минералах. Разработанные способы относительно точных количественных и полуколичественных определений диагностических признаков минералов не используются в полной мере, так как не опираются на надежные фактические данные. Естественным выводом в этих условиях представляется, конечно, приведение уровня точности фактических данных о диагностических свойствах минералов в соответствие с чувствительностью приемов наблюдений и систематическая ревизия имеющихся данных с целью их уточнения и стандартизации условий, в которых эти данные получены и могут использоваться для диагностики.

Определение минералов руд по их физическим свойствам в полированных шлифах показывает вместе с тем, что несмотря на возникающие трудности точной идентификации данный метод позволяет быстро и обоснованно относить диагностируемый минерал к определенной группе минералов, подобных по совокупности ряда свойств.

Анализ фактических данных о свойствах рудных минералов в полированных шлифах в свете общих минералогических сведений и теории оптики отраженного света приводит к двоякому выводу о причинах сходства свойств минералов в пределах группы. Это сходство внешних свойств обусловлено, во-первых, близостью кристаллохимических особенностей группирующихся минералов и, во-вторых, — взаимозависимостью основных оптических констант R , N и K . Первый из этих выводов может быть использован для целесообразного разделения процесса диагностики в трудных случаях на два этапа: 1) определение группы минералов, к которой по сходству принадлежит диагностируемый, 2) точная идентификация в пределах группы. Второй вывод, развитию отдельных положений которого посвящена настоящая статья, может использоваться как непосредственно в диагностических целях, так и для выбора направления дальнейших исследований в области усовершенствования методики.

Учет в практической работе рассмотренных оптических закономерностей между важнейшими диагностическими свойствами минералов позволяет направить процесс диагностики по кратчайшему пути и контролировать характеристику каждого из свойств наблюдением их совокупности.

Изучение взаимозависимости оптических свойств и связи их с кристаллохимическими особенностями непрозрачных компонентов представляет большой практический интерес и для развития микроскопии отраженного света в области искусственных металлургических новообразований, диагностика которых еще не разработана.

Пояснения к таблице

«Взаимозависимость оптических свойств рудных минералов»

При редакции второго издания таблицы в нее были внесены следующие изменения:

1. Изъяты минералы: алектит, аляскант, апатит, виллемит, гетеролит, гидрогетит, гидрореннелит, герсдорфит, домейнит (включен в группу альгодонита), ильменорутит.

2. Дополнительно внесены минералы (в таблице их названия отмечены звездочкой): бетехтинит, вольтскит, вулканит, галлит, джалиндит, идаит, индит, котульскит, креннерит, майченерит, мончет, науманнит, петцит, реньерит, рокезит (индит, гр.), теллуризмутит, фробергит, эскеборнит, цинкит.

3. Приведены новые значения показателей отражения.

Для белого света (На свет, температура 3060° С)
(по Бови и Тэйлору, 1958)

эталон пирит, $R = 54,5\%$

Бертьерит	Колумбит гр.	Медь самор.	Сурьма самор.
Биксбит	Куприт	Миллерит	Уранинит
Браунит	Лепидокрокит	Пентландит	Халькостибит
Бурнонит	Линнеит гр.	Раммельсбергит	Хромит
Вольфрамит	Манганит	гр.	Эмплектит
Гаусманит	Маухерит	Скуттерудит гр.	Якобит

Для желтого света (λ 580—589 нм)¹
(по Логиновой, 1960 и Волинскому, 1963)

эталон галенит, $R = 44,2\%$

Алтаит	Лайтакарнит гр.	Молибденит	Сульванит
Аргентит	Джезказганит	Нагиагит	Теллуrowисмутит
Арсенопирит	Идаит	Науманнит	Теллур самор.
Бетехтинит	Калаверит	Никелин	Тетрадимит
Блеклая руда гр.	Клаусталит	Петцит	Тиманнит
Борнит	Кобальтин	Пирит	Фаматинит
Валлерит	Козалит	Пирротин	Фробергит
Волинскит	Колорадоит	Реньерит	Халькопирит
Германит	Креннерит	Сильванит	Эвкайрит
Гессит	Марказит	Скуттерудит	Эмпрессит
Гуанахуатит	Мелонит	Станнин	Энаргит

[по Камерону и Тредгольду

(Cameron a. Threadgold), 1961]

Вулканит
(по Генкину и др., 1963)
Джалиндит
Индит
Котульскит
Майченерит
Мончеит
(по Поповой, 1964)
Айкинит

Висмут самор.
(по Чвилёвой, 1965)
Буланжерит
Цинкениит
(по Чжун Цзя-жун, 1963)
Антимонит
Киноварь
Метациннабарит

Измерения R минералов И. С. Волинским, Л. А. Логиновой, Н. Н. Поповой, Чжун Цзя-жун проводились в лаборатории минераграфии ИМГРЭ на приборе ОКФ-1.

Л и т е р а т у р а

- Бетехтин А. Г. Классификация блесков минералов.— ДАН СССР, 1945, т. XLVII, № 4.
Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеоллиздат, 1950.
Бови С., Тэйлор К. Определитель рудных минералов.— Сб. Геология атомного сырья. Труды 2-й Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Атомиздат, М., 1958.
Винчелл А. Н. Оптическая минералогия. Изд-во ИЛ, 1949.
Волинский И. С. Определение рудных минералов под микроскопом. Госгеоллиздат, тт. I, II, 1947; т. III, 1949.

¹ нм соответствует $1 \cdot 10^{-9}$ метра (по старой терминологии — ммк)

- В о л ы н с к и й И. С. О взаимозависимости оптических свойств рудных минералов. Исследование минерального сырья. Изд-во АН СССР, 1955.
- В о л ы н с к и й И. С. Измерение оптических постоянных рудных минералов с помощью фотометрического окуляра ОКФ-1. Изд-во АН СССР, 1963.
- В о л ы н с к и й И. С., Л о г и н о в а Л. А. Сравнительная количественная характеристика оптических постоянных некоторых «розовых» сульфидов.— Сб. Вопросы методов изучения руд и минералов редких элементов. Труды ИМГРЭ, вып. 6. Изд-во АН СССР, 1961.
- Г е н к и н А. Д., Ж у р а в л е в Н. Н., С м и р н о в Е. И. Мончит и котульскит — новые минералы и состав майценерита.— Записки Всес. минер. об-ва, 1963, ч. 92, вып. 1.
- Г е н к и н А. Д. и М у р а в ъ е в а И. В. Индит и джалиндит — новые минералы индия.— Записки Всес. минер. об-ва, 1963, ч. 92, вып. 1.
- Г о д о в и к о в А. А., Ф е р ъ я н ч и ч Ф. А. Находка в СССР редкого селенида висмута — лайтакарита.— Сб. Геология и геофизика, № 10. Изд. Сиб. отд. АН СССР, Новосибирск, 1960.
- Л о г и н о в а Л. А. Опыт измерения оптических постоянных германита и реньерита.— Сб. Вопросы минералогии, геохимии и генезиса месторождений редких элементов. Труды ИМГРЭ, вып. 4. Изд-во АН СССР, 1960.
- П о в а р е н н ы х А. С. К вопросу о классификации блесков минералов.— Минер. сб. Львовского геол. об-ва, 1951, № 5.
- П о п л а в к о Е. М., М а р ч у к о в а И. Д., З а к С. Ш. Ренневый минерал в рудах Джекказганского месторождения.— ДАН СССР, 1962, т. 146, № 2.
- Р а м д о р П. Рудные минералы и их сростания. Изд-во ИЛ, 1962.
- Ч в и л ъ е в а Т. Н. О цинкенте Терекского месторождения.— Труды ИМГРЭ, 1965. Изд-во АН СССР.
- Ч в и л ъ е в а Т. Н. О висмутсодержащем буланжерите из Алайского хребта. Экспериментально-методич. исследования по диагностике рудных минералов. Изд-во «Наука», 1965.
- Ч ж у н Ц з я - ж у н. Особенности распределения и формы нахождения селена в низкотемпературных сурьмяно-ртутных месторождениях Южной Ферганы. Дисс. канд. Фонды МГУ и ИМГРЭ. 1963.
- С a m e r o n E. N. and T h r e a d g o l d J. M. Vulcanite a new telluride from Colorado with notes on certain associated minerals.— Amer. Mineral., 1961, v. 46, № 3—4.
- F o l i n s b e e R. E. Determination of reflectivity of the ore minerals.— Econ. Geology, 1949, 44.
- P i c o t P., P i e r r o t R. La roquesit, premier mineral d'indium CuInS_2 .— Bull. Soc. franc. mineral. crist., 1963, v. 86, N 1.
- R a m d o h r P. Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. 1962.
- V o r m a A. Laitakariitti. Unsi Bi—Se minerali Orijärvelta.— Geologi, 1959, 11, N 2.

И. С. Волынский, М. С. Безмертная

ОБ ЭТАЛОНАХ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ И НЕКОТОРЫХ НОВЫХ МЕТОДАХ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОВКЛЮЧЕНИЙ

Введение

С использованием редких элементов во многих областях современного промышленного производства возникают новые актуальнейшие задачи, связанные с поисками необходимых видов минерального сырья и с разработкой способов извлечения полезных компонентов. Успешное решение этих задач и вопросов промышленной оценки руд зависит прежде всего от определения форм нахождения полезных компонентов сырья в природных условиях. В связи с этим резко возрастает научное и прикладное значение исследований вещественного состава руд. В частности, повышаются требования к полноте и точности минералогических определений. Возникает насущная необходимость в расширении круга минералогических знаний и в усовершенствовании методов исследования минералов и их агрегатов.

Роль минералогических исследований особенно велика на всех стадиях изучения, освоения и использования руд гидротермальных месторождений, содержащих редкие элементы в качестве примесей. Извлечение этих примесей осуществляется попутно при комплексной переработке руд на основные металлы. При этом, наряду с химическими исследованиями, требуется постоянный минералогический контроль продуктов обогащения и пирометаллургии, что существенно облегчает корректирование технологических схем.

В результате систематических минераграфических исследований значительно расширились сведения о вещественном составе руд различных типов гидротермальных месторождений. Установлено, что некоторые редкие элементы, вопреки укоренившимся представлениям, находятся в рудах не в качестве изоморфной примеси к другим сульфидам, а в виде самостоятельных минералов. Такое мнение начинает преобладать, в частности, в отношении теллура, для которого известно 25 различных гипогенных мине-

ралов, причем многие из них встречаются достаточно часто. Поиски источника германия в рудах привели к находкам его сульфидов в устойчивых парагенетических минеральных ассоциациях. Штрунцем и др. (Strunz, Geier, Seeliger, 1958) в рудах месторождения Тзумеб был открыт первый собственный минерал галлия — галлит, что может служить основанием для пересмотра вопроса о вхождении галлия в виде изоморфной примеси в германиит. Недавнее открытие Е. М. Поплавко и др. (1962 г.) первого самостоятельного минерала рения свидетельствует о том, что и рений может находиться в рудах не только в виде изоморфной примеси в молибдените, как это считалось до сих пор.

В 1963 г. почти одновременно во Франции (Р. Picot, Р. Pierot) и в СССР (А. Д. Генкин, И. В. Муравьев) открыты первые минералы индия.

Собственные минералы редких элементов в гидротермальных рудах находятся главным образом в сложных и чрезвычайно тонких сростаниях между собой и с другими сульфидами. Размеры мономинеральных частиц редких минералов в таких сростках обычно не превышают нескольких десятых долей миллиметра и часто снижаются до предела микроскопического видения (1—2 мк). В свете этих фактов создается уверенность в существовании также субмикроскопического состояния собственных минералов редких элементов. Для проверки данного предположения необходима постановка специальных исследований (микроскопия в ультрафиолетовой области спектра, электронная микроскопия).

Факты систематического обнаружения минералов некоторых редких элементов и открытия новых минералов умножаются с развитием рудной микроскопии. Таким образом, не все сложившиеся представления об изоморфном вхождении редких элементов в состав других минералов представляются оправданными.

Опыт исследований убеждает вместе с тем, что некоторые элементы действительно находятся в природе преимущественно или только в виде изоморфных примесей. Это характерно, очевидно, для селена, кадмия и некоторых других. Известно около 30 гипогенных минералов селена, но все они развиваются в сугубо специфических условиях. Настойчивые и тщательные микроскопические поиски селена в рядовых сульфидных рудах даже с повышенной концентрацией его пока остаются безрезультатными. Точными исследованиями доказано преимущественное нахождение кадмия в виде изоморфной примеси к сфалериту. Широкое использование рудной микроскопии сопровождается накоплением новых данных о вещественном составе руд. Уточняются или исправляются некоторые ошибочные представления макроминералогии об отдельных минеральных видах. Открываются и всесторонне исследуются новые минералы, не замеченные ранее из-за свойственных им микроскопически малых размеров частиц.

Накапливаются ценные систематические данные о закономерностях минеральных парагенезисов и выводы об условиях их образований; о явлениях замещения, распада, регенерации и реакционных новообразований в рудах. Вносятся коррективы в представления о формах нахождения редких элементов в рудах и о некоторых их геохимических особенностях.

Все сжато перечисленное здесь уже сейчас приводит к открытию в минералогии нового микромира, недоступного изучению классическими макрометодами. Современный опыт минераграфических исследований, в особенности изучения руд, содержащих редкие элементы, убеждает в полной обоснованности высказанного ранее К. А. Власовым (1956 г.) мнения о назревшей необходимости разработки новой ветви в минералогии — микроминералогии. Расширение познаний в этой области несомненно будет способствовать усовершенствованию теории о процессах рудообразования и правильному решению задач комплексной переработки руд.

Изучение микроминералогии руд осложнено общеизвестным несовершенством методики рудной микроскопии и неполнотой данных о диагностических свойствах рудных минералов. Потребность в усовершенствовании методики исследования руд ощущается повсеместно. На это направлены усилия многих специалистов и научных коллективов как в нашей стране, так и за границей. В связи с этим ищутся новые более совершенные приемы и аппаратура для определения рудных минералов под микроскопом в мельчайших частицах по точным количественным данным. При этом, естественно, преимущественно разрабатываются приемы и аппаратура для количественного определения оптических диагностических констант минералов.

Методические изыскания в этом направлении сталкиваются с многочисленными трудностями и развиваются поэтому очень медленно. В процессе первого этапа изысканий на материалах распространенных минералов разрабатываются новые методики количественных определений их диагностических свойств. При переходе к следующему этапу — приложения разработанных методик к изучению более широкого круга минералов, в частности редких — выясняется отсутствие их надежно проверенных эталонных образцов, неполнота имеющихся справочных данных, а подчас и неясности в обоснованности выделения того или другого вида в качестве самостоятельного минерала.

Таким образом, возникает потребность в промежуточной работе по подбору и всесторонней проверке коллекций эталонных образцов минералов. Связанные с этим трудности общеизвестны. Это скрупулезный отбор мономинеральных проб и их последующее изучение точными классическими методами химического и рентгеноструктурного анализов, определение удельных весов и других индивидуальных свойств. Трудности эти возрастают во много

раз, если минералу свойственны микроскопически малые размеры выделений, если он постоянно находится в тонких сростаниях с другими минералами или, наконец, если его вообще трудно распознать по внешним признакам ввиду близкого сходства с некоторыми другими из-за недостаточной четкости имеющихсх о нем отличительных данных. Именно так обстоит дело с очень многими и даже нередкими рудными минералами.

Физическая невозможность отбора мономинеральных проб из микроскопически малых выделений приводит к разработке методов точных локальных определений состава и кристаллической структуры минералов приемами микроспектрального, микрорентгеноспектрального, микрорентгеноструктурного анализов. Точным же локальным и при этом основным следует считать также метод количественного определения оптических свойств минерала под микроскопом.

В поисках эталонных образцов минералов исследователь, естественно, обращается прежде всего к музейным коллекциям. Приходится признать, однако, что в наших минералогических музеях мало уделяется внимания вопросу об эталонах. В частности, эталоны редких минералов единичны, а проверенных эталонов минералов редких элементов нет вообще.

Проведенные нами поиски эталонов в фундаментальных музеях (Академии наук, МГРИ, Ленинградского горного музея) и в лабораториях других научно-исследовательских институтов не привели к положительным результатам. Минералы редких элементов определялись в музейных образцах в большинстве случаев много лет назад и, с точки зрения современных требований, без достаточно строгих обоснований. При микроскопическом контроле таких образцов часто обнаруживается, что минерал, названный в этикетке, либо отсутствует (ошибочно назван минерал, близкий к нему по внешним признакам), либо участвует в тончайшей смеси из 3—15 других минералов, где находится в мельчайших частицах. В ряде лабораторий под одним и тем же названием хранились образцы разных минералов, например: калаверит и сильванит — под названием креннерит; агрегат из нескольких различных теллуридов висмута, близких по внешним признакам, — под названием тетрадимит. Ошибки в эталонировании минералов перешли в опубликованные материалы. Так, описанные Ф. Л. Смирновым и Л. И. Яковлевым (1960 г.), германит и реньерит при проверке не подтвердились (Логинова, 1960); Э. А. Хачатурян (1958) в рудах Кафанского месторождения принимал и описывал за реньерит минерал идаит (Вольнский И. С., Логинова Л. А., 1964).

В процессе создания коллекций эталонных образцов рудных минералов редких элементов авторы статьи убедились также в том, что сделать уверенное определение минералов общепринятыми приемами рудной микроскопии по данным, приведенным в

существующих справочниках, часто невозможно. В отношении мельчайших рассеянных включений также, конечно, неприемлемы классические приемы точной диагностики — химический анализ с расчетом формулы, определения кристаллографических параметров, удельных весов и др. свойств, так как существующие способы выделения мономинеральных проб здесь не могут использоваться в необходимых количествах. Возникли серьезные задачи: как эталонировать минералы, реально существующие, но не образующие в рудах повышенных концентраций или микроскопически заметных выделений? Как определить минеральные составляющие в дисперсных смесях, ошибочно принимавшихся за гомогенные образования? Как оценивать достоверность данных о диагностических свойствах минералов при неполноте или расхождении имеющихся сведений?

Приведенным перечнем, очевидно, не исчерпывается круг задач, возникающих в процессе точных минералогических определений. Их общность и трудоемкость требуют объединенных усилий минералогов. В связи с этим авторы статьи считают нужным и полезным показать, в порядке обмена опытом, на конкретных примерах некоторых теллуридов, с какими трудностями им пришлось встретиться при отборе эталонных образцов теллуридов и какие способы преодоления трудностей были ими использованы. Отбравшиеся эталонные образцы предназначались для количественных определений оптических диагностических констант минералов.

Преимущественное нахождение их в виде мельчайших частиц, обнаруживавшихся в полированных шлифах только с помощью рудного микроскопа, ставит, естественно, микроскопию на первое место в ряду других приемов исследования. Помимо оптических диагностических признаков минералов использовались признаки механические (твердость, относительный рельеф, отношение к полировке) и внешние — кристаллографические. Очень большое диагностическое значение придавалось парагенезису сопутствующих минералов и проявлениям вторичных изменений (замещения, распада реакционных новообразований). В качестве приемов точных определений микропроб по мере необходимости и возможности использовались, как указывалось, локальный микроспектральный анализ и рентгеноструктурный анализ. Все полученные данные сопоставлялись с имеющимися как в различных сводных справочниках, так и в первоисточниках.

Об эталонах теллуридов

Несмотря на незначительное среднее содержание теллура в изверженных породах земной коры (кларк $\text{Te } 1 \cdot 10^{-7}$) собственные минералы этого элемента встречаются в сульфидных рудах различных генетических типов достаточно часто. Имеются случаи

микроскопического обнаружения теллуридов даже тогда, когда химическими анализами руд теллур не устанавливался или открывался в следах.

Крупные, макроскопически различимые выделения теллуридов встречаются исключительно редко, но под микроскопом мелкие включения их обнаруживаются систематически и без особых затруднений благодаря свойственной большинству теллуридов резко повышенной отражательной способности и очень низкой твердости. Типичным общим признаком теллуридов в рудах является также образование тончайших полиминеральных сростков. По этой же причине даже в относительно крупных образованиях механическое разделение минералов для отбора под биноклем мономинеральных проб не осуществимо.

В поисках эталонных образцов теллуридов, как указывалось, были просмотрены коллекции многих музеев и лабораторий, произведены минералогические сборы на месторождениях, в рудах которых отмечались повышенные содержания теллуридов. Во всех исследованных под микроскопом образцах теллуриды встречались в составе различных полиминеральных сростков с размерами мономинеральных частиц обычно меньше 0,3 мм. Таким образом, было установлено, что в подавляющем числе случаев теллуриды не развиваются в частицах, достаточно крупных для исследований и эталонирования классическими приемами. Исключение представляет лишь алтаит, встречавшийся иногда в достаточно крупных образованиях.

В результате тщательных исследований большого числа образцов с применением комплекса описываемых ниже методов в ИМГРЭ собрана коллекция, насчитывающая более 50 эталонных образцов теллуридов из многих месторождений. В коллекции представлены уникальные зарубежные месторождения, теллуриды которых использовались ранее рядом авторов для оригинальных детальных исследований и публикаций. Образцы такого рода имеются из месторождений Калгурли (Австралия), Крипл Крик (Америка), Робб Мантбрей (Америка), Сэкэрымб (бывш. Нагаг, Румыния), Байя де Арьеш (бывш. Офенбания, Румыния) и др. В рудах этих месторождений теллуриды образуют настолько крупные скопления, что разрабатываются промышленностью для извлечения золота и серебра. Образцами различных теллуридов в коллекции представлены также некоторые отечественные месторождения из районов Забайкалья, Алтая, Армении и Грузии. Во всех образцах теллуриды участвуют в сложных полиминеральных сростаниях, отдельные минералы которых различаются только под микроскопом.

Эталоны минералов, предназначавшиеся для точных оптических исследований, определялись нами микроскопическим и рентгенографическим методами в сочетании с локальным микроспектральным анализом и с учетом выявляемых нами парагенетических

закономерностей. Последние во многих случаях имеют очень большое диагностическое значение.

Приемы рудной микроскопии при эталонировании минералов в полированных шлифах являются главными. Лишь под микроскопом с применением тонких методов (сильные увеличения, наблюдения в масляной иммерсии, наблюдения в монохроматическом свете) удастся уверенно различать минералы, близкие по внешним признакам, и судить, таким образом, о степени чистоты мономинеральных частиц.

Из числа используемых диагностических признаков рудных минералов, приведенных в справочниках, наибольшее значение имеют данные об оптических признаках в полированных шлифах, так как в микроскопически мелких частицах наблюдению доступны только оптические свойства. С помощью количественного определения главных оптических свойств (дисперсии отражательной способности и силы двуотражения по спектру) удастся устанавливать индивидуальные отличительные особенности между минералами, неразличимыми по формальным качественным характеристикам этих свойств. Существенное диагностическое значение имеет оценка твердости и относительного рельефа минерала в полированном шлифе. Однако существующие данные недостаточно систематичны, а иногда и противоречивы. В настоящее время развивается метод измерения микротвердости (или твердости вдавливания) с помощью микротвердомеров с алмазным острием. Наиболее полные сведения о твердости вдавливания теллуридов приведены в работах Бови и Тейлора (1959) и С. И. Лебедевой (1963), однако эти сведения являются ориентировочными, так как основываются на измерениях единичных образцов.

Большое вспомогательное диагностическое значение имеют морфологические и кристаллографические особенности рудных минералов, но в микровключениях эти признаки часто маскируются.

Совершенно неприемлем при изучении микровключений метод диагностического травления.

В СССР специальных исследований по диагностике теллуридов не было, поэтому сведения о них в общих справочниках (Минералы СССР, 1940; Волинский, 1949; Синдеева, 1959; Минералы, 1960) приведены по существу по материалам зарубежных исследователей¹.

Из зарубежных источников по количеству учтенных минералов и их диагностических признаков наиболее полными для рудной микроскопии являются справочник В. Айтенобогардта (Uytendbogardt, 1951) и монография П. Рамдора (Ramdohr, 1962). Диаг-

¹ Работа С. С. Боришанской «Теллуриды в золоторудных месторождениях СССР и их диагностика» проводилась до 1946 г., не опубликована и к настоящему времени устарела.

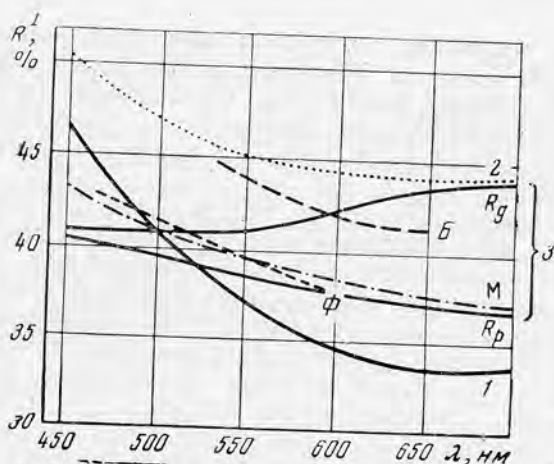
ностические признаки теллуридов подробно рассматриваются в работе Р. М. Томпсона (Thompson, 1949) и в некоторых статьях (Peacock, 1941; Berry, 1946 и др.), опубликованных в геологической серии Ученых записок университета в Торонто (University Toronto Studies Geol. ser.), а также в статьях и заметках других исследователей.

Существенным недостатком справочника В. Айтенобогардта является его исключительно компилятивный характер. Работа П. Рамдора представляет прекрасно выполненное критическое обобщение основных материалов периодической печати с учетом результатов многочисленных личных исследований автора. Однако ревизия данных этой монографии о теллуридах показала, что, к сожалению, даже в ней имеются существенные ошибки. Особенно неудачно описаны петцит, креннерит, калаверит. Группа теллуридов висмута, за исключением тетрадимита, оптически вообще не охарактеризована. Нагиагит отнесен к группе минералов, для которых явления замещения встречаются редко, и диагностика которых «там, где можно рассчитывать на присутствие теллуридов», не затруднительна. Между тем, как показали исследования Д. Джушке (Giuška, 1937) и наши, нагиагит развивается всегда в крайне неустойчивой обстановке дефицита теллура и возрастающего привноса сурьмы, что проявляется в образовании сложных структур замещения теллуридов сульфосолями сурьмы (бурнонитом, фрейслебенитом и др.), оптические свойства которых очень близки к свойствам нагиагита. Нами изучались под микроскопом образцы руд с нагиагитом из месторождений Алтая, Кавказа и Румынии (месторождение Сэкэрымб) и всегда мы испытывали очень большие затруднения при распознавании по оптическим признакам нагиагита и сопровождающих его сульфоселей.

Рассмотрим примеры существующих разногласий в характеристиках оптических диагностических признаков некоторых распространенных теллуридов между результатами наших наблюдений и данными других авторов.

Численные значения оптических постоянных минералов получены нами с помощью фотометрического окуляра ОКФ-1, методика работы с которым была описана ранее (Волынский, 1959; Волынский и Логинова, 1961).

Петцит установлен в рудах многих месторождений, однако оптические свойства его охарактеризованы противоречиво. По данным Р. М. Томпсона, петцит изотропен, по данным П. Рамдора, анизотропен и даже обладает слабым, но заметным двуотражением в тех же цветных тонах, что и гессит. Хелке (Helke, 1934), выделяет две разновидности петцита — изотропную и анизотропную. В справочнике «Минералы» 1960 г. эта путаница усугубляется еще более: в нем указывается, что петцит трудно отличим от сильно анизотропного эмпрессита.



Фиг. 1. Кривые дисперсии отражательной способности в воздухе ($R^I, \%$) петцита 1, главных показателей отражения (R_g и R_p) гессита 3 и эталонного галенита 2.

Кривыми Б, М, Ф показаны данные измерений R петцита предыдущими исследователями: Б — Борхертом, М — Мартеном, Ф — Фастре.

Наши наблюдения подтверждают данные Р. М. Томпсона об отношении минерала к поляризованному свету, но расходятся с его данными в оценке отражательной способности.

По данным Р. М. Томпсона и П. Рамдора, отражательная способность петцита выше, чем гессита. Наши наблюдения и подтверждающие их систематические измерения R обоих сравниваемых минералов по спектру (табл. 1, фиг. 1) приводят к следующим выводам. По общему уровню отражательной способности (по спектру) гессит и петцит настолько близки, что в белом свете в воздухе при не очень хорошей полировке почти не различимы (фиг. 2) и отчетливо различаются только в иммерсии, особенно в красном свете (фиг. 3). Вопреки представлениям Р. М. Томпсона и П. Рамдора, отражательная способность петцита не выше, а ниже, чем гессита. Гессит обладает в воздухе заметным, а в иммерсии сильным цветным эффектом двуотражения: $\parallel R_p$ — голубоватый, $\parallel R_g$ — коричневатый (см. характер главных показателей отражения на кривых 3 фиг. 1). Изотропный петцит по голубоватому оттенку цвета похож на галенит (кривая 2 на фиг. 1) и гессит в сечениях $\perp R_p$, а по уровню значений R приближается к R_p гессита. Петцит светлее гессита лишь в монохроматическом свете сине-зеленой части спектра. Для сопоставления полученных результатов измерения отражательной способности петцита нами приводятся данные измерений, сделанных предыдущими исследователями (Мартеном, Фастре, Борхертом) также в табличной (см. табл. 1) и графической (см. фиг. 1) формах.

Таблица 4

Значения отражательной способности в воздухе (R^I , %) и в иммерсии (R^{II} , %) петцита по спектру (λ , нм). Данные разных авторов

λ , нм	По нашим данным ¹		По Мартену R^I , %	По Фастре ² R^I , %	По Борхерту ³ R^I , %	λ , нм	По нашим данным		По Мартену R^I , %	По Фастре R^I , %	По Борхерту R^I , %
	R^I , %	R^{II} , %					R^I , %	R^{II} , %			
440	47,1	32,0	43,0	—	—	580	34,9	21,1	—	—	—
460	44,3	28,9	—	(41,5)	—	589	—	—	—	37,8; (38,5)	42,0
465	—	—	—	42,7	—	600	34,2	20,9	38,0	—	—
480	42,1	27,1	41,3	—	—	620	33,7	20,8	—	—	—
500	40,2	24,0	—	—	—	640	33,3	20,6	37,3	—	—
520	38,5	22,6	40,1	—	—	660	33,1	20,6	—	—	41,0
527	—	—	—	40,1; (39,4)	45,0	680	33,0	20,6	—	—	—
540	37,1	21,9	—	—	—	700	32,9	20,5	—	—	—
560	35,8	21,4	39,0	—	—	720	—	—	36,4	—	—

¹ Измерения, проведенные Л. А. Логинзвой с помощью прибора ОКФ-1 в образце из колл. Н. Д. Синдзевой из месторождений Саншайн (Колорадо), с использованием эталона галенита.

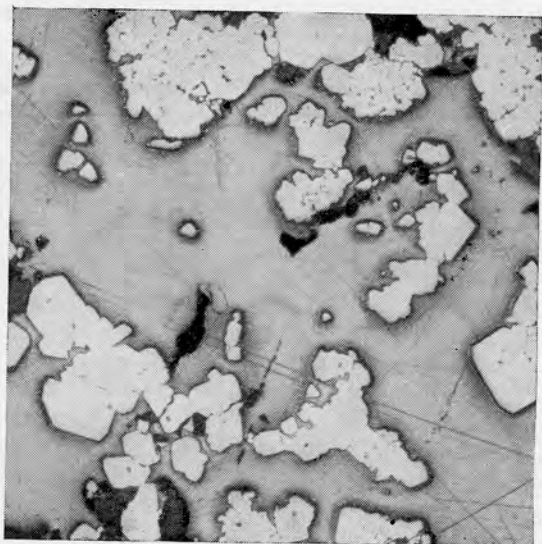
² В скобках — данные Фастре, пересчитанные Орседем.

³ Автором приводятся значения R для «зеленого», «оранжевого» и «красного» света без точных привязок к участкам спектра.

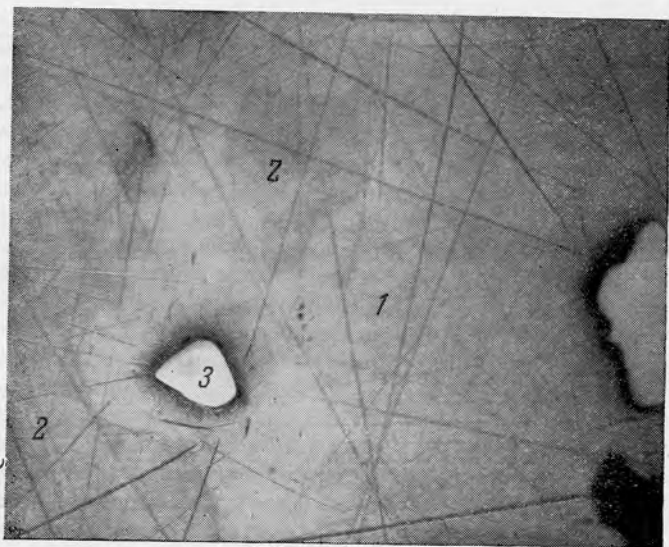
Судя по характеру кривых, данные разных авторов сходны между собой и правильно указывают на бледно-голубоватый, близкий к галенитовому оттенок белого цвета петцита, но они, очевидно, несколько завышены, так как на всем протяжении спектра практически не отличаются от темных сечений гессита. Кривая, построенная по данным Х. Борхерта, характеризует петцит как минерал более светлый относительно гессита и визуально не отличимый от галенита для всей сине-зеленой области спектра и лишь едва заметно более темный в желто-красной области спектра. Данные Мартена и Фастре не выявляют изменений контраста по светлоте между петцитом и галенимом для синего и красного монохроматического освещения.

При скрещенных николях петцит оптически изотропен, поэтому резко отличается от гессита. В этих условиях (фиг. 4, 5) выявляется типичная для гессита полисинтетически-двойниковая внутренняя структура зерен или беспорядочно-пятнистое строение тонкозернистых агрегатов.

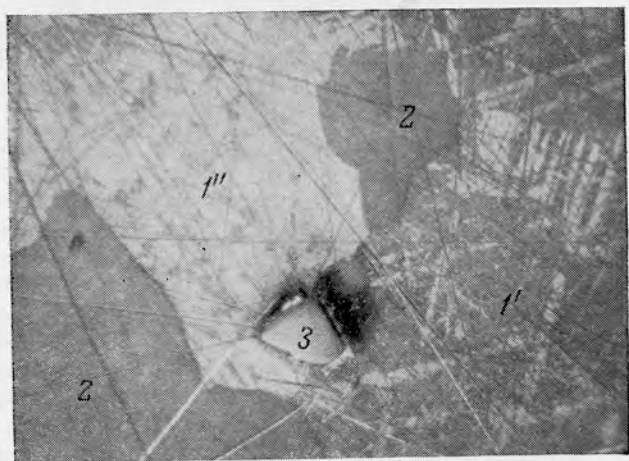
Гессит и петцит по общему уровню отражательной способности заметно темнее галенита и подобно последнему резко темнее алтаита (фиг. 6).



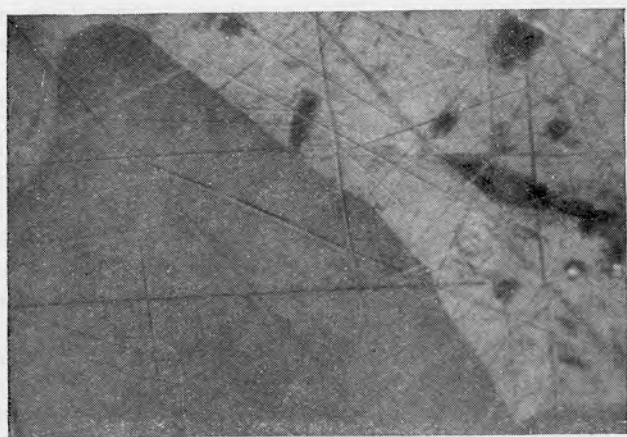
Фиг. 2. Идиоморфные зерна пирита в агрегате петцита-гессита. Оптические контрасты последних на фото неразличимы. $\times 100$, в белом свете, в воздухе без анализатора. Месторождение в Колорадо.



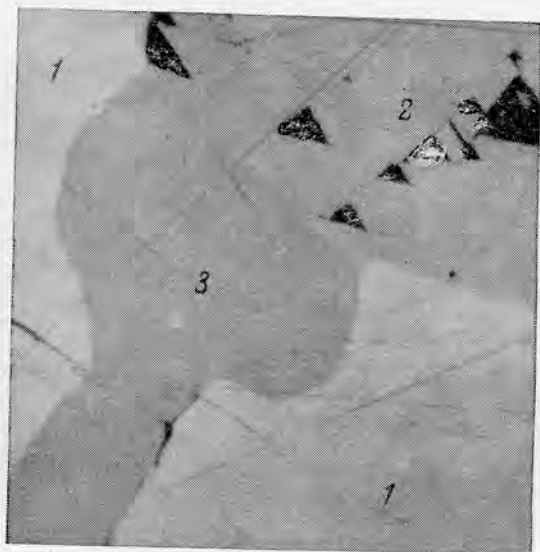
Фиг. 3. Деталь фиг. 2. $\times 350$, в иммерсии, в красном свете ($\lambda 617 \text{ н.м.}$), без анализатора. Отражательная способность гессита 1 выше петцита 2; 3 — пирит.



Фиг. 4. То же, что на фиг. 3, ник. $\perp$. Гессит 1 анизотропен; петцит 2 изотропен. Выявляется два типа внутреннего строения зерен гессита: I' — мелкозернистое, беспорядочное (пятнистое), I'' — полнокристаллическое, полисинтетически сдвойникованное.



Фиг. 5. Деталь фиг. 3 (нижняя левая часть). $\times 750$, в иммерсии, ник. $\perp$.



Фиг. 6. Сrostок алтаита 1, галенита 2 и гессита 3.

$R_1 > R_2 > R_3$. $\times 500$, в иммерсии, в белом свете. Месторождение Заводинское.

Калаверит и креннерит — распространенные теллуриды Au — являются примером минералов с крайне запутанными характеристиками свойств, приведенными в литературных данных. П. Рамдор описывает их как два самостоятельных минерала с общей формулой $AuTe_2$. Креннерит он относит к числу наиболее ранних среди теллуридов образований и отмечает частое замещение его другими минералами; калаверит, наоборот, считает самым поздним, частично даже гипергенным. В справочнике «Минералы» (1960 г.) ошибка П. Рамдора усугубляется. Для рассматриваемых теллуридов указаны разные формулы: для калаверита $AuTe_2$, для креннерита $(Au, Ag)Te_2$. Относительно калаверита в справочнике приведено высказывание Г. Борхерта, что его «природные кристаллы являются параморфозами устойчивой при низких температурах модификации по высокотемпературной» (Минералы, 1960, т. 1, стр. 581). Ссылка в высшей степени неясная, так как в своей работе Г. Борхерт высказывает как раз противоположную мысль — о том, что креннерит (а не калаверит) является низкотемпературной модификацией калаверита. Мнение Г. Борхерта поддерживают и развивают Н. Л. Маркгам (Markham, 1960) и Г. Б. Бокий и др. (1961).

Путаница представлений о калаверите и креннерите обусловлена, несомненно, чрезвычайно близким сходством их по внешним признакам, которое и приводило к ошибкам определения минералов и присваиванию одному из них свойств другого. Литератур-

ные сведения о калаверите и креннерите настолько противоречивы и запутаны, что совершенно исключают возможность использования их в диагностических целях. Несомненно, однако, что калавериту и креннериту свойственны резко различные условия образования.

Эталоны калаверита и креннерита нами были определены в образце из месторождения Калгурли, полученном из Минералогического музея МГРИ (обр. № 17133) с этикеткой «калаверит». Под микроскопом в составе образца были обнаружены: калаверит, креннерит, петцит, гессит, колорадоит, алтаит, теллуrowисмутит, мелонит (?), золото самородное, халькопирит, блеклая руда, ильменит.

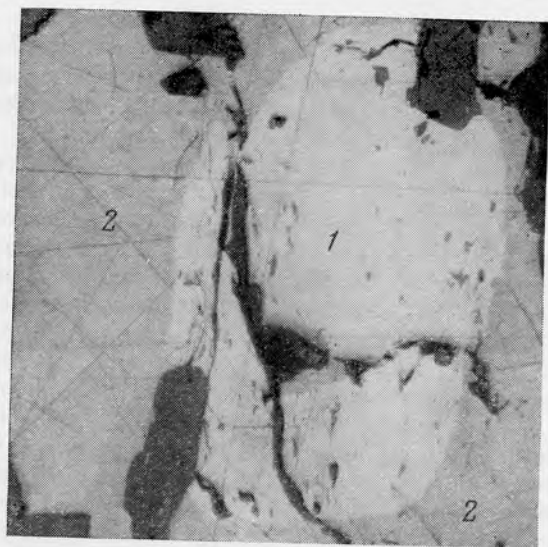
В основу определения калаверита и креннерита были положены прежде всего данные Н. Л. Маркхема (Markham, 1960) о структурных и возрастных взаимоотношениях между двумя этими теллуридами как в природных образцах месторождения Калгурли, так и в полученных им аналогичных искусственных образованиях в системе Au—Ag—Te. Надежными дополнительными диагностическими критериями явились также сведения о некоторых оптических особенностях калаверита и креннерита, критически пересмотренные нами.

Структурные взаимоотношения и некоторые оптические особенности ряда перечисленных теллуридов в исследованном нами образце из месторождения Калгурли иллюстрируются микрофотографиями (фиг. 7—10). Калаверит образует идиоморфные корродированные вкрапленники в массе колорадоита и дисперсно смешанного агрегата гессита — петцита (фиг. 7, 8). Границы срастания калаверита и колорадоита близки к прямолинейным и не содержат вторичных образований. Границы же срастания калаверита с гесситом и петцитом неровные, глубоко корродированные и сопровождаются пленкой вторичного (реакционного) креннерита (см. фиг. 8). Здесь же встречаются единичные включения возможно также вторичного сильванита. Креннерит, кроме того, повсеместно обнаруживается в агрегате петцита — гессита (фиг. 9) в виде очень мелкой вкрапленности.

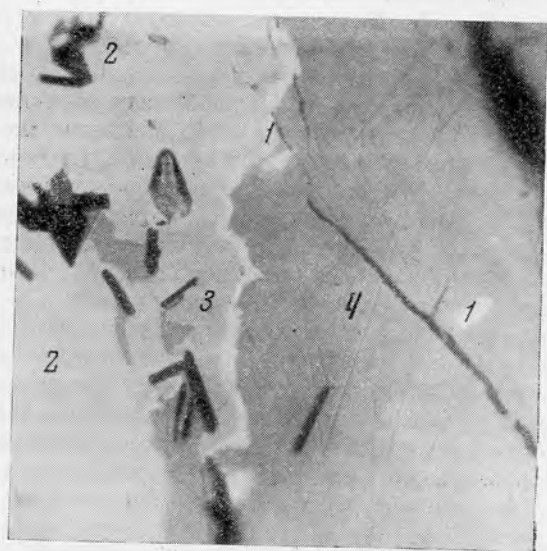
Калаверит, креннерит и сильванит, как известно, очень похожи по значениям отражательной способности и бледному кремовому оттенку цвета. Нахождение их в совместных сростках позволяет установить (см. фиг. 8), что отражательная способность креннерита (суммарный эффект в белом свете) несколько выше, чем калаверита и резко выше суммарного эффекта средних значений R сильванита¹. В отличие от слабо двуотражающих калаверита

¹ $R_{\text{ср}} = \frac{R_g + R_p}{2}$ принимается в качестве приблизительного значения от-

ражательной способности главного сечения кристалла при ориентировке его под углом 45° относительно направления колебаний падающего света. Для двуотражающих кристаллов эта величина практически равна суммарному эффекту отражательной способности в шлифе агрегата дезориентированных зерен.



Фиг. 7. Идиоморфное включение калаверита 1 в колорадоите 2. $\times 160$, в белом свете. Месторождение Калгурли (Австралия).



Фиг. 8. Пленка креннерита 1, образовавшегося вдоль границы сростания калаверита 2 и сильванита 3 с мелкозернистым агрегатом петцита—гессита 4. Оптические контрасты двух последних на фото неразличимы. $R_1 > R_2 > R_3$. В теллуридах — мелкие рассеянные вкрапления хлорита (черное). $\times 750$, в иммерсии, в белом свете. Месторождение Калгурли.



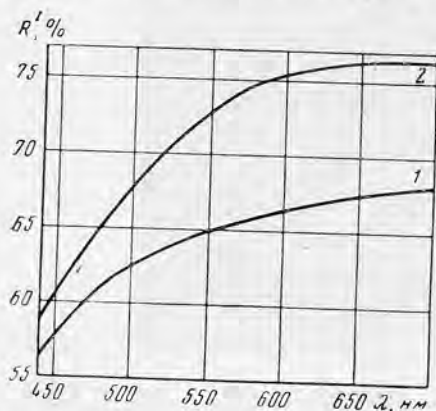
Фиг. 9. Более поздние включения креннерита (белое) в тонкозернистом агрегате петцита — гессита. Петцит и гессит на фото неразличимы. $\times 750$, в иммерсии, в белом свете. Месторождение Калгурли.



Фиг. 10. Сrostок алтаита 1 и калаверита 2 с включениями чешуек хлорита (черные таблички) в кварце. $R_1 > R_2$. $\times 750$, в иммерсии, в белом свете. Месторождение Калгурли.

и креннерита силъванит, кроме того, обладает очень сильным двуотражением и почти всегда пластинчато сдвойникован.

Для калаверита и креннерита нами определены средние значения R в воздухе и в иммерсии по спектру. Измерения производились с помощью прибора ОКФ-1 в сростках калаверита с алтаитом (см. фиг. 10) и калаверита с креннеритом (см. фиг. 8). Систематические данные о дисперсии R алтаита были получены ранее этим же методом с использованием в качестве эталона галенита. Отражательная способность галенита была принята по данным измерений Ж. Орселя (Orsel, 1935).



Фиг. 11. Кривые дисперсии отражательной способности в воздухе (R' , %) калаверита 1 и креннерита 2 по данным измерений Л. А. Логиновой на ОКФ-1.

Результаты измерений R калаверита и креннерита в сопоставлении с данными других авторов приводятся в табл. 2 и в графической интерпретации на фиг. 11, 12.

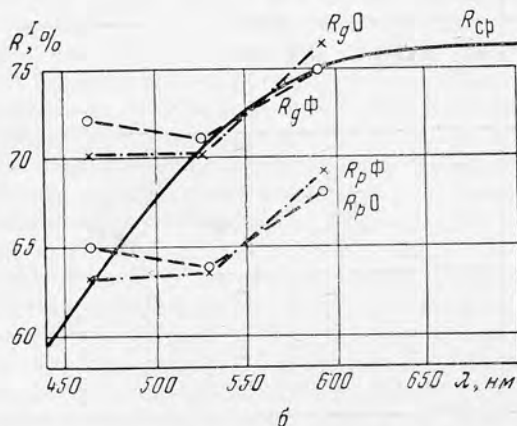
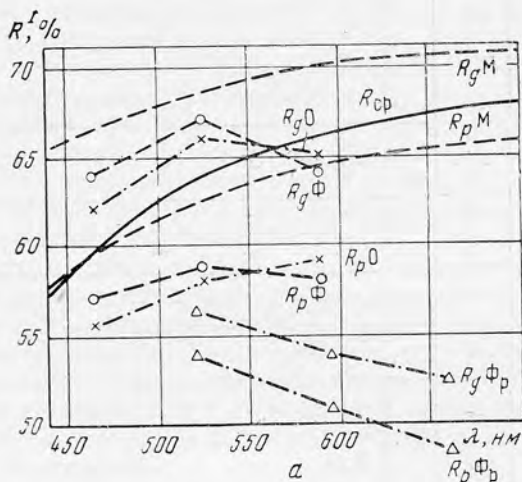
Анализ всех имеющихся данных и сравнение с фактически наблюдаемым оттенком цвета калаверита в белом свете позволяет сделать следующие выводы.

Результаты измерения R калаверита, полученные нами и вычисленные по данным Мартена, близки и характеризуют цветной оттенок калаверита в полном соответствии с фактически наблюдаемый, как кремовый с примесью розоватого тона (прогиб кривой 1 на фиг. 11, 12, а в области зеленых и синих лучей пологий подъем в оранжево-красной части спектра). По данным Мартена (кривые М на фиг. 12), цвет минерала характеризуется как нежный желтоватый, качественно близкий к цвету арсенопирита.

Данные Фастре (кривые Ф на фиг. 12), так же как данные Рамдора, очень не полные и явно ошибочные, так как цвет калаверита характеризуется ими в резком несоответствии с фактическим как зеленоватый.

Отражательная способность креннерита измерялась Л. А. Логиновой на ОКФ-1 по эталонному калавериту, в сростке с ним (см. фиг. 8). Вследствие близкого сходства теллуридов и очень малой толщины пленки креннерита (около 2 мк) измерения проводились для статистических средних значений R и могут рассматриваться только как предварительные.

Кривая отражательной способности креннерита (кривая 2 на фиг. 11) подобна кривой калаверита, но на всем протяжении



Фиг. 12. Кривые дисперсии отражательной способности в воздухе ($R^I, \%$) калаверита (а) и креннерита (б) по разным данным:

R_{cp} — статистически средние значения R по измерениям на ОКФ-1; R_{gM} и R_{pM} — по данным Мартена; $R_{g\Phi}$ и $R_{p\Phi}$ — по данным Фастре; R_{gO} и R_{pO} — по данным Орсея; $R_{g\Phi p}$ и $R_{p\Phi p}$ — по данным Фрика.

спектра расположена выше и имеет более резкий подъем в области зеленых и желтых лучей. Соответственно цвет креннерита очень близок к цвету калаверита, но более отчетливо кремовый, даже зеленовато-кремовый. Кривые креннерита, построенные по результатам измерений, приведенных по Фастре, также расположены выше кривых калаверита, но имеют резко противоположный

Таблица 2
Значения отражательной способности в воздухе калаверита и креннерита по спектру (λ , $\mu\text{м}$)
Данные разных авторов

λ , $\mu\text{м}$	Калаверит										Креннерит			
	По нашим данным ¹		По Мартену (вычислено нами)		По Фастре ²		По Рам-дору ³		По Мозесу По Фоллинсби		По нашим данным ⁴		По Фастре	
	$R_{\text{ср}}^I$, %	R_g^I , %	R_p^I , %	$R_{\text{ср}}^I$, %	R_g^I , %	R_p^I , %	$R_{\text{ср}}^I$, %	R_g^I , %	$R_{\text{ср}}^I$, %	R_g^I , %	$R_{\text{ср}}^I$, %	R_g^I , %	R_p^I , %	По Мозесу $R_{\text{ср}}^I$, %
440	58,3	65,3	57,8	61,6	—	—	—	—	Белый свет	—	58,9	—	—	Белый свет
460	58,8	—	—	—	64,0 (62,0)	52,0 (55,4)	—	—	64,1	—	62,0	72,0	65,0	61,8
465	—	—	—	—	—	—	—	—	63,2	—	—	—	—	—
480	61,0	69,9	60,3	65,1	—	—	—	—	—	—	64,9	—	—	—
500	62,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	67,5	—	—	—
520	63,5	68,2	62,4	65,3	67,0 (66,0)	59,0 (66,0)	—	—	—	—	69,8	71,0	64,0	—
527	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
540	64,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
560	65,2	69,2	63,8	65,0	—	—	—	—	—	—	71,9	—	—	—
580	65,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	73,5	—	—	—
589	—	—	—	—	64,0 (65,0)	58,0 (65,0)	54,0	—	—	—	74,6	75,0	68,0	—
600	66,4	70,0	64,4	67,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
620	66,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
640	67,3	70,0	65,5	67,8	—	—	—	—	—	—	75,3	—	—	—
660	67,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	75,7	—	—	—
680	67,9	71,0	66,0	68,1	—	—	52,5	—	—	—	76,0	—	—	—
700	68,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	76,2	—	—	—
720	—	71,3	66,3	68,8	—	—	—	—	—	—	76,3	—	—	—

¹ Измерения, проведенные Л. А. Логиновой, в образцах из месторождения Калугри, в качестве эталонных использованы значения R алтага.

² Цифры в скобках — данные Фастре, пересчитанные Орелем (1935).

³ Автором приводятся значения R^I для зеленой, оранжевой, красной областей спектра без точных [привязок к длинам волн].

⁴ Предварительные измерения, сделанные Л. А. Логиновой, в образце из месторождения Калугри; в качестве эталонных использованы значения $R_{\text{ср}}$ калаверита.

характер: в области зеленых лучей ($\lambda = 525 \text{ мμ}$) у калаверита максимальные, а у креннерита — минимальные значения R .

Примеры с петцитом, гесситом, калаверитом и креннеритом убедительно показывают несовершенство существующей справочной литературы по оптическим признакам минералов в отраженном свете и подтверждают тот факт, что применение новых приемов количественного измерения оптических постоянных рудных минералов позволит уверенно различать минералы, даже такие близкие по диагностическим признакам.

Рентгеноструктурные исследования весьма перспективны для диагностики рудных минералов, но применительно к редким минералам и к очень мелким минеральным частицам нуждаются, как и приемы оптических исследований, в ревизии справочных данных и в техническом усовершенствовании. Необходимость методических исследований в этой области также подтверждается опытом изучения минералов редких элементов и рассматривается на примере теллуридов.

Методы анализа структуры на монокристаллах для теллуридов могут использоваться очень редко, так как даже в мельчайших частицах теллуриды обычно представлены поликристаллическими агрегатами. Эта их типичная особенность вместе с тем благоприятна для использования метода порошкограмм, называемого также, по имени впервые предложивших его ученых, методом Дебая — Шерера. Однако широкое использование этого метода осложняется отбором мономинеральных проб из мелких включений и ограничивается пробелами в справочных данных.

И. Гарридо и Р. Фео (Garrido, Feo, 1938), Р. М. Томпсон (Thompson, 1949) и С. А. Химстре (Hiemstra, 1956) использовали для рентгеновского облучения минимальные количества кристаллического вещества, частицы которого скреплялись резиновым клеем в форме шарика (способ Томпсона и Химстре) или столбика, приклеенного к шелковой нитке (способ Гарридо и Фео). Предложенные приемы позволяют отбирать мономинеральные пробы непосредственно под микроскопом при увеличениях до $100\times$.

Р. М. Томпсон и С. А. Химстре рекомендуют следующий способ отбора пробы.

Исследуемая минеральная частица оконтуривается в шлифе с помощью иглы глубокой бороздкой, по которой затем выкалывается иглой снизу и переносится на стекло. Мы постукаем несколько иначе: прочерчиваем испытуемое зерно иглой по поверхности; полученный порошок собираем здесь же, на шлифе, капелькой резинового клея, которую вносим под объектив на острие иглы; вязкую массу клея с порошком переносим на предметное стекло и покрываем без нажатия вторым стеклом. Комочек клея с пробой минерала высыхает настолько, что не прилипает к стеклам. Вращательным движением двух стекол проба скатывается

в шарик, диаметр которого обычно не превышает первых десятых долей миллиметра.

Таким способом легко получаются достаточно чистые мономинеральные пробы из сложных и тонких полиминеральных сростков с размерами частиц 0,2—0,5 мм. Шарик-проба укладывается для хранения в мелкие нумерованные лунки на пластмассовой панели размером около 9 × 12 см, закрываемой сверху стеклом.

Съемку порошкограмм мы проводили в обычных рентгеновских камерах и получали снимки с ясными линиями, пригодными для расчетов.

Особого рода затруднения возникли при сопоставлении полученных ренттенограмм с эталонными. Опубликованные различными авторами дебаграммы минералов нередко настолько различаются, что возникают сомнения в возможности использования их в качестве эталонных. Рассмотрим некоторые примеры.

Так, наиболее распространенный минерал теллура — тетрадимит характеризуется в рентгеноструктурном справочнике В. И. Михеева (1957) данными о межплоскостных расстояниях по трем образцам с различной кристаллической структурой.

Следующий пример относится к бессернистым минералам висмута и теллура. В их ряду известны три самостоятельных вида: теллуровисмутит, верлит и хедлиит. В основу их индивидуализации положены именно рентгеноструктурные определения, так как по оптическим и другим физическим свойствам по сведениям, изложенным в справочниках, они практически не различаются. В табл. 3 приведены данные о межплоскостных расстояниях этих минералов по материалам различных авторов. Как видно из таблицы, пределы разброса измерений одного и того же минерала превышают различия в положениях линий на дебаграммах теллуровисмутита, верлита и хедлиита, что исключает возможность определения их этим методом.

Примечание к табл. 3

1. Анализы, отмеченные звездочкой, выполнялись из микроколичеств вещества («шариков»). 2. Пр. 1 — Меликсетян, Фарамазян, Хурмудян (1960), месторождение Калерское. Пр. 2—3—синтетический продукт состава AgBi_2Te_3 ; синтез проводился в Институте полупроводников АН СССР; дебаграммы получены в Институте полупроводников (пр. 3) и в лаборатории ИМГРЭ (пр. 2). Пр. 4—10 — лаборатория ИМГРЭ, золоторудное месторождение в Армении. Пр. 11 — Шадлун (1960), колчеданное месторождение на Урале. Пр. 12 — синтетический продукт состава AgBi_2Te_3 ; синтез проводился в лаборатории ИМГРЭ. Пр. 13 — ASTM, месторождение Баджау Крик. Пр. 14 — лаборатория ИМГРЭ; материал из месторождения Булиден (Швеция). Пр. 15 — Лазаренко (1959), Закарпатье. Пр. 16 — материал Лазаренко из Закарпатья; анализ проводился в лаборатории ИМГРЭ. Пр. 17 — Маркова (1961), месторождение Чалкуйрюк-Акджилгинское. Пр. 18 — ASTM, Тредвелл. Пр. 19 — Михеев (1957, пр. 46), месторождение Гуд Хоуп.

Неточности и ошибки в справочных рентгеноструктурных данных о редких минералах являются в основном следствием неод-

нородности материала проб и малого числа наблюдений. Подавляющая масса проб, использованных для измерения, отбиралась исследователями под биноклем. Вследствие преобладающего малого размера частиц теллуридов и других редких минералов такой способ не мог обеспечить необходимую чистоту разделения материала проб. Исследователи располагали также, как правило, ограниченным количеством материала редкого минерала и не имели возможности повторять испытания.

Для надежного определения теллуридов в микровключениях методом Дебая — Шерера при обычных исследованиях необходимо провести полную ревизию имеющихся справочных данных, путем рентгеноструктурного исследования всесторонне проверенных образцов минералов. Использование описанной здесь техники отбора микропроб позволит осуществлять многократные испытания минералов, что сообщит справочным рентгеноструктурным данным необходимую точность и устойчивость.

Качественные химические исследования минералов используются в минераграфии давно. Применение различных приемов микрохимии ограничивается, однако, либо размерами испытуемых частиц (не менее 0,5—0,1 мм) и чувствительностью реакций, либо кругом открываемых элементов и сочетаниями их. Таким образом, обычные приемы качественных микрохимических испытаний оказываются недостаточно универсальными, а применение их к частицам, размеры которых редко достигают 0,15—0,3 мм, практически вообще невозможным. Возросшим требованиям к чувствительности и универсальности качественных химических определений в минераграфии удовлетворяют новые методы локальных спектральных исследований микровключений, разрабатываемые у нас и за рубежом в связи с задачами металловедения. Методические работы в этой области ведутся в двух направлениях — с использованием принципов оптической и рентгеновской спектроскопии.

Оптическая спектроскопия используется, в частности, в установке для микроспектрального анализа, созданной Н. В. Королевым (ГОИ) и собранной при консультации автора в кабинете минераграфии ИМГРЭ Л. Н. Соболевой, а также в некоторых других научно-исследовательских учреждениях. Устройство этой установки детально описано Н. В. Королевым (1959), а методы работы с ней освещены в статьях Л. Н. Соболевой (1961), А. Д. Генкина и Н. В. Королева (1961), А. Д. Генкина и И. В. Муравьевой (1963), М. С. Безсмертной и Л. Н. Соболевой (1963).

Методические работы в области микроспектральных исследований продолжают в направлении разработки способов количественных определений.

Парагенетический анализ является хорошим вспомогательным средством при диагностике рудных минералов, но в практике используется совершенно недостаточно из-за отсутствия соответствующих систематических сведений. Понятие о парагенезисе часто

Межплоскостные расстояния теллуридов висмута бессернистого ряда:

Теллуровисмутит

Пр. 1		Пр. 2		Пр. 3*		Пр. 4 *		Пр. 5 *		Пр. 6 *		Пр. 7 *		Пр. 8 *		Пр. 9 *		Пр. 10 *	
ℓ	d	ℓ	d	ℓ	d	ℓ	d	ℓ	d	ℓ	d	ℓ	d	ℓ	d	ℓ	d	ℓ	d
1	5,11			2	5,12	<1	5,22	>1	5,23	>1	5,20					>1	4,63	0,5	4,67
4	3,57			2	3,85	1	3,82	<1	3,83	0,5	3,84	>1	3,86			>1	3,83	0,5	3,86
10	3,21	10	3,23	10	3,26	10	3,23	10	3,26	0,5	3,40	10	3,28	10	3,29	10	3,26	10	3,28
										0,5	2,72					0,5	2,83	0,5	2,83
3	2,62																		
10	2,37	10	2,39	7	2,38	3	2,41	3	2,39	6	2,39	5	2,39	4	2,41	5	2,34	5	2,36
5	2,24									0,5	2,25			4	2,24			6	2,24
5	2,19	5	2,17	9	2,20	4	2,19	4	2,20	5	2,20	6	2,21	4	2,19	4	2,22		
9	2,03	8	2,03	3	2,03	2,5	2,01	<1	2,04	>1	2,04	1,5	2,04	1	2,04				
										>1	2,01					1,5	1,97	1	1,99
1	1,88																		
3	1,81	5	1,81	3	1,82	1,5	1,82	2	1,82	2,5	1,81	>3	1,81	1,5	1,81	2	1,82	2	1,83
4	1,70	8	1,70	1	1,70			1	1,70	1	1,70	1	1,71						
2	1,64																		
4	1,61							1,5	1,61	2,5	1,61	1	1,61	1	1,61	2	1,60	3	1,61
1	1,50									>0,5	1,57								
1	1,49	8	1,49	5	1,49	1,5	1,49	1,5	1,49	2,5	1,49	2	1,49	1,5	1,49	2	1,47	1	1,48
2	1,45	2	1,45																
8	1,41	8	1,41							1,5	1,42	0,5	1,42			2	1,40	1,5	1,41
4	1,39	7	1,39	2	1,40	<1	1,39	1,5	1,39	2,5	1,40	2,5	1,40	1	1,40	1	1,37	1	1,39
3	1,34	4	1,34	1	1,34					1	1,34	>1	1,35	>1	1,35				
3	1,29	5	1,30	1	1,30	<1	1,30	1	1,29	2	1,30	1,5	1,30	1	1,30	1	1,29	0,5	1,30
		3	1,27					<1	1,27			1	1,27			0,5	1,27	0,5	1,28
1	1,26					<1	1,26			1,5	1,26					>1	1,26		
1	1,25		1,25							>0,5	1,23								
4	1,21	3	1,21	1	1,21					>1	1,21	>1	1,21						
4	1,185	4	1,18	1	1,19					>1	1,19	>1	1,19			>1	1,18	0,5	1,17
5	1,16	4	1,16							>1	1,16								
3	1,12	4	1,12							>1	1,14								
		2	1,09							0,5	1,12					>1	1,12	>1	1,10
3	1,07	4	1,07	1	1,07			1	1,06	>1	1,09					>1	1,09	>1	1,07
6	1,04	5	1,04	1	1,04			<1	1,04	>1	1,07					>1	1,06	>1	1,04
										>1	1,04					>1	1,04	>1	1,03
2	1,02	2	1,02							>1	1,03					>1	1,03	>1	0,99
2	1,01																		
5	0,99	5	0,99							<1	0,99								

теллурувисмутита, стибиотеллурувисмутита, верлита, хедлиита

теллуризмутита, стииотеллуризмутита, верлита, хед- лунгит							Стииотел- луризмутит		Верлит										Хед- лунгит		
Пр. 11		Пр. 12		Пр. 13		hkil	Пр. 14		Пр. 15		Пр. 16*		Пр. 17		Пр. 18		hkil	Пр. 19			
g	d	g	d	g	d		g	d	g	d	g	d	g	d	g	d		g	d		
																10	5,00	000			
1	5,20		1,5	5,12		5,1	006	1	5,04												
										1	4,63			3	4,55					1	4,38
1	4,20											<4	3,94			5	3,83	101			
1	3,88					5	3,78	101		2	3,72	2	3,72	2	3,55					1	3,26
1	3,55																			10	3,25
10	3,25	10	3,22	10	3,22		015	10	3,26	4	3,21	5	3,24	10	3,23	100	3,23	015			
2	3,07									10	3,15										
1	2,70					3	2,70	018													
7	2,36	9	2,37	80	2,37		1010	<2	2,38	3	2,36	5	2,36	9	2,34	70	2,36	1010		5	2,36
				10	2,23		0111			8	2,31										
8	2,20	4	2,19	40	2,19		110	<2	2,20	1	2,21	4	2,23	6	2,20	50	2,21	110		4	2,23
		4	2,03	40	2,03		0015	<1	2,14	4	2,17							0015		1	2,11
3	2,00			5	2,00		1013	<1	2,03	2	2,00	2	2,00	10	1,99	30	2,00			3	1,98
										10	1,96										
5	1,81	2,5	1,81	30	1,81		205	<1	1,82	3	1,80			3	1,82	30	1,82	205		3	1,84
2	1,75																				
1	1,67	2	1,70	10	1,70		208			1	1,68					5	1,68	1016			
2	1,62									2	1,65			5	1,61	20	1,61	0210		4	1,62
1	1,60	3	1,61	30	1,61		0210	<1	1,61	4	1,58										
				5	1,57		2011			4	1,52					30	1,49	1115		4	1,48
5	1,48	5	1,48	40	1,49		1115	<1	1,49	1	1,48			8	1,48						
				5	1,45		0021			1	1,45										
6	1,39	3	1,41	20	1,41		0120	1	1,40	4	1,39			2	1,40	40	1,41	125; 020		3	1,42
		3	1,39	20	1,40		125			4										2	1,39
		2	1,34	10	1,34		128														
7	1,29	2,5	1,29	20	1,30		2110	<1	1,29					4	1,30	10	1,30	2110		2	1,31
																				1	1,29
2	1,26	1	1,26	10	1,27		0024							2	1,27	5	1,28	300			
		1	1,25	10	1,25		033	<1	1,27	2	1,24										
		1,5	1,21	10	1,21		1121														
1	1,18	1	1,18	10	1,19		2020; 039			1	1,18			5	1,18		5	1,18	039		
														4	1,14		5	1,14	1025		
1	1,15	1,5	1,16	20	1,16		1025			0,5	1,15										
		1	1,12	10	1,12		1217; 0126														
		1	1,09	5	1,09							0,5	1,1								
		1,5	1,07	10	1,07		0315			0,3	1,06			2	1,08		10	1,11	220		
		2,5	1,04	20	1,047		312							5	1,04		10	1,08	3015		
				5	1,04		134; 229										20	1,04	1220		
				5	1,03		137										10	1,00	1310; 0030		
				5	1,02		0030; 318														
		1	0,99	10	0,99		1310														
				5	0,97																

распространяется на случайные минеральные ассоциации, не подчиненные устойчивым закономерностям. Такое неправильное понимание парагенезиса, конечно, не только не способствует точной диагностике минералов, но может приводить к диагностическим ошибкам. Учет парагенетических закономерностей приобретает особенно большое значение в связи с изучением искусственных систем. Очень убедительно это показано Н. Л. Маркгамом (Markham, 1960) на примере минераграфических исследований руд месторождений Калгурли и Ватукула.

В тесной связи с парагенетическим анализом находятся также наблюдения и констатация реакционных образований в рудах, закономерно возникающих вследствие изменений с течением времени условий рудообразования. Интереснейшие факты и обобщения, относящиеся к этому кругу вопросов, изложены в широко известных исследованиях А. Г. Бетехтина (1951, 1953 и др.) и имеют не только исключительно большое общетеоретическое значение, но также узкопрактическое — ориентируют исследователя в процессе определения минералов.

При диагностике теллуридов и коллекционировании их эталонных образцов мы постоянно стремились выявить закономерности парагенезиса минералов и реакционных новообразований, чтобы соответствующими наблюдениями подкрепить диагностику минерала или обосновать свое критическое отношение к ней. Это помогло нам, в частности, уверенно распознать и выделить эталоны калаверита, креннерита и силванита — минералов, очень близких по внешним признакам; уверенно определить петцит, диагностические признаки которого до сих пор дискутируются. Это имело очень большое значение при точном определении членов ряда теллуридов висмута и в других случаях. Пример приложения парагенетического анализа к выявлению нового теллурида висмута и серебра подробно рассматривается в статье М. С. Безсмертной и Л. Н. Соболевой (1963).

Основные выводы

1. Существующая методика микроскопического определения рудных минералов и степень изученности их диагностических признаков несовершенны. В связи с этим и определение разных минералов простыми средствами микроскопии производится с разной степенью уверенности. Некоторые минералы с ясно выраженными индивидуальными особенностями определяются под микроскопом очень просто и с полной уверенностью. Их эталоны отбираются без затруднений. Большинство других попадает в группы похожих по совокупности уже выявленных диагностических признаков. Их индивидуализация и отбор эталонов сопряжены с необходимостью использования точных методов анализа состава,

особенностей кристаллической структуры и других свойств. Данные о внешних диагностических признаках значительного числа минералов и более глубоких их свойствах совершенно недостаточны или дискуссионны. К числу таких относятся не только редкие, но и некоторые часто встречающиеся минералы. Отбор их эталонных образцов связан с необходимостью дополнительных исследований и представляет особые трудности.

Усовершенствование методики микроскопической диагностики рудных минералов сопряжено с необходимостью коллекционирования их эталонных образцов. Для многих минералов это требует затраты большого труда по настойчивым поискам образцов и тщательнейшим контрольным исследованиям. Усовершенствование общих приемов диагностики, поиски недостающих эталонных образцов минералов и накопление новых данных — отдельные звенья большой и важной проблемы развития минераграфии. Успешное и сжатое по времени решение этой проблемы возможно лишь при объединении творческих усилий коллективов специалистов. Исследования в названных областях должны развиваться параллельно и согласованно.

2. Теллуриды, рассмотренные в настоящей статье в качестве примера, или другие редкие минералы, а также относительно широко распространенные минералы различных групп сульфосолей и др. не представляют исключительных случаев неудовлетворительной общей изученности. Существующие описания минералов подобных групп не выявляют их внешних диагностических особенностей.

Трудности индивидуализации рудных минералов осложняются широким развитием явлений изоморфизма, твердых растворов, перекристаллизации, разного рода вторичных изменений. Изучение этих явлений на природных и искусственных образованиях сопряжено с точной микроскопической диагностикой и может служить исключительно богатым источником получения эталонных образцов рудных минералов.

3. Трудоемкий способ отбора микропроб для рентгеноструктурного анализа должен быть механизирован, чтобы обеспечить чистоту отбираемой мономинеральной фракции. Перспективным представляется способ неглубокого точечного высверливания минерала в шлифе под микроскопом с помощью ультразвуковой установки. Необходимы также специальные исследования по усовершенствованию методики получения порошкограмм: стандартизации формы и размеров облучаемой микропробы, способа обработки порошкограмм, определения причин и пределов допустимых колебаний результатов и т. п. Целесообразны поиски и разработки других точных методов анализа свойств минералов в микрочастичах: рентгеноспектрального анализа, определения электрических, механических и других свойств минералов.

Точные методы локальных определений состава и структуры

кристаллического вещества при изучении рудных минералов имеют особое преимущество перед теми же методами в макровариантах. При локальных определениях расходуются ничтожные количества исследуемого материала. Даже в случаях рассеянных мелких включений можно не ограничиваться едиными определениями. Несколько взаимоконтролирующих определений значительно увеличивают надежность результатов.

4. Эталонные образцы рудных минералов должны быть представлены полированными шлифами, в которых при малых размерах частиц и тонких структурных срастаниях одновременно возможны оптические исследования и применение локальных методов точного анализа состава и структуры.

Источниками получения эталонных образцов рудных минералов могут быть систематические музейные коллекции, материалы личных сборов и искусственные образования, полученные на промышленных предприятиях.

Из музейных коллекций наибольший интерес представляют образцы редких минералов из месторождений, для которых данный минерал был впервые открыт и описан. Опубликованные или отчетные данные результатов точных исследований музейного образца минерала представляются весьма ценными, но, как показывает опыт, при эталонировании минералов не могут использоваться некритически и бесконтрольно. К сожалению, даже в центральных наших музеях образцов такого рода очень мало, а работа по систематической проверке диагностики коллекционируемых минералов не ведется.

Искусственные образования, соответствующие природным аналогам рудных минералов, представляют прекрасный эталонный материал, так как получают в условиях, поддающихся регулированию и контролю. Помимо продуктов экспериментальной рудной минералогии, большой интерес для отбора эталонов представляют смешанные материалы синтеза, образующиеся в связи с физико-химическими исследованиями различных систем, а также полупродукты цветной пирометаллургии — шлаки, штейны и др. Во всех случаях получения искусственных рудных минералов удастся не только контролировать фазовый состав образований, но и управлять процессом их кристаллизации, добываясь выращивания достаточно крупных кристаллических индивидов. В связи с этим облегчается микроскопическое исследование агрегата, а в дальнейшем дезагрегация продукта для выделения мономинеральных фракций в навесках, достаточных для исследований обычными приемами точных анализов.

Комплексные исследования искусственных рудных образований разного рода приводят к интереснейшим наблюдениям над фазовым составом материала, полученного в известных — контролируемых условиях. Таким образом, представляется возможность моделирования некоторых природных процессов в упрощенных

условиях, что способствует выявлению закономерностей образования природных парагенезисов минералов. Определение составляющих парагенетического комплекса искусственных минералов является, как и в случае природных образований, сильным вспомогательным диагностическим критерием для отдельных составляющих.

Работа по отбору, коллекционированию и исследованию новыми методами эталонов рудных минералов — очередная важнейшая задача крупного самостоятельного раздела описательной минералогии. Решение этой задачи особенно важно в отношении минералов редких элементов, а также рядовых рудных минералов, содержащих редкие элементы в примесях.

Отбор мономинеральных проб под бинокляром, как бы квалифицировано он ни производился, не гарантирует от засорения пробы посторонними включениями. Поэтому классические описательные данные о рудных минералах оказываются иногда ошибочными. Наши минералогические музеи не располагают необходимыми эталонными коллекциями, но по стране в целом, несомненно, можно найти большой и разнообразный материал такого рода. Хорошо проверенные образцы единичных минералов или химически близких групп минералов имеются в музеях и у отдельных специалистов в научно-исследовательских лабораториях. В ИМГРЭ, например, собрана и отработана крупная эталонная коллекция различных теллуридов, получены эталоны главных сульфидов германия, отрабатывается коллекция селенидов, собираются и проверяются образцы других редких рудных минералов (идаит, бетехтинит, галлит, сульфоантимониты свинца и др.).

Советским минералагам необходимо объединять усилия в работах по эталонированию рудных минералов, повысить требовательность к точности определения минералов, способствовать концентрации дубликатов эталонов в центральных музеях, путем публикаций широко информировать заинтересованных специалистов об имеющихся эталонных образцах и взаимно облегчать доступ к этим образцам товарищам по работе.

Для упорядочения работ по эталонированию рудных минералов, а также по ревизии их свойств и, в частности, диагностических признаков с помощью новых методов необходима координация всех работ такого рода, проводимых минералогами и рудниками разобщенно в различных научно-исследовательских учреждениях. Авторитетным координирующим органом могла бы явиться секция по рудной микроскопии, которую следует организовать при Всесоюзном минералогическом обществе. К такому же выводу пришла группа английских минералогов, предлагающих создать аналогичную комиссию при Международной минералогической ассоциации и призывающих советских минералогов участвовать в работах этой комиссии.

Л и т е р а т у р а

- Безсмертная М. С., Соболева Л. Н. Новый теллурид висмута и серебра, установленный новейшими микрометодами. — Сб. Экспериментально-методические исследования в области минералогии и геохимии рудных элементов. Труды ИМГРЭ, вып. 18, Изд-во АН СССР, 1963.
- Бетехтин А. Г. Парагенетические отношения и последовательность образования минералов. — Записки Всес. минер. об-ва, 1951, вып. 2.
- Бетехтин А. Г. Явления разложения рудных минералов под влиянием изменения режима серы и кислорода в растворах. — Труды Федоровской научной сессии 1949 г. — Сб. Гос. научно-технич. издательства по черной и цветной металлургии, 1953.
- Бови С. Х. У. и Тейлор К. Определитель рудных минералов. Международная конференция по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.). Т. 8. М., 1959.
- Бокй Г. Б., Загальская Ю. Г., Побединская Е. А. Кристаллохимия сульфидов. — Вестник Моск. ун-та, серия IV, геол., 1961, вып. 3.
- Волынский И. С. К методике измерения оптических постоянных рудных минералов. — Сб. Вопросы минер., геохимии и генезиса месторождений редких элементов. Труды ИМГРЭ, 1959, вып. 3, Изд-во АН СССР.
- Волынский И. С., Логинова Л. А. Сравнительная количественная характеристика оптических постоянных некоторых «розовых» сульфидов. — Сб. Вопросы методов изучения руд и минералов редких элементов. Труды ИМГРЭ, 1961, вып. 6. Изд-во АН СССР.
- Генкин А. Д. и Королев Н. В. К методике определения зерен минералов в рудах. — «Геология рудных месторождений», 1961, № 5.
- Генкин А. Д. и Муравьева И. В. Индит и джалиндит — новые минералы индия. — Записки Всес. минер. об-ва, 1963, ч. ХСII, вып. 4.
- Королев Н. В. Установка для эмиссионного спектрального анализа. — Заводская лаборатория, 1959, № 18.
- Лебедева С. И. Определение микротвердости минералов. Изд-во АН СССР, 1963.
- Логинова Л. А. Опыт измерения оптических постоянных германита и реньерита. — Труды ИМГРЭ, 1960, вып. 4. Изд-во АН СССР.
- Минералы СССР. Справочник. Изд-во АН СССР, 1940.
- Минералы. Справочник. Том 1. Изд-во АН СССР, 1960.
- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Изд-во АН СССР, 1957.
- Поплавко Е. М., Марчукова И. Д., Зак С. Ш. Ренийевый минерал в рудах Джезказганского месторождения. — ДАН СССР, 1962, т. 146, № 2.
- Рамдор П. Рудные минералы и их срращения. Изд-во ИЛ, 1962.
- Синдеева Н. Д. Минералогия, типы месторождений и основные черты геохимии селена и теллура. Изд-во АН СССР, 1959.
- Смирнов Ф. Л., Яковлев Л. И. О германите в рудах одного из колчеданных месторождений Центрального Казахстана. — Труды Минер. музея АН СССР, 1960, вып. 10.
- Хачатурян Э. А. О минералогическом составе руд Кафанского медного месторождения. — Изв. АН Арм.ССР, сер. геол. и геогр. наук, 11, № 6, 1958.
- Шадлун Т. Н. Теллуровисмутит из колчеданной руды Учалинского месторождения (Южный Урал). — Записки Всес. минер. об-ва, 1960, сер. 2, ч. 90, вып. 3.
- ASTM. X-ray Powder Data File. — Amer. Soc. for Testing Materials. Philadelphia, 1961.
- Berry L. G. Nagyagit — Univer. Toronto Studies, Geol. ser., 50, 1946, p. 35—48.

- Borchert H. Neue Beobachtungen an Tellurerzen.— N. Jahrb. Mineral., Beil., Bd. 69A, S. 460—477, 1935.
- Fastre P. Mesure des pouvoirs reflecteur de quelques tellurures naturels par la method photoelectrique.— Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, 1933, t. 196, p. 630—632.
- Folinsbee R. E. Determination of reflectivity of the ore minerals.— Econ. Geol., 1948, 44, p. 425—436.
- Garrido J., Feo R. Sur les sulfotellurures de bismuth.— Bull. Soc. franç. de mineral., 1938, 61, p. 196—204.
- Giuşca D. La chimisme de la nagyagite.— Bull. Soc. Romane de Geol., 1937, v. 3, p. 118—121.
- Helke A. Die Goldtellurursalagerstätten von Sacaramb.— N. Jahrb. Mineral., Beil., 1934, Bd. 68A, S. 19—85.
- Hiemstra S. A. An easy method to obtain X-ray diffraction patterns of small amounts of material.— Amer. Mineral., 1956, 41, N 5—6.
- Markham N. L. Syntetic and natural phase in the system Au—Ag—Te.— Econ. Geol., 1960, N 6—7.
- Martin R. Courbes de dispersion des pouvoirs reflecteurs de quelques tellurures naturels.— Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, 1937, t. 204, p. 598.
- Orcel J. L'éclat des mineraux et la mesure de leurs pouvoirs reflecteurs.— Arch. Musee hist. nat., 1935, 6, Sept. 12, p. 171—188.
- Peacock M. A. On joseite, grünlingit, orueteite.— Univer. Toronto Stud., Geol. ser., 1941, 47.
- Peacock M. A., Thompson R. M. Montbrayite, a new gold telluride.— Amer. Miner., 1946, 31, p. 515—526.
- Picot P., Pierrot P. La roquesit, premier mineral d'indium CuJnS_2 .— Bull. Soc. Franç. Miner. Crist., 1963, v. 86, 1.
- Ramdohr P. Die Erzminerale und ihre Verwachsungen.— Academie Verl. Berlin, 1962.
- Strunz H., Geier B. H., Seeliger E. Gallit, CuGaS_2 , das erste selbstsandige Galliummineral und seine Verbeitung in den Erzen der Tsumeb und Kipushi-Mine.— N. Jahrb. Min., Monatsh., 1958, H. 11/12.
- Thompson R. M. The telluride minerals and their occurence in Canada.— Amer. Mineral., 1949, 34, p. 342—382.
- Uytendogaard W. Tables for microscopic identification of ore minerals. Princeton Univer. Press, 1951.

Ю. С. Бородаев

**ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА
СХОДЯЩЕГОСЯ ОТРАЖЕННОГО СВЕТА
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МИНЕРАЛОВ
ПОД МИКРОСКОПОМ МИН-8**

В настоящее время во многих зарубежных странах получил распространение метод изучения рудных минералов в сходящемся отраженном свете. Согласно решению Международной комиссии по рудной микроскопии, полное стандартное описание рудных минералов должно включать константы, полученные этим методом. Судя по данным, приведенным в опубликованной литературе, в нашей стране исследование рудных минералов в коноскопии до сих пор не получило распространения. Поэтому кажется целесообразным кратко изложить основы этого метода, его возможности, а также сообщить первые результаты исследования минералов в сходящемся отраженном свете на отечественной аппаратуре.

Впервые поляризационные фигуры при отражении сходящегося поляризованного света были описаны Нейербургом в 1947 г., который, однако, не дал им физического объяснения (Neuerburg, 1947, 1948). С 1950 г. изучением этих явлений занимается группа исследователей во главе с Е. Кемероном в лаборатории экономической геологии Висконсинского университета (США). Кемерон и его сотрудники в ряде статей дали правильное физическое истолкование поляризационных фигур, рассматривая их как результат вращения плоскости поляризации отраженного света. Они детально описали методику наблюдения этих фигур и предложили использовать их для получения дополнительных диагностических признаков и констант рудных минералов (Cameron, Green, 1950; Cameron, 1951, 1957, 1961; Green, 1952; Cameron, Hutchinson, Green, 1953).

Математический вывод всех фигур впервые произведен бельгийским исследователем Бёньи (Beugnies, 1958). Предложенный метод при минераграфических исследованиях успешно использовался целым рядом ученых. Группой Е. Кемерона получены соответствующие константы для 82 рудных минералов (Cameron, Davis

и др., 1961). Грей и Миллмен (Gray, Millman, 1962) изучали зависимость вращательных свойств от отражательной способности. Хейс (Hase, 1952) использовал поляризационные фигуры для диагностики минералов из группы теллуридов, Гутчинсон (Hutchinson, 1953) — для диагностики сульфоарсенидов кобальта и никеля. Леонард (Leonard a. oth., 1962), используя различные методы диагностики, применил для установления отличий ильваита от минералов группы людвигит — вонсенит также и сходящийся свет.

Описываемый метод состоит в следующем. Применяя объективы больших увеличений ($40\times$ и более), в рудном микроскопе получают сходящийся свет. В данном случае свет коноскопируется только объективом вследствие сильного преломления идущих через него и падающих на полированную поверхность лучей. Поляризационные фигуры получают так же, как и в проходящем свете: при скрещенных николях с линзой Бертрана или без окуляра (в последнем случае можно использовать накладную диафрагму). Фигуры исследуются при разных положениях столика микроскопа и при вращении анализатора с градуированной шкалой, что позволяет устанавливать ряд констант и свойств минералов.

Явления, которые наблюдаются при коноскопии отраженного света у изотропных и анизотропных минералов, несколько различны.

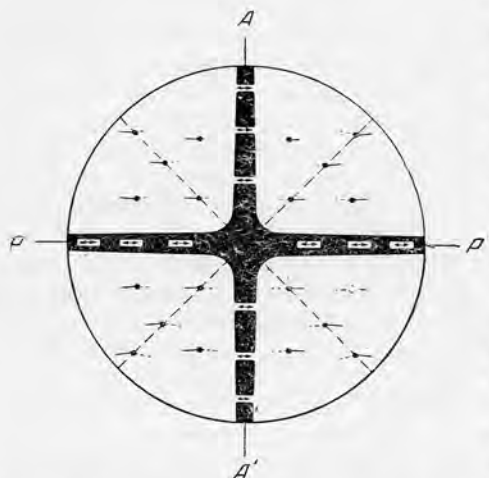
У изотропных минералов: а) при полностью скрещенных николях появляется черный крест, не исчезающий при вращении столика микроскопа; б) при повороте анализатора черный крест распадается на две гиперболы, расходящиеся в стороны по диагональным направлениям поля зрения; в) у некоторых минералов в белом свете на вогнутых и выпуклых сторонах гипербол появляются характерные цветные каймы.

У анизотропных минералов: а) в положении полного угасания минерала (в параллельном свете) при коноскопировании появляется черный крест; б) при повороте столика на 45° в любое из двух положений максимального просветления черный крест распадается на две гиперболы, расходящиеся вдоль диагоналей поля зрения на определенное для данного минерала расстояние; в) у многих минералов в белом свете гиперболы также характеризуются цветными каймами.

Эти поляризационные фигуры внешне очень сходны с коноскопическими фигурами в проходящем свете, однако причины их возникновения иные. Е. Кемерон дает следующее физическое истолкование наблюдаемых явлений.

Несмотря на то, что используется свет, прошедший через поляризатор и, следовательно, имеющий плоскости колебаний для всех лучей одного определенного направления (например, широтного, как это показано на фиг. ¹), при выходе из сильного объектива

¹ Фиг. 1—6 настоящей статьи даны по Е. Кемерону (1961).



Фиг. 1. Схема возникновения поляризационной фигуры у изотропного минерала. Поляризатор (PP') и анализатор (AA') точно скрещены.

Стрелки показывают азимуты колебания падающих и отраженных лучей в точках, лежащих на ортогональных диаметрах поля. В квадрантах между балками направления колебания падающих лучей показаны сплошными линиями, отраженных — пунктиром. В монохроматическом свете.

поворота или, как чаще принято говорить, величина вращения плоскости поляризации падающих лучей в пределах четырех квадрантов усиливается в сторону от оптического центра поля и от ортогональных диаметров.

Если предположить отсутствие каких-либо дополнительных явлений при отражении, эти лучи, пройдя обратный путь от полированной поверхности через объектив и испытав в нем противоположное, но равное первому вращение, должны погаситься анализатором. Однако при отражении возникает дополнительное некомпенсированное вращение, величина которого зависит от ориентировки колебания падающего луча и усиливается с углом падения и с расхождением плоскости колебания и плоскости падения луча. Это вращение, которое Е. Кемерон называет вращением отражения, обусловлено тем, что компоненты ко-

образуется пучок сходящегося света с несколько различными азимутами колебаний. В этом пучке лучи, падающие на полированную поверхность изотропных минералов или изотропных сечений одноосных кристаллов вдоль ортогональных направлений поля зрения, сохраняют плоскости колебаний прежней ориентировки, т. е. остаются параллельными направлению поляризатора¹. При отражении их азимут колебания не изменяется, и они гасятся анализатором. Все остальные лучи пучка вследствие поворота при преломлении в объективе имеют направления плоскостей колебания, ориентированные под небольшими углами к плоскостям колебаний в анализаторе. На фиг. 1 видно, что величина

¹ Явления в сходящемся свете у сильно поглощающих изотропных минералов, таких, как самородные элементы, значительно усложняются повышенной эллиптичностью отраженных колебаний и здесь не рассматриваются.

лебания, параллельные и перпендикулярные плоскости падения, отражаются с различными амплитудами (фиг. 2).

Направления вращений одинаковы в противоположных квадрантах поля зрения и симметричны относительно ортогональных диаметров (см. фиг. 1). В каждом квадранте величины углов вращения отражения изменяются также симметрично, усиливаясь в стороны от оптического центра и от ортогональных диаметров. Это связано с аналогичным распределением углов вращения падающих лучей, вызванного преломлением в объективе. Естественно, что в пределах квадрантов отраженные лучи не гасятся анализатором.

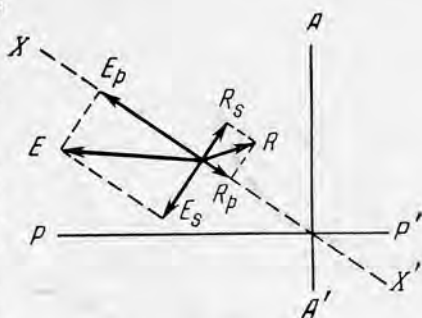
Таким образом, при вынутом окуляре или включенной линзе Бертрана в поле зрения возникает черный крест (см. фиг. 1), напоминающий интерференционную фигуру, получаемую в проходящем свете на базальных сечениях одноосного минерала.

Балки креста являются геометрическим местом точек, где плоскости колебаний падающих и отраженных лучей не испытывают вращения и лучи гасятся анализатором. Промежуточные участки поля, в которых плоскости колебания лучей лежат под разными углами к плоскости поляризации анализатора, остаются освещенными.

При повороте анализатора по часовой стрелке или против нее от положения полного скрещивания вследствие отмеченного выше симметричного изменения углов вращения отражения крест распадается на две изогирь. По мере увеличения поворота анализатора изогирь расходятся вдоль одного из диагональных направлений поля зрения.

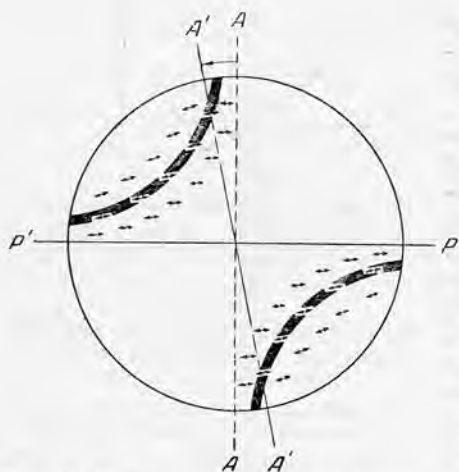
Из фиг. 3 видно, что каждая гипербола есть геометрическое место точек, в которых плоскости колебаний отраженных лучей перпендикулярны направлению колебаний в повернутом анализаторе.

Часто отмечающиеся при наблюдении в белом свете вдоль выпуклых и вогнутых сторон гипербол цветные каймы (фиг. 4) возникают в связи с дисперсией угла вращения отражения для разных длин волн. Для каждой длины волны по обеим сторонам



Фиг. 2. Схема, объясняющая причины вращения плоскополяризованного луча при отражении.

E — азимут колебания падающего луча; E_p — компонента E , параллельная плоскости падения (XX') луча; E_s — компонента E , перпендикулярная плоскости падения; R — азимут колебания отраженного луча; R_p — компонента R , параллельная плоскости падения; R_s — компонента R , перпендикулярная плоскости падения.

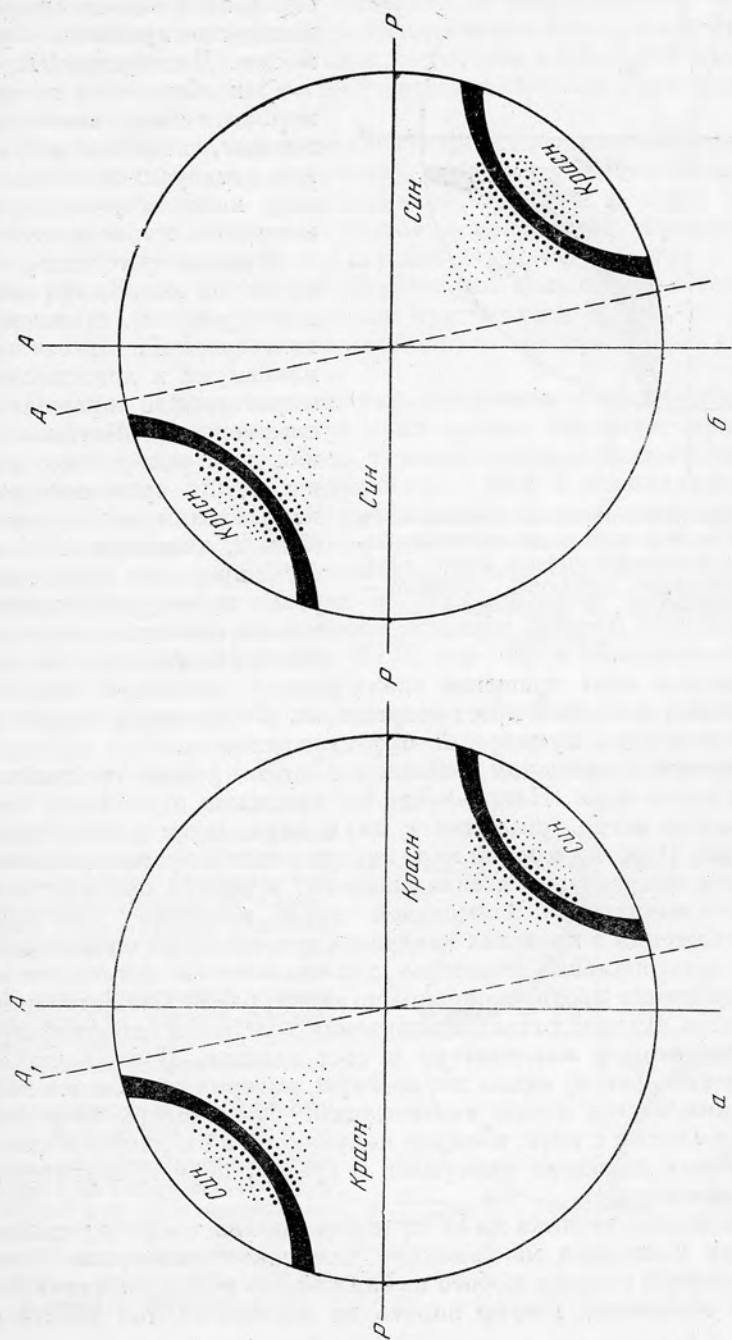


Фиг. 3. Схема возникновения расходящихся изогир при повороте анализатора ($A'A'$). В монохроматическом свете.

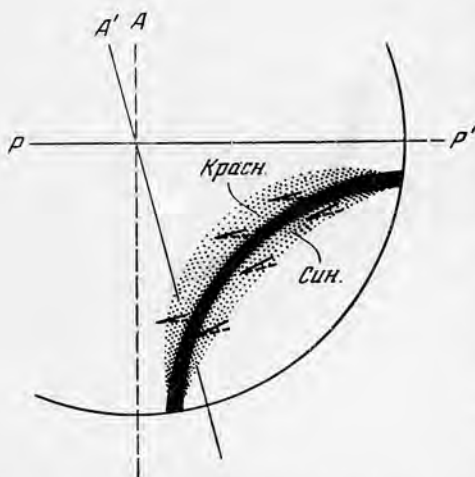
Дисперсия $v > r$ характерна, например, для пирита и кобальтина; для галенита, магнетита, сфалерита, хромита и др. $DR_r = r > v$. Если величина дисперсии незначительна, то каймы окрашены слабо или могут совсем отсутствовать (пентландит). Таким образом, относительная дисперсия вращения отражения может служить определенным диагностическим признаком.

Причины, вызывающие поляризационные фигуры у анизотропных минералов в разрезах, не параллельных изотропным сечениям, более сложные. В данном случае помимо вращения, вызванного отражением, имеет место вращение плоскости поляризации, обусловленное анизотропией, равно нулю, когда разрез минерала находится в положении темноты, и максимально, когда он повернут в любую сторону на 45° . Эффект вращения вызывается тем, что луч света, падающий на полированную поверхность, распадается (на этот раз вследствие анизотропии минерала) на две составляющие, которые отражаются с различными амплитудами (Волинский, 1947). Если анизотропный минерал находится в одном из четырех положений максимального угасания и вращение, обусловленное анизотропией, равно нулю, действует только вращение отражения. В этом случае имеют место все явления, описанные выше для изотропных минералов, т. е. в коноскопии виден черный крест, распадающийся на две изогир при повороте анализатора, вдоль гипербола также могут возникать цветные каймы, указывающие на дисперсию вращения отражения. Последнее позволяет и у анизотропных минералов в положении полного угасания

гипербола гасятся только те лучи, плоскости колебания которых перпендикулярны направлению повернутого анализатора (фиг. 5). Если углы вращения синего света больше, чем красного, то на вогнутых сторонах гипербола возникают синие каймы, на выпуклых — красные (фиг. 4, а и 5). При обратном соотношении углов расположение кайм соответствует фиг. 4, б. Эти явления Е. Кемерон (1950) назвал относительной дисперсией отражения и предложил обозначать первую схему дисперсии $DR_r = v > r$ (dispersion of the reflection rotation), вторую — $DR_r = r > v$.



Фиг. 4. Расположение цветных кайм при относительной дисперсии вращения отражения $v > r$ (а) и $r > v$ (б).
В белом свете.



Фиг. 5. Схема возникновения цветных кайм дисперсии при повороте анализатора. Направления колебаний синего света показаны сплошными линиями, красного — пунктирными. В белом свете.

определить относительную дисперсию вращения отражения. Дисперсией $DR_r = r > v$ обладают, например, антимонит, ковеллин, гематит, никелин; обратная дисперсия наблюдается у халькопирита, арсениопирита, марказита.

При повороте минерала на 45° от положения темноты вращения, вызванное анизотропией, достигает максимума и должно суммироваться с вращением отражения. Поскольку, как уже говорилось выше, вдоль ортогональных направлений поля зрения (фиг. 6, диаметры $A'A$ и $P'P$) вращение отражения равно нулю, проявляется только вращение, вызванное анизотропией. В свя-

зи с наличием этого вращения вдоль данных диаметров темноты не возникает, и черный крест отсутствует. В пределах квадрантов поля действует суммарный эффект вращения.

Направление вращения, обусловленное анизотропией, постоянно для всех точек поля. Направление же вращения отражения, как было сказано выше, различно в двух парах противоположных квадрантов. Поэтому в одной паре квадрантов оба вращения имеют одинаковое направление и складываются; в другой они противоположны и вычитаются. В последнем случае, поскольку угол вращения отражения в пределах квадранта возрастает от оптического центра и ортогональных диаметров, должна иметься система точек, где оба вращения противоположны по знаку, равны и взаимно компенсируются. В таких точках направления колебаний оказываются перпендикулярными к анализатору и свет гасится. В этом случае в поле зрения (фиг. 6) видны две изогирь, которые и являются геометрическим местом точек компенсации. Эти изогирь по внешнему виду сходны с теми, которые получаются в сходящемся свете у прозрачных двусосных минералов в срезах, перпендикулярных острой биссектрисе.

При повороте столика на 45° от положения на темноту расстояние между изогирями максимально для каждого минерала. Вращение столика в сторону любого из ближайших положений темноты вызывает сближение изогир вплоть до восстановления креста в

момент полного погасания минерала. В зависимости от направления вращения столика и частного положения темноты изогир будут двигаться или в СЗ и ЮВ квадранты, или в СВ и ЮЗ квадранты. При повороте столика на 360° движение изогир в эти пары квадрантов сменится дважды.

Таким образом, причины возникновения описанной выше поляризационной фигуры комплексны, и степень расхождения изогир для данной системы микроскопа обусловлена, с одной стороны, вращением отражения, и с другой, — вращением, вызванным анизотропией минерала. Максимальное разделение изогир у каждого минерала будет в срезах с наибольшей анизотропией (например, параллельных оси c у одноосных кристаллов). В этих же сечениях максимальным будет и угол вращения, обусловленный анизотропией.

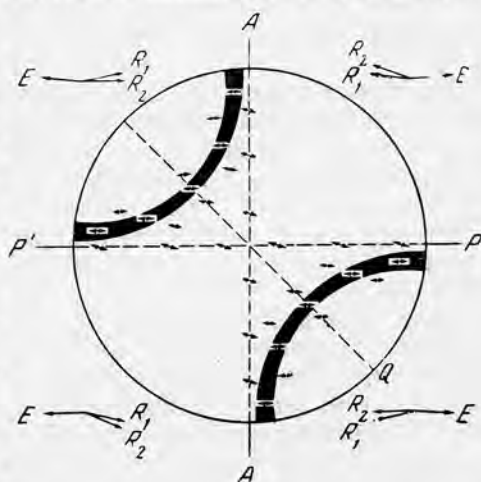
Степень расхождения изогир, оцененная в процентах относительно всей длины диаметра поля зрения, является характерным признаком минералов. Так, у молибденита она достигает 90%, у антимонита — 70%, у марказита — 20% и минимальна у халькопирита — всего 5%. Величина наибольшего угла вращения, вызванного анизотропией, представляет важную константу анизотропных минералов. Используя поляризационную фигуру, ее можно измерить независимо от угла вращения отражения и намного точнее, чем это делается обычным методом в параллельном свете, описанным Орсе́лем (1936, стр. 13) и Капдеком (Capdeville, 1946).

Для определения угла вращения в коноскопии анизотропный минерал необходимо ориентировать под углом 45° к положению полного угасания, получив тем самым максимальное расхождение

Фиг. 6. Схема возникновения поляризационной фигуры у анизотропного минерала при повороте столика на 45° . Стрелками в поле зрения показаны направления колебаний отраженных лучей. Вращение, вызванное анизотропией минерала, идет по часовой стрелке. Малые диаграммы по краям отображают направления колебаний в вершинах изогир и в симметричных им точках свободных квадрантов.

E — азимут колебания падающего луча; R_1 — азимут колебания отраженного луча после вращения отражения; R_2 — то же после вращения отражения и вращения, вызванного анизотропией минерала.

В монохроматическом свете.



изогир, затем поворотом анализатора из положения скрещивания добиться восстановления креста. Как уже было отмечено, вдоль ортогональных диаметров поля зрения отражаются лучи, испытывающие вращение только за счет анизотропии минерала. Поэтому число градусов поворота анализатора, при котором эти лучи гаснут (восстанавливается крест), и есть мера угла вращения, вызванного анизотропией. Поскольку у поглощающих кристаллов угол вращения зависит также от эллиптичности колебаний, полученная величина для рудных минералов по существу не представляет собой истинного значения угла вращения анизотропии; Е. Кемерон предложил называть ее видимым углом вращения с символом A_r (apparent angle of rotation).

Видимый угол вращения также испытывает дисперсию, характерную для каждого минерала. Вследствие этого изогир, возникающие при повороте столика, имеют цветные каймы, аналогичные уже описанным. По ним также можно судить о характере относительной дисперсии (DA_r), однако явления в этом случае намного сложнее и с большим трудом поддаются истолкованию. У некоторых минералов дисперсия настолько сильна, что цветные каймы не дают возможности восстановить четкий крест и тем самым получить точные отсчеты на шкале анализатора. Поэтому измерения A_r целесообразно проводить в монохроматическом свете. При этом разность значений A_r для крайних длин волн видимой части спектра дает абсолютную величину дисперсии видимого угла вращения в градусах и позволяет судить о схеме дисперсии.

Углы видимого вращения колеблются для разных анизотропных минералов в достаточно широких пределах. Так, для света с длиной волны 589 нм, по данным Е. Кемерона и др. (1961), они варьируют от $0,0^\circ$ у арсенопирита до $11,9^\circ$ у ковеллина и $16,3^\circ$ у графита. При длине волны 650 нм A_r у ковеллина достигает $23,2^\circ$.

Дисперсия видимого угла вращения также очень различна. Если взять разность величин A_r , определенных Е. Кемероном при длинах волн 470 и 650 нм, то у некоторых минералов, имеющих схему дисперсии $v > r$, значения DA_r составят: у молибденита $0,5^\circ$, у пирротина $0,7^\circ$, у марказита $1,0^\circ$, у антимонита $1,3^\circ$, у арсенопирита $1,6^\circ$. У ковеллина и пираргирита, обладающих относительной $DA_r = r > v$, эти величины соответственно равны $0,2$ и $17,5^\circ$.

Такое разнообразие значений с несомненностью указывает на то, что определение этих констант может оказать существенную помощь при диагностике минералов. Поскольку величина A_r зависит от кристаллографической ориентировки среза, за константу, характеризующую данный минерал, принимают максимальное значение видимого угла вращения, которое получается на главном сечении кристалла, обладающем максимальным эффектом анизотропии.

Одновременно с измерением A_r можно получить еще один существенный для диагностики признак — направление вращения (rotation sense), вызванного анизотропией, относительно каких-либо кристаллографических элементов минерального зерна (удлинения, спайности, двойникового шва и т. п.). Это определяется по тому, как вращается анализатор при восстановлении креста — по направлению к выбранному кристаллографическому элементу или от него. Результаты наблюдений Е. Кемерон (1950) предлагает записывать по следующей форме: $RS(+)$ спайн. (010) — в случае вращения по направлению к следу спайности в полированном шлифе; $RS(-)$ ось c — в случае вращения от оси c .

Таким образом, исследование поляризационных фигур позволяет определить следующие новые константы и свойства рудных минералов: 1) видимый угол вращения — A_r ; 2) абсолютную и относительную дисперсии видимого угла вращения DA_r ; 3) относительную дисперсию вращения отражения DR_r ; 4) величину расхождения гипербол при вращении столика микроскопа; 5) направление вращения, вызванного анизотропией, относительно кристаллографических элементов минерала.

В последних работах Е. Кемерон (1957, 1961) предложил использовать еще одну константу — разность фаз эллиптического отраженного колебания ($2v$) и разработал метод ее определения с помощью специальной более сложной аппаратуры. Она позволяет также измерять и величину A_r . Данный метод в настоящей статье не рассматривается.

Дополнительным признаком может служить характеристика внешнего вида поляризационных фигур и прежде всего цвет и густота окраски кайм дисперсии вдоль изогир. Последнее, хотя в некоторой степени и зависит от применяемой микроскопической системы, тем не менее позволяет приближенно оценивать величину дисперсии отражения.

Все эти свойства характерны лишь для анизотропных минералов, и только относительная дисперсия угла вращения присуща также изотропным веществам.

При выборе оптической системы отечественного производства для изучения поляризационных фигур в сходящемся свете наиболее пригодным оказался микроскоп МИН-8 с опак-иллюминатором ОИ-12 благодаря наличию линзы Бертрана и вращающегося анализатора со шкалой, а также хорошему качеству самой оптической системы. Наилучшие результаты были получены при объективе 40X, позволяющем работать с зернами минимального размера порядка 0,1 мм, которые давали пригодные для изучения фигуры. Применение объективов больших увеличений оказалось невозможным, так как они из-за сильного вращения проходящих сквозь них лучей (Ринне, Берек, 1937, стр. 137) вызывают появление черного креста даже при отсутствии отражающей поверхности. Монохроматический свет получался с помощью трех имеющихся в мик-

роскопе МИН-8 интерференционных светофильтров с длинами волн 486, 589 и 620 н.м.

С целью приспособления микроскопа к наблюдению в условиях коноскопии пришлось произвести в нем два очень несложных изменения:

1. Для измерения углов поворота анализатора имеющаяся на нем шкала с ценой делений 5° недостаточна. В связи с этим она была заменена на более дробную с делениями через 1° . Введение соответствующего нониуса позволило повысить точность отсчета до $0,1^\circ$.

2. Поскольку при измерениях приходится вращать анализатор в обе стороны от его нулевого положения, соответствующего полному скрещиванию, необходимо, чтобы это нулевое положение находилось в середине шкалы. Для этого опак-иллюминатор вместе с находящимся в нем поляризатором был повернут на 45° влево от его нормального положения.

Последовательность наблюдений и измерений поляризационных фигур на анизотропных сечениях следующая:

I.— 1. При точно скрещенных николях выбранное зерно ставят в положение максимального угасания. Удаляют окуляр или вводят линзу Бертрана. В поле зрения появляется черный крест.

2. Вращают анализатор. Крест распадается на две гиперболы. Наблюдают характер цветных кайм и делают вывод об относительной дисперсии отражения (DR_r).

II.— 1. Восстанавливают нулевое положение анализатора. В поле зрения снова возникает крест. Берут отсчет на столике и записывают его как нулевую точку.

2. Поворачивают столик микроскопа на 45° по часовой стрелке. Изогиры, на которые распадается крест, расходятся на максимальное расстояние. Наблюдают цветные каймы, свидетельствующие об относительной дисперсии видимого угла вращения (DA_r), и оценивают степень расхождения изоград в процентах к диаметру поля зрения.

III.— 1. Заменяют белый свет на монохроматический. Вращением анализатора восстанавливают крест. Отмечают направление поворота анализатора относительно определенного кристаллографического элемента минерала и тем самым определяют направление вращения, вызванного анизотропией, по отношению к тем же элементам.

2. Определяют по шкале угол поворота анализатора, величина которого соответствует видимому углу вращения (A_r).

3. Для уточнения полученной величины столик микроскопа поворачивают по часовой стрелке еще на 90° , сохраняя прежнее смещенное положение анализатора. Изогиры расходятся на величину, в два раза большую, чем в первом случае. Вращая анализатор в сторону, противоположную предыдущему повороту, снова восстанавливают крест и берут отсчет по шкале в качестве повторного значения A_r .

4. Поворачивают столик микроскопа на 45° от нулевой точки, теперь уже против часовой стрелки. Повторяя те же операции, получают еще два значения A_r .

5. Среднее арифметическое из всех четырех отсчетов принимают за окончательную измеренную величину видимого угла вращения.

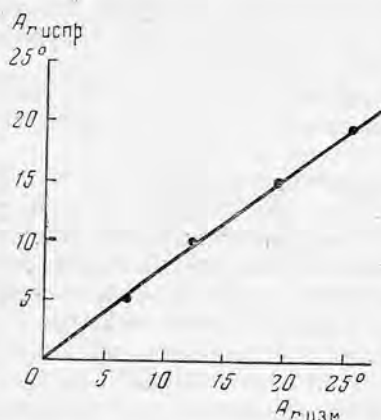
Как правило, крест, восстанавливаемый вращением анализатора, получается не очень четким. Поэтому каждый замер A_r рекомендуется повторять не менее 5 раз. Для повышения четкости поляризационных фигур особенно в монохроматическом свете полезно усилить источник света, а также по возможности заменить поляроид в анализаторе на призму николя. Последнее легче всего сделать, используя накладной анализатор (нами применялся накладной анализатор фирмы Лейц, устанавливавшийся на тубусе микроскопа с помощью специально изготовленного переходника).

При измерениях необходимо учитывать возможные ошибки, главными источниками которых, согласно Е. Кемерону и др. (1953), являются: 1) натяжение в объективах; 2) неточность скрепления николей; 3) дополнительное вращение, вызываемое отражающей пластинкой опак-иллюминатора.

Применение объективов с заметным натяжением совершенно исключено. Точность скрепления можно легко проверить, установив на столик какой-нибудь слабо поглощающий изотропный минерал (например, сфалерит). При правильном положении николей в сходящемся свете в поле зрения должен быть четкий ненарушенный крест. Влияние пластинки может быть скорректировано путем построения кривой, получаемой для каждого используемого микроскопа. Для этого, работая в условиях проходящего параллельного света, поляризатор поворачивают в одну сторону последовательно через 5° и каждый раз восстанавливают темноту поворотом анализатора. Последний всегда поворачивается на большее число градусов, чем поляризатор. Разница отсчетов углов на шкалах анализатора и поляризатора и составляет величину вращения, вызываемого отражающей пластинкой, для соответствующих положений анализатора. Построенная по этим данным кривая (фиг. 7) позволяет быстро вводить поправку в каждую измеренную величину A_r .

Запись полученных измерений A_r удобно вести по форме, приведенной в табл. 1 (в качестве примера даны замеры на сечении (010) кристалла ильваита).

В качестве одного из первых объектов исследования в сходящемся отраженном свете нами были взяты ориентированные срезы кристаллов ильваита из Тетюхинского скарново-полиметаллического месторождения. Этот ильваит был ранее минералогически изучен Л. Н. Хетчиковым (1956). Подобный выбор обусловлен следующим: ильваит сильно анизотропный минерал, и все явления коноскопии выражены у него достаточно отчетливо; наличие



Фиг. 7. Зависимость исправленных значений $A_{r \text{ испр.}}$ от измеренных $A_{r \text{ изм.}}$ для микроскопа МИН-8, на котором производились определения (при $\lambda = 589 \text{ нм}$).

хорошо образованных крупных кристаллов позволяет иметь точно ориентированные срезы; и, наконец, ильваит был исследован за рубежом этим же методом (Cameron a. oth., 1961; Leonard a. oth., 1962), что дает возможность сопоставления результатов исследования.

Изучение проведено на трех срезах, параллельных главным кристаллографическим сечениям минерала, — (100), (010) и (001) под микроскопом МИН-8 с накладным анализатором. Средняя квадратичная ошибка измерений A_r , выполненных для этих сечений, лежит в пределах от $0,3^\circ$ [сечение (001)] до $0,6^\circ$ [сечение (100)]. Были сделаны также контрольные измерения в минералогическом

отделе ИГЕМ АН СССР на универсальном микроскопе MeF фирмы Райхерт, показавшие хорошую сходимость результатов. Данные наблюдений сведены в табл. 2, в которую для сравнения включены значения некоторых величин, полученные Е. Кемероном и др. (1961).

Рассмотрение таблицы показывает, что свойства поляризационных фигур и прежде всего величина A_r зависят, как это и следовало ожидать, от кристаллографической ориентировки разрезов. Они непосредственно связаны со степенью анизотропии этих сечений. Минимальными A_r и его дисперсией обладает разрез (001), анизотропия которого почти незаметна. Для этого же сечения характерно ничтожное расхождение изогир при положении столика на 45° и отсутствие относительной дисперсии отражения. Наоборот, сечение (100), обладающее максимальной анизотропией, имеет и наибольшую степень проявления вращательных свойств. Близким к нему по силе анизотропии, величине видимого угла вращения, степени дисперсии и другим свойствам является сечение, параллельное (010).

Результаты измерений A_r в сечении (100) при длинах волн 589 и 620 нм по сравнению с соответствующими данными Е. Кемерона занижены (в зеленой области спектра измерения проведены при разных длинах волн и несопоставимы). Причины такого занижения остаются невыявленными. Как указывает Б. Леонард (Leonard a. oth., 1962), их данные измерений A_r ильвайта оказались также несколько меньшими по сравнению с данными Е. Кемеро-

Форма записи замеров видимого угла вращения A_r

№ обр. и сече- ние кри- сталла	Длина волны, н.м		486				589				620			
			вправо		влево		вправо		влево		вправо		влево	
	Повороты столика		45°	90°	45°	90°	45°	90°	45°	90°	45°	90°	45°	90°
Зп (010)	Замеры	1	3,9	4,3	4,8	4,0	7,7	6,5	7,0	7,7	8,8	9,6	8,0	9,0
		2	3,9	3,6	4,2	4,6	7,0	6,9	7,8	7,1	8,1	8,1	9,1	8,7
		3	4,5	3,9	5,0	3,2	7,0	8,0	6,9	7,9	10,0	9,7	9,9	8,7
		4	3,6	4,0	4,6	3,9	7,9	6,4	7,7	7,2	9,2	9,6	8,7	9,0
		5	4,2	4,1	3,9	4,1	6,8	7,1	7,9	7,7	9,7	9,3	9,6	9,3
		Σ	20,1	19,9	22,5	19,8	36,4	34,9	37,3	37,6	45,8	46,3	45,3	44,7
	Средн. из 5		4,0	4,0	4,5	4,0	7,3	7,0	7,5	7,5	9,2	9,3	9,1	8,9
	Средн. из 2		4,0		4,2		7,2		7,5		9,2		9,0	
	A_r изме- ренный		4,1				7,4				9,1			
	A_r с уче- том поправ- ки		3,2				5,2				6,3			

на. К сожалению, авторы не приводят численных характеристик, и мы лишены возможности сравнить их с нашими. Качественная характеристика поляризационных фигур у Б. Леонарда в основном совпадает с нашими данными, за исключением относительной дисперсии вращения отражения (DR_r); у этих авторов $v > r$ благодаря обратному расположению цветных кайм: серовато-голубых на вогнутых сторонах изогир и коричневато-красных на выпуклых.

* * *

Описанный метод изучения поляризационных фигур и вращательных свойств минералов, как правильно отмечает Е. Кемерон, не имеет большого самостоятельного значения, однако безусловно совместно с другими методами может в ряде случаев оказать существенную помощь при диагностике минералов, сходных по другим признакам. Положительной его стороной является сравнительная простота и быстрота получения целого комплекса диагностических признаков, среди которых имеются и количественные.

Таблица 2

Вращательные свойства различных сечений ильманта

Сечения	(100)	(010)	(001)
Относительная дисперсия вращения отражения DR_r	$r > v$ Слабая	$r > v$ Слабая	Нет
Направление вращения, вызванного анизотропией RS	(-) ось c		(+) ось b
Расхождение изогир в приближенных процентах к диаметру поля	50	50	5
Видимый угол вращения A_r в град. для:			
486 н.м	3,6	3,2	0,4
589 »	6,9	5,2	0,8
620 »	8,2	6,3	0,9
То же (по Кемерону)			
470 »	3,4	Не опр.	
589 »	8,2		
620 »	10,4		
Относительная дисперсия видимого угла вращения DA_r	$r > v$ Оч. сильная	$r > v$ Оч. сильная	Не проявл.
Величина дисперсии A_r , в град. для интервала 486—620 н.м	4,6	3,1	0,5
То же для интервала 470—620 н.м (по Кемерону)	6,0	Не опр.	
Поляризационные фигуры после вращения анализатора	Черные изогирь; светло-оранжевые каймы на вогнутых сторонах [на (100) более яркие]; бледные зеленовато-серые — на выпуклых		Черные изогирь на белом поле
Поляризационные фигуры при ориентировке минерала под углом 45° к положению полного угасания; ник. +	Черные узкие изогирь; широкие цветные каймы: на вогнутых сторонах яркие сине-зеленые, на выпуклых яркие оранжево-красные; поле между изогирями также оранжево-красное		Черные размытые изогирь на белом фоне; в середине поля серые каймы обеих изогирь смыкаются

В дальнейшем не исключено использование поляризационных фигур для определения кристаллографической ориентировки срезов минеральных зерен в полированных шлифах, а также для изучения зависимости вращательных свойств от состава в изоморфных рядах. Даже такая обычная операция, как правильная установка анизотропного минерала на темноту, гораздо точнее производится в сходящемся свете благодаря повышенной чувствительности формы поляризационной фигуры (черного креста) к положению николей. Поэтому крайне желательно, чтобы данный метод получил распространение в минералогической практике советских исследователей. В связи с этим нашей оптической промышленности рекомендуется при дальнейшем выпуске рудных микроскопов предусматривать возможность проведения на них наблюдений и измерений в коноскопии, внося необходимые конструктивные изменения в устройство приборов и в первую очередь те, о которых говорится в настоящем сообщении.

Л и т е р а т у р а

- В о л ы н с к и й И. С. Определение рудных минералов под микроскопом. Т. I, Госгеолиздат, 1947.
- О р с е л ь Ж. Измерение отражательной способности рудных минералов при помощи фотоэлемента (Реферативный перевод И. С. Волинского). В кн.: «Сб. методических работ по микроскопическому исследованию руд в отраженном свете». ОНТИ, М.—Л., 1936.
- Р и н н е Ф., Б е р е к М. Оптические исследования при помощи поляризационного микроскопа. ОНТИ, М.—Л., 1937.
- Х е т ч и к о в Л. Н. Об ильваните скарново-полиметаллических месторождений.— Минер. сб. Львовского минерал. о-ва, 1956, т. 10.
- B e u g n i e s A. Phénomènes d'optique cristalline observables par réflexion convergente de la lumière sur les surfaces polies. Etude théorique et expérimentale.— Bull. Soc. belge geol., 1958 (1959), v. 67, N 3.
- C a m e r o n E. N. The influence of the immersion medium on the rotation properties of anisotropic minerals in reflected light.— Econ. Geol., 1951, v. 46, № 1.
- C a m e r o n E. N. Apparatus and technique for the measurement of certain optical properties of ore minerals in reflected light.— Econ. Geol., 1957, v. 52, N 3.
- C a m e r o n E. N. Ore Microscopy. John Wiley, Inc., New York—London, 1961.
- C a m e r o n E. N., D a v i s J. H., G u i l b e r t J. M., L a r s o n L. T., M a n c u s o J. J., S o r e m R. K. Rotation properties of certain anisotropic ore minerals.— Econ. Geol., 1961, v. 56, N 3.
- C a m e r o n E. N., G r e e n L. H. Polarization figures and rotation properties in reflected light and their application to the identification of ore minerals.— Econ. Geol., 1950, v. 45, N 8.
- C a m e r o n E. N., H u t c h i n s o n R. W., G r e e n L. H. Sources of error in the measurement of rotation properties with the ore microscope.— Econ. Geol., 1953, v. 48, N 7.
- C a p d e c o m m e L. Propriétés optiques nouvelles de quelques minéraux de fer orthorhombiques.— Bull. Soc. franç. minéral., 1946, t. 69.
- G r a y I. M., M i l l m a n A. P. Reflection characteristics of ore minerals.— Econ. Geol., 1962, v. 57, N 3.

- Green L. H. The relationship between polarisation colors and rotation properties of anisotropic minerals.— *Econ. Geol.*, 1952, v. 47, N 4.
- Hase D. H. The application of polarization figures and rotation properties to the identification of certain telluride minerals.— *Econ. Geol.*, 1952, v. 47, N 8.
- Hutchinson R. W. Polarization figures and rotation properties as applied to the identification of some cobalt nickel sulfarsenides and related minerals.— *Econ. Geol.*, 1953, v. 48, N 6.
- Leonard B. F., Hilderbrand F. A., Vlisidis A. S. Members of the ludwigite-vonsenite series and their distinction from ilvaite. *Petrologic Studies*. A volume to honor A. F. Buddington, November, 1962.
- Neuerburg G. J. Optical figures obtained with the reflecting microscope.— *Amer. Mineral.*, 1947, v. 32, N 9—10.
- Neuerburg G. J. Effects of rotation of objectives on the optical properties of opaque mineral in polarized light.— *Amer. Mineral.*, 1948, v. 33, N 7—8.

МИКРОКРИСТАЛЛОМОРФОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ И СПОСОБА РОСТА И РАСТВОРЕНИЯ МИНЕРАЛОВ

Одной из важнейших задач геологической науки является разработка объективных критериев различия способа и последовательности кристаллизации минералов в породах и рудах. Выработка этих критериев происходит недостаточно эффективно. Об этом говорят непрекращающиеся споры магматистов и метаморфистов, которые никак не могут провести демаркационную линию между образованиями минералов, кристаллизующихся в полости, и образованиями минералов, кристаллизующихся путем замещения других минералов.

Из многочисленных предлагавшихся критериев различия способа и последовательности кристаллизации минералов при микроскопическом изучении шлифов объективными могут считаться лишь случаи прожилкового пересечения, псевдоморфного замещения с сохранением структурной ориентировки, коррозионного замещения и некоторые другие. Такие ранее неоспоримые критерии, как степень идиоморфизма, пойкилитовая структура могут трактоваться по-разному, когда в одном случае минерал можно назвать порфировым вкрапленником, а в другом — порфиробластом. На указанные обстоятельства уже обращалось внимание в научной литературе (Никитин, 1955; Беус, 1961).

Разрабатываемые критерии различия способа и последовательности кристаллизации минералов основываются главным образом на макроморфологических признаках. Микроморфология граней кристаллов очень слабо используется для подобных задач. Между тем условия роста и растворения кристаллов более всего запечатлеваются в деталях гранного микрорельефа. Детальное микроскопическое исследование гранного микрорельефа, особенно при больших увеличениях, при знании закономерностей связи формы, ориентировки, распределения, взаимоотношений гранных микроскульптур в зависимости от типа кристалла, особенностей его структуры, состава, симметрии и условий образования —

позволяют во многих случаях получить новые сведения о его генезисе. Для этой цели нами разработана специальная методика — микрокристалломорфологический анализ.

Принцип микрокристалломорфологического анализа

Под микроскопом, используя большие увеличения, интерферрометрию, фазовый контраст, электронную микроскопию, можно выявить любые детали гранного рельефа, начиная с элементарных фигур роста и растворения на разных гранях кристалла. Реберные формы геометрически правильных фигур роста и растворения на важнейших гранях кристалла позволяют вывести пространственные формы фигур роста и растворения.

Наблюдая под микроскопом геометрические элементы фигур роста и растворения, например, ребра в более сложных скульптурах роста и растворения, можно вывести и их пространственные формы. Для каждого конкретного минерала изучается набор пространственных форм роста и растворения, их комбинаций и другие микроморфологические особенности в зависимости от точно установленных условий образования; с этой целью изучаются минералы, для которых точно установлено происхождение гранного микрорельефа в результате роста или растворения, в результате свободного или стесненного роста, в результате растворения в кислой или щелочной среде и т. п. На основе полученных закономерностей можно установить происхождение гранного микрорельефа на том же минерале неясного генезиса.

Методика микрокристалломорфологического анализа

В микрокристалломорфологическом анализе используются метод сравнения и общие закономерности и критерии, которые здесь нами не рассматриваются.

Для установления условий образования изучаемого гранного микрорельефа на конкретном минерале необходимо следующее.

Прежде всего изучают литературу по общим закономерностям связи гранной микроморфологии с условиями роста и растворения кристаллов с учетом их структуры, сингонии, химического состава.

По литературным данным изучают структуру минерала, морфология которого будет анализироваться, и закономерности ее изменения от химического состава. Для большинства главных минералов, выяснение генезиса которых нас прежде всего интересует, кристаллическая структура известна.

На кристаллах того же минерала с хорошо изученным и доказанным генезисом изучают специфические особенности гранного микрорельефа в зависимости от состава и структуры минерала, а также от условий его роста и растворения.

Отдельно изучают гранный микрорельеф роста на кристаллах, выросших свободно (например, в пустотах, занорышах), на кристаллах, выросших в стесненных условиях (например, в грейзенах, скарнах), на кристаллах, растворявшихся в кислой или щелочной среде. При возможности ставят опыты по росту и растворению кристаллов в определенных условиях с последующим изучением их гранного микрорельефа. В результате вскрываются наборы простых форм микроскульптур роста и растворения, их комбинации и их геометрические элементы для каждого конкретного характера образования гранного микрорельефа минерала с учетом структурно-химической специфики его разновидностей. Удобно пользоваться простыми как реберными, так и пространственными формами и их элементами.

Особое внимание обращают на специфику симметрии, ориентировки, распределения, взаимоотношений отдельных микроскульптур и их геометрических элементов, проявленных в более сложных микроскульптурах. В любых сложных микроскульптурах анализируют состав и особенности комбинаций и взаимоотношений геометрических элементов, характерных для элементарных микроскульптур — фигур роста и растворения, выраженных в виде простых форм роста и растворения.

В заключительную стадию исследования проводят изучение гранного микрорельефа интересующего кристалла данного минерала с неясным генезисом и сравнивают особенности гранного микрорельефа его и ранее изученных кристаллов с известным генезисом. На основании этого сравнения и учета общих закономерностей и особенностей связи гранного микрорельефа с условиями образования кристаллов и их структурно-химическими характеристиками делают вывод об определенном генезисе изучаемого кристалла.

Заключение

Микрокристалломорфологический анализ применен нами при детальном исследовании процессов роста и растворения кристаллов берилла (Фекличев, 1961, 1962, 1963, 1964). В результате получен ряд закономерностей в морфологии кристаллов этого минерала, имеющих общее значение.

Микрокристалломорфологический анализ может быть применен к любому другому минералу с использованием тех же приемов, последовательности операций и критериев, которыми мы пользовались при изучении берилла. Методы и способы наблюдения и измерения элементов гранного рельефа под микроскопом, критерии отличия скульптур роста от скульптур растворения, скульптур свободного, совместного и метасоматического роста рассматриваются нами в других статьях.

Л и т е р а т у р а

- Б е у с А. А. О механизме образования идиоморфных кристаллов редкоземельных минералов в процессах замещения.— Труды ИМГРЭ, вып. 7. Изд-во АН СССР, 1961.
- Н и к и т и н В. Д. Особенности процессов формирования минералов при метасоматических явлениях.— В кн.: «Кристаллография», вып. 4. Изд-во ЛГУ, 1955.
- Ф е к л и ч е в В. Г. О колебательной штриховке на гранях призмы $(10\bar{1}0)$ кристаллов берилла.— Труды ИМГРЭ, вып. 7. Изд-во АН СССР, 1961.
- Ф е к л и ч е в В. Г. Исследование зональных кристаллов берилла из занорышей пегматитов.— Труды ИМГРЭ, вып. 8. АН СССР, 1962.
- Ф е к л и ч е в В. Г. Микрориссталломорфологическое исследование явлений растворения кристаллов берилла.— Труды ИМГРЭ, вып. 18. Изд-во АН СССР, 1963.
- Ф е к л и ч е в В. Г. Берилл. Изд-во АН СССР, 1964.

Т. И. Соколова, Л. А. Логинова

ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ МИКРООБЪЕКТИВОВ

$30 \times 0,65$ И $100 \times 1,20$

ЙОД-МЕТИЛЕНОВОЙ ИММЕРСИИ

ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ И УГЛЕЙ

Среди микрообъективов, предназначенных для работы в отраженном свете, имеется большая группа иммерсионных, у которых между предметом и объективом вводится жидкость с определенными оптическими характеристиками. Существуют следующие виды иммерсий: масляная, или однородная, водная, глицериновая, вазелиновая, монобром-нафталиновая и йод-метиленовая. Не исключена возможность применения и других жидкостей. Применение иммерсионных жидкостей позволяет увеличить глубину резкого изображения, повысить контраст, увеличить апертуру объективов и, кроме того, создать естественные условия для живых биологических объектов.

Иммерсионные объективы имеют большие преимущества по сравнению с сухими объективами при исследовании объектов на рудном микроскопе, так как контрастнее выявляют микроструктуру и составляющие минералов и углей. Наибольший контраст изображения достигается с йод-метиленовой иммерсией, обладающей высоким показателем преломления. Е. Штах (Stach, 1958).

В табл. 1 приведены основные оптические характеристики иммерсионных жидкостей — показатель преломления (N_D), средняя дисперсия ($N_F - N_C$) и температурный коэффициент dn/dt .

При исследовании слабо отражающих объектов, например, полированных шлифов углей, наблюдается вуалирование изображения, вызванное рефlekсами от поверхностей линз объектива. Вредные рефlekсы от поверхностей особенно сильно проявляются в изображении, полученном с помощью сухих объективов; у иммерсионных объективов рефlekсы можно несколько ослабить введением соответствующей иммерсии.

Б. Альперн и Г. Номарский (Alpern und Nomarski, 1954) предложили следующий способ устранения рефlekсов от поверх-

Таблица 1

Оптические характеристики иммерсионных жидкостей
при температуре 21°C

Иммерсия	N_D	$N_F - N_C$	$\frac{dn}{dt}$
Масляная	1,5150	0,0106	$-4,5 \cdot 10^{-4}$
Водная	1,3345	0,0059	$-4,2 \cdot 10^{-5}$
Глицериновая	1,4539	0,0076	$-2,2 \cdot 10^{-4}$
Вазелиновая	1,4816	0,0093	$-5,4 \cdot 10^{-4}$
Монобром-нафталиновая	1,6562	0,0319	$-5 \cdot 10^{-4}$
Йод-метиленовая	1,7413	0,0371	$-7 \cdot 10^{-4}$

ностей линз объектива. Между объективом и предметом помещается двоякопреломляющая пластинка с разностью хода между обыкновенными и необыкновенными лучами $\frac{1}{4} \lambda$. Так как при работе в отраженном свете лучи проходят через пластинку дважды, она действует как пластинка с разностью хода $\frac{1}{2} \lambda$ и поворачивает плоскость поляризации на 90° . Поэтому свет, отраженный от предмета, будет поляризован в другой плоскости, чем вредные рефлексy, отраженные от линз объектива. Эти последние могут быть устранены анализатором. Авторы указывают, что такой способ гашения рефлексов применим только к объективам слабых и средних увеличений. Фирма Лейтц Штах (Stach, 1957) разработала и изготовила объективы увеличений $3,2 \times$; $6 \times$ и $16,5 \times$, на которые надеваются колпачки с иммерсией. Дно колпачка снабжено двупреломляющей пластинкой $\frac{1}{4} \lambda$. При исследовании шлифов углей наилучшие результаты получены с йод-метиленовой иммерсией.

Отечественные объективы $30 \times 0,65$ и $100 \times 1,20$ йод-метиленовой иммерсии

Отечественные микрообъективы с высокопреломляющей иммерсией стали разрабатываться по инициативе И. С. Волынского. При его непосредственном участии составлено техническое задание на расчет комплекта объективов для рудного микроскопа. Задание предусматривало объективы двух вариантов: первый только с высокопреломляющей иммерсией и второй с высокопреломляющей иммерсией и двупреломляющей пластинкой $\frac{1}{4} \lambda$.

В 1960—1961 гг. изготовлены опытные образцы объективов йод-метиленовой иммерсии среднего и сильного увеличений, а именно, $30 \times 0,65$ и $100 \times 1,20$, после чего рассчитаны еще два типа объективов — $60 \times 0,90$ и $10 \times 0,30$. Все объективы рассчитаны в двух вариантах и составляют комплект, предусмотренный заданием.

На фиг. 1 и 2 представлены оптические схемы объективов йод-метиленовой иммерсии: $30\times 0,65$ без двупреломляющей пластинки и $100\times 1,20$ с двупреломляющей пластинкой $\frac{1}{4}\lambda$. Все линзы изготовлены из оптического стекла. Флюорит, обладающий остаточным двойным лучепреломлением, не применен.

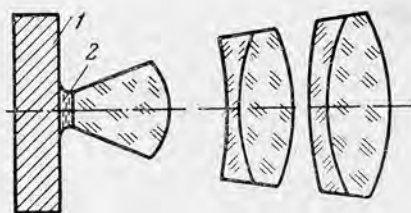
По характеру исправления aberrаций новые объективы относятся к ахроматам и сравнимы с объективами масляной иммерсии тех же апертур. Волновая aberrация хорошо исправлена для линий спектра D , C и F и не превышает $0,25\lambda$. Хроматическая aberrация положения исправлена для трех цветов. Вторичный спектр не устранен. Поэтому контуры мелких деталей в изображении слегка окрашены. Хроматическая aberrация увеличения у объектива $30\times$ равна $1,2\%$, у объектива $100\times$ — $1,5\%$. Таким же хроматизмом увеличения обладает ахромат $95\times 1,25$ масляной иммерсии и апохроматы. При работе с объективами $30\times$ и $100\times$ лучше применять компенсационные окуляры, у которых хроматизм увеличения имеет противоположный знак.

Рабочее расстояние у объектива $30\times$ равно $0,6\text{ мм}$, у объектива $100\times$ — $0,15\text{ мм}$.

Йод-метиленовая иммерсия в наших объективах наносится на препарат и фронтальную линзу обычным путем. Йод-метилен представляет летучую и пахучую жидкость, не меняющую концентрации, но обладающую большим температурным коэффициентом. Жидкость лучше сохраняется в темном флаконе и должна заменяться свежей по прошествии 3—4 месяцев.

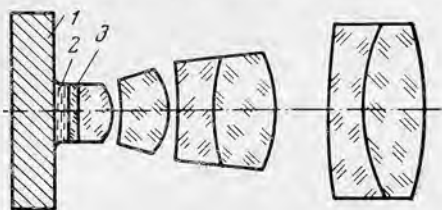
В объективах $30\times$ и $100\times$ (второго варианта) двупреломляющая пластинка $\frac{1}{4}\lambda$ изготовлена из кристаллического кварца и приклеена к фронтальной линзе. Оптическая ось кристалла перпендикулярна оптической оси объектива. При расчете объективов показатель преломления взят для обыкновенных лучей и aberrации вычислены для этих же лучей.

Конструкция оправы объективов выполнена таким об-



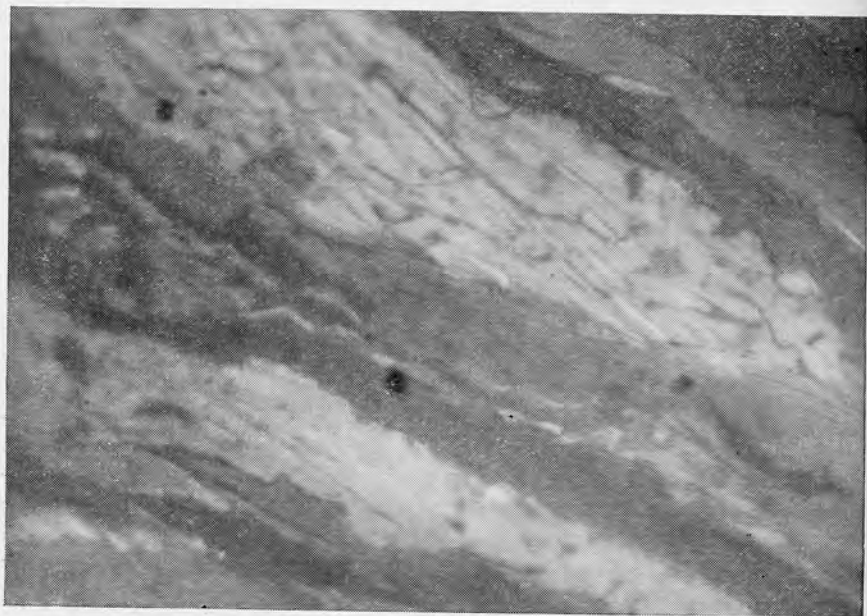
Фиг. 1. Оптическая схема ахромата $30\times 0,65$; йод-метиленовая иммерсия.

1 — объект; 2 — иммерсия.

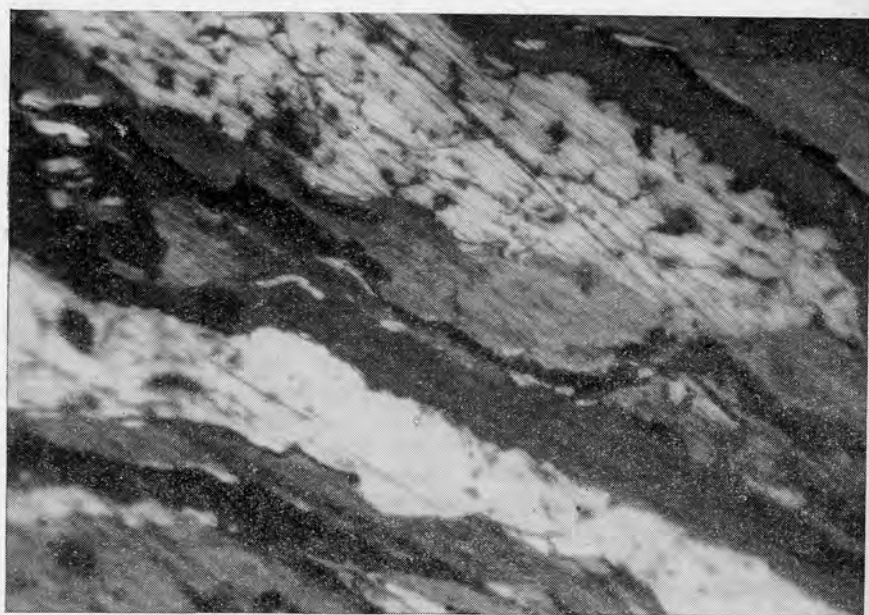


Фиг. 2. Оптическая схема ахромата $100\times 1,20$ с кварцевой пластинкой; йод-метиленовая иммерсия.

1 — предмет; 2 — иммерсия; 3 — кварцевая пластинка $\frac{1}{4}\lambda$.



Фиг. 3. Микрофотография полированного шлифа газового угля. Ахромат $30 \times 0,65$; йод-метиленовая иммерсия, окуляр $7\times K$.



Фиг. 4. Микрофотография полированного шлифа газового угля. Ахромат $30 \times 0,65$; йод-метиленовая иммерсия; кварцевая пластинка $\frac{1}{4} \lambda$; окуляр $7\times K$.

разом, что позволяет поворачивать объектив относительно оси микроскопа и тем самым устанавливать двупреломляющую пластинку на наилучшую контрастность объекта между скрещенными николями.

Испытание опытных образцов объективов $30 \times 0,65$ и $100 \times 1,20$ йод-метиленовой иммерсии проводилось визуально и фотографически на рудном микроскопе. Кроме того, объективы испытывались в Лаборатории минераграфии ИМГРЭ. В качестве объективов применялись аншлифы минералов и углей.

В результате испытаний установлено следующее.

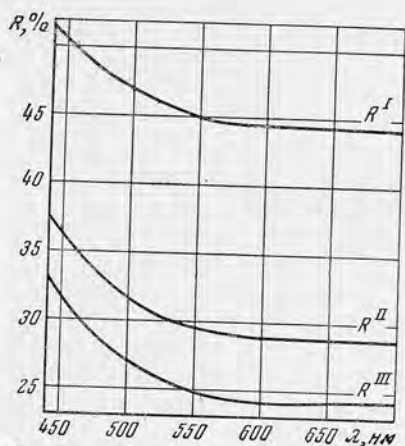
Новые объективы $30 \times$ и $100 \times$ йод-метиленовой иммерсии, изготовленные по первому варианту, дают резкое и контрастное изображение минералов. Вследствие более высокого показателя преломления йод-метилена новые объективы имеют преимущества, по сравнению с объективами масляной иммерсии, при диагностике минералов, о чем будет сказано ниже.

Объективы $30 \times 0,65$ и $100 \times 1,20$ йод-метиленовой иммерсии, изготовленные по второму варианту, т. е. с двупреломляющей пластинкой $\frac{1}{4} \lambda$, при исследовании аншлифов углей дали хорошие результаты. Изображение получается резкое и контрастное. Вредного рассеянного света почти нет. Поэтому объективы с полным основанием можно назвать безрефлексными. В качестве иллюстрации на фиг. 3 дана микрофотография аншлифа газового угля, полученная с объективом $30 \times 0,65$, не имеющим двупреломляющей пластинки, и на фиг. 4 — микрофотография того же места угля, полученная с объективом $30 \times 0,65$ с двупреломляющей пластинкой.

Результаты испытаний объектов с йод-метиленовой иммерсией

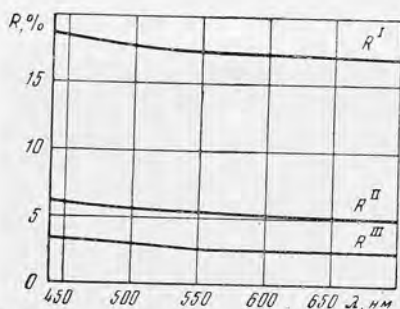
С переходом от явлений отражения в воздухе (сухие объекты $N_0 = 1$) к отражению в иммерсии всегда происходит уменьшение значения отражательной способности минералов, при этом тем большее, чем выше показатель преломления иммерсионной среды. В связи с этим отражательная способность (R) минералов при работе с объективами йод-метиленовой иммерсии ($N = 1,741$) значительно ниже по сравнению с объективами масляной иммерсии ($N = 1,515$) и очень сильно понижается по сравнению с работой в воздушной среде с сухими системами объективов. Соответственно это оказывает влияние на все оптические константы минералов, сопряженные с отражательной способностью — возрастает контрастность в освещенности различных зерен, сила эффектов двуотражения, внутренних рефлексов. Цветной оттенок минералов в общем случае становится более отчетливым.

Для иллюстрации этого положения нами были проведены измерения отражательной способности теннантита по спектру в раз-



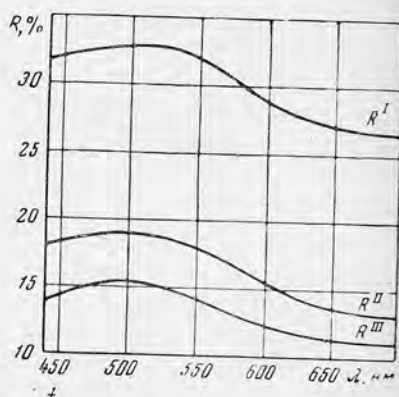
Фиг. 5. Кривые дисперсии отражательной способности галенита.

R^I , % — в воздухе; R^{II} , % — в масляной иммерсии; R^{III} , % — в йод-метиленовой иммерсии.



Фиг. 7. Кривые дисперсии отражательной способности сфалерита.

R^I , % — в воздухе; R^{II} , % — в масляной иммерсии; R^{III} , % — в йод-метиленовой иммерсии.



Фиг. 6. Кривые дисперсии отражательной способности теннантита.

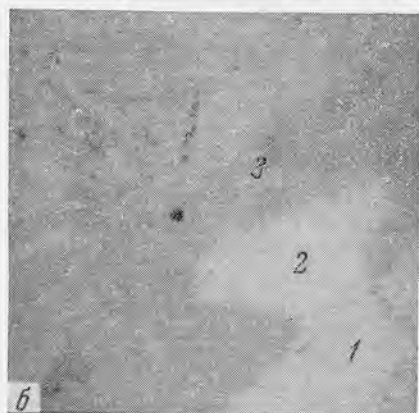
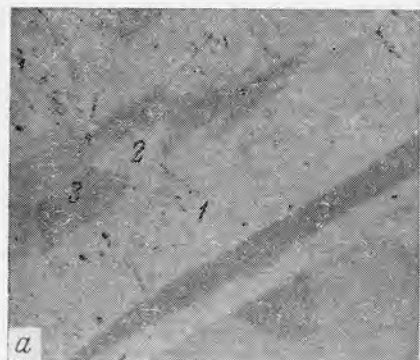
R^I , % — в воздухе; R^{II} , % — в масляной иммерсии; R^{III} , % — в йод-метиленовой иммерсии.

личных средах — в воздухе, в масляной и в йод-метиленовой иммерсиях. Эталоны для измерений служили галенит и сфалерит, R которых были вычислены по показателю преломления и коэффициенту поглощения последних. Результаты измерений приведены в табл. 2 и на графиках (фиг. 5—7). Из табл. 2 и графиков видно, что численные значения R^I всегда больше R^{II} , а R^{II} больше R^{III} .

Величина силы эффекта двуотражения и контрастности в освещенности зерен может быть определена, как показано в работах И. С. Волинского (1947), по формуле:

$$\Delta R_{\text{отн}} = \frac{R_1 - R_2}{R_1}.$$

Для примера нами вычислены значения контраста между сфалеритом и теннантитом в желтом свете при $\lambda = 580$ нм. В воздухе контраст составляет 0,45; в масляной иммерсии — 0,68, в йод-метиленовой иммерсии — 0,80, т. е. оптический контраст



Фиг. 8. Теллуrowисмутит 1,
алтаит 2, волинскит 3.
а — в воздухе, $\times 250$; б — в масляной им-
мерсии, $\times 500$; в — в йод-метиле-
не, $\times 750$

изображения сфалерита и теннантита в желтом свете при работе с йод-метиленовыми объективами возрастает сравнительно с сухими объективами почти вдвое, тогда как в масляной иммерсии в 1,5 раза. Различие в изменении контрастности от среды хорошо видно на фиг. 7, где показаны галенит, теннантит и сфалерит в трех различных средах. Особенно отчетливо это заметно на минералах, имеющих малую разницу в отражательной способности и цвете. На фиг. 8 видно, что контраст между теллуrowисмутитом, алтаитом и волинскитом с переходом к иммерсиям с большим показателем преломления отчетливо возрастает.

Цвет минерала в белом свете, как показали работы Ж. Орсея (1936) и И. С. Волинского (1947, 1949, 1963), определяется значениями дисперсии его отражательной способности и может быть наглядно проиллюстрирован на кривых (фиг. 5—7). Из фиг. 5—7 видно, что кривые дисперсии отражательной способности теннантита, галенита, сфалерита в воздухе, в масляной и в йод-метиленовой иммерсиях почти параллельны, что указывает на постоянство цветного тона минералов во всех средах. В зависимости

Таблица 2

Отражательная способность (R^I , % в воздухе; R^{II} , % в масляной иммерсии; R^{III} , % в йод-метиленовой иммерсии) галенита, теннантита, сфалерита

λ , нм	Галенит			Теннантит			Сфалерит		
	R^I	R^{II}	R^{III}	R^I	R^{II}	R^{III}	R^I	R^{II}	R^{III}
440	51,6	37,6	33,5	31,9	18,0	13,8	18,6	6,2	3,4
460	49,6	35,2	30,6	32,6	18,5	14,7	18,3	5,9	3,2
480	48,1	33,2	28,4	33,2	18,9	15,4	18,0	5,8	3,1
500	47,0	31,7	27,0	33,6	19,0	15,4	17,8	5,7	2,9
520	46,1	30,5	26,8	33,9	18,8	15,2	17,6	5,6	2,8
540	45,2	29,8	25,3	33,6	18,3	14,6	17,5	5,5	2,7
560	44,7	29,3	24,8	32,8	17,6	13,9	17,3	5,4	2,6
580	44,5	29,0	24,4	31,5	16,6	13,0	17,2	5,3	2,6
600	44,4	28,9	24,2	30,4	15,5	12,3	17,2	5,3	2,6
620	44,3	28,9	24,1	29,6	14,5	11,8	17,1	5,2	2,6
640	44,3	28,9	24,1	29,2	13,9	11,5	17,0	5,1	2,6
660	44,2	28,8	24,1	28,9	13,5	11,3	17,0	5,1	2,6
680	44,2	28,8	24,1	28,8	13,2	11,2	16,9	5,0	2,6
700	44,2	28,7	24,1	28,7	13,1	11,1	16,9	5,0	2,5

Таблица 3

Относительный контраст галенита в различных средах

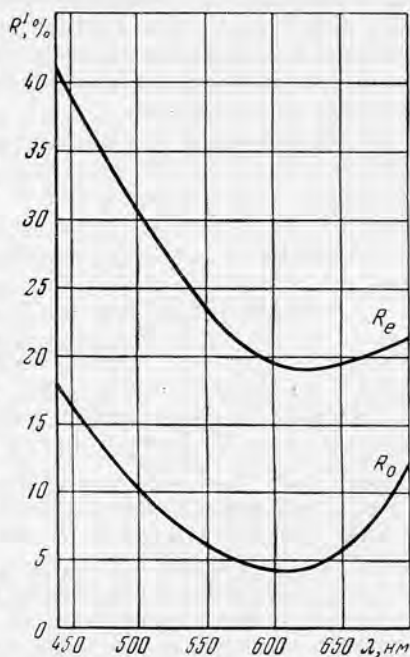
Иммерсионная среда	Галенит		
	λ , нм	R , %	$R_{\lambda_1} - \lambda_2$ отн.
Воздух	440	51,6	0,14
	700	44,2	
Масляная иммерсия	440	37,6	0,24
	700	28,7	
Йод-метиленовая иммерсия	440	33,5	0,28
	700	24,1	

от показателя преломления среды в общем случае меняется насыщенность цветного оттенка, которая может быть определена по формуле (Волинский, 1963). Рассмотрим это положение на примере крайних значений галенита. Так, для галенита отношение фиолетовой составляющей к красной, как видно из табл. 3, в воздухе

равно $R_{440\ 700}^I = 0,14$; в масляной иммерсии $R_{440\ 700}^{II} = 0,24$; в йод-метиленовой иммерсии $R_{440\ 700}^{III} = 0,28$, т. е. насыщенность цветного оттенка галенита в йод-метиленовой иммерсии отчетливее в 2 раза, чем в воздухе, а в масляной иммерсии — в 1,5 раза.

В некоторых, очевидно, единичных случаях иммерсия оказывает более резкое влияние на изменения оптических свойств минералов в отраженном свете. Яркий пример подобных аномальных явлений представляет ковеллин, у которого в зависимости от среды изменяется не только насыщенность цветного тона, но и цвет. Так, в воздухе, по данным Е. Мервина (Merwin, 1915), он обладает синим цветом, в щелочной иммерсии ($N = 1,36$) — бриллиантово-пурпурным, в бензине ($N = 1,50$) — красновато-пурпурным, в йод-метиле — красным.

Для ковеллина характерна еще та особенность, что в красной области спектра в иммерсии его отражательная способность не уменьшается, по сравнению с воздухом, как обычно, а, наоборот, возрастает.



Фиг. 9. Кривые дисперсии отражательной способности ковеллина.

R_e^I и R_0^I , % — в воздухе.

Выводы

1. Ахроматические объективы $30 \times 0,65$ и $100 \times 1,20$ йод-метиленовой иммерсии имеют преимущества по сравнению с объективами $30 \times 0,65$ и $95 \times 1,25$ масляной иммерсии, так как дают более контрастное изображение минералов и позволяют значительно расширить возможности точной диагностики микровключений.

Некоторым недостатком новых объективов является то, что йод-метилен травит минералы, содержащие серебро и свинец. Необходимо изыскать способы получения высокопреломляющей иммерсии, более нейтральной к веществу минерала.

2. При изучении полированных шлифов углей в поляризованном свете с объективами $30 \times 0,65$ и $100 \times 1,20$ с йод-метилено-

вой иммерсией и двупреломляющей пластинкой $\frac{1}{4} \lambda$, устраняются рефлексы от поверхности линз, благодаря чему получаются резкие и контрастные изображения. Для выявления всех преимуществ этих объективов необходимы их дальнейшие углететрографические исследования.

3. Объективы с йод-метиленовой иммерсией только начинают изготавливаться нашей отечественной промышленностью, но, по видимому, в дальнейшем будут использоваться шире, чем объективы с масляной иммерсией, так как йод-метиленовая иммерсия легко снимается со шлифа, не оставляя жирных или грязных пятен.

Л и т е р а т у р а

- В о л ы н с к и й И. С. Определение рудных минералов под микроскопом. Методическое руководство. Госгеолиздат, т. I, 1947; т. III, 1949.
- В о л ы н с к и й И. С. Измерение оптических постоянных с помощью прибора ОКФ-1. Изд-во АН СССР, 1963.
- О р с е л ь Ж. Измерение отражательной способности рудных минералов при помощи фотоэлемента (перевод с французского).— Сб. методических работ по микроскопическому исследованию руд в отраженном свете. ОНТИ, М.—Л., 1936.
- A l p e r n B. und N o m a r s k i C. Beitrag zur Verbesserung der mikroskopischen Prüfmethode und der Klassifizierung der Kohlen.— Bull. Soc. franç. mineral. crist., 1954, 75.
- M e r w i n E. Cowellite a singular case of chromatic reflection. —J. Wash. Acad. Sci., 1915, v. 5.
- S t a c h E. Die Wirkung der Olimmersion in der Kohlen-Auflicht Mikroskopie.— Mikroskopie, 1957, Bd. 12, Hf. 7/89.
- S t a c h E. Kohlen-Anschliff Mikroskopie mit Metylenjodid Immersion Brennstoff.— Chemie, 1958, N 4/2, Bd. 39, v. 5.

*Н. В. Иванова, И. А. Дружинина,
В. А. Ожигова,*

МИКРОФОТОМЕТРИЧЕСКАЯ НАСАДКА ФМЭ-1 К МИКРОСКОПАМ

Микрофотометрическая насадка ФМЭ-1 представляет интерес для исследования оптических характеристик малых объектов. Она освоена серийно и может найти применение в практике минералогических, металлографических, биологических и других лабораторий. Вместе с микроскопом она предназначена для измерения констант, связанных с отражательной или поглощательной способностью минералов, металлов и др. объектов.

Насадка устанавливается на микроскопы, имеющие гнездо для посадки наклонных окулярных тубусов. Через окулярный тубус насадки ведется наблюдение за объектом. Насадка позволяет проводить фотометрирование в белом свете и по точкам в монохроматическом свете; она снабжена блоком стабилизированного питания и электропультом, на котором находятся измерительный прибор и рукоятки управления.

Оптическая схема микрофотометрической насадки совместно с оптической схемой рудного поляризационного микроскопа МИН-9 показана на фиг. 1.

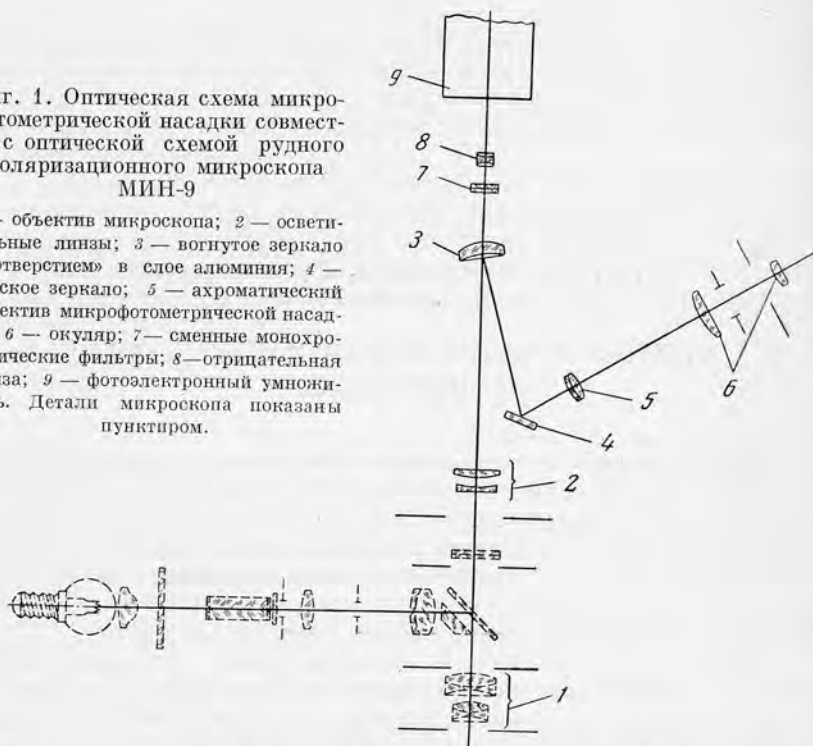
Лучи света, прошедшие через объектив микроскопа, идут через осветительные линзы, которые проектируют изображение объекта на вогнутое зеркало. Плоское зеркало и ахроматический объектив переносят изображение в фокальную плоскость окуляра.

В слое алюминия вогнутого зеркала оставлено «отверстие» диаметром 0,5 мм. Через это отверстие проходит узкий пучок света, который при помощи отрицательной линзы широким пучком направляется на катод фотоэлектронного умножителя. Отверстие в слое алюминия вогнутого зеркала проектируется в поле зрения окуляра в виде небольшого темного пятна. Между вогнутым зеркалом и отрицательной линзой вставляется сменный монохроматический светофильтр.

Общий вид оптической головки прибора, установленной на микроскопе МИН-9, показан на фиг. 2.

Фиг. 1. Оптическая схема микрофотометрической насадки совместно с оптической схемой рудного поляризационного микроскопа МИН-9

1 — объектив микроскопа; 2 — осветительные линзы; 3 — вогнутое зеркало с «отверстием» в слое алюминия; 4 — плоское зеркало; 5 — ахроматический объектив микрофотометрической насадки; 6 — окуляр; 7 — сменные монохроматические фильтры; 8 — отрицательная линза; 9 — фотоэлектронный умножитель. Детали микроскопа показаны пунктиром.



Электрическая схема прибора ФМЭ-1 предназначена для преобразования световых потоков в электрический сигнал, для усиления этого сигнала и его измерения компенсационным методом в относительных единицах. Электрическая схема прибора обеспечивает питание лампы микроскопа стабилизированным напряжением 8 в при силе тока до 2,5 а. От блока питания стабилизированное напряжение поступает в цепь фотоэлектронного умножителя, компенсационную измерительную цепь и на усилитель постоянного тока. Блок-схема электрической части прибора изображена на фиг. 3.

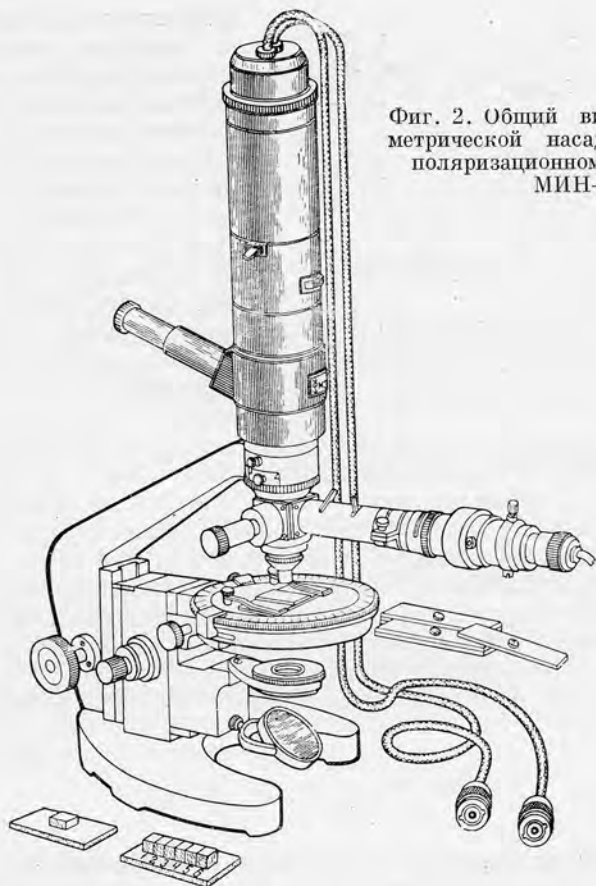
В блоке питания вмонтированы следующие составные части: электронный стабилизатор анодного напряжения измерительной схемы (150 в);

полупроводниковый стабилизатор напряжения осветительной лампы микроскопа и накала лампы измерительной схемы (86 в);

электронный стабилизатор анодного напряжения фотоэлектронного умножителя (1000—1500 в).

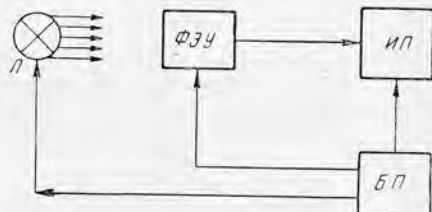
Степень стабилизации напряжения у всех трех стабилизаторов порядка $\pm 5\%$ при отклонении напряжения сети $\pm 10\%$ от номинального значения.

Фиг. 2. Общий вид микрофото-
метрической насадки на рудном
поляризационном микроскопе
МИН-9.



Измерительный пульт и блок питания показаны на фиг. 4. На передней панели измерительного пульта расположены элементы управления и микроамперметр. При одном и том же световом потоке, падающем на фотоумножитель, расположенный в верхней части насадки, регулировка чувствительности стрелки осуществляется поворотом рукоятки «Установка чувствительности». Коэффициент усиления при переходе с одной позиции чувствительности на другую — 3.

Метод измерения на приборе ФМЭ-1 относительный, основан на сравнении отражательной способности исследуемого объекта с эталоном. Получив отбросы от эталона и от исследуемого объекта и скомпенсировав этот отброс с помощью рукояток магазина сопротивлений, снимают отсчеты с рукояток.



Фиг. 3. Блочная схема микрофотометрической насадки.

Л — лампочка накаливания микроскопа; БП — стабилизированный блок питания; ИП — измерительный пульт; ФЭУ — фотоэлектронный умножитель.

отсутствует. Для учета рассеянного света в иммерсии в комплект прикладывается специальная стеклянная пластинка с показателем преломления, равным показателю иммерсионной жидкости. Измерение рассеянного света в проходящем свете осуществляется по методу диафрагмирования центрального пучка. Для этого в комплект прикладывается специальная контрольная пластинка с непрозрачной точкой, которая перекрывает центральный пучок и, таким образом, отброс по шкале микроамперметра будет вызываться только рассеянным светом.

Коэффициент отражения исследуемого образца определяется по формуле:

$$R_{\text{изм}} = \frac{\mathcal{I}_{\text{обр}} - \mathcal{I}_0}{\mathcal{I}_{\text{эт}} - \mathcal{I}_0} \cdot R_{\text{эт}},$$

где $\mathcal{I}_{\text{обр}}$ — отсчет с рукояток магазина сопротивлений от образца; $\mathcal{I}_{\text{эт}}$ — отсчет с рукояток магазина сопротивлений от эталона; $\mathcal{I}_0$ — отсчет с рукояток магазина сопротивлений при измерении рассеянного света в приборе; $R_{\text{эт}}$ — коэффициент отражения эталона.

Коэффициент поглощения исследуемого образца определяется по формуле:

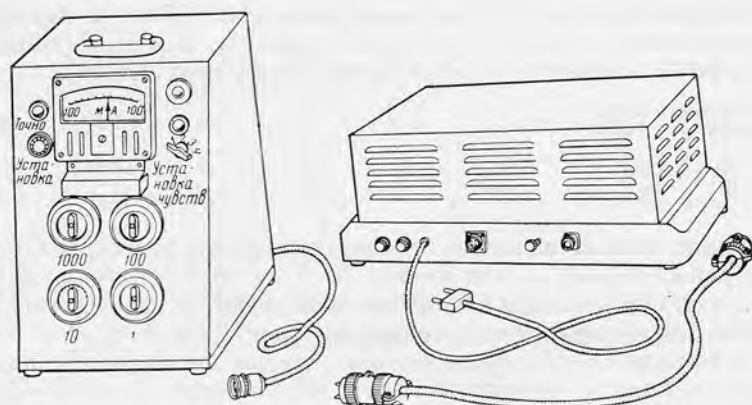
$$T_{\text{изм}} = \frac{\mathcal{I}_{\text{обр}} - \mathcal{I}_0}{\mathcal{I}_{\text{эт}} - \mathcal{I}_0} \cdot T_{\text{эт}},$$

где $T_{\text{эт}}$ — коэффициент поглощения эталона.

Так как метод измерения коэффициентов отражения и поглощения на микрофотометре относительный, выбор эталонного вещества играет существенную роль. При выборе эталонного вещества руководствовались следующими соображениями: материал, из которого изготовлен эталон, должен быть оптически изотропным, твердым и устойчивым против коррозии, химического воз-

Наличие рассеянного света в приборе, вызванного рефlekсами от деталей микрообъектива, вносит погрешность при измерении коэффициентов отражения и поглощения, поэтому его необходимо учитывать.

При работе в отраженном свете рассеянный свет измеряется по величине отброса микроамперметра, скомпенсированного рукоятками магазина сопротивлений, когда объект под микроскопом



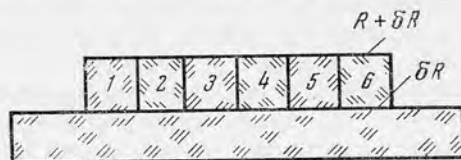
Фиг. 4. Общий вид измерительного пульта и стабилизированного блока питания.

действия и не должен обладать дисперсией отражения или поглощения. В связи с этим к прибору прилагается ряд эталонов, охватывающих весь диапазон измерения коэффициентов отражения и поглощения от 1 до 100%.

Для низкоотражающих объектов (углей) использован эталон, представляющий собой набор стеклянных пластинок с известными коэффициентами преломления. Коэффициенты отражения пластинок определены расчетным путем по формуле Фремеля, исходя из условий нормального падения света.

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2,$$

где R — коэффициент отражения стеклянной пластинки; n_1 — показатель преломления стекла; n_2 — то же среды



Фиг. 5. Набор эталонных пластинок из оптических стекол

Свет, отраженный от нижней поверхности пластинки, скомпенсирован подбором клея и сорта стекла подложки с большим коэффициентом поглощения. Коэффициент R , полученный расчетным путем, скорректирован с учетом возвращения света δR от нижней поверхности (фиг. 5).

Коэффициенты отражения пластинок для работы в иммерсии рассчитывались также по формуле Фремеля. Эти коэффициенты для работы в воздухе и в иммерсии приведены ниже.

Порядковый номер стеклянного эталона	1	2	3	4	5	6
$R_{\text{возд.}} (\%)$	4,5	5,0	6,0	7,1	7,6	8,5
$R_{\text{имм.}} (\%)$	0,004	0,04	0,3	0,4	0,5	0,8

Практически в качестве эталона для работы в иммерсии может быть рекомендован только эталон № 6, у которого $R_{\text{имм}} = 0,8\%$. Для высокоотражающих объектов используются два платиновых эталона с коэффициентами отражения $R_1 = 25-35\%$ и $R_2 = 60\%$. Для измерения коэффициентов поглощения имеются три платиновых эталона с коэффициентами поглощения $T_1 = 10-20\%$, $T_2 = 40-50\%$ и $T_3 = 90-95\%$.

Платиновые эталоны имеют аттестат в виде градуировочных кривых по спектру, снятых на спектрофотометре СФ-10.

С помощью насадки можно измерять объекты, наименьший размер которых 0,02 мм. Фотоэлектрическая часть обеспечивает высокую стабильность отсчета, гарантирующую измерение с относительной погрешностью, не превышающей 2%.

Чувствительность насадки 0,1%.

Измерения на приборе были сопоставлены с измерениями на спектрофотометре СФ-10. Расхождения между показаниями по приборам ФМЭ-1 и СФ-10 не превышали 3%.

И. Д. Беляева, Г. А. Тучкова

ОПЫТ ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ МИНЕРАЛОВ НА МИКРОСКОПЕ ТИПА Tesla BS-242

Электронная микроскопия минералов с каждым годом приобретает в исследовательских работах все большее значение (Апполонов, 1954; Викулова, 1957; Bates a. Comer, 1959; Лукьянович, 1960; Грицаенко, Рудницкая, Горшков, 1961 и др.). Много внимания в печати уделяется и описанию методов препарирования, которые с успехом переносятся на минералы. Однако количество минералов столь велико и свойства их так разнообразны, что исследователи нередко затрудняются в выборе метода препарирования того или другого минерала, немало времени тратится на поиски лучшего метода: приходится подбирать растворители для минералов, время облучения и частоту ультразвуковых колебаний при диспергировании, номинальный режим напыления и т. п.

При подготовке тонкодисперсных минералов к электронномикроскопическим исследованиям очень важным моментом является диспергирование вещества. Здесь приходится сталкиваться с рядом трудностей. Одни минералы хорошо распыляются в сухом виде, другие обнаруживают сильную склонность к агломерации, одни дают хорошие устойчивые суспензии в жидкой среде, другие быстро коагулируют и осаждаются. Попытки механического измельчения материала, как правило, приводят к нарушению форм частиц. В настоящее время все чаще практикуется ультразвуковое диспергирование вещества, однако специальных работ, посвященных диспергированию минералов с помощью ультразвуковых колебаний, пока крайне мало (Krowley, Walch, 1954; Шутов, Кац, Баранов, 1961). Очень интересна и полезна как методическая вторая из отмеченных статей. В ней приведены оптимальные режимы диспергирования ультразвуком ряда минералов, установленные эмпирическим путем. Нам кажется, что дальнейший обмен опытом в этом направлении принесет большую практическую пользу исследователям, занимающимся электронномикроскопическим изучением тонкодисперсных минералов. Именно

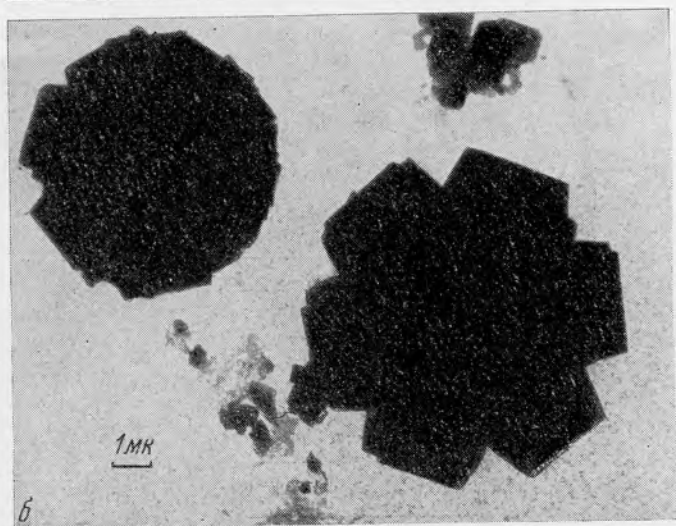
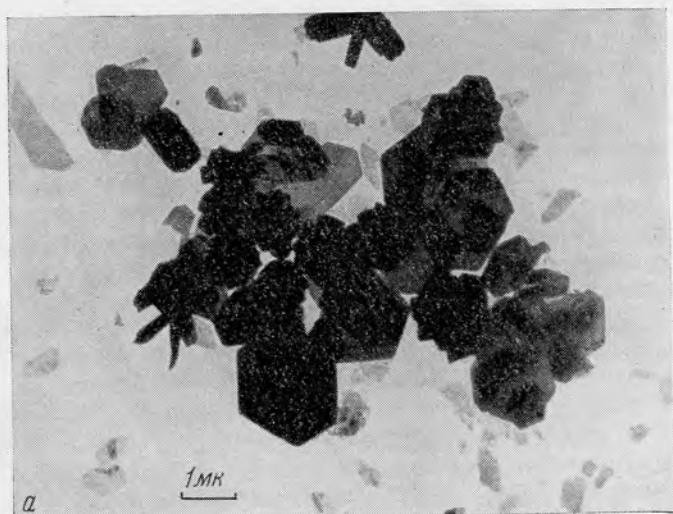
поэтому особое внимание мы уделяем здесь режиму диспергирования минералов.

Диспергирование мы проводили на отечественном ультразвуковом диспергаторе УЗДВ-2. Минералы исследовали в электронном микроскопе просвечивающего типа Tesla BS-242 (Чехословакия) — малогабаритном настольном микроскопе с электромагнитными линзами. Максимальное электронно-оптическое увеличение его достигает 30 000, разрешающая способность микроскопа невелика — около 50 Å, но прибор вполне удобен для массовых просмотров и фотографирования минералогических объектов. Его бесспорным преимуществом является простота и надежность в эксплуатации, легкое центрирование, конструкция прибора позволяет быстро сменять препараты во время работы без нарушения вакуума. Фотосъемка ведется либо на фотопластинках, либо на фотопленку. Мы использовали для этой цели кинопленку марки АМ. Оттенивание металлом и углем нами проводилось на напылительной установке TVN-100, изготовленной также в Чехословакии.

Апробация различных методов препарирования, а также овладение техникой препарирования осуществлялись нами на минералах с различными свойствами — рыхлых, плотных, волокнистых и т. п. Нередко для самоконтроля один и тот же минерал мы исследовали и прямым, и косвенным методом. Изложим режимы проведенного диспергирования минералов алунита, ярозита, макроскопически неразличимых каолинита, галлуазита и др., любезно предоставленных нам сотрудниками ИМГРЭ, которым пользуемся случаем выразить большую благодарность.

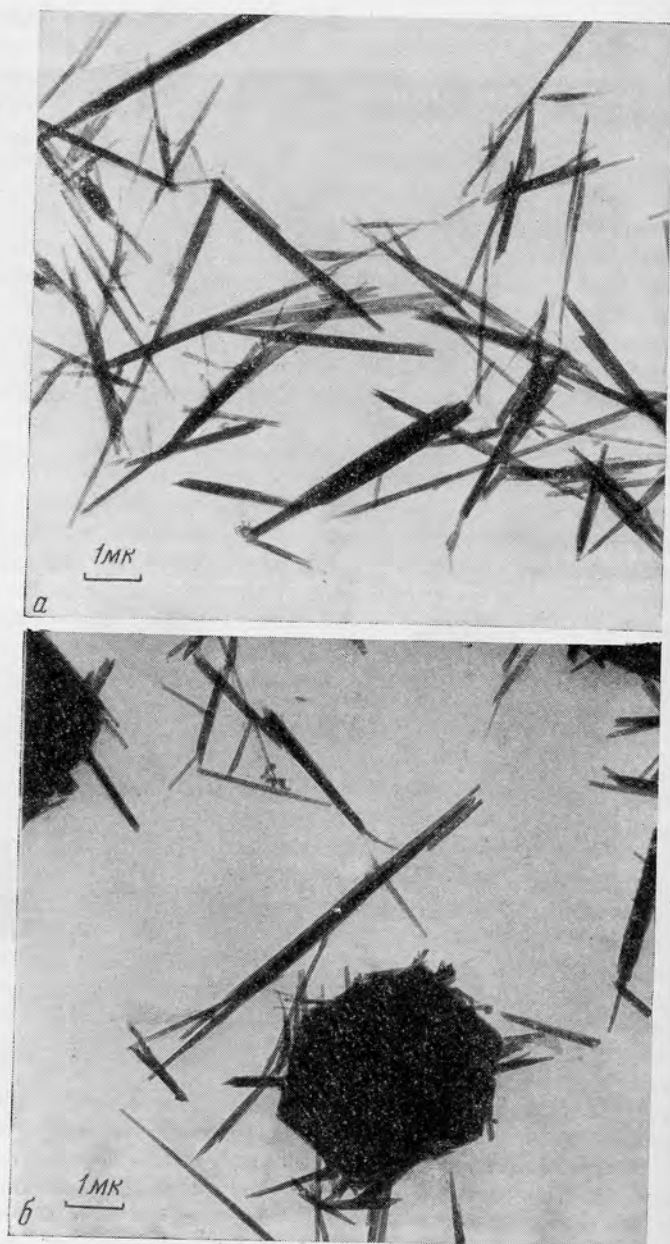
Алунит в исследуемом образце был представлен очень плотным агрегатом розовато-серого цвета. Кусочек образца (50—100 мг) легким постукиванием мы измельчали в ступке, затем помещали на дно стаканчика диспергатора, куда добавляли 2—3 см³ дистиллированной воды. Стаканчик опускали в рабочий кювет прибора, предварительно настроенного на облучение ультразвуком с частотой 800 кГц. При появлении в стаканчике тумана в него быстро вносили сетку с нанесенной на нее коллодиевой подложкой. Распределение частиц на подложке проверяли на обычном микроскопе. Препарат просушивали, монтировали в объектодержатель и просматривали в электронном микроскопе. Было отмечено, что на снимке (фиг. 1, а) мельчайшие частички алунита на просвет имеют вид шестиугольников или вытянутых четырехугольников. Кроме того, нередко попадаются крупные звездчатые сростки, возможно тройники (фиг. 1, б).

Мы исследовали также рыхлый мягкий глинистый агрегат белого, слегка розоватого цвета, который по данным термического и рентгеноструктурного анализов был отнесен к алуниту. Препарат готовили обычным методом суспензий без диспергирования ультразвуком. Каплю суспензии наносили на пластинку слюды и по высушивании частицы оттеняли углем под углом 30°. Затем



Фиг. 1. Алунит. Образец из колл. Ю. Е. Баранова. Простые снимки на просвет.

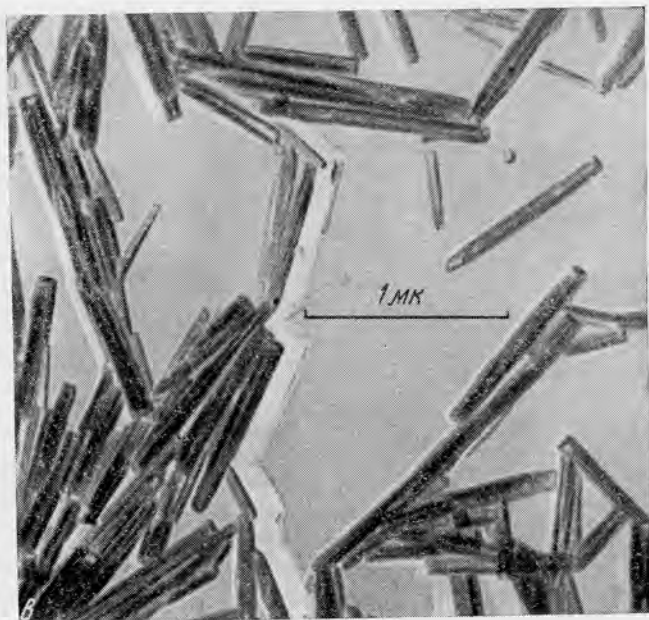
a — кристаллы алунита, $\times 7500$; *б* — тот же препарат, видны крупные сростки звездчатой формы, $\times 21\,000$.



Фиг. 2. Неопределенный минерал. Образец из колл.
a — игольчатые кристаллы, $\times 7500$; *б* — тот же препарат, отщеп очертаниями; *в* — тот же препарат, нарушенная форма игольчатых

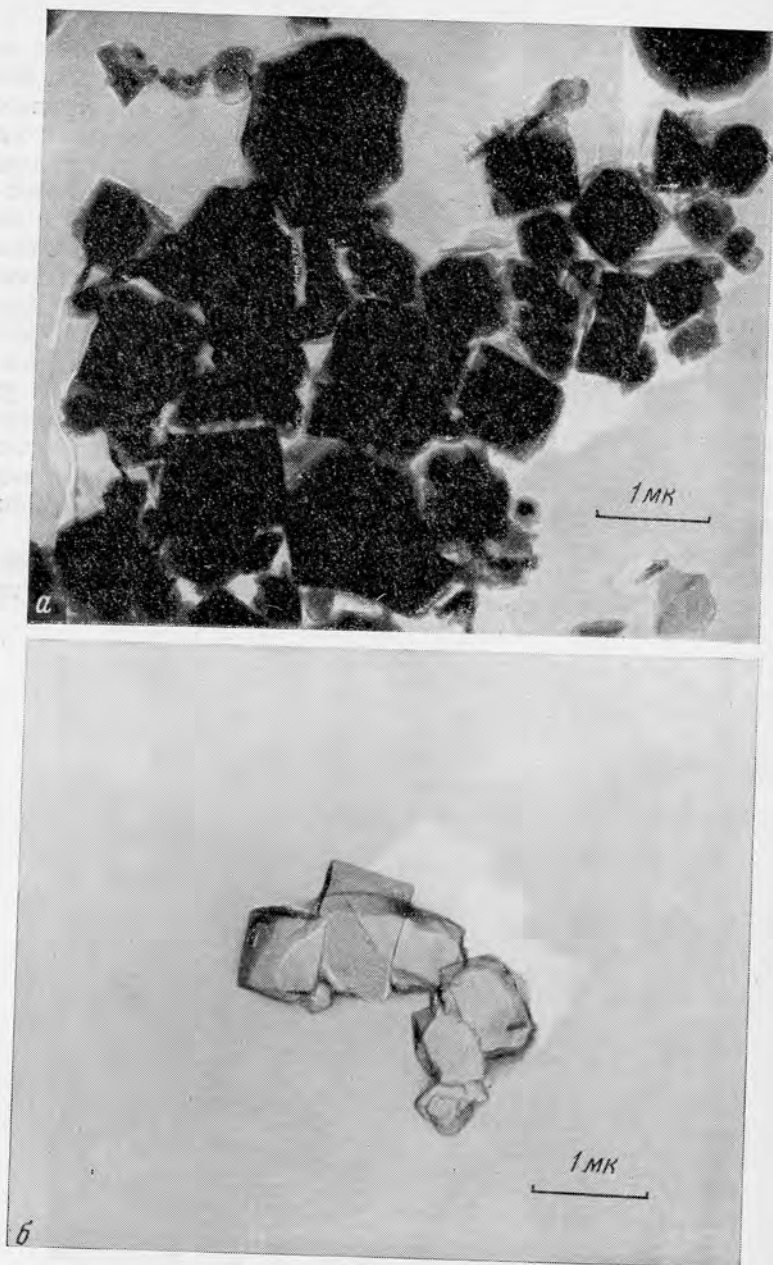
пластинку слюды под острым углом медленно погружали в воду для отделения угольной пленки с минеральными частицами. Пленку вылавливали на поддерживающую сетку и просматривали в электронном микроскопе. Было установлено, что основная масса образца состоит из тонких игольчатых кристаллов (фиг. 2, а) длиной в несколько микрон, т. е. по морфологическим признакам этот минерал к алувиту отнести нельзя. Но в поле зрения, хотя и очень редко, попадаются хорошо очерченные четырехугольники и шестиугольники (фиг. 2, б) с отщепляющимися от них игольчатыми кристаллами, слагающими основную массу образца. (Образец сдан на электронографический анализ в Лабораторию электронной микроскопии ИГЕМ АН СССР). В другом препарате того же образца, но изготовленном с применением диспергирования ультразвуком частотой 200 кГц, игольчатые кристаллы обломаны и длина их не превышает 2 мк (фиг. 2, в). При внимательном изучении этого снимка, сделанного при большом увеличении, можно видеть, что кристаллы имеют трубчатую форму (фиг. 2, в, показано стрелками) и тонкую продольную штриховку.

Ярозит был представлен землистыми буровато-желтыми комочками по железистому минералу. После отборки мы также



В. Ю. Волгина. Простые снимки на просвет.

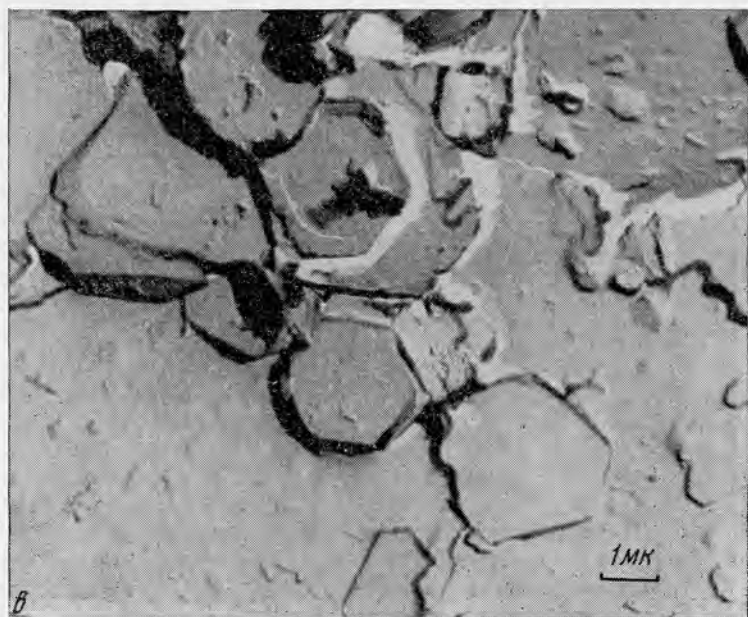
ление игольчатых кристаллов от кристаллов с шестиугольными кристаллов; на изломе кристаллы имеют форму трубок, $\times 27000$.



Фиг. 3. Ярозит. Образец

a — видны очертания отдельных кристаллов ярозита, снимок на просвет, $\times 15\ 000$; *б* — видна форма кристаллов ярозита, $\times 15\ 000$; *в* — угольная

подвергали его диспергированию в воде ультразвуком. Наилучшая диспергация материала с сохранением форм кристаллов была достигнута при облучении ультразвуком с частотой 500 *кГц* в течение 2 *мин*. Из стаканчика диспергатора пипеткой мы брали каплю суспензии и наносили на слюду. Пластинку высушивали на фильтровальной бумаге в вертикальном положении. Распределение частиц проверяли под обычным микроскопом. Затем препарат оттеняли хромом под углом 30° и наносили на него уголь под углом 90°. Учитывая особенности устройства напылительной установки TVW-100, в которой максимальная сила тока всего 50 *а*, т. е. довольно малая для так называемого импульсного испарения металлов или угля, мы проводили напыление хромом во всех случаях в течение 3—4 *сек* при силе тока в 20—30 *а*, и последующее напыление углем в течение 0,5—1,0 *сек* при силе тока 40—50 *а*. Затем угольную пленку с оттененными частицами отделяли от слюды путем медленного погружения пластинки в воду под острым углом. Часть пленки вылавливали на сетку и просматривали в электронном микроскопе. На снимке (фиг. 3, *а*) видны прямоугольные, ромбические и шестиугольные очертания кристаллов ярозита. Чтобы выяснить форму частиц, вторую часть пленки



из колл. А. П. Хомякова.

б — обволакивающая угольная реплика с частиц, предварительно оттененная хромом, $\times 7500$.

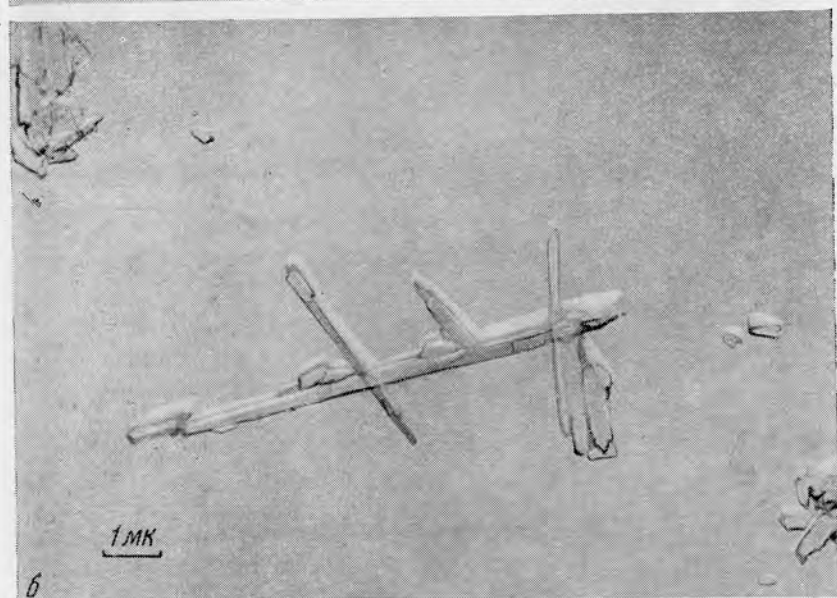
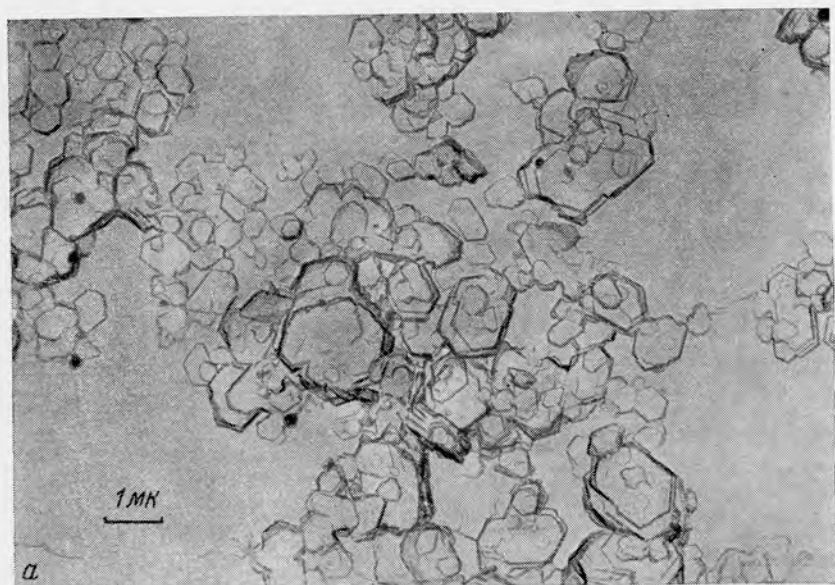
переносили в концентрированную HCl с целью растворения частиц и получения угольной реплики (фиг. 3, б). Кроме того, со свежего скола образца нами была изготовлена одноступенчатая угольная реплика (фиг. 3, в).

Каолинит в образце имел вид мелоподобного неплотного агрегата. Диспергирование минерала мы проводили в воде ультразвуковыми колебаниями частотой 800 кгц в течение 1,5 *мин.* Каплю полученной суспензии наносили на слюду и высушивали. Затем пластинку слюды с частицами минерала напыляли под углом 30° углем. После этого погружением в воду угольную пленку отделяли от слюды, вылавливали кусочком платиновой фольги и переносили в плавиковую кислоту для растворения минеральных частиц. Затем пленку промывали в воде и высушивали. Полученную обволакивающую угольную реплику просматривали в электронном микроскопе. На снимке (фиг. 4, а) видна форма кристаллов и характер нарастания одного пластинчатого кристалла на другой.

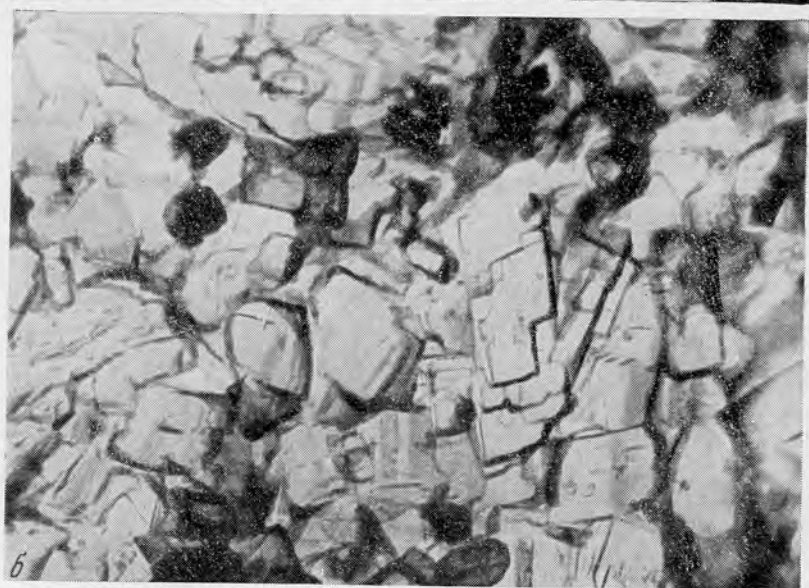
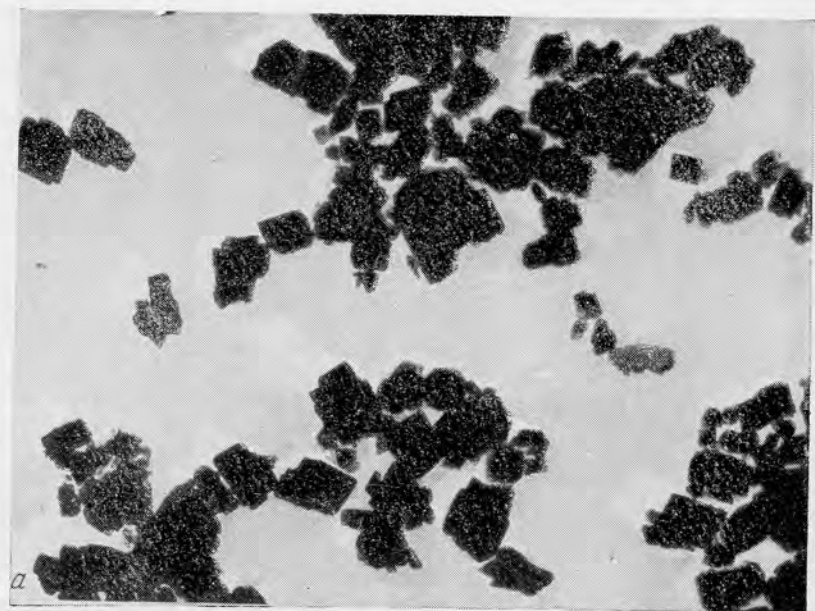
Галлуазит поступил на исследование в виде белого порошка. Препарат мы готовили обычным способом суспензии, каплю которой наносили на слюду. Все остальные операции для получения угольной реплики с частиц проводили в том же порядке, что и при приготовлении реплик с частиц каолинита. На снимке (фиг. 4, б) видны тонкие грани трубчатого кристалла галлуазита, положого внутри.

Антоинит, белый мягкий тонкодисперсный минерал, мы измельчали в порошок легким постукиванием в ступке и дополнительно диспергированию в жидкой среде не подвергали. Порошок минерала мягкой кисточкой наносили на пластинку слюды, после чего крупные частицы стряхивали. Затем слюдяную пластинку помещали в напылительную установку для оттенения частиц хромом и нанесения угольной пленки. Остальные операции проводили в той же последовательности. Полученные снимки показали, что кристаллы антоинита имеют четырехугольные очертания (фиг. 5, а), а на изготовленной двухэтапной целлюлозно-угольной реплике с излома минерального агрегата фиксировалась, кроме того, таблитчатая форма кристаллов (фиг. 5, б).

Кридт, белый довольно плотный тонкозернистый агрегат, мы диспергировали ультразвуком в воде на частоте 800 кгц в течение 0,5 *мин.* Каплю жидкости наносили на коллодиевую подложку. Просмотр препарата в электронном микроскопе установил его неоднородность. На снимке (фиг. 6, а) на просвет видны крупные непрозрачные почти изометричные кристаллы одного минерала и игольчатые кристаллы другого. Кроме того, со свежего скола образца была изготовлена одноступенчатая угольная реплика. Для этого образец мы напыляли под углом 45° хромом, а затем под прямым углом — углем. Угольную пленку отдирали желатиновой, последнюю растворяли в горячей воде, пленка всплывала,

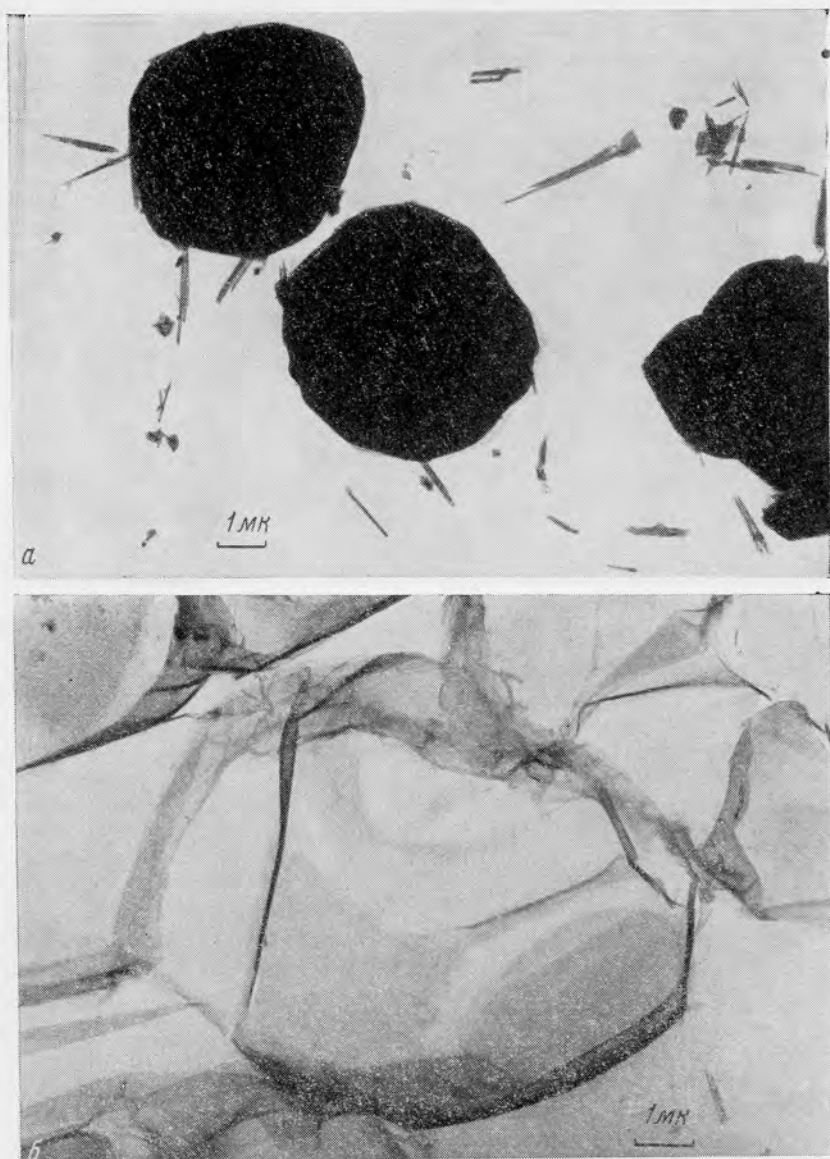


Фиг. 4. Обволакивающие угольные реплики, $\times 7500$.
 а — каолинит, обр. из колл. Е. И. Семенова; б — галлуазит, обр. из колл.
 Е. И. Кутуковой.



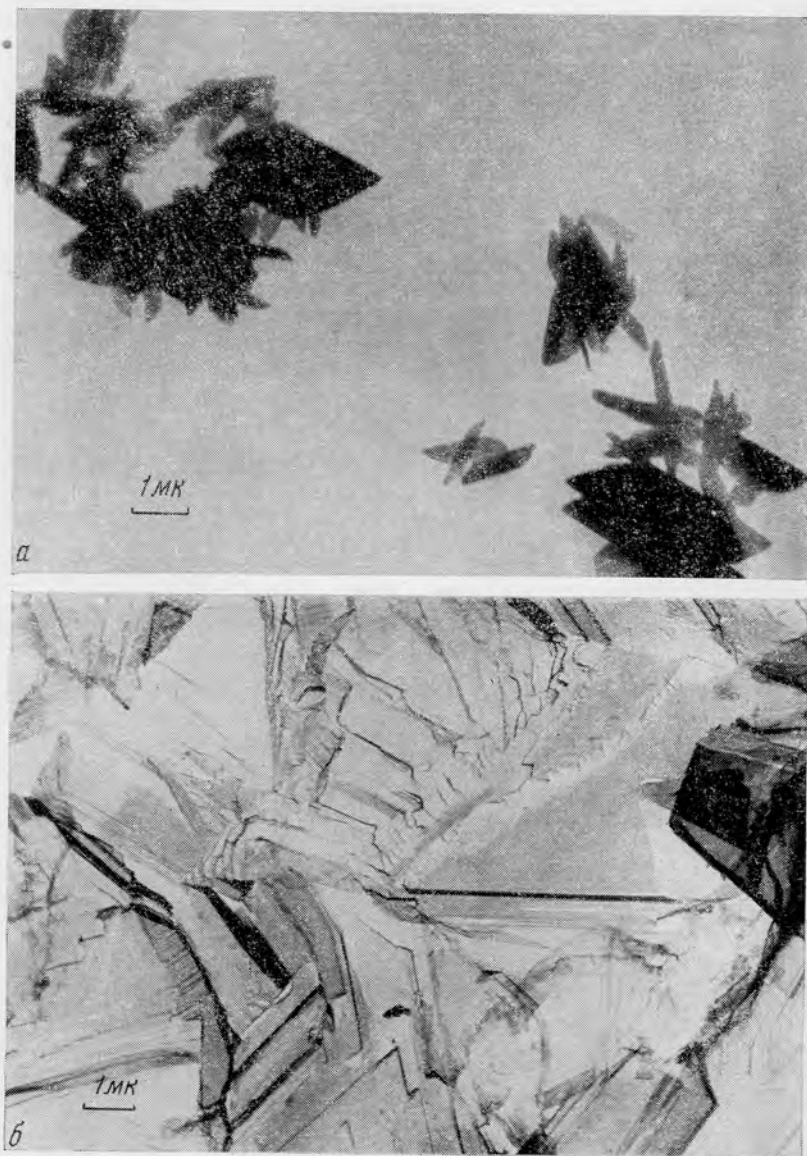
Фиг. 5. Антоинит. Образец из колл. Е. И. Семенова, $\times 7500$.

a — простой снимок на просвет, видны четырехугольные очертания кристаллов;
б — двухэтапная целлюлозно-угольная реплика с излома образца, оттененная хромом.

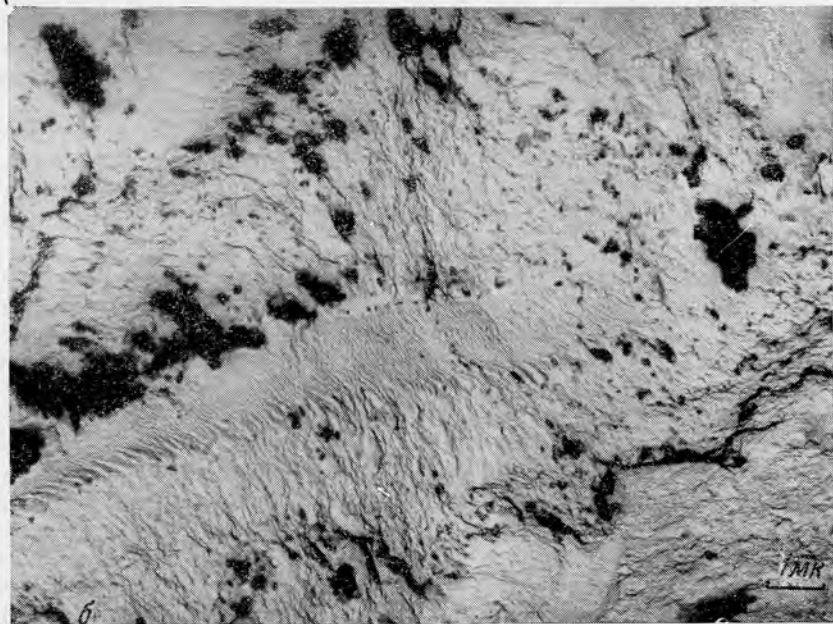


Фиг. 6. Кридит. Образец из колл. Е. И. Семенова.

a — простой снимок на просвет; видны очертания крупных кристаллов кридита и мелкие игольчатые кристаллы галлуазита; *b* — угольная реплика с излома образца, оттененная хромом.



Фиг. 7. Гипс волокнистый. Образец из колл. А. Г. Жабина, $\times 7500$.
 а -- простой снимок на просвет; б — угольная реплика с поперечного излома образца, оттененная хромом.



Фиг. 8. Чевкинит. Образец из колл. А. Г. Жабина.

a — угольная решина с излома образца, оттененная хромом; видны веретенообразные обособления на поверхности излома, $\times 6500$; *б* — тот же препарат, заметна полосчатости и пльчатость на поверхности образца, $\times 2500$.

и мы вылавливали ее на поддерживающую сетку. Реплика показала довольно сложную огранку кристаллов кридита (фиг. 6, б).

Гипс в образце был представлен тонковолокнистой разностью. Перед диспергированием ультразвуком мы слегка растирали его в ступке. Диспергирование ультразвуком проводили на частоте 1 мГц в течение 3 мин. В стаканчик наливали не воду, как обычно, а ацетон, с целью предотвращения растворения кристаллов гипса. На просвет (фиг. 7, а) частицы гипса имеют ромбические очертания, встречается много мелких узких полупрозрачных пластинок. Со скола образца, перпендикулярного волокнистости, была изготовлена угольная реплика, предварительно оттененная хромом (фиг. 7, б).

Чевкинит поступил на исследование в виде коричневато-черных обломков кристалла с сильным смоляным блеском и раковистым изломом. Со свежего скола была изготовлена одноступенчатая угольная реплика (фиг. 8, а), показывающая неоднородность данного индивидуума. На ровном фоне поверхности видны звездчатые сростки в виде веретен, некоторые из них не отстали от пленки и на снимке черные, в то время как отпечатки с них серые. Распределение таких сростков на изломе очень неравномерно, но и там, где они отсутствуют, отмечается неоднородное строение поверхности чевкинита: на общей шероховатой поверхности видны полосы с более тонким «плойчатым» строением (фиг. 8, б).

Наши работы по электронномикроскопическому исследованию минералов находятся пока в начальной стадии, поэтому, заканчивая статью, мы ограничимся лишь предварительными рекомендациями по диспергированию минералов ультразвуковыми колебаниями.

Известно, что способность минерала противостоять действию ультразвуковых волн определяется его кавитационной прочностью. Последняя в основном зависит от твердости минералов, хотя играет роль также хрупкость и степень спайности минералов (Кац, 1961). В настоящее время существует разрыв между теоретическими работами и практическим применением ультразвука, точнее, практика значительно опережает теоретические работы. Мы считаем, что оптимальные режимы облучения минералов ультразвуком следует подбирать опытным путем. В дальнейшем при наличии достаточного опыта по подбору режимов ультразвукового диспергирования для отдельных минералов при сходных результатах у различных исследователей и на разных приборах можно будет конкретно говорить о режиме максимальной диспергируемости того или иного минерала.

Л и т е р а т у р а

- А п п о л о н о в В. И. Методика электронно-микроскопического изучения тонкодисперсных фракций галогенных пород.— Труды ВНИИ галургии, 1954, № 29.
- В и к у л о в а М. В. Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин. Госгеолтехиздат, 1957.
- Г р и ц а е н к о Г. С., Р у д н и ц к а я Е. С., Г о р ш к о в А. И. Электронная микроскопия минералов. Изд-во АН СССР, 1961.
- К а ц М. Я. Кавитационная прочность некоторых минералов.— Акустический журнал, 1961, т. 7, вып. 1.
- Л у к ъ я н о в и ч В. М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. Изд-во АН СССР, 1960.
- Ш у т о в В. Д., К а ц М. Я., Б а р а н о в В. В. Применение ультразвука при минералогическом анализе осадочных пород.— Изв. АН СССР, серия геол., 1961, № 4.
- B a t e s T. F., C o m e r J. J. Further observation on the morphology of crysotile and halloysite.— Pros. Sixth Nat. Conf. Clays a. Clay Minerals, 1959.
- C r o w l e y M. S., W a l c h A. P. Clay particle dispersion by ultrasons.— J. Amer. Ceramic Soc., 1954, v. 37.

Н. И. Разенкова

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА, ФАЗОВОГО АНАЛИЗА И СОРБЦИОННОГО НАКОПЛЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИПЕРГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ¹

Изучение формы нахождения малых количеств редких элементов в минералах, рудах и горных породах — один из интереснейших вопросов современной геохимии. Важность этого вопроса обуславливается прежде всего тем, что состояние редких элементов в природных образованиях в значительной мере определяет их способность к миграции. Наименее изучена рассеянная форма нахождения редких элементов. Знание формы нахождения редких элементов в образованиях зоны окисления сульфидных месторождений способствует решению целого ряда практических вопросов. В рудах зоны окисления обычными оптическими методами обнаружить какие-либо самостоятельные минеральные выделения редких элементов, как правило, не удается. О причинах накопления этих элементов судят по-разному, чаще всего предполагают, что они сорбируются гелеподобными минеральными образованиями.

Для решения вопроса о форме нахождения кадмия, таллия, галлия и индия в наиболее характерных для этих элементов гипергенных минералах автором применялся следующий комплекс экспериментальных работ: 1) сорбционное накопление редких элементов на гидроокислах железа, как на наиболее частом природном коллекторе; 2) электродиализ естественных и синтетических образцов, содержащих исследуемый элемент; 3) фазовый их анализ.

Опыты сорбционного накопления редких элементов на гидроокислах железа проводились по несколько видоизмененной методике Е. В. Рожковой и О. В. Шербак (1956) во взбалтывателе с 4 склянками емкостью каждая 1,0 л. Опыты велись в условиях различных концентраций сорбируемого элемента при различных рН равновесных растворов в течение разных периодов встряхивания системы, не только на свежееосажденных гидроокислах

¹ Доклад на данную тему сделан автором на методическом совещании в г. Тбилиси в 1963 г.

железа, но и на естественном лимоните, определялась «общая» и «прочная» сорбция. Поскольку предполагалось возможное приближение концентраций к содержаниям редких элементов в природных образованиях зоны окисления, минимальные концентрации в исходных растворах составляли $n \cdot 10^{-5}$ г, а максимальные — $n \cdot 10^{-3}$ г элемента в 150 мл раствора. Опыты в сильно разбавленных растворах проводились для осуществления максимальной сорбции данного элемента в условиях, близких к природным. Большие по сравнению с природными концентрации растворов применялись только в случаях необходимости достигнуть предела насыщения сорбента по отношению к сорбируемому элементу и установить его емкость при данных условиях.

Все опыты сорбции проводились в таких средах и при таких значениях pH равновесных растворов, при которых не осуществляется гидролиз и не выпадает гидрат окиси редкого элемента.

Вытеснение сорбированного элемента из синтетического сорбента и минералов проводилось в электродиализаторе ЭД-2 типа Паули (Разенкова, 1963). Метод электродиализа для использования в минералогии вообще и для решения вопроса о форме нахождения элементов в минералах и рудах, в частности, был разработан Е. В. Рожковой и М. Б. Серебряковой в 1953 г.

Диализатор состоит из трех стеклянных камер емкостью 200 мл каждая, расположенных в горизонтальной плоскости. В среднюю камеру электродиализатора вводится навеска исследуемого образца и заливается дистиллированной водой или другим электролитом. Для равномерного перемешивания суспензии в среднюю камеру помещается стеклянная мешалка, приводимая во вращение мотором. К сетчатым платиновым электродам площадью $3,0 \times 3,0$ см, находящимся в крайних камерах, подводится постоянный электрический ток. Для получения постоянного тока используется стабилизированный выпрямитель, позволяющий регулировать напряжение в пределах от 0 до 1000 в при силе тока от 0 до 100 ма. Периодически определяется значение pH для средней камеры диализатора, католита и анолита. Регулируя скорость протока через камеры, можно удерживать pH раствора средней камеры практически постоянным. Опыты ведутся при силе тока 25 ма, остальные условия подбираются экспериментально. Величина pH измеряется потенциометрически на приборе ЛП-58.

Известно, что сорбированные элементы в процессе электродиализа могут быть перенесены в электродные камеры независимо от растворимости сорбента. При существовании же прочной связи между элементом и основным компонентом минерала элементы-примеси поступают в электродные камеры одновременно и пропорционально с переходом в них породообразующих элементов.

Фазовое растворение основано на использовании различного отношения соединений, входящих в состав анализируемого материала, к тем или иным растворителям. При обработке раство-

рителем в определенных условиях одни минеральные компоненты переходят в различной степени в раствор, другие же остаются в нерастворившейся части. Анализируя состав исходного материала, фильтрата и остатка, легко установить содержание отдельных компонентов и их количественные соотношения в пробах (Морачевский, 1962).

В подавляющем большинстве случаев различие в свойствах минералов не бывает настолько велико, чтобы можно было легко подобрать растворитель, полностью переводящий в раствор один минерал и практически не затрагивающий другой. Поэтому довольно часто применяется последовательная обработка навески руды или минерала свежими порциями растворителя. В практике фазового анализа чаще всего применяют растворы кислот. Фазовое растворение минералов автором проводилось преимущественно путем обработки на фильтре навески минерала раствором соляной кислоты различной концентрации в течение определенного промежутка времени.

Для извлечения воднорастворимых соединений с целью дальнейшего их определения в качестве селективного растворителя применялась вода. В тех случаях, когда в руде присутствуют воднорастворимые соединения, фазовый анализ обычно начинается с обработки навески минерала или руды водой в течение того или иного промежутка времени. Полученный раствор, отделенный от нерастворившейся части, — водная вытяжка — собирается в мерную колбу соответствующей емкости и приводится к определенному объему; далее в аликвотных порциях раствора производится количественное определение изучаемого элемента.

На основании экспериментально полученных наблюдений в сочетании с имеющимися в литературе данными выясняются принципиально отличные формы нахождения одного и того же редкого элемента в разных минералах зоны окисления и одинаковые — для разных элементов в одном и том же минерале. Таким образом, устанавливаются следующие формы нахождения редких элементов: главный компонент собственного минерала, изоморфное замещение в минерале-носителе, сорбированное состояние на поверхности минерала, трещин, пор в нем и т. п. Кинетика перехода в раствор редкого элемента, представленного собственным минералом, часто не совпадает с таковой основного минерала. При переходе обязательно должно происходить разрушение минерала-носителя и одновременный и пропорциональный выход элемента-примеси и основных компонентов. Сорбированные элементы переходят в жидкую фазу без разрушения кристаллической решетки минерала, т. е. путем выщелачивания, или элюации.

Выбор электродиализа или фазового анализа как главного метода в применении к тем или другим объектам основан на следующих положениях: при ожидаемой сорбционной форме нахождения элемента основным является электродиализ, в случае же

предполагаемого изоморфного вхождения в труднорастворимый минерал или присутствия самостоятельного образования редкого элемента проводится фазовый анализ.

Опыты сорбционного накопления микроколичеств кадмия, таллия и галлия на гидроокислах железа позволили сделать следующие выводы:

1. Равновесное состояние в системе, содержащей микроколичества кадмия, наступает практически мгновенно, а для таллия и галлия — после 3 час взбалтывания.

2. Сорбция кадмия и таллия растет с увеличением рН равновесных растворов (изменение рН достигалось прибавлением NH_4OH); так, при рН 5—7 резко возрастает процент сорбции как таллия, так и кадмия, дальнейшее же увеличение величины адсорбирующихся ионов происходит плавно.

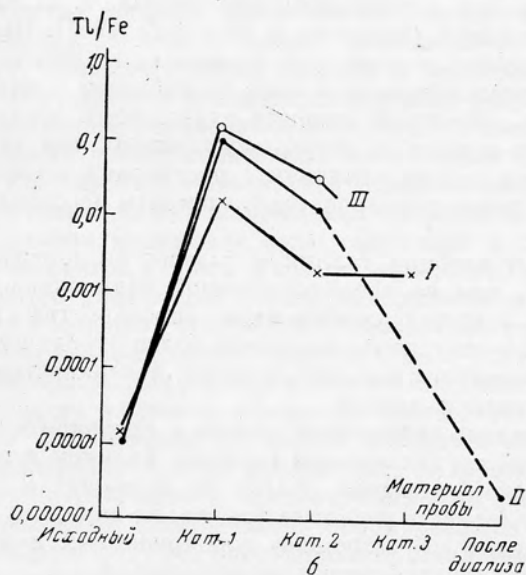
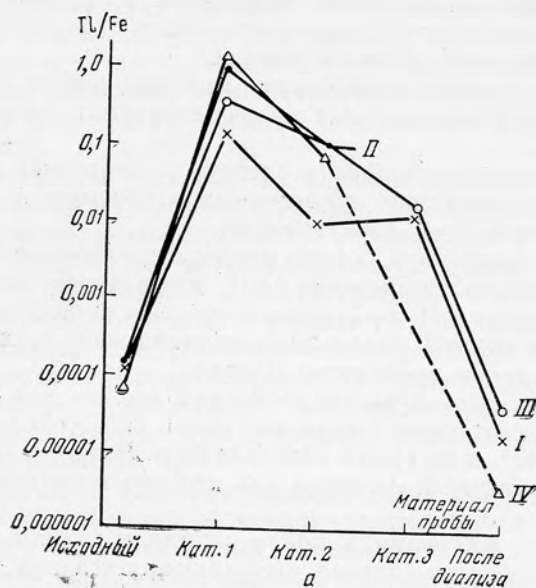
3. Сорбция галлия на гидроокислах железа при достижении равновесного состояния составляет около 60% (рН равновесного раствора 9—10), в то время как таллий и кадмий в тех же условиях более склонны к сорбции; для них эта величина составляет 95—100%.

4. Часть сорбированных ионов кадмия и таллия прочно связывается с сорбентом, другая часть элюируется при промывании образцов водой. Это указывает на наличие разных сил связи сорбированных ионов с гидроокислами железа, т. е. на «общую» и «прочную» сорбции (Рожкова и Щербак, 1956). Интересно, что галлий элюируется только при промывании раствором аммиака, проток же дистиллированной воды не приводит к выносу хотя бы части галлия. «Прочная» сорбция лучше всего отражает сорбционную емкость сорбента в природных условиях, так как руды зоны окисления при соприкосновении с растворами промываются этими водами и ранее сорбированные элементы десорбируются и выносятся.

5. Процент сорбции таллия и кадмия на естественном лимоните меньше, чем на свежееосажденной гидроокиси железа. Это объясняется меньшей сорбционной способностью кристаллического осадка — лимонита, имеющего более ограниченную поверхность по сравнению с хорошо развитой поверхностью свежееосажденной гидроокиси железа.

6. Промывание гидроокиси железа с предварительно сорбированным на ней трехвалентным таллием, кадмием и галлием раствором сильного основания (KOH) не приводит к удалению из сорбента хотя бы части редкого элемента; по-видимому, в этих условиях происходит «сбрасывание» сорбированных ионов и образование их труднорастворимых гидроокислов.

Эти наблюдения и литературные сведения позволяют сделать заключение, что сорбция кадмия, таллия, галлия и индия имеет место на железистых образованиях зоны окисления сульфидных месторождений. По-видимому, сорбция является основным процес-



Фиг. 1. Отношение Tl/Fe в исходных образцах, продуктах электродиализа и материале после электродиализа для синтетических (а) и природных (б) лимонитов. I—IV — номера проб.

сом, приводящим к накоплению редких элементов в зоне окисления. Сорбция может осуществляться на различных этапах становления зоны окисления как при выделении из растворов коллоидных гидроокислов железа, так и при более поздней обработке пород зоны гипергенеза растворами, содержащими эти элементы.

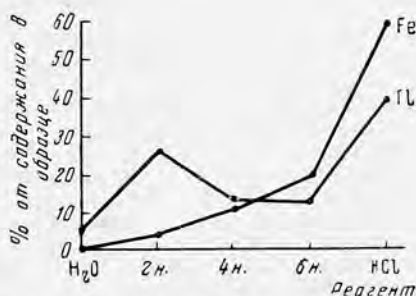
Использование методов электродиализа, водных вытяжек и фазового анализа в применении к ряду гипергенных минералов, содержащих таллий, кадмий, галлий и индий, уточнило и дополнило целый ряд геохимических положений.

В данной статье приводится графическое изображение результатов экспериментов только для случая некоторых таллийсодержащих лимонитов. Так, на фиг. 1, а, б показано изменение величины Tl/Fe для синтетических образцов гидроокислов железа с предварительно сорбированным на них таллием и естественных лимонитов и проб их электродиализа. На фиг. 2 приведены результаты последовательной обработки одного образца таллийсодержащего лимонита соляной кислотой различной концентрации. Применение этих двух методов дало один и тот же ответ на вопрос о форме нахождения таллия в лимонитах; присутствие таллия в лимонитах зоны окисления в основном связано с сорбированной формой на поверхности тонкодисперсных образований (Разенкова, Галактионова, 1963).

На основании проведенных экспериментальных работ можно сделать два вывода:

1. Опыты сорбционного накопления редких элементов показывают вероятный путь их аккумуляции на тонкодисперсных образованиях зоны окисления.

2. Сочетание методов электродиализа и последовательного растворения гипергенных минералов свидетельствует о том, что в случаях сорбционного нахождения редких элементов более эффективным для их выщелачивания является использование электродиализа; при наличии самостоятельных минеральных образований редкого элемента или изоморфного замещения им основного компонента результаты применения этих двух методов практически аналогичны; поэтому в данных случаях удобнее фазовый анализ как менее трудоемкая операция.



Фиг. 2. Извлечение в раствор Tl и Fe при последовательной обработке лимонита H_2O и разной концентрации HCl .

Л и т е р а т у р а

- М о р а ч е в с к и й Ю. В. Некоторые общие вопросы фазового анализа.— Сб. Фазовый химический анализ руд и минералов. Изд-во Лен. гос. ун-та, 1962.
- Р а з е н к о в а Н. И. Использование метода электродиализа для изучения форм нахождения редких элементов в минералах зоны окисления сульфидных месторождений.— Сб. Новые методы в минералогии и петрографии и результаты их применения. Госгеолтехиздат, 1963.
- Р а з е н к о в а Н. И., Г а л а к т и о н о в а Г. Ф. Экспериментальное изучение формы нахождения таллия в зоне окисления сульфидных месторождений.— Труды ИМГРЭ, вып. 18. Изд-во АН СССР, 1963.
- Р о ж к о в а Е. В., С е р е б р я к о в а М. Б. Руководство по применению электродиализа для изучения горных пород, руд и минералов. Госгеол-издат, 1953.
- Р о ж к о в а Е. В., Щ е р б а к О. В. Сорбция свинца на различных горных породах и возможная ее роль в образовании месторождений.— Изв. АН СССР, серия геол., 1956, 2.

В. Г. Фекличев

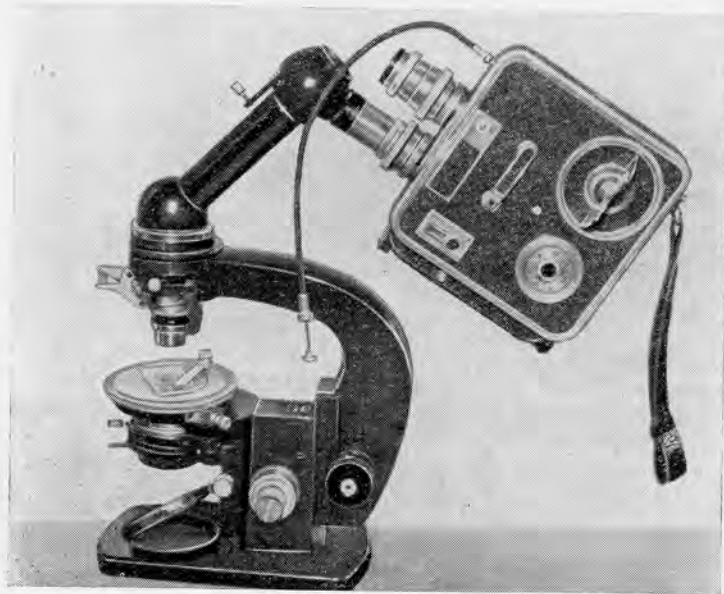
КИНОСЪЕМКА НА ПЛЕНКУ 2×8 мм В МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Киносъемка в минералогических исследованиях используется еще недостаточно широко. Объясняется это дороговизной специальных установок для научной киносъемки, громоздкостью самодельных установок, смонтированных на базе киносъемочных камер с пленкой 16 и 35 мм, сложностью обработки такой пленки. Особую трудность вызывают съемки под микроскопом — сотрясения при больших габаритах камер и моторов, вращающих пленку, трудность наводки на резкость в процессе съемки при практическом отсутствии камер со сквозной наводкой на резкость. Большую сложность представляют приобретение и обработка кинопленки 16 и 35 мм. Между тем киносъемка на пленку 16 и 35 мм не всегда обязательна. Вполне удовлетворительные результаты дает киносъемка на пленку шириной 8 мм. Полученные фильмы могут просматриваться в небольшой аудитории. Изготовление фотографий и другая работа с отснятой пленкой также не затруднительны.

Применение киносъемки на пленку шириной 8 мм имеет ряд больших достоинств. Обработка пленки (проявление, просмотр снятых кадров, монтаж фильма, склеивание) во много раз быстрее, удобнее и дешевле, чем обработка широкоформатной пленки. Кинопленка 8 мм стоит значительно дешевле. Съемочные кинокамеры для пленки 8 мм или 2×8 мм имеют небольшие габариты, что расширяет возможности расположения их при съемке и облегчает крепление. Это — решающие факторы, позволяющие любому исследователю в небольшой лаборатории без особого оборудования проводить научную киносъемку.

При минералогических исследованиях нами применялась киносъемка на пленку 2×8 мм при использовании любительской киносъемочной камеры Адмира 8 II производства ЧССР.

Киноаппарат Адмира 8 II очень удобен при съемке научных объектов как под микроскопом, так и в натуральную величину. Съемка осуществляется на пленку 2×8 мм. Без перезарядки камеры может быть снято 7,5 мм пленки. (При этом несколько раз приходится заводить ручную приводной механизм). Зарядка



Фиг. 1. Кинокамера Адмира 8 II с переходником на микроскопе МИН-7.

пленки производится быстро и не требует полной темноты. Съемка может проводиться как на черно-белую, так и на цветную пленку.

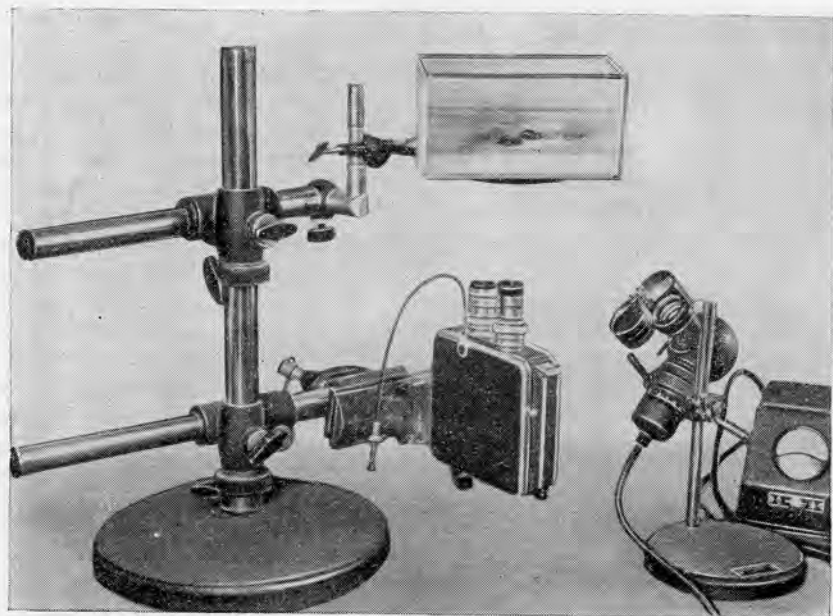
Камерой можно вести съемку со скоростью 10, 16, 24, 48 и 64 кадра в секунду и покадровую съемку. Возможна обратная перемотка пленки и повторное экспонирование.

Аппарат оснащен двумя объективами: нормальным и телеобъективом. При научной киносъемке нами использовались оба объектива. Длина использованной пленки в метрах или дюймах, а также съемка отдельных кадров фиксируются на специальном счетчике.

Экспонирование помимо скорости съемки регулируется диафрагмами: у обычного объектива — 2, 8; 4; 5, 6; 8; 11; 16; у телеобъектива — 3,5; 4; 5,6; 8; 11; 16; 22. Фокусировка обоих объективов на любое расстояние от 0,6 м до бесконечности осуществляется одновременно. Мы применяли меньшее фокусное расстояние или вели съемку с микроскопом.

При съемке на расстоянии 1—0,5 м применяли насадочную линзу 1—0,5 м/11; при съемке на расстоянии 0,5—0,33 м — насадочную линзу 0,5—0,33 м/22. Линзы навинчивались на объективы.

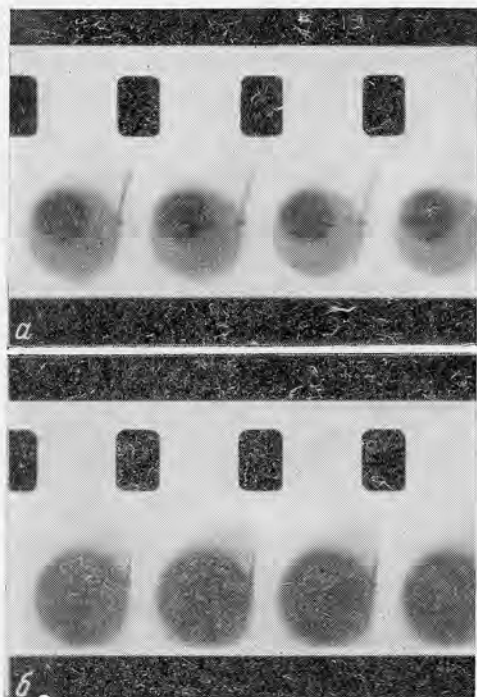
При съемке под микроскопом мы применяли комбинацию насадочных линз и специальный переходник — часть демонстрацион-



Фиг. 2. Крепление кинокамеры Адмира 8 II на штативе от микроскопа МБС-2.

ной окулярной насадки к микроскопу MeF Райхерт. При этом объектив кинокамеры с насадочными линзами сочленялся с частью демонстрационной окулярной насадки в том месте, где от головки с призмой, раздваивающей изображение, должна отходить боковая окулярная трубка, которую мы удаляли. Окулярная демонстрационная насадка вместе с навинченной камерой вставлялась нами вместо окуляра в тубус микроскопа (фиг. 1), зажимной винт жестко скреплял ее с тубусом. Малые габариты камеры исключали сотрясения.

Камера Адмира 8 II не имеет сквозной наводки на резкость. Поэтому для контроля за микрообъектом в процессе съемки мы настраивали аппарат опытным путем. В темном помещении с камеры снимали крышку, удаляли нажимную часть канала пленки и закрывали кадровое прямоугольное отверстие маленьким кусочком кальки. Камеру с насадочными линзами и окулярной насадкой укрепляли на тубусе микроскопа. Четкое изображение микрообъекта получали на кальке, открыв световой канал небольшим поворотом ручки обратной перемотки пленки. Вращая насадочные линзы на объективе и сам объектив, добивались одновременного отчетливого изображения микрообъекта в окуляре насадки и на кальке. После этого положение насадочных линз и объектива



Фиг. 3. Гомогенизация газообразной и жидкой углекислоты в трехфазном газовой-жидком включении в кристалле берилла. Объем водного раствора неизменен.

а — с газовым пузырьком; б — после гомогенизации.

части корпуса кинокамеры Адмира 8 II. К камере привинчивали брусок, который может зажиматься в тиски. Можно крепить камеру непосредственно к обычному штативу с резьбой $3/8''$, что не всегда удобно, так как штатив имеет значительную высоту и ограничивает свободу положения камеры. Наводка на резкость перед съемкой также осуществлялась опытным путем с помощью кальки и поворота объектива и насадочных линз.

Нами использовалась непрерывная съемка с различной скоростью и покадровая съемка. При съемке во избежание сотрясений мы пользовались спусковыми тросиками, а не спусковой кнопкой. При непрерывной съемке мы ввинчивали тросик в отверстие с обозначением *N*, при покадровой съемке — в отверстие с обозначением *T*. Можно ввинчивать сразу два тросика, но пользоваться ими одновременно нельзя.

оставалось неизменным в течение всего процесса съемки. Зарядка пленки проводилась без удаления окулярной насадки с камеры, но с микроскопа камера снималась. Заводка приводного механизма осуществлялась без удаления камеры с микроскопа. При съемке без микроскопа не на близком расстоянии мы укрепляли камеру в выбранном положении на каком-либо штативе. (Удобно пользоваться штативом от стереоскопического микроскопа МБС-2. Штатив массивен и позволяет закреплять во всевозможных положениях не только камеру, но и снимаемый объект (фиг. 2). При этом во время съемки гарантируется неизменное положение объекта и камеры и отсутствие сотрясений).

Для жесткого крепления камеры мы пользовались штативной резьбой $3/8''$, имеющейся в нижней

При киносъемке в помещении под микроскопом большое значение имеет характер освещения и тип применяемой пленки. Съемка под микроскопом при больших увеличениях (около $2000\times$) требует применения сильных источников освещения — вольтовой дуги и ртутной лампы высокого давления. Применялась черно-белая кинопленка чувствительностью 65 ед. ГОСТ. При съемке без микроскопа на близком расстоянии достаточно было освещения от обычных осветителей к микроскопам. Причем можно было применять черно-белую и цветную кинопленку низкой чувствительности (22 ед. ГОСТ). Характер освещения лучше всего подбирать опытным путем.

Киносъемка 2×8 мм применялась нами при исследовании характера гомогенизации фаз в газовой-жидких включениях в кристаллах, при проведении опытов по синтезу натечных агрегатов, опытов по росту и растворению кристаллов. Применялись ускоренная и замедленная съемки, съемка под микроскопом и без него. Полученные кадры дали ценный научный материал. В некоторых случаях они могут иметь не только демонстрационное значение как иллюстрация процессов, видимых одним исследователем. Замедленная и ускоренная съемки выявили процессы, заметить которые без киноаппарата невозможно.

На фиг. 3 показаны примеры объектов, снятых камерой Адмира 8 II. Обработка снятой кинопленки может выполняться самим исследователем или киноателе. Цветную кинопленку следует отдавать в киноателье, так как обработка ее трудоемка и не гарантирует хорошего качества. Это еще одно преимущество данной съемки перед съемками на широкоформатные пленки благодаря возможности обслуживания киноателье, которые не только обрабатывают пленку, но и могут выполнить монтаж фильма и изготовление титров.

А. Ю. Малевский

**ПРОСТОЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОНТАКТА
МЕЖДУ МИНЕРАЛАМИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ОТРАЖАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ
С ПОМОЩЬЮ
ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОКУЛЯРА ВОЛЫНСКОГО**

При определении рудных минералов в полированных шлифах одним из основных диагностических признаков является отражательная способность.

И. С. Волынским (1959) был сконструирован фотометрический окуляр, позволяющий количественно характеризовать отражательную способность, цвет (дисперсию отражательной способности) и относительную силу двуотражения минералов при исследовании в полированных шлифах под микроскопом. Принцип измерения отражательной способности основан на уравнивании яркости отражения от исследуемого минерала и минерала-эталоны с помощью оптического клина — стеклянной пластинки с клиновидной пленкой напыленной платины. Простота конструкции и приемов измерения с помощью фотометрического окуляра Волынского делает его доступным для широкого круга исследователей. Вместе с тем точность фотометрирования этим способом, как показали исследования И. С. Волынского и его сотрудников (Логинова, 1960; Волынский, Логинова, 1961), не уступает точности измерений на значительно более сложных приборах с фотоэлементами, успешная работа с которыми возможна лишь в хорошо оснащенных лабораториях.

Необходимым условием для измерения по методу И. С. Волынского является наличие в шлифе непосредственных сростков изучаемого минерала с эталоном — минералом, оптические свойства которого хорошо изучены. В природных образованиях это условие выполняется далеко не всегда, в чем состоит недостаток описанного метода. Однако этот недостаток может быть устранен путем изготовления препарата с искусственным контактом сопоставляемых минералов. Относительно простой способ получения таких препаратов — запрессование исследуемого минерала в ми-

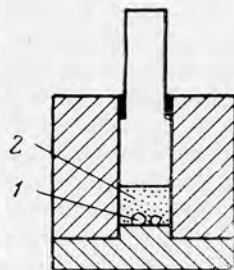
нерал-эталон. С помощью предлагаемого метода можно проводить сопоставления оптических свойств минералов, сростки которых редки или не встречаются в природе.

Прессование производится в пресс-форме простейшей конструкции (фиг. 1). Одно или несколько зерен исследуемого минерала помещают на отъемное дно пресс-формы. Затем в корпус пресс-формы засыпают порошок минерала-эталона с размером частиц до 0,1 мм. Количество порошка должно быть таково, чтобы высота заполненной им части была примерно в два раза больше толщины зерен исследуемого минерала, но не меньше 4—5 мм.

В форму с засыпанным порошком вставляют пуансон и производят прессование.

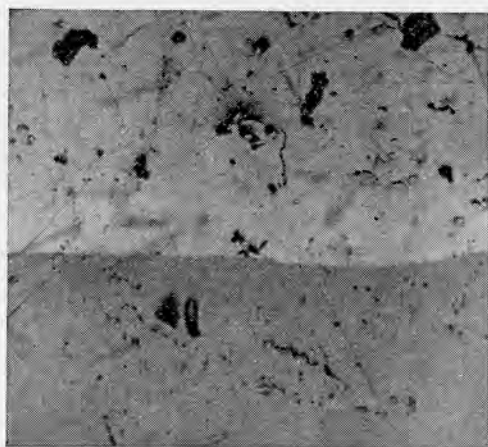
Для этой цели может быть использован учебный гидравлический пресс с диаметром поршня 80—70 мм. В этом случае при диаметре отверстия в пресс-форме 6—10 мм и давлении масла в прессе соответственно 50—150 кг/см² давление в пресс-форме составляет около 50 кг/мм². Такого давления, как показал опыт, вполне достаточно для получения прочной таблетки из минералов, подобных галениту и алтаиту.

После прессования дно формы отнимают и таблетку выдвигают из корпуса с помощью того же пресса.



Фиг. 1. Пресс-форма для изготовления таблеток с искусственными контактами.

1 — зерно исследуемого минерала; 2 — порошок минерала-эталона.



Фиг. 2. Искусственный контакт между галенитом и запрессованным в него алтаитом. $\times 200$.

Все операции по изготовлению таблетки занимают не более 5 мин. Полученная таким образом таблетка запрессовывается в полистирол или зубной цемент и полируется.

Наиболее удачные таблетки получены нами при использовании в качестве заполнителя порошка искусственного галенита, синтезированного путем сплавления из элементов в эвакуированных кварцевых ампулах. Полученный таким способом сульфид свинца является вполне пригодным эталоном, так как по своим оптическим свойствам он аналогичен природному галениту (фиг. 2).

Хорошие таблетки получаются также и из природного галенита. Следует однако отметить, что при использовании в качестве заполнителя природного минерала необходима тщательная очистка его от примесей. Присутствие уже небольшого количества хрупких минералов, например сфалерита, резко снижает прочность полученной таблетки.

Запрессовываемый минерал может быть как вязким, так и хрупким. В последнем случае часть минерала выкрашивается при шлифовании. Однако, если запрессовывать несколько зерен, то в шлифе всегда можно найти контакты, пригодные для измерений.

Примером фотометрирования, проведенного на препарате с искусственным контактом, могут служить измерения оптических свойств цинкениита, выполненные Т. Н. Чвилёвой с помощью фотометрического окуляра Волинского¹.

Л и т е р а т у р а

- В о л ы н с к и й И. С. К методике измерения оптических постоянных рудных минералов.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 3.
- В о л ы н с к и й И. С., Л о г и н о в а Л. А. Сравнительная количественная характеристика оптических постоянных некоторых «розовых» сульфидов.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1961, вып. 6.
- Л о г и н о в а Л. А. Опыт измерения оптических постоянных германита и реньерита.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1960, вып. 4.

¹ См. в настоящем сборнике статью Т. Н. Чвилёвой «О цинкениите Терекского месторождения».

ДЕТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ

М. С. Безмертная, Л. Н. Соболева

О ВОЛЫНСКИТЕ — НОВОМ ТЕЛЛУРИДЕ ВИСМУТА И СЕРЕБРА¹

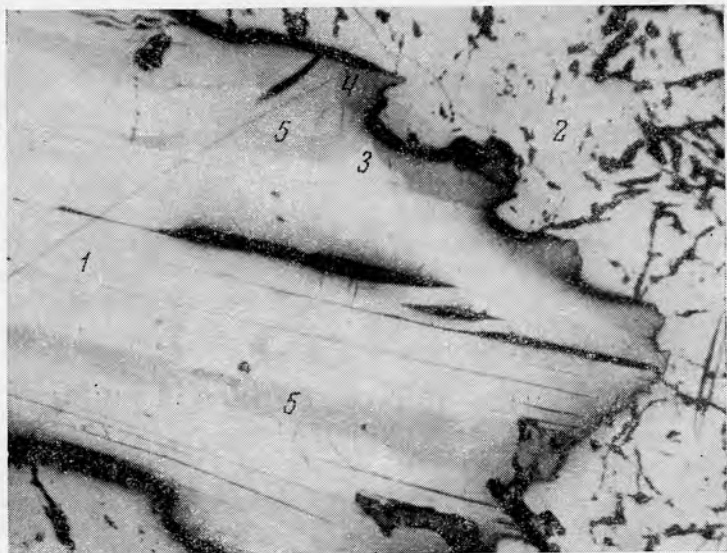
Введение

В трудах ИМГРЭ (Безмертная, Соболева, 1963) авторами статьи сообщалось о новом теллуриде висмута и серебра, установленном при микроскопическом изучении руд одного из золоторудных месторождений Армении. В память заведующего минералогической лабораторией ИМГРЭ И. С. Волынского минерал назван волынскимитом.

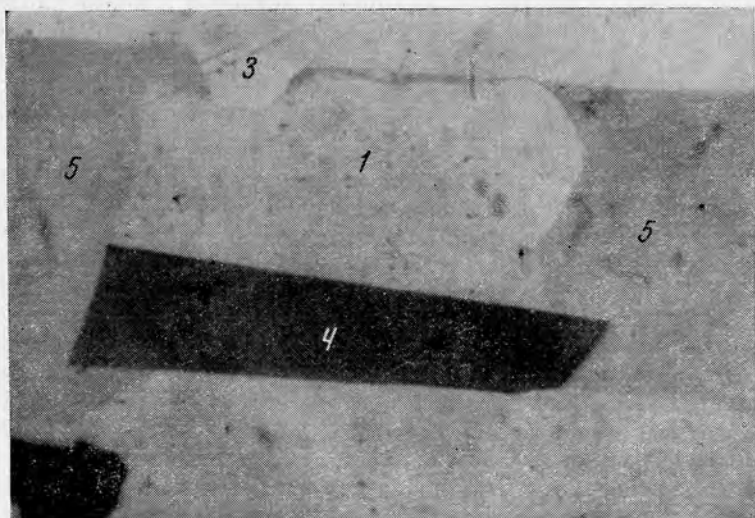
Как видно из фиг. 1—3, волынскит встречен в форме сложных метасоматических образований, располагающихся по спайности листочков теллуrowисмутита в участках, где эти листочки насыщены большим количеством включений гессита и алтаита. Все минералы обладают настолько мелкими размерами зерен (менее 0,3 мм), что механическое выделение их в количествах, достаточных для изучения обычными методами точной диагностики (химический анализ, определение удельного веса, кристаллохимические исследования монокристаллов), невозможно. Поэтому диагностика волынскита подтверждена данными новейших микрометодов: изучением оптических и прочих физических свойств в отраженном свете, испытаниями на микроспектральной установке системы Королева, данными дебаеграмм и сопоставлением с искусственным соединением состава AgBiTe_2 . AgBiTe_2 было синтезировано Варником (Warnick, 1958), а затем, в том же 1958 г., — коллективом сотрудников Института полупроводников АН СССР (Жузе и др., 1958).

В Институте полупроводников синтез осуществлялся в кварцевой ампуле в вакууме при 700°C; температура плавления

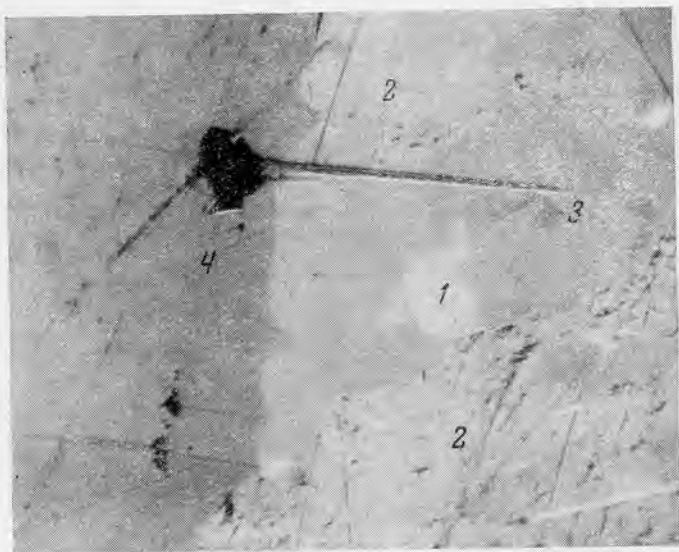
¹ Волынскит утвержден как новый минерал Комиссией по новым минералам при Всесоюзном минералогическом обществе.



Фиг. 1. Листочек теллуrowисмутита 1 в арсенопирите 2. Теллуrowисмутит изобилует включениями алтаита 3, гессита 4 и волинскита 5. $\times 150$, в воздухе, в синем свете (λ 438 нм). Месторождение Армении.



Фиг. 2. Деталь фиг. 1. Включения в теллуrowисмутите 1: алтаита 3, гессита 4 и волинскита 5. $\times 750$, в масляной иммерсии, фильтр синий (λ 438 нм).



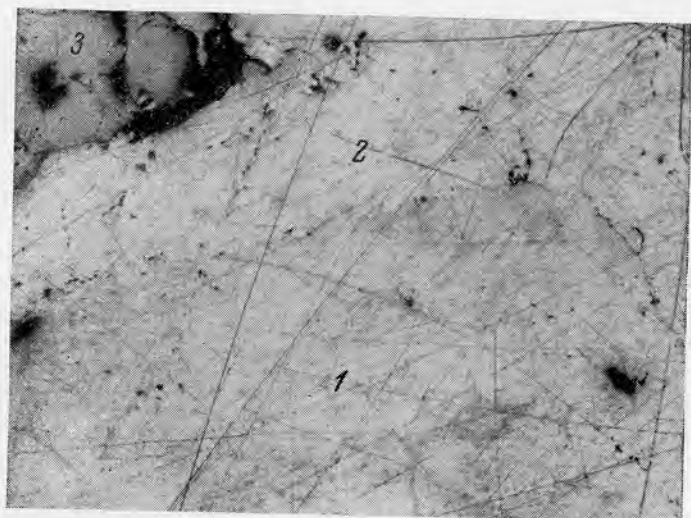
Фиг. 3. Ассоциация алмита 1, теллуовисмутита 2 и вольтскита 3 в контакте с галенитом 4. $\times 400$, в иммерсии, фильтр синий (λ 438 нм). Отчетливо видны различия в отражательной способности минералов: $R_1 \gg R_2 > R_3 \gg R_4$.

AgBiTe_2 542°. Были получены две модификации AgBiTe_2 с температурой полиморфного превращения 428°C. Высокотемпературная модификация (закалялась от 500°C) имеет решетку типа NaCl с неупорядоченным расположением атомов. Низкотемпературная модификация получена при медленном охлаждении системы в течение 10 час до 380°C и дальнейшем отжиге при 380°C в течение 100 час с закалкой от этой температуры. Соединение имеет ромбоэдрическую решетку с упорядоченным расположением атомов.

По нашей просьбе в 1962 г. AgBiTe_2 был синтезирован А. Ю. Малевским в экспериментальной лаборатории ИМГРЭ из стехиометрических количеств элементов. Синтез проводился в течение 5 час при 1000—400°C с закалкой в течение 1,5 час от 400° в условиях открытой печи и свободного доступа воздуха. К сожалению, полученное соединение не было полностью гомогенным, а содержало небольшую примесь (порядка 8%) второй фазы, состав которой не удалось уточнить из-за крайне ничтожных размеров включений.

На фиг. 4 приведена микрофотография синтезированного А. Ю. Малевским соединения, запрессованного в один брикет с теллуовисмутитом и халькопиритом.

По химическому составу, оптическим и рентгенометрическим данным, между низкотемпературной модификацией AgBiTe_2 ,



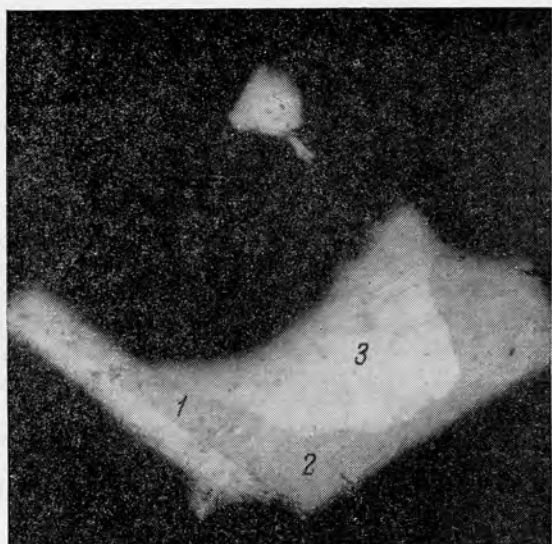
Фиг. 4. Искусственное соединение AgBiTe_2 1 в контакте с теллуrowисмутитом 2 и халькопиритом 3. $\times 75$, в воздухе, в белом свете.

полученной в Институте полупроводников, главной фазой синтезированного А. Ю. Малевским соединения и волинским наблюдалось большое сходство.

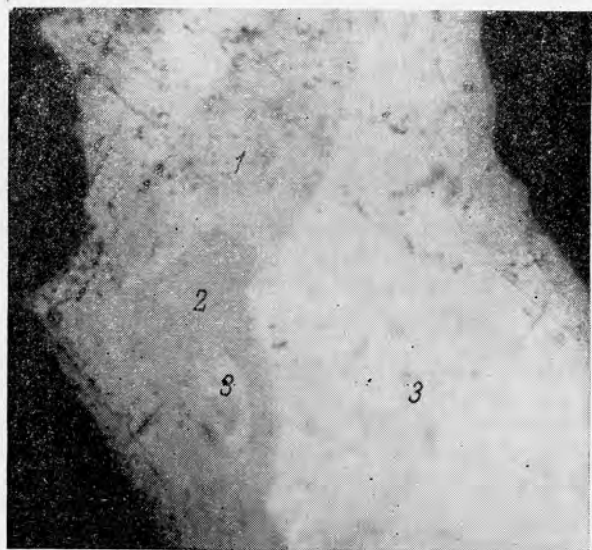
Кроме Армянского золоторудного месторождения, в котором волинскит был обнаружен впервые, близкий с ним по оптическим свойствам минерал был установлен нами в аналогичном парагенезисе теллуридов висмута, серебра и свинца одного из золоторудных месторождений Восточных Саян. К сожалению, из руд этого месторождения мы имели очень ограниченный материал — всего несколько шлифов. В шлифах присутствовали: пирит, золото самородное, креннерит, сиванит, теллуrowисмутит, петцит, алтаит. Сходный с волинским минерал встречался в единичных включениях размером менее 0,05 мм в контакте теллуrowисмутита и алтаита (фиг. 5, 6). Из-за мелких размеров выделений мы смогли исследовать его только оптическим методом.

Месторождение относится к образованиям средних температур и умеренных глубин; расположено в краевой части варисской (возможно, мезозойской) гранитной интрузии, прорывающей метаморфические породы нижнего протерозоя.

Парагенезисы сопутствующих волинскиту минералов и геологическое положение Армянского месторождения были подробно изложены нами ранее.



Фиг. 5. Включение теллуrowисмутита 1 и волюнскита 2 в алтaнте 3. $\times 400$ в иммерсии, фильтр синий ($\lambda 438$ нм). Месторождение в Восточных Саянах



Фиг. 6. Деталь фиг. 5. Сросток теллуrowисмутита 1 и волюнскита 2 в алтaнте 3. $\times 750$, в масляной иммерсии, фильтр синий ($\lambda 438$ нм).

Результаты изучения химического состава

Химический состав воыньскита определялся методом локального микроспектрального анализа на установке Н. В. Королева. Воыньскит снимался на одну пластинку с теллуровисмутитом, находящимся с ним в тесном прорастании. Условия анализа для обоих минералов были идентичными. Сходство элементарного состава воыньскита с теллуровисмутитом позволило приблизительно оценить содержание в нем отдельных элементов (Безсмертная, Соболева, 1963). В результате было установлено, что главными элементами, входящими в состав воыньскита, являются Ag, Bi, Te. По аналогии с искусственным соединением, которое имеет тот же качественный состав и обладает рядом близких к воыньскиту признаков, минералу предположительно была дана формула AgBiTe_2 .

Аналогичные испытания мельчайших зерен минерала в 1960 г., когда состав его еще не был уточнен, проводились З. М. Свердловым на микроспектральной установке во ВСЕГЕИ. В составе минерала были определены те же элементы Ag, Bi, Te.

Позднее, по нашей просьбе, в Государственном оптическом институте в Ленинграде (ГОИ) Н. В. Королевым был проведен количественный микроспектральный анализ воыньскита. В качестве эталонов для расчета формулы минерала были использованы теллуровисмутит Bi_2Te_3 и гессит Ag_2Te . Значения отношений интенсивностей, вычисленные для этих минералов, снятых в одинаковых условиях на одну пластинку, следующие:

Объект анализа	$\frac{J_{\text{Bi}}}{J_{\text{Te}}}$	$\frac{J_{\text{Ag}}}{J_{\text{Te}}}$
Воыньскит	2,04	0,72
Теллуровисмутит . .	2,33	—
Гессит	—	2,88

Пересчет полученных значений отношений интенсивностей Ag/Te и Bi/Te для воыньскита на отношение истинных концентраций этих элементов осуществлялся по формулам:

$$\left(\frac{C_{\text{Bi}}}{C_{\text{Te}}}\right)_{\text{воыньскита}} = \left(\frac{C_{\text{Bi}}}{C_{\text{Te}}}\right)_{\text{теллуровисмутита}} \times \frac{\left(\frac{J_{\text{Bi}}}{J_{\text{Te}}}\right)_{\text{воыньскита}}}{\left(\frac{J_{\text{Bi}}}{J_{\text{Te}}}\right)_{\text{теллуровисмутита}}}$$

$$\left(\frac{C_{\text{Ag}}}{C_{\text{Te}}}\right)_{\text{воыньскита}} = \left(\frac{C_{\text{Ag}}}{C_{\text{Te}}}\right)_{\text{гессита}} \times \frac{\left(\frac{J_{\text{Ag}}}{J_{\text{Te}}}\right)_{\text{воыньскита}}}{\left(\frac{J_{\text{Ag}}}{J_{\text{Te}}}\right)_{\text{гессита}}}$$

В результате была установлена формула воыньскита $\text{AgBi}_{1,16}\text{Te}_2$, близкая к искусственному соединению AgBiTe_2 .

Рентгенометрические данные

Рентгенометрические исследования волюнскита и низкотемпературной модификации AgBiTe_2 проводились в Лаборатории кристаллохимии ИМГРЭ при консультациях заведующего лабораторией Ю. А. Пятенко и в Институте полупроводников АН СССР. Результаты анализов приведены в табл. 1. Дебаеграмма низкотемпературной модификации AgBiTe_2 (синтез А. Ю. Малевского) была снята в аналогичных с волюнскитом условиях: камера РКУ-114 (Cu—излучение, Ni — фильтр). Несмотря на значительный радиус использованной камеры, нерезкость линий на рентгенограммах заставила нас ограничиться вторым знаком после запятой в значениях межплоскостных расстояний. Из визуального сравнения рентгенограмм, а также из сопоставления результатов их расчета (см. табл. 1) следует если не полная идентичность, то во всяком случае очень близкое структурное родство природного и синтетического соединений. В табл. 2 нами проводится сопоставление межплоскостных расстояний волюнскита с высокотемпературной модификацией искусственного соединения

Таблица 1

Межплоскостные расстояния волюнскита и низкотемпературной модификации искусственного соединения AgBiTe_2

Волюнскит		Низкотемпературная модификация AgBiTe_2				Волюнскит		Низкотемпературная модификация AgBiTe_2			
1		2		3		1		2		3	
φ	d	φ	d	φ	d	φ	d	φ	d	φ	d
<1	6,28					1	1,98			1	2,02
1	4,95					3	1,82	6	1,81	2	1,80
1	3,78					1	1,73	2	1,74		
<1	3,60					2	1,61	3	1,61	1	1,60
<1	3,36									1	1,59
8	3,21	10	3,19	10	3,21	2	1,55	3	1,55	1	1,54
10	3,09	10	3,09	6	3,10	1	1,45	1	1,48		
				1	2,57	<1	1,42				
1	2,83	2	2,87			2	1,41	4	1,40	1	1,40
3	2,33	3	2,35	1	2,36	1	1,37	3	1,37	1	1,37
1	2,28	3	2,29	1	2,30	1	1,30	2	1,30		
5	2,21	6	2,18	4	2,19	1	1,27	2	1,27	1	1,27
3	2,15	4	2,15	3	2,15	1	1,23	2	1,24		
								2	1,04		

Условия съемки: 1—проба анализировалась в камере РКУ-114 (Cu—излучение, Ni—фильтр); Лаборатория кристаллохимии ИМГРЭ; 2—синтез А. Ю. Малевского; условия съемки те же. 3—синтез и анализ проводились на дифрактометре в Институте полупроводников АН СССР.

Таблица 2

Межплоскостные расстояния волинскита, высокотемпературной модификации искусственного соединения AgBiTe_2 и теллуровисмутита

Волинскит		Высокотемпературная модификация AgBiTe_2		Теллуровисмутит		Волинскит		Высокотемпературная модификация AgBiTe_2		Теллуровисмутит	
φ	d	φ	d	φ	d	φ	d	φ	d	φ	d
<1	6,28					2	1,41	>1	1,39	20	1,397
1	4,95			10	5,1	1	1,37				
1	3,78			5	3,78	1	1,30	>1	1,29	10	1,342
<1	3,60					1	1,27			20	1,300
<1	3,36									10	1,270
8	3,21	10	3,23	100	3,22	1	1,23			10	1,279
10	3,09										
1	2,83									10	1,209
		>1	2,57	5	2,70					10	1,188
		3	2,38	80	2,37					20	1,159
3	2,33									10	1,120
1	2,28									5	1,094
		1	2,24	10	2,23					10	1,073
5	2,21	3	2,19	40	2,19					20	1,047
3	2,15									5	1,040
		>1	2,11							5	1,027
		<1	2,03	40	2,03					5	1,018
1	1,98			5	2,00					10	0,997
3	1,82	<1	1,80	30	1,813					5	0,996
1	1,73	>1	1,70	10	1,699					5	0,953
2	1,61	1	1,61	30	1,611					5	0,930
2	1,55			5	1,568					10	0,922
		1	1,49	40	1,489					10	0,910
1	1,45			5	1,453					10	0,874
<1	1,42	>1	1,41	20	1,413					20	0,866
										30	0,852

Условия съемки: Волинскит анализировался в камере РКУ-114 (Cu — излучение, Ni — фильтр); Лаборатория кристаллохимии ИМГРЭ, аналитик Р. А. Александрова. Высокотемпературная модификация искусственного соединения AgBiTe_2 анализировалась на дифрактометре в Институте полупроводников АН СССР. Теллуровисмутит — по данным ASTM, 1961.

AgBiTe_2 и с теллуровисмутитом, в котором волинскит встречается в виде включений.

Пробы волинскита отбирались непосредственно под микроскопом по методу Химстры (Hiemstra, 1956), как это описывалось уже нами в предыдущей статье. Всего было проанализировано семь проб минерала. Результаты анализов хорошо согласуются и

значительно отличаются от эталонных данных для теллуровисмутита, что с несомненностью свидетельствует об индивидуальности волинскита.

Отличие волинскита от высокотемпературной модификации AgBiTe_2 , полученной в Институте полупроводников АН СССР, также очевидно (см. табл. 2).

К сожалению, рентгеноструктурную характеристику нового минерала приходится ограничивать только расчетами межплоскостных расстояний его кристаллической решетки, так как для вычисления ее параметров мы пока не располагаем необходимыми опорными данными.

Результаты изучения оптических диагностических признаков

Волинскит обладает ясно выраженными оптическими свойствами, благодаря которым при микроскопических исследованиях выделен как самостоятельный минерал. При наблюдении в полированных шлифах по отражательной способности и цвету с сухим объективом выясняется некоторое его сходство с теллуровисмутитом (см. фиг. 1). В меньшей степени (при беглом рассмотрении) он похож также на галенит (см. фиг. 3) и петцит. Сходство с названными минералами обусловлено близким общим уровнем светлоты в белом свете и очень слабыми различиями по цвету.

Отличительные особенности волинскита достаточно резко выявляются при переходе к наблюдению в масляной иммерсии ($n = 1,515$, см. фиг. 2). В этих условиях волинскит по общей светлоте занимает промежуточное положение между теллуровисмутитом (наиболее светлым из сравниваемых) и парой — галенитом и петцитом (последний наиболее темный.). При этом заметно усиливаются специфические нежные оттенки цвета минералов:

Теллуровисмутит — чистый розовый, с преобладанием красной составляющей, заметно светлее прочих

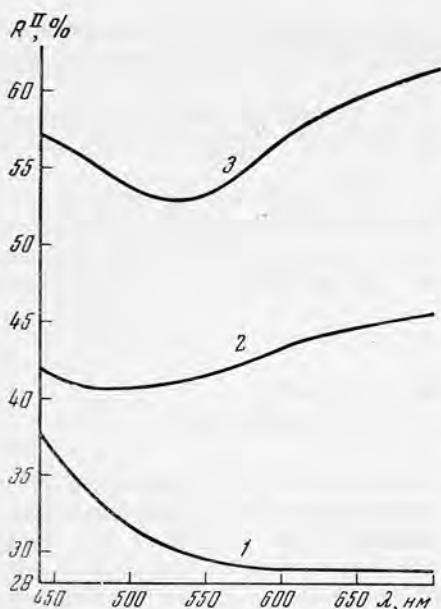
Волинскит — бледно-пурпурный (розоватый, с заметным участием фиолетовой составляющей)

Галенит — сиреневый, с преобладанием фиолетовой и синей составляющих

Петцит — очень похож на галенит, но отчетливо более голубоватый, заметно темнее прочих

Качественная характеристика общей светлоты и цвета сравниваемых минералов подтверждается результатами измерений в иммерсии их отражательной способности по спектру (табл. 3, фиг. 7, 8).

Измерения проводились Л. А. Логиновой в нашей лаборатории по методу И. С. Волинского (1963). Одновременно была замерена отражательная способность минерала из Восточных Саян и искусственного соединения, полученного А. Ю. Малевским. Для



Фиг. 7. Изменения¹ отражательной способности в иммерсии ($R^{\Pi, \%}$) по спектру (λ , нм) эталонного галенита 1, волынскита 2, теллуровисмутита 3.

что соответствует его более чистому нежно-розовому тону. Галенит, отличающийся от волынскита преобладанием синей и фиолетовой составляющих, имеет кривую (1, фиг. 7), круто поднимающуюся в этой области и почти параллельную оси абсцисс в красной части.

Кривая минерала из месторождения Восточных Саян (1, фиг. 8) на всем протяжении видимой части спектра практически идентична кривой волынскита (2). Имеющиеся различия, очевидно, связаны с некоторыми неточностями ее измерения. Минерал из Восточных Саян измерялся только по алтаиту, что менее точно, чем по галениту: слишком большой контраст по светлоте; кроме того, значения R галенита вычислены по N и K , значения же R алтаита измерены по галениту. Размеры измерявшихся зерен (менее 0,05 мм) находились на пределе возможности прибора. Поэтому полученные для минерала из Восточных Саян данные мы рассматриваем пока только как ориентировочные. По цвету в отраженном свете минерал из Восточных Саян совершенно аналогичен волынскиту.

Соединение AgBiTe_2 имеет аналогичный с волынскимитом розовато-сиреневый оттенок, но более насыщенный цветной тон. Измерялось

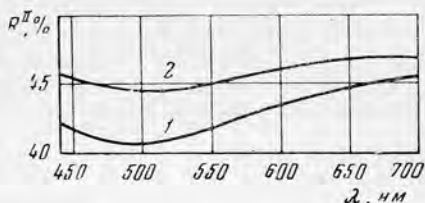
сравнения в таблице и на графиках приводятся также данные об отражательной способности теллуровисмутита и галенита. Для теллуровисмутита и волынскита измерялись только $R_{\text{ср}}$ без учета слабого двуотражения минералов. Данные по отражательной способности галенита заимствованы из работы Ж. Орселя (Orcel, 1930).

Характер кривой волынскита (2, фиг. 7), измеренной по галениту и алтаиту, находится в полном соответствии с его нежным фиолетово-розоватым тоном. Кривая имеет прогиб в зеленой области спектра и подъем, более слабый в фиолетовой и более отчетливый в красной областях спектра. Кривая теллуровисмутита (3, фиг. 7) имеет тот же характер, хотя более резкие изгибы особенно в красной области спектра,

оно по галениту, кусочки которого были впрессованы в его массу. При этом в стыках зерен возникло большое количество дефектов и выкрошиваний, что значительно снижало качество полировки и измерений.

При скрещенных николях вольтскит, минерал из Восточных Саян и искусственное соединение AgBiTe_2 слабо анизотропны, без цветного эффекта. Двухотражение слабое, у вольтскита заметно только в иммерсии в дезориентированных зернах. У искусственного соединения двухотражение заметно несколько отчетливее.

Дополнительные диагностические особенности вольтскита следующие: полируется хорошо и по отношению к другим сопутствующим ему теллуридам (теллуrowисмутиту, алтанту, гесситу) обладает несколько повышенным рельефом; спайность совершенная (но не всегда проявляющаяся) в одном направлении и несовершенная в двух других направлениях; в связи с характером спайности образуются треугольники выкрошивания, как у галенита, но редкие, единичные.



Фиг. 8. Кривые дисперсии R^{II} в иммерсии: вольтскита из месторождения Армении 2 и минерала из месторождения Восточных Саян 1.

Таблица 3

Результаты измерения стражательной способности в масляной иммерсии вольтскита из месторождений Армении и Восточных Саян, теллуrowисмутита, галенита и искусственного соединения состава AgBiTe_2 , полученного А. Ю. Малевским

λ , нм	Вольтскит		Искусственное соединение AgBiTe_2	Теллуrowисмутит	Эталонный галенит	λ , нм	Вольтскит		Искусственное соединение AgBiTe_2	Теллуrowисмутит	Эталонный галенит
	1	2					1	2			
440	42,1	45,8	48,0	57,1	37,6	580	42,5	45,5	41,6	55,7	29,0
460	41,0	45,1	45,6	56,1	35,2	600	43,2	45,9	42,3	57,0	28,9
480	40,7	44,8	43,6	55,0	33,2	620	43,9	46,2	43,3	58,6	28,9
500	40,7	44,6	42,0	53,6	31,7	640	44,4	46,5	44,5	59,7	28,9
520	40,85	44,7	41,1	53,0	30,5	660	44,8	46,6	45,8	60,5	28,8
540	41,25	44,9	40,9	53,1	29,8	680	45,1	46,6	47,25	61,0	28,8
560	41,8	45,15	41,1	53,9	29,3	700	45,4	46,65	49,0	62,1	28,7

Примечание. 1 — из месторождения Армении. 2 — из месторождения Восточных Саян.

Микротвердость измерялась в ИМГРЭ С. И. Лебедевой на микротвердомере ПМТ-3. Твердость волюнскита по микровдавливанию (нагрузка 5—10 г) находится в пределах 55—99 кг/мм².

Волюнскит анизотропен по твердости $H_{\text{ср.1}} = 57 \text{ кг/мм}^2$, $H_{\text{ср.2}} = 84 \text{ кг/мм}^2$, коэффициент анизотропии $K_H = 1,33$.

Заключение

Новый минерал, обнаруженный в одном из золоторудных месторождений Армении и названный волюнскитом в честь И. С. Волюнского, по химическому составу и совокупности рентгенографических и оптических диагностических признаков отличается от всех описанных в литературе минеральных видов (Безсмертная, Соболева, 1963).

В исследованных образцах его удалось наблюдать только под микроскопом в форме включений размером до 0,3 мм в теллуридовом висмутите в ассоциации с другими теллуридами, главным образом алтаитом и гесситом. Изолировать минерал таких включений в пробы можно только в количествах, достаточных для микроспектральных и рентгеноструктурных (по методу порошкограмм) испытаний. Поэтому определение нового минерала обосновывалось главным образом оптическими диагностическими признаками, микроспектральными (11 анализов) и рентгенографическими (7 анализов) испытаниями, надежность которых подтверждается совершенно удовлетворительной сходимостью результатов по каждому виду исследований для описываемого нами минерала и искусственного соединения состава AgBiTe_2 . По аналогии с искусственным соединением химическая формула минерала соответствует AgBiTe_2 .

Помимо Армении, минерал с практически идентичными с волюнскитом свойствами был обнаружен в богатом теллуrom, серебром и висмутом парагенезисе золоторудного месторождения в Восточных Саянах. Мелкие размеры выделений минерала не позволили использовать для его диагностики другие методы, поэтому к волюнскиту данный минерал пока отнесен условно.

Л и т е р а т у р а

- Безсмертная М. С., Соболева Л. Н. Новый теллурид висмута и серебра, установленный новейшими микрометодами.— Сб. Экспериментально-методические исследования в области минералогии и геохимии редких элементов. Труды ИМГРЭ АН СССР, 1963, вып. 18.
- Волюнский И. С. Измерение оптических постоянных рудных минералов с помощью фотометрического окуляра ОКФ-1. Изд-во АН СССР, 1963.
- Жузе В. П., Сергеева В. М., Штрум Е. Л. Полупроводниковые соединения с общей формулой ABX_2 .— Техническая физика, 1958, т. XXVIII, вып. 10, сер. А.

- ASTM. X-Ray Powder Data File.— Amer. Soc. for Testing Materials. Philadelphia, 1961.
- H i e m s t r a S. A. An easy method to obtain X-ray diffraction patterns of small amounts of material.— Amer. Mineral., 1956, v. 41, № 5/6.
- O r c e l J. La mesure du pouvoir reflecteur des minéraux opaques à l'aide de la cellule photoelectrique et ses applications.— Bull. Soc. franç. mineral., 1930, v. 53, № 1—6. (Русский перевод И. С. Вольнского: Сборник методических работ по микроскопическому исследованию руд в отраженном свете. 1936, ОНТИ, М.—Л., стр. 7—55).
- W a r n i c k J. H., G e l l e r S., B e n s o n K. E. J. Physics and Chemistry of Solids, 1958, v. 7, № 2/3.

ДЕТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОСУЛЬФИДОВ ЖЕЛЕЗА РЯДА ТРОИЛИТ — ПИРРОТИН НА ПРИМЕРЕ РУД БАВИЛОНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ АЛТАЯ

Детальное исследование моносulfидов железа ряда пирротин — троилит представляет большой практический и теоретический интерес, так как они часто составляют основную массу руд многих крупных месторождений различных генетических типов и обычно являются одними из основных минералов железных метеоритов. Существует мнение, что троилит — минерал только космического происхождения (Бетехтин, 1950; Минералы, 1960; Ramdor, 1960, и др.). Действительно, он давно известен в метеоритах и был синтезирован, но только в последнее время в литературе появилось три указания на находки теллурического троилита в виде прожилков или включений в ультраосновных породах (Чухров, 1940; Корнилов и Денисов, 1959; Eakle, 1922). Однако детальной характеристики свойств и признаков отличия троилита от пирротина в этих работах не приводится, а определение минерала как троилит обосновано либо химическими анализами (Eakle, 1922), либо травлением кислотами (Чухров, 1940), либо рентгенометрическими определениями (Корнилов, Денисов, 1959).

К троилитам, как известно, относятся моносulfиды железа, которые по составу почти точно соответствуют формуле FeS . Установлено, что многие троилиты космического происхождения, рассматривавшиеся ранее как эталоны, характеризуются некоторым дефицитом Fe (Липин, 1947; Gronvald, Haraldsen, 1952; Ramdor, 1955, 1960 и др.). С. В. Липин (1947) на основании изучения химического состава, рентгенометрических определений и магнитных свойств пришел к выводу, что к троилитам следует относить парамагнитные моносulfиды железа, обладающие усложненной структурой арсенида никеля — сверхструктурой типа FeS . По его мнению, исчезновение сверхструктуры происходит примерно при 52 ат. % серы и сопровождается появлением магнитных свойств, т. е., по С. В. Липину, троилитами следует считать все парамагнитные моносulfиды железа, обладающие сверхструктурой

типа FeS, а пирротинами — магнитные моносulfиды железа со структурой арсенида никеля. Эти представления сейчас существенно пересмотрены.

В 1948 г. Бюргером (Buerger, 1948) было выявлено наличие сверхструктуры типа FeS у магнитных пирротин. Позднее Н. В. Белов (1953) на основании рентгенометрических исследований пришел к выводу, что не только троилит, но и пирротин имеют усложненную структуру арсенида никеля — сверхструктуру типа FeS и единую формулу $\text{Fe}_{2-x}^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{2+}\text{S}$. Соответственно Н. В. Белов не считает обоснованным выделение троилита в качестве самостоятельного минерала.

Однако проведенные в последние годы исследования показали, что в системе троилит — пирротин существует несколько полиформных модификаций, описание которых приведено в работе Э. Н. Елисеева и А. П. Денисова (1957). Эти исследователи указывают, что наиболее распространенными полиформными модификациями являются парамагнитные троилиты, пара- и ферромагнитные гексагональные пирротины и моноклинные сильно магнитные пирротины. В противоположность С. В. Липину они доказывают, что магнитность не может служить отличием троилита от пирротина, ибо «...рентгенометрические данные свидетельствуют, что фазовый переход троилита в пирротин происходит при 51 ат. % S, тогда как превращение парамагнитного пирротина в ферромагнитный совершается при 52,4 ат. % S, по Гаральдсену, при 52 ат. % S, по С. В. Липину, и при 52,8 ат. % S, по Юза и Бильтцу» (Елисеев и Денисов, 1957, стр. 69). По мнению Э. Н. Елисеева и А. П. Денисова, к троилитам следует относить парамагнитные моносulfиды железа, которые от парамагнитных пирротин отличаются сверхструктурой типа FeS, большим значением параметра C_0 (более 11,57 $\text{\AA}$ X) и содержанием серы менее 51 ат. %.

Оптические и другие физические свойства троилитов в отраженном свете, как видно из табл. 1, очень слабо освещены в литературе. Известно лишь, что, в отличие от пирротин, троилиты вскипают при действии HNO_3 и концентрированной HCl и имеют более нежный кремовый оттенок в отраженном свете.

Автор под руководством И. С. Волинского и М. С. Безмертной занимался детальным изучением моносulfидов железа на Вавилонском медно-пирротиновом месторождении на Алтае. Химические анализы выполнены в Химико-аналитической лаборатории ИМГРЭ аналитиками Н. З. Курбановой, А. В. Ларюковой, Л. А. Снег, Н. З. Буровой. Рентгенометрические исследования проведены автором в камерах с диаметром 57,3 мм в Рентгеноструктурной лаборатории ИМГРЭ под руководством Ю. А. Пятенко и В. Б. Александрова.

На Вавилонском месторождении моносulfиды железа слагают залежи массивных руд мощностью в несколько десятков

Таблица 1
Сопоставление оптических и некоторых других физических свойств пирротина и троилита

Свойства	Вавилонское месторождение		Литературные данные ^{1, 2}	
	пирротин ²	троилит	пирротин	троилит
Формула	$\text{Fe}_{12}\text{S}_{23} - \text{Fe}_3\text{S}_8$ (см. табл. 2)	$\text{Fe}_{24}\text{S}_{49} - \text{Fe}_{23}\text{S}_{44}$	Переменный, чаще всего $\text{Fe}_{21}\text{S}_{42} - \text{Fe}_8\text{S}_7$ [В, М, Р]	FeS , но иногда незначительный избыток S (Р) (до 51 атомн. % [М])
Параметры решетки в $\text{\AA}$: a_0 c_0	6,00—5,94 11,56—11,36	5,98—5,96 (см. табл. 2, 3) 11,66—11,58	11,57—11,30	11,75—11,57 [М, Е]
Цвет	Розово-коричневый	Близок к пирротину, от которого отличается более светлым кремово-розовым оттенком, в особенности в разрезах с высокой R	Розовато-коричневый [В, М, Р]	Кремово-розовый, более кремовый, чем у пирротина [М]
Отражательная способность	Около 37%, отчасти ниже галенита	R_0 — выше пирротина; R_e — ниже пирротина. В некоторых разрезах R в желтом свете в воздухе очень близка к галениту (43%); но в иммерсии видно, что она ниже	В среднем 37% [В, М, Р]; в медно-никелевых рудях иногда выше — около 40% [В]	Сведений нет

¹ Заимствованы из следующих справочников и работ: [В] — Вови С. Х. У. и Тейлор К. (1958); [В] — Волянский И. С. (1949); [П] — Лебедева С. И. (1961—1963); [М] — «Минералы» (1960); П — Пудовкина И. А. (1957); Р — Рамдор П. (Ramdor, 1955, 1960); [Е] — Елисеев Э. Н. и Денсов А. П. (1957).

² Тонкозернистые малосернистые немагнитные пирротины без точных рентгенометрических или химических исследований практически не отличимы от троилита. Поэтому многие исследователи, очевидно, не различая троилит и пирротин, получили для пирротина данные, которые сильно колеблются.

Т а б л и ц а 1 (продолжение)

Свойства	Вавилонское месторождение		Литературные данные ^{1,2}	
	пирротин ²	троилит	пирротин	троилит
Двуотражение	В воздухе слабое, в иммерсии отчетливое с цветным эффектом от светлых кремово-розовых к заметно более темным серовато-коричневым. В иммерсии двуотражение и цветной эффект выражены ярче во-коричневым	В воздухе отчетливое, с цветным эффектом от светлых кремово-розовых к заметно более темным серовато-коричневым. В иммерсии двуотражение и цветной эффект выражены ярче	В воздухе обычно слабое, в иммерсии отчетливое с цветным эффектом от светлых красновато-коричневых к более темным желтовато-коричневым тонам [В, М, Р]	Сведенный нет
Анизотропия	Сильная	Сильная	Сильная	Сильная [М]
Относительный рельеф в полированных шлифах (твердость шлифования)	Отчетливо выше халькопирита, инорг-да выше сфалерита и всегда ниже пиррита и арсенопирита. Соответствует 4-5 групп, по И. С. Волынского (1949)	Обычно ниже, чем у халькопирита, и выше, чем у галенита, но в отдельных случаях примерно равен галениту и соответствует 2-й группе, по И. С. Волынского (1949)	Обычно резко выше халькопирита, сфалерита и пентландита (V группа), но иногда встречаются более мягкие разновидности [В, Р]	Ниже, чем у пирротина [В]
Травление кислотами	Только при действии паров HNO_3 или HCl образуется темный коричневый налет, легко снимающийся	Травятся хорошо всеми кислотами, включая разбавленную HCl . Слабое вскипание наблюдается только при действии HNO_3 . Образование налета даже при частичке препарата на шлифовальном станке не всегда удается снять	Очень разнообразно для пирротина из природных месторождений [Р, М]. Обычно слабо действуют только HNO_3 и пары HCl [В, Р]	При действии HNO_3 и концентрированной HCl вскипает с выделением H_2S . Разбавленная HCl действует без вскипания [М]

Таблица 1 (окончание)

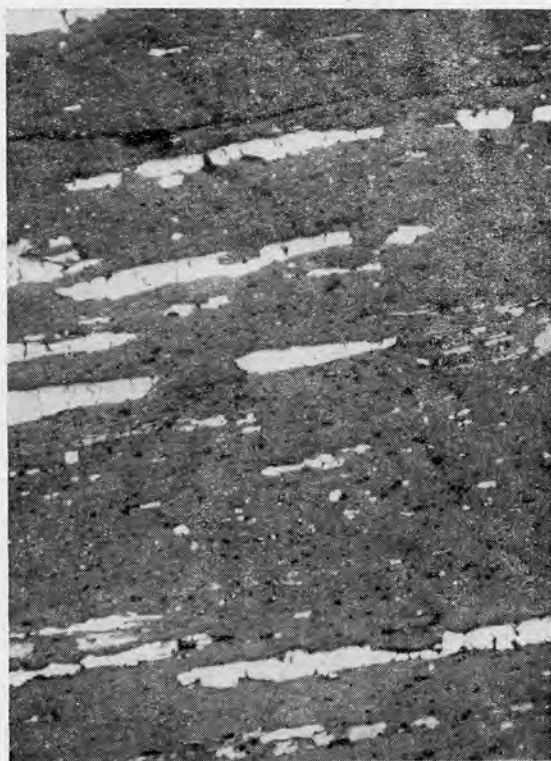
Свойства	Вавилонское месторождение		Литературные данные ^{1,2}	
	пирротин ³	троилит	пирротин	троилит
Воздушное травление	Слабое, обычно покрывается пленкой, которая легко снимается	Сильное, образуется коричневый налет, счищаемый с трудом	Очень разнообразно для пирротинов разных месторождений [Р]	Сведений нет
Магнитность	Очень сильно колеблется. Обычно магнитен, но встречаются немагнитные разновидности (см. табл. 4)	Не магнитен	Очень сильно колеблется. Обычно магнитен, но встречаются немагнитные разновидности [М, Р]	Не магнитен
Микротвердость	$H_{\text{ср.1}} = 287$; $H_{\text{ср.2}} = 340$ (см. табл. 4)	$H_{\text{ср.1}} = 197$; $H_{\text{ср.2}} = 255$	Сильно колеблется от 212 до 360 [Б, Д, П, Л]	Сведений нет
Твердость по шкале Мооса: в скобках указана твердость, вычисленная С. И. Лисовской по данным измерения микротвердости на ПМТ-3, в относит. ед.	(4,3—4,5)	(4,0—4,2)	3,5 — 4,5 [М]; 4,2—4,4	4,0 [М]
Парагенетические ассоциации	С халькопиритом, сфалеритом и другими сульфидами	Очень характерна ассоциация с тонкими, сильно вытянутыми пластинками магнетита (см. фиг. 2, 5)	Очень разнообразна, чаще всего с халькопиритом, магнетитом, пентландитом и др.	Обычен в метоситах, где ассоциирует с Fe самородным и часто с тонкими, сильно вытянутыми пластинками марганца [Р]. В пирроде встречается с самородным и халькопиритом в основных породах [М]

метров и протяженностью в сотни метров (Зленко, 1962). По составу, физическим свойствам и морфологии агрегатов выделяется несколько разновидностей моносulfидов железа, представленных троилитами и пирротинами.

Троилит

Троилит широко распространен в рудах месторождения. Обычно сопровождается магнетитом и образует прихотливой формы гнезда и включения в массивных пирротиновых рудах, иногда слагая участки рудных тел мощностью до 10 м. В зальбандах рудных залежей троилит широко распространен в виде прерывистой вкрапленности (фиг. 1).

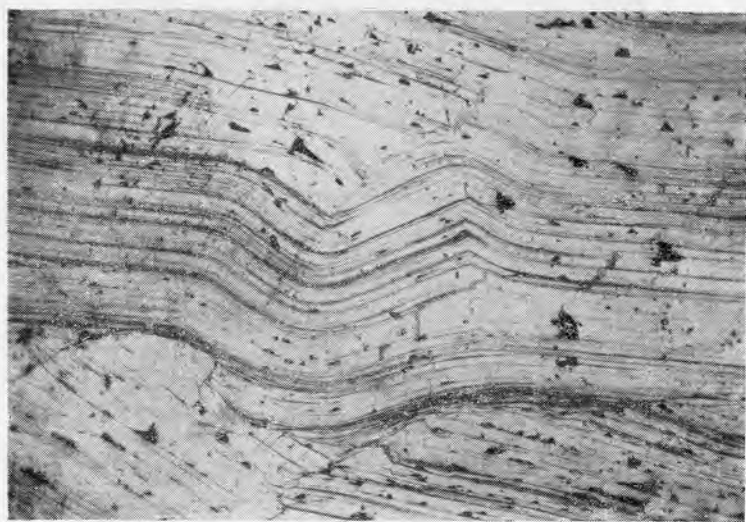
Для выделений троилита очень характерна пластинчатая форма и биотитоподобный, чешуйчатый облик агрегатов (фиг. 1, 2), которые позволяют макроскопически отличать его от пирротина.



Фиг. 1. Прерывистая вкрапленность троилита (белое) в хлоритокварцевом сланце. Полированный шлиф. $\times 50$.



Фиг. 2. Пластиначный агрегат троилита. Светло-серые сферолиты — антофиллит. Штуф.



Фиг. 3. Пластиначный агрегат троилита (светло-серое) и магнетита (темно-серое), деформированный по трещинкам кливажа. Хорошо видна микроплойчатая текстура агрегата. Полированный шлиф. $\times 120$.

Размер пластинок колеблется от долей до 2—3 мм, при соотношении длины и ширины 3 : 1. Толщина чешуек обычно не превышает 10 мк. В выделениях троилита отмечается большое количество ориентированных двойников и мельчайших субпараллельных трещинок кливажа, часто перпендикулярных вытянутости пластинок. Иногда вдоль трещинок кливажа наблюдаются микросмещения и изгибы пластинок троилита, в связи с чем в полированных шлифах довольно отчетливо видна микроплойчатая текстура таких агрегатов (фиг. 3).

Определение троилита нами произведено на основании рентгенометрических исследований и химических анализов (табл. 2, 3), которые подтверждаются данными по магнитной восприимчивости (табл. 3) и травлению кислотами (см. табл. 1). Как видно из табл. 2 и 3, все линии рентгенограмм порошка исследуемого минерала хорошо индицируются в гексагональной сингонии в расчете на сверхструктуру типа FeS и, как правило, значение параметра C_0 более 11,57 кХ.

Определение состава моносulfидов железа проводилось двумя способами — химическими анализами (см. табл. 2) и по кривой зависимости параметра C_0 от состава (см. табл. 2, см. также фиг. 6), установленной Э. Н. Елисеевым и А. П. Денисовым (1957). Как видно из табл. 2, содержание серы в троилитах не превышает 51 ат.%, а расхождения в значениях составов, определенные различными методами, не превышают ошибки, допускаемой точностью химических и рентгенометрических определений.

Исследование магнитной восприимчивости методом порошка (Жерденко, 1960, 1961) указывает на парамагнитные свойства (табл. 4). При травлении кислотами установлено, что при действии HNO_3 наблюдается вскипание (см. табл. 1; Вейц, 1957).

Таким образом, диагностика троилита на Вавилонском месторождении подтверждена: 1) наличием сверхструктуры типа FeS со значениями параметра C_0 более 11,57 кХ; 2) содержанием серы менее 51 ат.% при хорошей сходимости данных химических и рентгенометрических определений; 3) отсутствием магнитной восприимчивости и 4) вскипанием в HNO_3 .

Формула троилита $\text{Fe}_{33}\text{S}_{33} - \text{Fe}_{25}\text{S}_{26}$ или, с учетом валентности железа, $\text{Fe}_{0,05}^{3+}\text{Fe}_{0,92}^{2+}\text{S} - \text{Fe}_{0,08}^{3+}\text{Fe}_{0,88}^{2+}\text{S}$.

Оптические свойства исследованного троилита приведены в табл. 1. Наиболее характерными из них являются низкий относительный рельеф (ниже халькопирита) и достаточно отчетливое (даже в воздухе) двуотражение, часто с цветным эффектом от светлых кремово-розовых тонов к заметно более темным серовато-коричневым. Более подробно оптические свойства рассматриваются ниже при сравнительной характеристике троилитов и ширротинов.

По данным химических и спектральных анализов, троилиты характеризуются очень небольшим количеством элементов-примесей.

Рентгенограммы порошка моносульфидов железа

Индексы hkl	Троилит (обр. 1) ¹		Пирротин (обр. 2) ¹		Троилит (обр. 1721/1) ²				Пирротин (обр. 186) ²				Пирротин (обр. 964) ²			
	φ	d_{α}	d_{β}	d_{α}	экспериментальные		d_{α}	d_{β}	экспериментальные		d_{α}	d_{β}	φ	d_{α}	d_{β}	расчетные
					φ	d_{α}			φ	d_{α}						
1010	0,4	5,11			0,5	5,76			0,6	(3,33)	3,02		0,4	(3,27)	2,96	
0002*					0,3	4,66										
1011	0,5	4,72			0,5	3,43			2	3,02			1,5	2,95		2,97
1012	0,5	3,82			1,8	2,98			0,8	(2,978)	2,700		0,6	(2,904)	2,635	
1120 _β	0,3	(2,294)	2,938		0,3	(2,92)	2,650		2	2,664			3,5	2,637		2,638
1013*					4,8	2,653							0,6	2,516		2,500
1120	1	2,968		1	2,97				1,5	(2,300)	2,084		1,3	(2,266)	2,054	
1122*									0,5	2,117						
1122 _β									10	2,083						
1122	3	2,644		4	2,63				1	(1,912)	1,733		10	2,060		2,060
1014	0,3	2,531		0,2	2,45				0,4	(1,791)	1,623		0,8	(1,895)	1,718	
1124 _β	0,8	(2,304)	2,088	0,2	(2,26)											
2020*																
1124	10	2,085		8	2,062											
3030 _β	0,6	(1,924)	1,741	0,2	(1,88)											
1126 _β	0,1	(1,809)	1,640													
2133	0,4	1,755														
3030	7	1,720		3	1,718				4	1,734			6	1,733		1,716
2134	0,7	1,637		0,5	1,612											1,609
1126									1	1,622			1	1,622		1,604

Таблица 3 (продолжение)

Индексы <i>hkl</i>	Троилит (обр. 1) ¹			Пирротин (обр. 2) ¹			Троилит (обр. 1721/1) ²						Пирротин (обр. 186) ²						Пирротин (обр. 364) ²					
	Троилит (обр. 1) ¹		d_{α}	Пирротин (обр. 2) ¹		d_{α}	Троилит (обр. 1721/1) ²			Пирротин (обр. 186) ²			Троилит (обр. 1721/1) ²			Пирротин (обр. 186) ²			Троилит (обр. 1721/1) ²			Пирротин (обр. 186) ²		
	d_{α}	d_{β}		d_{α}	d_{β}		d_{α}	d_{β}	d_{γ}	d_{α}	d_{β}	d_{γ}	d_{α}	d_{β}	d_{γ}	d_{α}	d_{β}	d_{γ}	d_{α}	d_{β}	d_{γ}	d_{α}	d_{β}	d_{γ}
3033 *																								
2241 *																								
2244	0,7		1,472																					
0008			1,448																					
1127	0,5																							
2242 *																								
3140 *																								
2244	6		1,328																					
1128	1		1,319	1		1,315																		
4040 *																								
3036	0,4		1,279																					
2242 *																								
2245 *																								
1019 *																								
4043																								
3145	0,5		1,223																					
3038 _{β}																								
2246																								

Таблица 3 (окончание)

Индексы hkl	Троилит (обр. 4) ¹			Пирротин (обр. 2) ¹			Троилит (обр. 1721/4) ²				Пирротин (обр. 186) ²				Пирротин (обр. 984) ²			
	φ	d_{α}	d_{β}	φ	d_{α}	d_{β}	экспериментальные		расчетные	d_{α}	экспериментальные		расчетные	d_{α}	экспериментальные		расчетные	d_{α}
3250	0,6	1,182		0,5	1,170		1	1,176	1,179	0,5	1,186		1,186	0,5	1,175		1,174	
4150																		
4044	0,3	1,134																
3253																		
4154																		
4151*																		
3038	1,5	1,117					7	1,111	1,112	0,5	1,124		1,129		1,101		1,098	
4152	0,6	1,106		3	1,110					4	1,109		1,1096	3				
1.1.2.10	0,4	1,090																
4261				0,5	1,067		1,2	1,093	1,086	0,6	1,080		1,078	0,5	1,067		1,067	
4154	1,5	1,051					0,6	(1,071)	0,971	(1,074)								
3365				2	1,045		4	1,050	1,050	2,5	1,058		1,056	1,6	1,047		1,046	
3360							0,5	(1,001)	1,908	(1,001)								
4261				1	0,990		2,5	0,992	0,9935	1,5	0,999		1,000	1,5	0,993		0,992	
3365				1	0,968													
				2	0,908													

¹ Рентгенограммы, заимствованные у В. И. Михеева (1957). Обр. 1 — троилит из Августинского метеорита, содержащий 50,21 ат. % серы (Дипин, 1947); $A_0 = 5,95$; $C_0 = 11,75$. Обр. 2 — пирротин: $A_0 = 5,943$; $C_0 = 11,424$.

² Рентгенограммы минералов Вавилонского месторождения. Индуцирование рентгенограмм порошка проведено методом последовательного приближения по аналогии с индексами, данными В. И. Михеевым (1957). Звездочкой отмечены индексы, установленные автором по диаграммам Хелла, приведенным в справочнике Л. И. Миркина (Миркин, 1961), и путем статистического подбора возможных сочетаний. Обр. 1721 — троилит, содержащий 50,66 ат. % серы; $A_0 = 5,95$; $C_0 = 11,66$; в рентгенограмме, кроме того, выделены три слабые линии: 7,11; 3,60; 1,607, соответствующие наиболее сильными линиям хлорита (Михеев, 1957, стр. 788) и обусловленные незначительной примесью последнего. Обр. 186 — немагнитный пирротин, содержащий 51,09 ат. % серы; $A_0 = 6,00$; $C_0 = 11,36$. Обр. 984 — сильно магнитный пирротин, содержащий 54,48 ат. % серы; $A_0 = 5,946$; $C_0 = 11,432$.

Таблица 4

Исследование магнитной восприимчивости и микротвердости сульфидов железа

Минерал, № обр.	Степень покрытия минерала электромагнитным порошком ¹	Микротвердость ²	
		средние значения	колебания от — до
Троилит, обр. 1721/4; 1724	Отсутствует, но при наличии магнетита по краям зерен заметная до сильной	$H_{\text{ср. 1}} = 197$ (параллельно вытянутости пластинок); $H_{\text{ср. 2}} = 256$ (перпендикулярно вытянутости пластинок)	192—277
Тонко- и мелкозернистый пирротин, обр. 969; 691; 186	Отсутствует или очень слабая, в основном по краям зерен	$H_{\text{ср. 1}} = 226$; $H_{\text{ср. 2}} = 285$	210—307
Средний и крупнозернистый пирротин, обр. 215; 964	Обычно заметная, иногда сильная по краям зерен	$H_{\text{ср. 1}} = 287$; $H_{\text{ср. 2}} = 340$	269—367

¹ Методика исследования магнитной восприимчивости минералов по интенсивности их покрытия электромагнитным порошком разработана О. И. Жердико (1960, 1961).

² Определение микротвердости проведено С. И. Лебедевой (1961, 1963) на микротвердометре ПМТ-3 (дано в относительных единицах). Моносulfиды железа обладают анизотропией микротвердости, которая выявляется для разных сторон ромбической фигуры давления.

большинство из которых очевидно, обусловлено недостаточной чистотой материала (присутствием в пробах хлорита, халькопирита и других минералов). Исключение представляет кобальт, который систематически устанавливается в троилитах в довольно высокой концентрации (0,01—0,04 %, см. табл. 2).

Пирротин

Пирротин является самым распространенным минералом в первичных рудах месторождения. Он часто слагает практически мономинеральные участки рудных тел мощностью более 10 м. В отличие от троилита пирротин всегда обладает зернистым строением. По размерам зерен макроскопически и под микроскопом выделяются разновидности: тонкозернистые (размер зерен менее 0,1 мм), мелкозернистые (0,1—1 мм), среднезернистые (1—3 мм) и крупнозернистые (более 3, иногда до 15 мм). Резко преобладают тонко-

и мелкозернистые пирротины, часто образующие сливные агрегаты изометричных зерен. Средне- и в особенности крупнозернистые разности встречаются значительно реже. Обычно они образуют агрегаты гранобластовых зерен, но изредка и хорошо ограниченные кристаллы (фиг. 4). В полированных шлифах при скрещенных николях видно, что такие кристаллы размером до 1—1,5 см состоят из мелкозернистого агрегата различно ориентированных мелких изометричных зерен пирротина, заключенных в контурах единого цементирующего их монокристалла. Это позволяет предположить, что средне- и крупнозернистые пирротины образовались в результате собирательной перекристаллизации и роста отдельных мелких зерен. Все разновидности пирротинов интенсивно замещают троилит и магнетит (фиг. 5) и, по-видимому, в значительной мере образовались за счет растворения и переотложения троилита. Более подробно вопросы последовательности отложения и условий образования моносulfидов железа рассмотрены в специальной работе автора (Зленко, 1962).

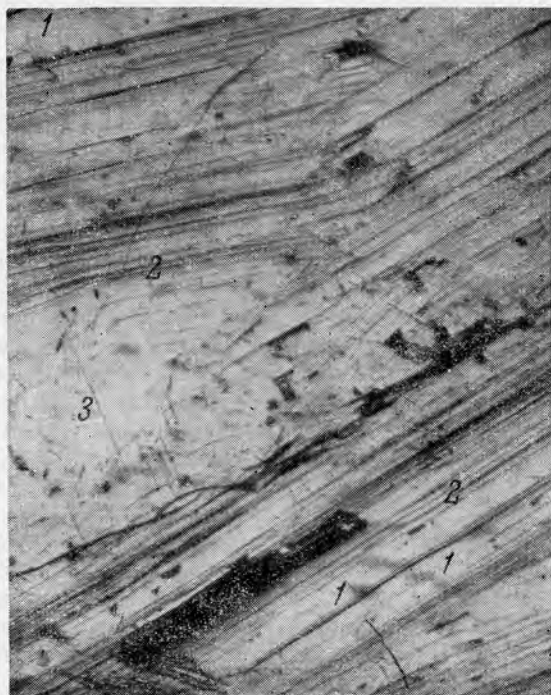
Пирротины Вавилонского месторождения часто даже в одном образце характеризуются значительными колебаниями химического состава, размеров параметров элементарной решетки (см. табл. 2), магнитных и оптических свойств и микротвердости (см. табл. 1, 4), причем наибольшие расхождения отмечаются между тонко- и крупнозернистыми разностями. Как видно из табл. 2, по данным химических анализов и рентгенометрических определений, содержание серы в пирротинах колеблется от 51,09 до 54,48 ат. %, причем между этими крайними значениями могут быть выделены разности практически с любыми промежуточными содержаниями серы. Тонко- и мелкозернистые пирротины характеризуются наименьшим содержанием серы, а крупнозернистые — наибольшим, так как эмпирические формулы первых колеблются от $\text{Fe}_{22}\text{S}_{23}$ до $\text{Fe}_{18}\text{S}_{19}$, а вторых — от Fe_9S_{10} до Fe_5S_6 . Из табл. 1, 2, 4 видно, что мелкозернистые малосернистые пирротины парамагнитны или обладают очень слабой магнитной восприимчивостью, имеют низкую микротвердость и иногда более низкий, чем у халькопирита, относительный рельеф в полированных шлифах. Крупнозернистые пирротины имеют четко выраженные магнитные свойства, более высокие значения микротвердости и, как правило, рельеф в полированных шлифах выше халькопирита. По остальным оптическим свойствам они обычно неразличимы, и только очень редко, в пойкилобластовых кристаллах удается уловить более нежный кремово-розовый оттенок у мелких зерен. Одновременно тонкозернистые парамагнитные пирротины под микроскопом практически не отличимы от троилита. Следовательно, по составу и физическим свойствам тонко- и мелкозернистые пирротины приближаются к троилиту, а крупнозернистые — к смайтиту (Fe_3S_4). Близость тонко- и мелкозернистых пирротин к троилиту также подтверждается повышенной концентрацией в них

и мелкозернистые пирротины, часто образующие сливные агрегаты изометричных зерен. Средне- и в особенности крупнозернистые разности встречаются значительно реже. Обычно они образуют агрегаты гранобластовых зерен, но изредка и хорошо ограненные кристаллы (фиг. 4). В полированных шлифах при скрещенных николях видно, что такие кристаллы размером до 1—1,5 см состоят из мелкозернистого агрегата различно ориентированных мелких изометричных зерен пирротина, заключенных в контурах единого цементирующего их монокристалла. Это позволяет предположить, что средне- и крупнозернистые пирротины образовались в результате собирательной перекристаллизации и роста отдельных мелких зерен. Все разнообразности пирротинов интенсивно замещают троилит и магнетит (фиг. 5) и, по-видимому, в значительной мере образовались за счет растворения и переотложения троилита. Более подробно вопросы последовательности отложения и условий образования моносulfидов железа рассмотрены в специальной работе автора (Зленко, 1962).

Пирротины Вавилонского месторождения часто даже в одном образце характеризуются значительными колебаниями химического состава, размеров параметров элементарной решетки (см. табл. 2), магнитных и оптических свойств и микротвердости (см. табл. 1, 4), причем наибольшие расхождения отмечаются между тонко- и крупнозернистыми разностями. Как видно из табл. 2, по данным химических анализов и рентгенометрических определений, содержание серы в пирротинах колеблется от 51,09 до 54,48 ат. %, причем между этими крайними значениями могут быть выделены разности практически с любыми промежуточными содержаниями серы. Тонко- и мелкозернистые пирротины характеризуются наименьшим содержанием серы, а крупнозернистые — наибольшим, так как эмпирические формулы первых колеблются от $\text{Fe}_{22}\text{S}_{23}$ до $\text{Fe}_{18}\text{S}_{19}$, а вторых — от Fe_9S_{10} до Fe_5S_6 . Из табл. 1, 2, 4 видно, что мелкозернистые малосернистые пирротины парамагнитны или обладают очень слабой магнитной восприимчивостью, имеют низкую микротвердость и иногда более низкий, чем у халькопирита, относительный рельеф в полированных шлифах. Крупнозернистые пирротины имеют четко выраженные магнитные свойства, более высокие значения микротвердости и, как правило, рельеф в полированных шлифах выше халькопирита. По остальным оптическим свойствам они обычно неразличимы, и только очень редко, в пойкилобластовых кристаллах удается уловить более нежный кремово-розовый оттенок у мелких зерен. Одновременно тонкозернистые парамагнитные пирротины под микроскопом практически не отличимы от троилита. Следовательно, по составу и физическим свойствам тонко- и мелкозернистые пирротины приближаются к троилиту, а крупнозернистые — к смайлиту (Fe_3S_4). Близость тонко- и мелкозернистых пирротин к троилиту также подтверждается повышенной концентрацией в них



Фиг. 4. Крупный кристалл сильно магнитного пирротина в тонкозернистом агрегате мелких изометричных зерен парамагнитного пирротина. Штуф.



Фиг. 5. Пластинчатый агрегат троилита 1 и магнетита 2 частично замещен тонкозернистым агрегатом пирротина 3. Полированный шлиф. $\times 25$.

кобальта и очень низким содержанием других элементов-примесей. В крупнозернистых пирротинах в заметных количествах присутствует селен, иногда — теллур и изредка индий.

Сравнительная характеристика троилитов и пирротинов

Из изложенного выше вытекает, что на Вавилонском месторождении в процессе рудообразования происходили переотложение и перекристаллизация моносulfидов железа, в которых постепенно возрастало содержание серы. В целом состав сульфидов железа изменяется от 50 до 54,48 ат. % серы, т. е. от троилита до богатых серой пирротинов. Предыдущие исследователи (Вейц, 1957, 1959 и др.) считали троилит руд Вавилонского месторождения метаморфизованным пирротинном. Б. И. Вейц, описывая его как пластинчатый, биотитоподобный «пирротин», указывала, что, в отличие от зернистого пирротина, он имеет аномальный относительный рельеф в полированных шлифах, вскипает при действии HNO_3 и по составу очень близок к FeS , т. е. Б. И. Вейц отмечала признаки, характерные для троилита, и вплотную подошла к его определению.

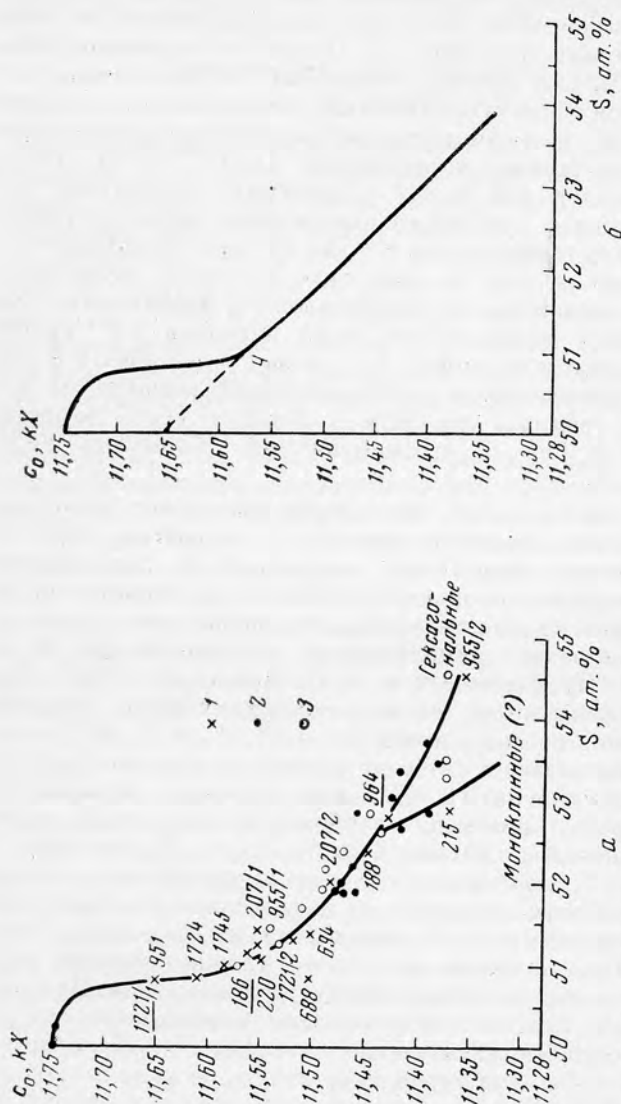
Троилит Вавилонского месторождения обычно отличается от пирротинов макроскопически, благодаря специфической пластинчатой форме выделений. Отличие троилита от пирротина по оптическим и другим физическим свойствам сильно затруднено, так как на месторождении широко распространены как парамагнитные, так и ферромагнитные пирротины разного состава. Нужно указать, однако, что, как правило, все пирротины обладают зернистым строением, более слабым травлением на воздухе и в кислотах, и значительно большей микротвердостью (см. табл. 1, 4), причем наиболее четко различия в этих свойствах выражены между троилитом и магнитными, богатыми серой пирротинами.

По оптическим свойствам троилит практически не отличим от малосернистых парамагнитных пирротинов, но довольно четко отличается от магнитных пирротинов. По сравнению с последними троилит в отраженном свете обладает повышенной отражательной способностью, более отчетливым (в воздухе) двуотражением с цветным эффектом от светлых кремово-розовых к заметно более темным серовато-коричневым тонам и более низким относительным рельефом (ниже, чем у халькопирита), как видно из сопоставления свойств троилита и пирротина в табл. 1.

Таким образом, одновременно с изменением состава в моносulfидах железа происходит постепенное изменение оптических и других физических свойств — с увеличением содержания серы (точнее трехвалентного железа) уменьшается параметр C_0 , двуотражение, интенсивность травления при действии кислот и заметно увеличивается рельеф, микротвердость, магнитность. Весьма ве-

роятно, что более низкие значения микротвердости и относительного рельефа, а возможно, и более сильное двуотражение троилитов объясняется тем, что в пирротинах при увеличении содержания серы уменьшается объем кристаллической решетки и разница между ее параметрами (см. табл. 2). Почти все рентгенограммы порошка моносulfидов железа, независимо от их состава, хорошо индицируются в гексагональной сингонии в расчете на сверхструктуру типа FeS . Эти данные полностью подтверждают результаты рентгеноструктурных исследований Н. В. Белова (1953), который подчеркивает, что между троилитом и пирротинном нет существенной разницы. Они имеют одну кристаллическую решетку с полным количеством анионов S^{2-} , но обычно с некоторым недостатком катионов железа, за счет того, что часть двухвалентных катионов Fe замещена трехвалентными, а необходимая для достижения баланса валентностей часть катионов Fe^{2+} просто отсутствует. Недостаток катионов Fe^{2+} может варьировать в широких пределах без изменения кристаллической решетки от нуля у идеального троилита до 50 % у богатых серой пирротиннов состава $\text{Fe}_{0.33}^{3+}\text{Fe}_{0.51}^{2+}\text{S}$ с эмпирической формулой Fe_3S_6 (см. табл. 2).

Проведенные исследования пирротиннов позволяют несколько уточнить зависимость параметра решетки C_0 от состава. При сопоставлении составов пирротиннов, определенных химическими анализами и по величине параметра C_0 (фиг. 6, а), несмотря на их довольно хорошую сходимость видно, что наблюдаются систематические отклонения от прямолинейной зависимости (фиг. 6, б), установленной Э. Н. Елисеевым и А. П. Денисовым (1957). Эти отклонения выражены в том, что по данным химических анализов составы пирротиннов со значениями C_0 от 11,56 до 11,44 $\text{\AA}$ систематически располагаются слева от прямой, а составы пирротиннов со значениями C_0 менее 11,44 $\text{\AA}$ в подавляющем большинстве расположены справа, причем для наиболее богатых серой пирротиннов эти отклонения достигают 1 ат. % серы. Приведенные в табл. 5 и на фиг. 6, а литературные данные химического состава природных пирротиннов указывают на аналогичные отклонения от прямолинейной зависимости. Следовательно, эти отклонения обусловлены не ошибкой в анализах, а более сложной формой зависимости параметра C_0 от состава моносulfидов железа. По имеющимся данным, эта зависимость может быть выражена кривой, по форме приближающейся к гиперболе (см. фиг. 6). Наличие нескольких анализов богатых серой пирротиннов, не укладывающихся ни в прямую Э. Н. Елисеева, ни в гиперболическую кривую автора (см. фиг. 6, а), по-видимому, обусловлено присутствием моноклинной полиморфной модификации пирротиннов. Содержание в рудах разных месторождений природной моноклинной модификации пирротиннов доказано (Елисеев, 1958, 1962 и др.), но для них еще недостаточно изучено изменение параметров решетки



Фиг. 6. Взаимозависимость составов и параметра C_0 моносulfидов железа: а — по Б. Ф. Зленко; б — по Э. Н. Елисеену и А. П. Денисову (1957).

1 — пириты из Вавилонского месторождения; химические анализы приведены в табл. 2. Подчеркнуты образцы, для которых проведено полное индицирование (табл. 3); 2 — природные пириты; химические и рентгеноструктурные определения заимствованы у разных авторов и обобщены Э. Н. Елисееным и А. П. Денисовым (см. табл. 5); 3 — искусственные моносulfиды, по Гаральдсену (см. табл. 6); 4 — кривая зависимости параметра C_0 от состава пиритов, предлагаемая автором.

Таблица 5

Составы и C_0 природных пирротитов по данным разных авторов, обобщенные Э. Н. Елисеевым и А. П. Денисовым (1957)

Содержание S, ат. % по данным хим. анализа	C_0 , кХ	Содержание S, ат. % по данным хим. анализа	C_0 , кХ	Содержание S, ат. % по данным хим. анализа	C_0 , кХ
50,21	11,75	52,18	11,46 ₈	53,35	11,41 ₈
51,87	11,47 ₂	52,65	11,41 ₆	53,40	11,36
51,87	11,45 ₉	52,84	{ 11,45 ₈	53,45	11,38
51,89	11,47 ₈		{ 11,39	53,70	11,39 ₂
51,97	11,47 ₄	53,02	11,42 ₆		

Примечание. Нами использованы только те данные, в которых определение составов пирротитов произведено по химическим анализам.

в зависимости от состава. По данным Горальдсена для искусственных моносulfидов железа, форма кривой зависимости параметра C_0 от состава аналогична, только для искусственных продуктов кривая несколько смещена по отношению к центру координат (фиг. 6, а, табл. 6).

Таблица 6

Составы C_0 искусственных моносulfидов железа, по Горальдсену (заимствовано из работы Э. Н. Елисеева и А. П. Денисова, 1957)

Содержание S (в ат. %) по данным хим. анализа	C_0 , кХ	Содержание S (в ат. %) по данным хим. анализа	C_0 , кХ	Содержание S (в ат. %) по данным хим. анализа	C_0 , кХ
50,98	11,57 ₂	51,92	11,49 ₂	52,83	11,44 ₆
51,22	11,53 ₄	52,16	11,48 ₈	53,27	11,37 ₄
51,45	11,53 ₈	52,38	11,47 ₂	53,50	11,37 ₄
51,69	11,51	52,60	11,43 ₆	54,55	11,37 ₈

Выводы

Присутствие значительных масс теллурического троилита в пирротитовых рудах, залегающих в песчано-сланцевых толщах, установлено автором впервые. Как известно из литературы (см. табл. 1), многие свойства природных пирротитов различных месторождений очень сильно колеблются. Не исключена возможность, что эти колебания свойств объясняются неправильными определениями пирротина, за который ошибочно принимают

троилит при отсутствии детальных рентгенометрических или химических исследований. Это хорошо подтверждается изучением руд медно-никелевого Ждановского месторождения на Кольском полуострове (Корнилов и Денисов, 1959) и медно-пирротинового Вавилонского месторождения на Алтае, где, кроме пирротина, в настоящее время установлено присутствие теллурического троилита. Можно предположить, что троилит теллурического происхождения не является редким минералом.

Л и т е р а т у р а

- Белов Н. В. Некоторые особенности кристаллохимии сульфидов.— Сб. Вопросы петрографии и минералогии.— Изв. АН СССР, 1953.
- Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеолтехиздат, 1950.
- Бови С., Тэйлор К. Определитель рудных минералов.— Труды 2-й Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.). Т. 2. Атомиздат, 1958.
- Вейц Б. И. Минералогия полиметаллических месторождений Рудного Алтая. Т. 3. Изд-во АН КазССР, 1959.
- Вейц Б. И., Болгов Г. Н. и др. Минералогия полиметаллических месторождений Рудного Алтая. Т. 1. Изд-во АН КазССР, 1957.
- Волынский И. С. Определение рудных минералов под микроскопом. Т. III. Госгеолтехиздат, 1949.
- Дмитриев С. Д. Применение прибора микротвердости ПМП-2 конструкции М. М. Хрущева и Е. С. Берковича для диагностики минералов.— Записки Всес. минер. об-ва, 1949, вып. 4, № 78.
- Елисеев Э. Н. Исследования химического состава природных пирротин.— Вестник ЛГУ, серия геол. и геогр., 1958, вып. 1, № 6.
- Елисеев Э. Н. Моноклинный пирротин.— Вестник ЛГУ, серия геол. и геогр., 1962, № 6.
- Елисеев Э. Н. и Денисов А. П. Рентгенометрическое исследование пирротина.— Вестник ЛГУ, серия геол. и геогр., 1957, вып. 3, № 18.
- Жерденко О. Н. О возможности применения магнитного порошка при изучении вещественного состава железных руд.— Изв. АН СССР, серия геофиз., 1960, № 7.
- Жерденко О. Н. О возможности применения метода магнитных порошков при исследовании пирротиновых руд.— Изв. АН СССР, серия геофиз., 1961, вып. № 5.
- Зленко Б. Ф. Изменения вмещающих пород и стадии минерализации на Вавилонском месторождении (Рудный Алтай).— Геология рудных месторождений. Изд-во АН СССР, вып. 1, 1962.
- Корнилов Н. А. и Денисов А. П. О составе и условиях образования пирротина и троилита печенгских медно-никелевых месторождений — Изв. Карельского и Кольского филиалов АН СССР, 1959, № 4.
- Лебедева С. И. О микротвердости минералов.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1961, вып. 6.
- Лебедева С. И. Определение микротвердости минералов. Изд-во АН СССР, 1963.
- Липин С. В. О природе пирротина и троилита.— Записки Всес. минер. об-ва, 1947, вторая серия, ч. 75, вып. 4.
- Минералы СССР. Справочник. Изд-во АН СССР, 1940.
- Минералы. Т. 1. Изд-во АН СССР, 1960.
- Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Физматгиз, М., 1961.

- М и х е е в В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.
- П у д о в к и н а И. А. Точные методы определения отражательной способности и твердости рудных минералов.—В кн. «Современные методы минералогического исследования горных пород, руд и минералов». Госгеолтехиздат, 1957.
- Ч у х р о в Ф. В. Минералы СССР. Изд-во АН СССР, 1940.
- B u e r g e r M. G. The role of temperature in mineralogy.— Amer. mineral., 1948, v. 33.
- E a k l e S. Amer. Mineral., 1922, v. 7.
- G r o n v a l d F., H a r a l d s e n H. Acta Chem. Scand., 1952, 6.
- R a m d o r P. Die Erzmineralien und ihre Verwachsungen. Berlin, 1955, 1960.

О ЦИНКЕНИТЕ ТЕРЕКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Цинкениит относится к числу сравнительно мало распространенных сульфoантимонитов свинца. Наиболее полные сведения по изученности этого минерала приведены в справочнике «Минералы», т. 1 (1960).

Первые находки цинкениита относятся к 1826 г. Они были сделаны минералогом Цинкеном, открывшим и предварительно описавшим этот минерал из месторождения Вольфсберг (Гарц, Германия). Цинкениит известен также из месторождений Румынии, Боливии, Британской Колумбии, Чехословакии и др.

Находки цинкениита в отечественных месторождениях весьма ограничены. По-видимому, первой такой находкой следует считать сообщение И. А. Антипова в 1895 г. (Вейц, Покровская, Болгов, 1957). И. А. Антипов проанализировал минерал (Заводинское месторождение), химический состав которого почти точно укладывается в формулу $PbSb_2S_4$. К сожалению, описания самого минерала и условий его нахождения И. А. Антиповым не дано. Позднее цинкениит был отмечен в месторождениях Азатек (Григорян, 1960), Зиддинском (Сазонов, 1960), Киртишо (Твалчредидзе, 1962), Дарасун (Джан-Тау, 1960). В Терекском месторождении цинкениит впервые обнаружен Д. И. Горжевским в 1947 г. (Горжевский, 1955). Минерал находился в тесном прорастании с антимонитом, пиритом, сфалеритом и кварцем; отборка чистого цинкениита оказалась невозможной, поэтому спектрально и химически анализировался образец, в котором цинкениит составлял около 30%. Рентгеноструктурное изучение минерала не проводилось. Таким образом, диагностика цинкениита основывалась Д. И. Горжевским лишь на качественных оптических данных. Позднее К. Т. Мустафин, занимавшийся изучением вещественного состава руд Терекского месторождения, констатировал цинкениит при изучении руд в шлифах. Никакого детального изучения минерала им также не проводилось (Мустафин, 1956).

Нами цинкениит был обнаружен в 1956—1957 гг. в образцах руд Терекского месторождения, любезно предоставленных нам доктором геолого-минералогических наук В. П. Федорчуком.

Несмотря на то, что цинкениит известен уже почти 150 лет, изучен он недостаточно полно: достоверно неизвестна кристаллохимическая структура минерала, дискуссионной является химическая формула, разноречивы сведения по определению удельного веса (Nuffield, 1945), недостаточно изучен минерал под микроскопом в отраженном свете. В связи с этим результаты детального изучения цинкениита Терекского месторождения, сообщаемые нами в настоящей статье, должны представить определенный интерес.

Терекское сурьмяное месторождение расположено в Касанском рудном районе (Киргизия). Приурочено к брахиантиклинальной складке северо-западного простирания, осложненной более мелкими куполовидными складками и разрывными нарушениями. В ядре брахиантиклинали обнажаются мраморизованные массивные известняки, крылья сложены тонкослоистыми песчано-карбонатными породами и слюдяно-кварцевыми сланцами нижнего палеозоя. К контакту известняков и сланцев приурочена рудоносная кварцевая залежь, имеющая пластообразную форму. Залежь состоит из кварца, окварцованных известково-сланцевых пород, в меньшей мере кальцита, барита и рудных минералов. В составе рудных минералов главными являются антимонит, пирит, сфалерит, сульфоантимониты свинца (буланжерит, джемсонит, цинкениит).

Наиболее полный список первичных минералов Терекского месторождения приведен в работе К. Т. Мустафина (1956) и представлен нами в табл. 1.

Как видно из таблицы, в рудах Терекского месторождения установлено около 40 первичных минералов; среди них немало чрезвычайно редких: вольфсбергит, андорит, броньардит, иорданит и др. Большая часть минералов, в том числе и перечисленные редкие, диагностировались К. Т. Мустафиным только в шлифах, без достаточных обоснований; для уверенного утверждения подобных минералов необходимы детальные исследования — химические, рентгеноструктурные и др.

Особое сомнение вызывает присутствие в рудах Терекского месторождения пентландита. Этот минерал встречался лишь в медно-никелевых месторождениях, генетически связанных с основными породами; в полиметаллических рудах, подобных терекским, пентландит известен не был.

Для месторождения характерна четкая зональность в распределении как жильных, так и рудных минералов. Это обстоятельство, а также данные, полученные при изучении структур месторождения и взаимоотношений минералов, позволили К. Т. Мустафину выделить три стадии минерализации; с первой он связывает золото-колчеданное и полиметаллическое оруденение, с последующими — сурьмяное. Главная масса сульфоантимонитов, согласно К. Т. Мустафину, отлагалась во вторую и третью стадии,

Таблица 1

**Минеральный состав первичных руд Терекского месторождения
(К. Т. Мустафин, 1956)**

Распространенность минералов	Жильные	Рудные	Распространенность минералов	Жильные	Рудные
Главные	Кварц	Антимонит Пирит	Редко встречающиеся		Халькопирит Галенит Миаргирит Андорит Броньярдит Иорданит Бурнонит Реальгар Аурипигмент Киноварь Борнит Гематит Висмутин Магнетит Родонит Молибденит Пентландит
Распространенные	Барит Кальцит Серицит Биотит	Сфалерит Булаажерит Джемсонит Цинкениит Тетраэдрит Арсенопирит Золото самор.			
Редко встречающиеся	Хлорит Сидерит Анкерит Доломит	Пирротин Марказит Вольфсбергит Теннантит Серебро самор.			

для которых им установлена примерно одинаковая последовательность кристаллизации минералов: кварц — пирит — сфалерит — антимонит — сульфоантимониты свинца.

Взаимоотношения минералов, наблюдавшиеся нами, правда, на весьма ограниченном количестве материала, не подтверждают предположение К. Т. Мустафина о том, что выделение антимонита происходило раньше сульфоантимонитов свинца. Наши наблюдения свидетельствуют об обратном порядке кристаллизации.

Изученные образцы в основном представлены цинкениитом, который наблюдался в сростаниях с кварцем, сфалеритом и пиритом. В образцах присутствовал также антимонит. Цинкениит в них составлял около 80—90% (по объему) и наблюдался в виде радиальнолучистых агрегатов и сплошных зернистых масс в кварце. Сфалерит и пирит вместе с кварцем более поздней генерации выполняли тонкие (1—2 мм) немногочисленные прожилки в кварццинкениитовых образованиях (фиг. 1); в шлифах наблюдались коррозия и замещение цинкениита сфалеритом. Эти взаимоотношения свидетельствуют о том, что помимо ранних выделений пирита и сфалерита, отмеченных на месторождении К. Т. Мустафи-



Фиг. 1. Прожилки сфалерита с кварцем и пиритом в кварц-цинкенитовых образованиях. Штурф полированный. $\times 6$.

ным, имеются и такие образования этих минералов, кристаллизация которых происходила позже цинкениита. Антимонит ассоциирует со щетковидным и друзовидным кварцем, нарастающим на цинкениит, наблюдается в виде одиночных кристаллов в жеодах и пустотах в руде. Таким образом, по нашему мнению, антимонит относится к числу самых поздних образований и выделяется безусловно позже цинкениита, хотя в непосредственном контакте с цинкениитом антимонит нами не наблюдался.

Аналогичные взаимоотношения цинкениита и антимонита описывались в литературе. Так, Г. О. Григорьяном, изучавшим Азатекское и другие свинцово-сурьмяные месторождения Армении, показано, что кристаллизация антимонита происходит позже сульфoантимонитов свинца (буланжерита, цинкениита и др.). Это обусловлено, согласно данным А. Е. Ферсмана, особенностью комплексного аниона $(Sb_2S_4)^{2-}$ долго удерживаться в рудоносных растворах и переноситься до приповерхностной зоны, где при высокой концентрации кислорода, поступающего из атмосферы, комплексный анион $(Sb_2S_4)^{2-}$ окисляется с образованием антимонита (Григорян, 1960).

Из описанных образцов руды Терекского месторождения нами были отобраны две мономинеральные пробы цинкениита 1,2 и 0,9 г, для которых сделаны следующие определения: полный химический анализ; рентгенометрический анализ (получена дебаеграмма и рассчитаны межплоскостные расстояния); спектральный полуколичественный анализ; микроспектральный анализ; удельный

вес; изучение минерала в шлифах в отраженном свете (получены предварительные данные по дисперсии отражательной способности, измерена твердость по микровдавливанию и др.).

Химический состав цинкениита

Химический анализ цинкениита был выполнен для двух различных проб одного и того же образца. Первая проба (1, 2 г) отобрана нами в 1957 г. Химический анализ выполнен в ИГЕМе А. И. Покровской; определение удельного веса сделано автором также в лаборатории ИГЕМ. Вторая проба (0,9 г) была отобрана в 1963 г. Химический анализ выполнен в ИМГРЭ Л. Е. Новоровой; определение удельного веса произведено в ИМГРЭ Г. Г. Прохоровой. Результаты всех определений приведены в табл. 2.

Химические анализы материала различных навесок показывают хорошую сходимостъ результатов и возможность расчета формулы минерала.

В качестве примесей в пробах химическим анализом определены SiO_2 , CaO , MgO , Fe и Cu ; суммарное количество их не превышает 1,5%; большая часть примесей (около 1%), представленная окислами (SiO_2 , CaO , MgO), очевидно, связана с незначительным загрязнением проб жильными минералами — кварцем и карбонатом и должна быть сразу исключена из расчета. Присутствие железа в анализах (0,21 и 0,05%) может быть объяснено наличием пирита в отобранных пробах цинкениита (в шлифах под микроскопом наблюдались включения пирита в цинкениите) или гидроокислов железа (под бинокуляром на некоторых кристаллах

Таблица 2

Результаты химического анализа и определения удельного веса цинкениита по двум пробам из Терекского месторождения

Компоненты	Вес. %		Компоненты	Вес. %	
	проба 1	проба 2		проба 1	проба 2
Fe	0,21	0,05	CaO	0,09	0,13
Cu	0,38	0,43	MgO	0,21	0,27
Pb	34,15	34,67	SiO ₂	0,60	0,71
Sb	41,85	41,84	С у м м а	99,50	99,96
S	21,95	21,86	Уд. вес *	5,30 (1)	5,30 (1) 5,29±0,04 (2)

* Определение удельного веса (в г/см³) производилось методом гидростатического взвешивания в спирте (1) и микрометодом (2).

цинкени́та наблюдались радужные пленки, которые могли принадлежать гидроокислам железа). Форма нахождения меди в анализированных пробах остается неясной, так как никаких медных минералов в изученных нами образцах обнаружено не было. Э. М. Бонштедт-Куплетская (Минералы, т. 1, 1960) допускает возможность изоморфного замещения свинца медью в цинкени́те. Вполне вероятным также может быть допущение, что радужные пленки на кристаллах и агрегатах цинкени́та, неразличимые под обычным рудным микроскопом, являются вторичными медными минералами.

Поскольку вопрос о формах нахождения железа и меди не может быть окончательно решен, мы сделали несколько вариантов пересчета, приведенных в табл. 3. Пересчеты показывают, что примеси в анализированных пробах столь незначительны, что не влияют на отношение атомных количеств элементов, входящих в состав цинкени́та — атомные отношения во всех случаях остаются практически постоянными.

В связи с тем, что до сих пор не существует единого мнения относительно химической формулы цинкени́та, мы вынуждены были остановиться на детальном разборе химических анализов этого минерала из Терекского месторождения и различных вариантах их пересчета.

В литературе (Минералы, т. 1, 1960) приводятся две химические формулы цинкени́та: PbSb_2S_4 (или $\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$) и $6\text{PbS} \cdot 7\text{Sb}_2\text{S}_3$. Химические анализы обеих наших проб почти точно укладываются в формулу PbSb_2S_4 и полностью исключают формулу $6\text{PbS} \cdot 7\text{Sb}_2\text{S}_3$.

Удельный вес цинкени́та Терекского месторождения (5,29; 5,30) хорошо согласуется с теоретическим (5,28), вычисленным для состава PbSb_2S_4 (Nuffield, 1945).

Исследование химического состава цинкени́та продолжается нами в настоящее время на материале других месторождений.

Результаты рентгенометрического изучения цинкени́та

Из измельченного материала обеих проб цинкени́та, для которых выполнялись химические анализы, были отобраны небольшие количества, необходимые для получения дебаграмм. Для пробы 1 дебаграмма получена и рассчитана в рентгеноструктурной лаборатории МГУ (аналитик Е. М. Романова), для пробы 2 — в ИМГРЭ. Результаты исследований даны в табл. 4. В той же таблице для сравнения приведены соответствующие данные для цинкени́та месторождения Вольфсберг, заимствованные нами из «Картотеки американского общества испытания материалов (ASTM)», Филадельфия, 1946—1963 гг., и работы Е. W. Nuffield (1945).

Пересчет химических анализов цинкениита Терекского месторождения

Таблица 3

Железо учитывается в виде «лимонита»

Компо- ненты	Хим. анализ, % (факти- ческий)	Железо учитывается в виде пирита				Железо учитывается в виде «лимонита»				
		медь учитывается в виде халькозина		медь учитывается в виде изоморфн. примеси в цинкениите		хим. анализ, привед. к 100 %	медь учитывается в виде халькозина	медь учитывается в виде изоморфн. примеси в цинкениите	отношен. атомн. колич.	
		атомные колич.	отношен. атомн. колич.	атомные колич.	отношен. атомн. колич.					
Проба 1										
Fe	0,21	3,760	—	—	—	—	—	—	—	—
Cu	0,38	6,138	—	173,408	1	0,39	6,138	—	6,138	1
Pb	34,15	167,270	1	348,801	2,01	34,73	167,608	1	167,608	2,01
Sb	41,85	42,47	2,08	686,985	3,96	42,56	349,540	2,08	349,540	4,01
S	21,95	694,505	4,09	—	—	22,32	696,064	4,13	696,064	—
CaO	0,09	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MgO	0,21	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SiO ₂	0,60	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	99,44	100,00	—	—	—	100,00	—	—	—	—
Проба 2										
Fe	0,05	0,895	—	—	—	—	—	—	—	—
Cu	0,43	6,767	—	176,064	1	0,43	6,767	—	176,160	1
Pb	34,67	169,297	1	347,651	1,98	35,10	169,393	1	347,815	1,97
Sb	41,84	347,651	2,05	687,725	3,91	42,35	347,815	2,05	689,827	3,92
S	21,86	689,515	4,04	—	—	22,12	689,827	4,05	—	—
CaO	0,13	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MgO	0,27	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SiO ₂	0,71	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	99,96	100,00	—	—	—	100,00	—	—	—	—

Т а б л и ц а 4

Результаты рентгенометрического изучения цинкениита

Цинкениит месторождения Вольфсберг (Nuffield, 1945)			Цинкениит Терекского месторождения			
			проба 1		проба 2	
d_{α}/n	φ_1	hkl	d_{α}/n	φ_2	d_{α}/n	φ_2
5,50	5	440				
4,80	5	080				
4,42	5	460				
3,95	10	042	3,96	6	3,93	2
			3,70	2		
3,56	10	062	3,56	2		
3,45	100	2100	3,42	10	3,43	10
3,36	10	442	3,35	5		
3,08	10	{ 462	3,09	5	3,09	1
		{ 4100				
3,02	20	{ 282	2,99	5	3,03	2
		{ 2120				
2,80	40	662	2,79	9	2,77	4
2,70	5	2102				
2,54	5		2,56	1		
2,42	10	{ 2122	2,43	4	2,39	1
		{ 6120				
2,30	5		2,32	4		
2,25	10		2,26	5	2,26	1
2,16	10	004	2,17	5		
2,13	20		2,13	7	2,12	3
2,06	20		2,06	7	2,05	3
1,99	30		1,99	8	1,98	4
1,88	10		1,88	5	1,88	2
1,83	30		1,82	8	1,82	5
1,77	5		1,77	4	1,76	<1
1,72	10		1,72	5	1,71	2
1,692	5					
1,658	10		1,661	3	1,66	2
			1,618			
1,583	5		1,578	1		
1,523	5		1,526	1		
1,463	10		1,465	5	1,461	2
1,449	5		1,448	2		
1,412	5		1,417	3		
1,393	10		1,394	4	1,393	2
1,370	5		1,373	3		

Таблица 4 (окончание)

Цинкениит месторождения Вольфсберг (Nuffield, 1945)			Цинкениит Терекского месторождения			
			проба 1		проба 2	
d_{α}/n	$\mathcal{I}_1$	hkl	d_{α}/n	$\mathcal{I}_2$	d_{α}/n	$\mathcal{I}_2$
1,344	10		1,345	6	1,341	3
1,316	5		1,316	2	1,316	1
			1,297	2	1,296	1
			1,242	1		
			1,126	1		
			1,028	1		

Примечание. 1. Условия съемки: Си-антикатод; Ni — фильтр; $2R = 57,3$ мм; d_{α}/n — межплоскостные расстояния; $\mathcal{I}_1$ — интенсивность, измеренная по 100-балльной шкале; $\mathcal{I}_2$ — то же, по 10-балльной шкале. 2. Рентгенометрические определения: проба 1 — по данным Е. М. Романовой, МГУ, 1963; проба 2 — по данным ИМГРЭ, 1963.

Из табл. 4 видно, что цинкениит Терекского месторождения и цинкениит месторождения Вольфсберг, имеющие одинаковый химический состав, характеризуются практически полностью совпадающими дебаеграммами.

Диагностические признаки цинкениита¹

Цинкениит Терекского месторождения обладает следующими свойствами: форма зерен удлиненная, призматическая, реже тонкоигольчатая; кристаллы имеют размер от долей миллиметра до 1—2 см, характеризуются тонкой вертикальной штриховкой вдоль граней призмы, обычно собраны в радиальнолучистые агрегаты или образуют сплошные зернистые массы¹. Макроскопически цвет минерала светлый стальнo-серый, часто с пестрой, радужной побежалостью; блеск металлический; черта серовато-черная, при тонком растирании коричневатая; твердость по шкале Мооса 3; удельный вес, определенный методом гидростатического взвешивания в спирте, равен $5,30 \text{ г/см}^3$, микрометодом — $5,29 \text{ г/см}^3$.

Оптические свойства цинкениита в отраженном свете. Отражательная способность минерала умеренная. Количественные значения отражательной способности, полученные с помощью микрофотометрокуляра в зеленом,

¹ Изучение минерала под микроскопом показало, что эти кристаллы не являются монокристаллами, а имеют тонкокристаллическое, агрегатное строение.



Фиг. 2. Искусственный контакт цинкениита с галенитом.

1 — галенит; 2 — цинкениит; 3 — кварц. Шлиф полированный, $\times 400$, в иммерсии, ник. +.

оранжевом и красном свете, приведены в книге П. Рамдора (1962):

Условия измерения (свет)	Отражательная способность (R, %)	
	в воздухе	в иммерсии
Зеленый . . .	37,5	31
Оранжевый . .	33,0	23
Красный . . .	31,0	23

Нами измерялась дисперсия отражательной способности цинкениита Терекского месторождения. В качестве эталона взят галенит. Из-за отсутствия в природных образованиях непосредственного контакта цинкениита с галенитом мы вынуждены были использовать искусственные образцы. По нашей просьбе такие образцы цинкениита Терекского месторождения, запрессованные с галенитом, были приготовлены А. Ю. Малевским.

Вследствие большой хрупкости цинкениита, а также тесного его срастания с идиоморфными кристаллами кварца значительная часть выделений цинкениита в процессе прессования и изготовления шлифов выкрошилась. Хороший контакт этого минерала с галенитом наблюдался лишь в отдельных участках, в которых мы и производили измерения его отражательной способности на приборе ОКФ-1.

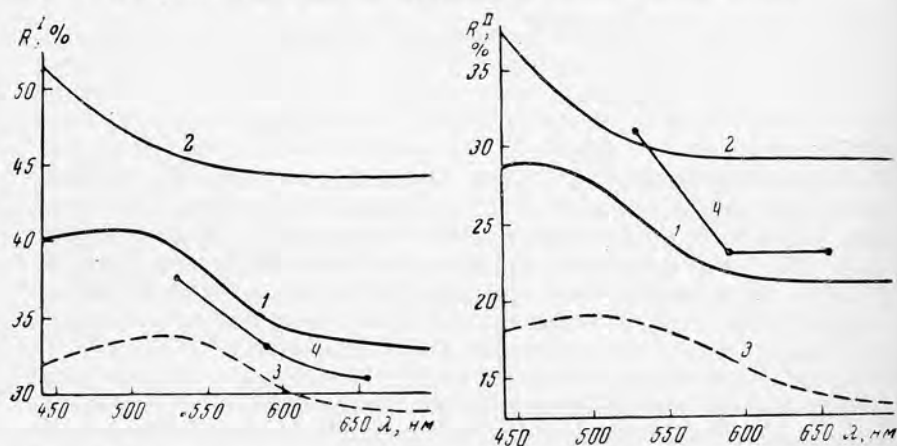
Таблица 5

Дисперсия отражательной способности (в $R_{\text{ср}}$, %) цинкениита
(измерена по галениту)

λ , мμ	В воздухе		В иммерсии		λ , мμ	В воздухе		В иммерсии	
	галенит	цинкениит	галенит	цинкениит		галенит	цинкениит	галенит	цинкениит
443	51,2	40,2	37,2	28,6	586	44,4	34,4	29,0	21,7
467	49,0	40,7	34,4	28,9	628	44,2	33,9	28,9	21,2
492	47,4	41,0	32,2	28,0	663	44,2	33,2	28,8	20,9
524	45,8	40,0	30,3	25,9	695	44,2	32,9	28,8	20,8
559	44,7	37,4	29,3	22,6					

Для измерений было выбрано включение цинкениита в галените. Включение состояло из двух зерен с наиболее резко выраженными оптическими контрастами (фиг. 2). Измерялось среднее значение отражательной способности цинкениита в положении уравненных освещенностей зерен, когда благодаря вращению столика микроскопа эффект двуотражения становился неощутимым. Результаты измерений сведены в табл. 5 и на фиг. 3.

Кривая дисперсии R цинкениита 1 на фиг. 3 построена по нашим данным; кривая дисперсии R галенита 2 — по данным измерений Ж. Орсея (Орсель, 1936), теннантита 3 — по данным И. С. Волинского и Л. А. Логиновой (Волинский, 1963).



Фиг. 3. Дисперсии отражательной способности ($R_{\text{ср}}^I$, % в воздухе, $R_{\text{ср}}^{II}$, % в иммерсии) цинкениита 1 в сравнении с эталонами: галенитом 2 и теннантитом 3. 4 — кривые дисперсии R цинкениита в воздухе и в иммерсии по П. Рамдору (1962).

Анализ кривой, полученной нами, показывает, что отражательная способность цинкениита на всем протяжении спектра несколько ниже галенита как в воздухе, так и в иммерсии. Наименьшее различие в отражательной способности цинкениита и галенита наблюдается в зеленой области спектра (λ 500—530 нм) и составляет $\sim 5\text{--}6\%$. В области спектра λ 580—500 нм кривая дисперсии R цинкениита характеризуется довольно крутым подъемом, который в области синих лучей сменяется небольшим спадом. Перегиб кривой (максимум) находится на границе зеленой и голубой частей спектра. Подобный вид кривой должен характеризовать в цвете минерала отчетливый зеленоватый оттенок.

Характер кривой дисперсии R цинкениита сходен с кривой теннантита. В отличие от цинкениита кривая теннантита расположена несколько ниже, имеет более пологий подъем и характеризуется максимумом в чисто зеленой области спектра.

В опубликованных справочниках цвет цинкениита в отраженном свете указан белым. П. Рамдор подчеркивает, что белый цвет цинкениита наблюдается также и в контакте минерала с галенитом. Действительно, в большей части мономинеральных выделений цинкениита, а также в выделениях цинкениита в кварце и сфалерите зеленоватый оттенок минерала практически не замечен. Однако на контакте зерен с наиболее резко выраженным двуотражением даже в мономинеральных выделениях цинкениита наблюдается слабый зеленоватый оттенок в цвете минерала, хорошо заметный при наблюдении в иммерсии. В контакте (искусственном) цинкениита с галенитом зеленый оттенок цвета минерала становится совершенно очевидным. Объективность оценки зеленоватого цвета минерала доказывается приведенным выше анализом кривой дисперсии R .

В иммерсии кривая дисперсии R цинкениита несколько смещается влево по сравнению с кривой в воздухе и поэтому подъем кривой происходит в зеленой и сине-зеленой областях спектра. Это соответствует наблюдаемому в иммерсии зеленовато-голубоватому цвету минерала.

Следует заметить, что цифры, сообщаемые П. Рамдором по отражательной способности цинкениита, также не подтверждают мнения о белом цвете минерала. Кривая, построенная по данным П. Рамдора для воздуха (см. фиг. 3), близка к кривой I , полученной нами, но расположена несколько ниже. Она также имеет заметный подъем в зеленой области спектра — разница R цинкениита в оранжевой и красной частях спектра составляет 2% , в то время как в зеленой и оранжевой она достигает $4,5\%$. Таким образом, цифры по отражательной способности цинкениита, сообщенные П. Рамдором, свидетельствуют о наличии зеленого оттенка в цвете минерала.

Данные, полученные П. Рамдором для иммерсии, не согласуются с нашими измерениями. Значения отражательной способности

цинкенита, по П. Рамдору, несколько выше полученных нами. Особенно большие расхождения наблюдаются в зеленой части спектра, для которой П. Рамдор сообщает отражательную способность цинкенита, равную 31%, что должно быть явно выше R галенита (R галенита при λ 525 nm составляет 30%). Согласно нашим наблюдениям, отражательная способность цинкенита во всей видимой области спектра заметно ниже галенита.

Мы лишены возможности провести сравнение полученных нами данных по дисперсии R цинкенита с другими сульфоантимонитами свинца, так как подобные сведения в литературе отсутствуют.

Приводимые нами данные по дисперсии отражательной способности цинкенита следует рассматривать как предварительные по двум причинам. Прежде всего это не систематические измерения большого числа зерен. Наши измерения проводились на ограниченном количестве материала. Второй причиной является характер анизотропии минерала. Цинкенит характеризуется двуотражением, отчетливо заметным не только в иммерсии, но и в воздухе, особенно по границе зерен. Для подобных минералов следует приводить характеристику не только средних значений R , но и максимальных и минимальных. Наши возможности были ограничены отсутствием достаточного количества хороших контактов различно ориентированных зерен цинкенита с галенитом, а также мелкозернистостью выделений цинкенита.

В скрещенных николях цинкенит отчетливо анизотропен без заметного цветного эффекта как в воздухе, так и при наблюдении в иммерсии. Погасание прямое. Двуотражение в воздухе не сильное, однако отчетливо заметное, особенно по границе зерен и в полисинтетически sdвойникованных агрегатах, в иммерсии эффект двуотражения усиливается.

Внутренние рефлексы цинкенита, по нашим наблюдениям, более отчетливые, чем об этом сообщается в литературе (Рамдор, 1962; Uytenbogaardt, 1951). Они обладают кроваво-красным цветом, хорошо заметны в местах сколов в иммерсии и повсеместно — в порошке без иммерсии.

Прочие физические свойства. Цинкенит полируется хорошо, без дефектов. Спайность в шлифах нами не наблюдалась. По характеру черты минерал мягкий. Сведения об относительном рельефе в литературе отсутствуют. Согласно нашим наблюдениям относительный рельеф цинкенита резко ниже сфалерита и очень близок к галениту, несколько ниже галенита (сравнение с галенитом производилось нами в искусственном образце, полученном путем запрессовывания цинкенита в галените). Твердость по микровдавливанию измерялась для цинкенита Терекского месторождения С. И. Лебедевой на приборе ПМТ-3 при нагрузке 20 г; она находится в пределах 163—201 кг/мм^2 . Наблюдается анизотропия твердости с $K_H = 1,15$. Бови и Тэйлор оце-



Фиг. 4. Тонкие полисинтетические двойники цинккениита. Шлиф полированный, $\times 400$, в имерсии, без анализатора.

нивают микротвердость цинккениита в 162—207 (среднее 178) кг/мм^2 (Бови и Тэйлор, 1959).

Кристаллографические особенности. Цинккениит, как указывалось выше, образует сплошные зернистые массы, а также радиальнолучистые агрегаты, состоящие из призматических, шестоватых кристаллов с вертикальной штриховкой. Изучение под микроскопом показало, что эти кристаллы в действительности имеют тонкоагрегатное строение. В зернистых массах цинккениита нами наблюдались тонкие полисинтетические двойники, напоминающие подобные двойники геокронита (фиг. 4). По-видимому, эти двойники для цинккениита мало характерны, так как в литературе они не упоминаются.

* * *

Приведенные в настоящей статье химические анализы цинккениита Терекского месторождения, выполненные по двум различным пробам одного и того же образца, хорошо совпадают. Пересчеты анализов совершенно однозначно показывают, что химической формулой цинккениита является PbSb_2S_4 .

Цинккениит по многим физическим, а также оптическим свойствам сходен с другими сульфoантимонитами свинца (джерсонитом и др.); макроскопически он трудно отличим от мелкозернистого

антимонита. Приводимые в существующих справочниках сведения недостаточны для его уверенной диагностики.

Вполне вероятно, что этот минерал распространен значительно шире (особенно в отечественных месторождениях) и без детальных минералогических исследований мог быть пропущен (принят в одних случаях за буланжерит или джемсонит, в других — за антимонит).

Л и т е р а т у р а

- Б о в и С., Тэйлор К. Определитель рудных минералов. Международная конференция по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.). Т. 8. Атомиздат, М., 1959.
- Вейц Б. И., Покровская И. В., Болгов Г. П. Минералогия полиметаллических месторождений рудного Алтая, 1. Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1957.
- В о л ы н с к и й И. С. Измерение оптических постоянных рудных минералов с помощью фотометрического окуляра ОКФ-1. Изд-во АН СССР, 1963.
- Г о р ж е в с к и й Д. И. Находка редкого минерала цинкенита.— Минер. сб. Львовского геол. об-ва, 1955, № 9.
- Г р и г о р ы н Г. О. О некоторых закономерностях и условиях образования свинцово-сурьмяных руд.— Геохимия, 1960, № 1.
- Л е б е д е в а С. И. О микротвердости минералов.— Труды ИМГРЭ, 1961, вып. 6.
- Минералы. Т. 1. Изд-во АН СССР, 1960.
- М у с т а ф и н К. Т. Минералогические и некоторые генетические особенности одного из сурьмяных месторождений Ю. Тянь-Шаня.— Труды Ин-та геол. АН КиргизССР, 1956, VIII.
- О р с е л ь Ж. Измерение отражательной способности рудных минералов при помощи фотоэлемента. (Перевод с французского, 1927). В кн.: «Сб. методических работ по микроскопическому исследованию руд в отраженном свете». ОНТИ, М.—Л., 1936.
- Р а м д о р П. Рудные минералы и их сростания. Изд-во ИЛ, 1962.
- С а з о н о в В. Д. Цинкенит из Зиддинского мышьякового месторождения (Гиссарский хребет).— Изв. АН ТаджССР, отд. геол.-хим. и техн. наук, 1960, № 1(2).
- Т в а л ч р е л и д з е Т. А. Вещественный состав и условия образования руд Чвешурской группы месторождений. Автореф. канд. дисс., Тбилиси, 1962.
- Ч ж а н - Т а у. Вещественный состав и текстурно-структурные особенности первичных руд некоторых жил Дарасунского месторождения СССР. Автореф. дисс., 1960.
- ASTM. X-Ray Powder Data File.— Amer. Soc. for Testing Materials. Philadelphia, 1961.
- N u f f i e l d E. W. Studies of mineral sulphosalts; XII. Fulopite and zinc-kenite.— Univ. Toronto Studies Geol. Ser., 1945, № 50, 49.
- U y t e n b o g a a r d W. Tables for microscopic identification of ore minerals. Princeton, 1951.

Т. Н. Чвилёва, Л. Е. Новороссова

О ВИСМУТСОДЕРЖАЩЕМ БУЛАНЖЕРИТЕ

В связи с исследованием оптических свойств минералов группы сульфoантимонитов свинца мы изучили буланжериты из двух различных месторождений: из сурьмяно-полиметаллических руд Тамдыкола (восточная часть Алтайского хребта) и из рудопрооявления, расположенного западнее предыдущего, — в бассейне р. Сох. В первом случае буланжерит имел обычный химический состав (табл. 1), хорошо рассчитывающийся на формулу $Pb_5Sb_4S_{11}$; во втором в составе буланжерита, кроме свинца, сурьмы и серы, в значительном количестве присутствовал висмут.

Рудопрооявление с висмутсодержащим буланжеритом расположено на северном склоне Алтайского хребта и приурочено к зоне экзоконтакта щелочной интрузии типа эссексита, лишь частично вскрытой эрозией. Вмещающими породами являются интенсивно измененные (мусковитизированные, флюоритизированные и др.) доломиты девона и подстилающая их эффузивно-сланцевая толща верхнего силура. Рудопрооявление относится к типу редкометальных высокотемпературных месторождений. В имевшихся у нас образцах рудная минерализация была представлена мономинеральными прожилками буланжерита в доломитово-флюоритово-мусковитовых брекчиях, прожилками кварца с буланжеритом, галенитом, геокронитом и кварца с гематитом.

Геокронит, установленный нами в этом рудопрооявлении, является первой находкой данного минерала в Средней Азии.

Макроскопические наблюдения. Изученные образцы буланжерита практически ничем не различаются. Как в одном, так и в другом случае это спутанно-волокистые или кристаллически-зернистые агрегаты короткопризматических кристаллов темного, стально-серого цвета. Черта минералов почти черная с едва заметным буроватым оттенком.

Химический состав. Материал для химических анализов и определения удельных весов тщательно отбирался под бинокулярной лупой; чистота отобранных проб контролировалась путем просмотра шлифов под микроскопом. Химические анализы с целью контроля выполнялись в двух лабораториях

Химические анализы буланжерита

Компоненты	Анализы				
	1	2	3	4	5
Cu	0,01	—	0,08	0,06	—
Fe	0,22	0,24	—	0,20	—
Zn	0,10	—	0,56	0,20	—
Ag	0,04	—	0,04	—	—
Pb	55,24	55,03	55,20	55,12	55,42
Bi	—	—	4,59	4,42	—
Sb	25,00	24,57	20,70	20,33	25,69
As	0,52	1,04	0,72	0,83	—
S	18,21	18,62	18,13	18,70	18,89
CaO	0,33	0,35	0,23	0,07	—
H.O.	0,29	0,30	0,09	0,19	—
Сумма	99,96	100,15	100,44	100,12	100,00
Уд. вес, г/см ³ *	6,13	6,10	6,08	6,02	6,21 **

Примечание. 1 и 2 — рудопроявление Тамдыкол; 3 и 4 — рудопроявление в бассейне р. Сох; 1 и 3 — анал. А. И. Покровская (ИГЕМ), 2 и 4 — анал. Л. Е. Новороссова (ИМГРЭ); 5 — теоретический состав буланжерита.

* Удельный вес определялся методом гидростатического взвешивания в спирте аналитик Г. Г. Прохорова (ИМГРЭ).

** Теоретически вычисленный удельный вес.

(ИМГРЭ и ИГЕМ), результаты их приведены в табл. 1. Анализы 1 и 2 (так же как 3 и 4) выполнялись на материале одних и тех же образцов, но из навесок, полученных не квартованием, а отобранных в разное время. Этим, по-видимому, можно объяснить небольшие расхождения в содержаниях элементов в соответствующих анализах.

Буланжерит из бассейна р. Сох, в отличие от обычного буланжерита, в том числе и от буланжерита из рудопроявления Тамдыкол, в значительном количестве содержит висмут (см. табл. 1). Присутствие этого элемента в составе буланжерита, особенно в таких больших количествах, до сих пор никем не отмечалось (Минералы, т. I). В изученных нами образцах никаких собственно висмутовых минералов обнаружено не было. Наличие висмута в составе буланжерита подтверждено локальным микроспектральным анализом (аналитик Л. Н. Соболева, ИМГРЭ). Химические анализы 3 и 4 мы пересчитали на формулу минерала, исходя из предположения, что висмут входит в состав буланжерита, изо-

морфно замещая сурьму. Элементы сурьма и висмут характеризуются очень близкими кристаллохимическими свойствами и поэтому изоморфное замещение сурьмы висмутом вполне вероятно. То, что в нашем случае висмут должен замещать сурьму, а не свинец, подтверждается фактическими данными самих анализов: в анализах 3 и 4 при содержаниях свинца, соответствующих теоретическому составу минерала, наблюдается большой недостаток сурьмы — содержание сурьмы в анализах соответственно 20,70 и 20,33% против 25,69% по теоретической формуле.

Во всех четырех анализах в небольших количествах (от 0,5 до 1,0%) присутствует мышьяк. Так как мышьяковых минералов в изученных образцах не обнаружено, мышьяк, так же как и висмут, рассматривался нами как изоморфная примесь к сурьме. Пересчеты химических анализов изученных минералов приведены в табл. 2. Пересчеты атомных количеств на формулу проводились по сурьме и сере. Предлагаемый пересчет по сере общепринят для сернистых соединений, так как сера в них наиболее постоянный компонент, содержание же катионов вследствие изоморфизма подвержено более значительным колебаниям. Пересчет по сурьме проводился для того, чтобы проще и удобнее выразить в формуле минерала соотношения сурьмы, висмута и мышьяка. Как видно из табл. 2, пересчеты приводимых четырех химических анализов дают формулу буланжерита ($Pb_5Sb_4S_{11}$). Незначительные отклонения в анализах от теоретических соотношений элементов ($Pb : Sb : S = 5 : 4 : 11$) объясняются, по всей вероятности, небольшими погрешностями в определениях, так как анализы выполнялись из малых навесок (0,5—1,0 г).

Соотношения сурьмы и висмута в буланжерите из бассейна р. Сох выражаются следующими цифрами: в анализе 3 $Sb : Bi = 3,37 : 0,44$; в анализе 4 $Sb : Bi = 3,5 : 0,43$ (в атомных отношениях). В переводе на атомные проценты количество висмута в буланжерите по отношению к сумме всех трехвалентных катионов (сурьма, висмут и мышьяк) составляет, таким образом, 11%.

В табл. 1, кроме химических анализов, приведены результаты определения удельных весов буланжерита. Теоретический удельный вес 6,21 очень близок к удельным весам изученных образцов; незначительные отклонения обусловлены, по-видимому, присутствием в анализируемых образцах примесей вмещающих пород.

Рентгенометрические исследования. Результаты рентгенометрического исследования минералов приведены в табл. 3, где сопоставлены межплоскостные расстояния изученных образцов буланжерита и заимствованные из картотеки ASTM (1961) справочные данные по буланжериту месторождения Тилква Британской Колумбии (по Берри).

Межплоскостные расстояния буланжеритов месторождений Тамдыкол и Тилква практически полностью совпадают. Этого

Пересчеты химических анализов буланжерита

Ана- лизы	Компоненты	Химический анализ, % (фактический)	Атомные количества	Отношение атомных количеств			Формула минерала
				фактич. по анализу		теорети- ческое	
				по сурьме	по сере		
1	Cu	0,01	0,157 1,529 269,050 207,211 } 6,942 573,505	5,03 4 10,68	5,17 4,12 11	5 4 11	$Pb_{5,17}(Sb_{3,87}As_{0,13})_4Si_{10,68}$
	Fe	0,22					
	Ag	0,04					
	Zn	0,10					
	Pb	55,24					
	Sb	25,00					
	As	0,52					
	S	18,21					
	SiO ₂	0,29					
	CaO	0,33					
	Сумма	99,96					
2	Fe	0,24	267,555 203,269 } 14,017 585,043	4,93 4 10,77	5,03 4,08 11	5 4— 11	$Pb_{4,93}(Sb_{3,74}As_{0,26})_4Si_{10,77}$
	Pb	55,03					
	Sb	24,57					
	As	1,04					
	S	18,62					
	CaO	0,35					
	SiO ₂	0,30					
	Сумма	100,15					

Т а б л и ц а 2 (окончание)

Ана- лизы	Компоненты	Химический анализ, % (фактический)	Атомные количества	Отношение атомных количеств				Формула минерала
				фактич. по анализу		теорети- ческое		
				по сурьме	по сере			
3	Cu	0,08	1,259				$Pb_{5,28}(Sb_{3,37}Bi_{0,44}As_{0,19})_{45}S_{11,09}$	
	Ag	0,04	0,371					
	Zn	0,56	8,565					
	Pb	55,20	265,431	5,28	5,24	5		
	Sb	20,70	169,432	4	3,97	4		
	Bi	4,59	21,866					
	As	0,72	9,611					
	S	18,23	566,644	11,09	11	11		
	SiO ₂	0,09						
	CaO	0,23						
	Сумма	100,44						
4	Cu	0,06	0,944				$Pb_{5,34}(Sb_{3,35}Bi_{0,43}As_{0,22})_{45}S_{11,50}$	
	Zn	0,20	3,059					
	Fe	0,20	3,581					
	Pb	55,12	266,396	5,34	5,11	5		
	Sb	20,33	167,214					
	As	0,83	11,030	4	3,83	4		
	Bi	4,42	21,196					
	S	18,70	583,796	11,50	11	11		
	CaO	0,07						
	SiO ₂	0,19						
	Сумма	100,12						

Таблица 3

Межплоскостные расстояния буланжеритов

1		2		3		4		1		2		3		4	
φ	$d_{\alpha/n}$	φ	$d_{\alpha/n}$	φ	$d_{\alpha/n}$	φ	$d_{\alpha/n}$	φ	$d_{\alpha/n}$	φ	$d_{\alpha/n}$	φ	$d_{\alpha/n}$	φ	$d_{\alpha/n}$
20	3,93					3	4,07	50	1,752			5	1,740	6	1,743
		3,5	3,89			3	3,90	20	1,716	2	1,72			5	1,718
				1,5	3,85							2,5	1,706		
100	3,72	10	3,73							1	1,66			1	1,663
						10	3,69							3	1,651
				10	3,67	3	3,65	10	1,647						
						3	3,53					2	1,638		
10	3,44					3	3,44	10	1,583	1	1,58	1,5	1,577	2	1,581
		3	3,40	2	3,39					1	1,534				
20	3,30	3	3,30					5	1,528					1	1,527
				3	3,27	4	3,28					1,5	1,519		
40	3,21	5	3,23							<1	1,501				
				5	3,19	7	3,20			1,5	1,469				
						2	3,09	20	1,463					6	1,464
40	3,01	5	3,01	5	3,00	7	3,01					2	1,451		
90	2,81	7,5	2,83											1	1,433
		3,5	2,79	8	2,80	8	2,80			2	1,411				
30	2,68							20	1,404					6	1,402
				4	2,66	6	2,67					2	1,388	1	1,387
5	2,59	1	2,60					10	1,375	1	1,376				
						3	2,56							2	1,372
5	2,51			1,5	2,50							<1	1,367		
						2	2,36							1	1,345
20	2,33	3	2,34			4	2,33								
				2	2,32	2	2,30							1 дв	1,334
				<1	2,20	1	2,23			1	1,325			1	1,320
						1	2,21							1	1,306
30	2,14	3	2,14			5	2,14	10	1,293	1	1,300	1,5	1,290	3	1,296
				4	2,12	2	2,11								
10	2,05	1,5	2,05			3	2,04	10	1,236	1,5	1,241			6	1,236
				1,5	2,03							1,5	1,231	1	1,230
10	1,957	1	1,96			1	1,952								
				1	1,943			5	1,209	1	1,209			2 дв	1,212
		3,5	1,92									<1	1,192		1,209
						5	1,914							1	1,186
30	1,910			4	1,905									1	1,177
80	1,859	6	1,86			9	1,856							4	1,156
				6	1,843							1	1,147		
		4	1,76									<1	1,116	4	1,119

Таблица 3 (окончание)

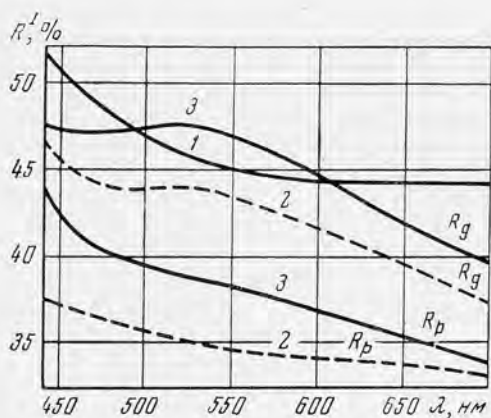
1		2		3		4		1		2		3		4	
$\mathcal{A}$	d_{α}/n	$\mathcal{A}$	d_{α}/n	$\mathcal{A}$	d_{α}/n	$\mathcal{A}$	d_{α}/n	$\mathcal{A}$	d_{α}/n	$\mathcal{A}$	d_{α}/n	$\mathcal{A}$	d_{α}/n	$\mathcal{A}$	d_{α}/n
20	1,070	1,5	1,073	1	1,065	1	1,078	1	0,980	1	0,927	<1	1,010	3	1,008
						8	1,069					1	0,972		
						2	1,055					<1	0,921		
						2	1,047					1	0,874		
						2	1,041					<1	0,870		
						2	1,033					<1	0,854		
						2	1,028					<1	0,842		
						3	1,015					1	0,813		
												<1	0,811		
												—	<1	0,794	

Примечание. 1—4 — анализы образцов буланжерита из различных районов: 1 — Тилква (ASTM, 1961); 2 — Тамдыкол, лаборатория ИМГРЭ; 3, 4 — бассейн р. Сох; 3 — лаборатория ИМГРЭ; 4 — лаборатория ИГЕМ.

нельзя сказать о буланжерите из бассейна р. Сох. Положение многих линий, в том числе и главных, особенно линий с большими значениями d в дебаграмме буланжерита с висмутом, систематически несколько более низкое (анализы 1 и 3). Однако сравнение результатов рентгенометрического изучения висмутсодержащего буланжерита в лабораториях ИМГРЭ и ИГЕМ (анализы 3 и 4) показывает, что эти отклонения находятся в пределах точности анализа и поэтому могут, по-видимому, рассматриваться как вероятная ошибка метода.

Оптические свойства. Под микроскопом в отраженном свете при качественных наблюдениях оба образца буланжерита практически одинаковы. Некоторое различие наблюдается лишь во внутренних рефлексах: у буланжерита Тамдыкола красные внутренние рефлексы отчетливо заметны в воздухе; висмутсодержащий буланжерит имеет более густые внутренние рефлексы, которые становятся заметными только в порошке с иммерсией и исключительно редко в воздухе.

Оба буланжерита характеризуются умеренной отражательной способностью, очень близкой к галениту. Количественные измерения позволили выявить некоторые различия. Измерение дисперсии отражательной способности буланжеритов проведено нами на установке с фотоумножителем ФЭУ-27 в Гинцветмете. В качестве



Дисперсия отражательной способности (R_g и R_p) буанжерита в воздухе.

1 — галенит; 2 — буанжерит обычный;
3 — буанжерит с висмутом

эталоны использован галенит¹. Измерены максимальное (R_g) и минимальное (R_p) значения отражательной способности, обусловленные двукратным отражением. Величина двукратного отражения вычислена по результатам измерений R_g и R_p . Результаты всех измерений и вычислений приведены в табл. 4 и на фигуре.

Дисперсия отражательной способности висмутсодержащего буанжерита, как видно из приведенных данных, по характеру полностью

совпадает с буанжеритом обычным.

Соответствующие кривые практически параллельны, но располагаются на разных уровнях. Так, кривые дисперсии R_g обоих образцов буанжерита плавно поднимаются от области красных лучей к синим, имея небольшой перегиб при λ 510—540 нм. Этому перегибу отвечает слабый зеленоватый оттенок цвета обоих образцов. В то время как кривая R_g обычного буанжерита на всей области видимого спектра располагается ниже галенита, дисперсия R_g висмутсодержащего буанжерита приподнята над кривой дисперсии R_g обычного буанжерита на 4% и пересекает кривую галенита на участке спектра λ 495—605 нм. Таким образом, на этом участке висмутсодержащий буанжерит имеет отражательную способность выше, чем у галенита; максимальное превышение наблюдается при 530—540 нм и составляет 2,5%.

Отмеченные различия в величинах отражательной способности разных образцов буанжерита являются, очевидно, следствием различий в их химическом составе.

Подобная зависимость отражательной способности от химического состава устанавливается не впервые. Она была показана также на примере других минералов, в частности на примере сфалерита (Пудовкина, 1957).

Кривые, показывающие изменение R_p по спектру, располагаются значительно ниже кривых R_g и кривой галенита и плавно,

¹ См. в настоящем сборнике статью Т. Н. Чвилёвой «О цинкениите Терекского месторождения».

Дисперсия отражательной способности R^I (в воздухе) и R^{II} (в иммерсии) бутанизерита по данным разных авторов

[illegible]

без перегибов, поднимаются в направлении к области синих лучей. Непараллельность кривых R_g и R_p обоих буланжеритов согласуется с наличием цветного эффекта двуотражения от сероватобелого до зеленоватого.

Величины двуотражения измеренных образцов буланжерита очень близки (в среднем около 18%). Минералы с подобной величиной двуотражения ΔR принято относить к сильнодвуотражающим.

Сравнение полученных нами результатов с данными, имеющимися в литературе, провести очень трудно, так как отражательная способность буланжерита и двуотражение его различными авторами оцениваются по-разному (см. табл. 4). По нашему мнению, эти расхождения обусловлены, во-первых, возможными колебаниями отражательной способности буланжеритов в связи с изменением их химического состава (например, примесью висмута) и, во-вторых, нечетким различием буланжерита и джемсонита в полированных шлифах, из-за которого минералы нередко путали, приписывая свойства буланжерита джемсониту и наоборот.

Нами помимо дисперсии отражательной способности R буланжерита измерена также дисперсия отражательной способности джемсонита (принадлежность минерала к джемсониту подтверждена полным химическим, микроспектральным, рентгенометрическим анализами). Средние значения R для этих минералов очень близки и поэтому не могут служить в целях диагностики. Главное отличие буланжерита и джемсонита, согласно нашим измерениям, состоит в величине двуотражения: для буланжерита нами получено двуотражение в 18% относительных (в среднем), для джемсонита соответственно 7—8%. Цифры, полученные нами по отражательной способности буланжерита обычного химического состава, ближе всего согласуются с данными, сообщаемыми для этого минерала Ж. Орседем (1936) и С. Бови и К. Тейлор (1958).

Твердость по микровдавливанию буланжерита измерялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке в 20 г. Для буланжерита с обычным химическим составом она находится в пределах 127—172 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$, для буланжерита с висмутом — 100—165 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$. Значительные колебания данных по микротвердости буланжерита, приводимые в литературе (Бови и Тэйлор, 1958), очевидно, обусловлены тем, что авторы измеряли буланжериты различного химического состава. Изменение твердости по микровдавливанию, вызванное изменением химического состава минералов, установлено также для сфалеритов, колумбитов — танталитов, пирохлоров (Лебедева, 1963).

Выводы

1. Установлена разновидность буланжерита, содержащая висмут. Изученные образцы буланжерита из рудопроявлений в бассейне р. Сох содержат висмут в количестве 4,5%. Висмут, по видимому, замещает сурьму, причем соотношение $Sb : Bi$ составляет $3,35 : 0,43 = 7,8 : 1$ (отношение атомных количеств).

2. Висмутсодержащий буланжерит макроскопически (блеск, цвет, форма кристаллов и т. п.) ничем не отличается от буланжерита обычного химического состава.

Близки также удельные веса и рентгенометрические данные буланжерита изученных образцов.

Висмутсодержащий буланжерит отчетливо отличается от буланжерита обычного по отражательной способности и микротвердости. По-видимому, два последних свойства наиболее чувствительны к изменению химического состава минералов и поэтому являются ведущими диагностическими свойствами, позволяющими не только диагностировать минералы в шлифах, но и судить об их химическом составе.

Авторы глубоко признательны доктору геолого-минералогических наук В. П. Федорчуку, любезно предоставившему в их распоряжение большое количество образцов руд, изучение которых дало материал для настоящей статьи.

Л и т е р а т у р а

Б о в и С., Т э й л о р К. Определитель рудных минералов. В сб.: «Геология атомного сырья». — Труды 2-й Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Атомиздат, М., 1958.

Л е б е д е в а С. И. Определение микротвердости минералов. Изд-во АН СССР, М., 1963.

Минералы. Справочник, т. I. Изд-во АН СССР, 1960.

О р с е л ь Ж. Измерение отражательной способности рудных минералов при помощи фотоэлемента. (Перевод с французского, 1927). — В кн.: «Сб. методических работ по микроскопическому исследованию руд в отраженном свете». ОНТИ, М.—Л., 1936.

П у д о в к и н а И. А. Точные методы определения отражательной способности и твердости рудных минералов. — В сб.: «Современные методы минералогического исследования горных пород, руд и минералов». Госгеолтехиздат, М., 1957.

Р а м д о р П. Рудные минералы и их сростания. Изд-во ИЛ, М., 1962. ASTM, Telkva, British Columbia, 1961.

G r a y J. M., M i l l m a n A. P. Reflection characteristic of ore minerals. — Econ. Geol., 1962, v. 57.

F o l i n s b e e R. E. Determination of reflectivity of the ore minerals. — Econ. Geol., 1949, v. 44.

ASTM. X-Ray Powder data file. Amer. Soc. for Testing Materials. Philadelphia, 1961.

*В. Г. Фекличев, И. С. Разина,
З. Т. Катаева*

ТИПЫ ЭВДИАЛИТОВ ХИБИНСКОГО ЩЕЛОЧНОГО МАССИВА¹

Минералогия эвдиалитов еще мало изучена. Не ясен вопрос о классификации и типах минералов этой группы, отличающихся сложностью химического состава.

Исследователи эвдиалитов, главным образом Е. Е. Костылева (1937), доказали существование непрерывных переходов между отдельными их разновидностями: оптически положительным эвдиалитом, изотропным мезодиалитом и оптически отрицательным эвколитом. Большинство современных исследователей считает группу эвдиалита непрерывным изоморфным рядом, в котором эвдиалит является членом этой группы, обогащенным натрием, а эвколит, членом группы, обогащенным кальцием. Е. И. Семеновым (1953) выделяются также вторичные оксиэвдиалиты и оксиэвколиты, которые возникают благодаря окислению Mn^{2+} в первичных эвдиалитах до Mn^{3+} .

Для минералогических исследований нами была собрана серия образцов эвдиалита из различных типов пород в наиболее хорошо изученном районе Хибин, в окрестностях г. Кировска. В районе сборов сосредоточены все основные типы пород и пегматитов, развитых в Хибинском щелочном массиве.

Все эвдиалиты Хибинского массива можно разделить на ряд типов, достаточно индивидуализированных в отношении состава и свойств. Из таблицы видно, что минералы группы эвдиалита связаны гораздо более сложными взаимными переходами, чем это

¹ Термин «эвдиалиты» во множественном числе употребляется нами для обозначения минералов всей группы эвдиалита. В предыдущей работе (Фекличев, 1963) указывалось на отсутствие четкой зависимости между химическим составом и оптическим знаком эвдиалитов, однако предлагалось сохранить термины «эвдиалит», «эвколит» и «мезодиалит» для обозначения минералов группы эвдиалита, отличающихся по оптическому знаку (эвдиалит — оптически положительный, эвколит — оптически отрицательный, мезодиалит — изотропный).

траговалось предыдущими исследователями. Выделяются четыре типа эвдиалитов.

I. Железистые эвдиалиты. К этому типу относятся нормальные эвдиалиты, мезодиалиты и эвколиты, имеющие среди эвдиалитов наибольшее распространение. Количество FeO в них превышает количество MnO . Эвдиалиты и мезодиалиты характерны для хибинитов и их пегматитов, но встречаются также в рисчорритах, ийолит-уртитях и их пегматитах. Эвдиалиты и мезодиалиты имеют малиново-розовую окраску с переходами к желто-красной. Показатели преломления и удельные веса их колеблются в пределах: N_e 1,601—1,620; N_o 1,597—1,613; $d = 2,83—2,88$.

Эвколиты распространены в фойяитах, рисчорритах и их пегматитах, значительно реже встречаются в других породах Хибинского щелочного массива. Они имеют темно-красный, коричневый или желтый цвет. Показатели преломления и удельные веса их колеблются в следующих пределах: N_e 1,606—1,630; N_o 1,602—1,622; $d = 2,82—3,03$. Химический состав и оптические свойства эвдиалитов данного типа приведены в таблице, анализы 1—5. Микротвердость у них закономерно возрастает от эвдиалитов к эвколитам от 536 до 640 кг/мм^2 .

II. Марганцовистые эвдиалиты. Этот более редкий тип эвдиалита и эвколита характеризуется присутствием заметных количеств Mn при незначительном содержании Fe^{2+} . Минералы этого типа встречаются только в породах промежуточной зоны Хибинского щелочного массива — в рисчорритах и их пегматитах, во внешней зоне фойяитов и их пегматитах (горы Эвеслогчорр, Юкспор, Лопарский перевал). В большинстве случаев они имеются в породах, измененных послемагматическими процессами, что обусловило окисление части присутствующего в эвдиалитах Mn и переход их во вторичные оксиэвдиалиты и оксиэвколиты. Последние развиваются в виде полных псевдоморфоз или концентрических каемок, а также по трещинам в зернах первичных марганцовистых эвдиалитов и эвколитов. К сожалению, марганец в эвдиалитах анализировался в форме MnO и установить соотношение Mn^{2+} и Mn^{3+} в эвдиалитах не удалось. Однако спектр поглощения ясно показывает присутствие в марганцовистых оксиэвдиалитах значительных количеств Mn^{3+} (Фекличев, 1963).

Марганцовистые эвдиалиты и эвколиты имеют светло-желтую, оранжевую и фиолетовую окраски. Показатели преломления у них более высокие, чем у нормальных эвдиалитов и эвколитов: $N_g = 1,602—1,652$; $N_p = 1,599—1,640$.

Оксиэвдиалиты и оксиэвколиты по сравнению с первичными марганцовистыми эвдиалитами характеризуются несколько большими показателями преломления. Удельные веса их остаются примерно такими же. То обстоятельство, что оксиэвдиалиты и оксиэвколиты развиваются только по марганцовистым эвдиалитам и эвколитам и содержат приблизительно такое же валовое количество

Химический состав и физические

Анализы		1	2	3	4	5
Местонахождение		г. Айкуай- вентчорр, хйбиниты	г. Кукис- вумчорр, ийолит-урти- ты	г. Поачвум- чорр, пегма- титы в рис- чорритах	г. Кукисвум- чорр, пегма- титы в фойнитах	Перевал Юк- спорлак, пегматит в фойнитах
Название		Эвдиалит	Эвдиалит	Эвдиалит (почти мезо- диалит)	Эвколит	Эвколит
Компоненты, вес. %	SiO ₂	49,64	49,10	49,15	47,88	46,46
	TiO ₂	0,53	0,45	0,21	0,21	0,21
	Al ₂ O ₃	0,63	2,09	1,87	0,97	2,38
	Fe ₂ O ₃	He обн.	4,75	1,01	0,97	0,62
	FeO	6,20	4,50	5,24	4,85	4,51
	MnO	0,70	0,43	0,60	2,65	2,36
	MgO	0,12	0,90	0,35	—	1,64
	CaO	11,38	11,87	12,42	10,07	11,11
	SrO	1,68	0,69	—	0,45	0,75
	BaO	He обн.	—	—	He обн.	He обн.
	Na ₂ O	9,75	9,20	11,24	10,16	10,25
	K ₂ O	3,30	3,80	2,82	1,14	1,41
	H ₂ O—	He обн.	He обн.	0,24	0,14	He обн.
	H ₂ O+	1,18	1,31	1,17	1,47	0,72
	Nb ₂ O ₅	1,00	0,08	—	1,63	2,22
	Ta ₂ O ₅	0,02	0,02	—	0,75	He обн.
	ZrO ₂	11,56	9,10	12,04	13,49	11,99
	TR ₂ O ₃	0,98	0,20	0,20	2,30	2,33
	Cl	2,15	1,68	1,92	1,13	1,26
Сумма		100,22	100,17	100,48	100,15	100,22
—O = Cl ₂		—0,48	—0,37	—0,43	—0,24	—0,25
—		99,74	99,80	100,05	99,91	99,97
Аналитик		З. Т. Ка- таева	З. Т. Ка- таева	И. С. Ра- зина	И. С. Ра- зина	И. С. Ра- зина
Уд. вес., Г/см ²		2,922—2,923	2,830—2,834	2,876—2,879	2,950—2,955	3,032—3,035
Цвет		Красный	Розовый	Малиновый	Коричне- вый	Желтый
Свето- прелом- ление	N _o	1,605	1,601	1,602	1,618	1,630
	N _e	1,608	1,604	1,603	1,612	1,620
Микротвер- дость, кг/мм ²		—	536	575	611	640

свойства Хибинских эвдиалитов

6	7	8	9	10	11
Большой Ньерлахк, альбитит в фойянтах	г. Эвслог- чорр, пегма- тит в рис- чорритах	г. Эвслог- чорр, пегма- тит в рисчор- ритах	р. Вуонемпок, Каскадный ручей, сода- литовая жила в фойянтах	г. Поачвум- чорр, пегма- тит в рис- чорритах	р. Рисчорр, пегматит в рисчорритах
Марганцо- вистый эвдиалит	Железисто- марганцо- вистый эвко- лит	Оксиэвди- алит	Высоко мар- ганцовистый эвколит	Воднокале- вый эвколит	Редкоземель- ный эвколит
49,44	48,45	48,29	46,02	51,85	43,40
—	0,23	0,24	1,02	0,36	4,00
2,72	2,89	2,60	1,82	1,02	—
1,47	2,93	2,88	1,88	—	3,00
1,22	2,66	1,89	—	—	—
4,58	2,17	3,87	10,78	1,36	7,00
0,35	0,19	0,35	Следы	0,36	—
9,93	11,19	11,81	10,96	11,58	8,30
—			—	1,17	0,70
—			0,48	—	—
9,47	11,00	9,4	7,47	3,60	11,57
1,35	1,13	1,35	0,46	6,38	0,63
—	0,08	0,15	0,23	—	—
2,97	1,08	2,02	2,47	4,09	—
1,43	2,20	2,03	3,68	0,50	—
1,61	—	—	—	—	—
11,62	11,84	12,21	10,99	12,71	12,40
1,16	1,52	0,45	0,80	0,35	8,20
0,92	0,91	0,82	0,72	2,01	2,00
100,24	100,47	100,41	99,78	100,84	101,20
—0,20	—0,18	—0,16	—0,16	—0,44	—0,46
100,04	100,29	100,25	99,6—	100,40	100,74
И. С. Ра- зина	И. С. Ра- зина	И. С. Ра- зина	М. Е. Ка- закова	З. Т. Ка- таева	В. А. Ту- милович
2,790	2,909—2,912	2,934—2,929	2,872—2,876	2,739—2,740	3,07
Светло- желтый	Желтый	Лиловый	Буро-фио- летовый	Сиреневый	Желтый
1,599	1,620	1,620	1,652	1,602	1,650
1,602	1,616	1,630	1,640	1,594	1,648
545	—	580	658	101—583	—

Mn доказывает, что изменение свойств эвдиалита обусловлено не возрастанием содержания марганца в минералах этой разновидности, а его окислением. Чем большая часть Mn^{2+} перешла в Mn^{3+} , тем больше разница в свойствах первичного и замещающего минерала.

Химический состав и свойства первичного марганцовистого эвдиалита представлены в таблице (анализ 6). Уникальным сильно марганцовистым эвколитом (оксизвколитом?) является образец из коллекции Л. С. Бородина (анализ 9); состав и свойства оксизвдиалита иллюстрирует анализ 8.

Все марганцовистые эвдиалиты характеризуются повышенным содержанием ниобия по сравнению с нормальными эвдиалитами. Кроме того, они имеют повышенное количество воды (2—3%) и несколько пониженное содержание щелочей. Анализ 7 указывает на эвколит, промежуточный по содержанию FeO . Микротвердость от марганцовистого эвдиалита к марганцовистому эвколиту возрастает (от 545 до 658).

III. Водно-калиевый эвколит. Для эвколита этого типа характерно повышенное содержание воды при меньшем против обычного количества щелочей и преобладании калия над натрием.

Водно-калиевый эвколит был обнаружен В. Г. Фекличевым в 1960 г. в залегающем среди ризкорритов пегматитовом теле горы Поачвумчорр, где он образует линзочки до 2 см в поперечнике и тонкие прожилки.

По сравнению с главными компонентами пегматитов салатно-зеленым блоковым микроклином и эгирином первой генерации, эвколит является более поздним образованием, так как тонкие прожилки его пересекают кристаллы указанных минералов. Совместно с ним метасоматически развиваются другие вторичные минералы: эгирин третьей генерации, необычный желто-зеленый астрофиллит и столь же необычный пластинчатый рамзаит (два последних минерала диагностированы рентгенографически).

Кристаллы водно-калиевого эвколита имеют неправильную пластинчатую форму, весьма совершенную спайность по пинакоиду (0001). Блеск на плоскостях спайности стеклянный, иногда перламутровый. Химический состав и физические свойства минерала представлены в таблице, анализ 10. Обращает на себя внимание низкое содержание щелочей и повышенное количество воды по сравнению с обычными эвдиалитами при нормальном содержании оксидов кальция, железа и марганца. По-видимому, часть воды присутствует в минерале в виде иона оксония $(H_3O)^+$, замещающего в структуре эвдиалита катионы щелочных металлов.

Большие колебания в твердости на различных разрезах, по-видимому, объясняются ее анизотропией, обусловленной хорошей спайностью минерала в одном направлении.

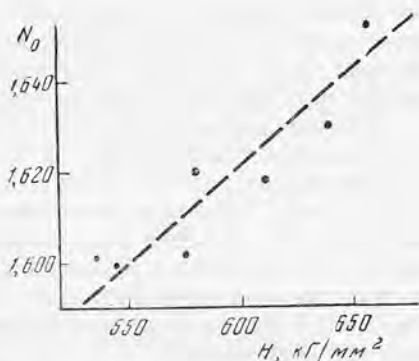
IV. Редкоземельный эвколит. Этот тип эвдиалитов из Хибинского массива был подробно описан Г. А. Анненковой и В. А. Молевой (1963). Состав и свойства его сведены в таблице, анализ 11. Данный тип эвдиалитов и водно-калиевый эвколит, обнаруженные в единственном числе, образовались в специфических условиях.

Хотя между выделенными типами эвдиалитов и наблюдаются переходные разности как по химическому составу, так и по физическим свойствам, они характеризуются многими индивидуальными чертами. Это подтверждается и оптическим исследованием Хибинских эвдиалитов (Фекличев, 1963).

Приведенные выше материалы показывают, что определяющим в разнообразии физических свойств хибинских эвдиалитов является не изоморфизм Na и Ca, как было принято считать до сих пор, а резко различное содержание Fe, Mn (в различной степени окисления), TR, K, Na и воды в составе эвдиалитов, поскольку из анализов, приведенных в таблице, не следует обратной пропорциональной зависимости в содержании в эвдиалитах Na и Ca. Количественное отношение Na и Ca в эвдиалитах, несмотря на резко различные физические свойства, остается почти одинаковым.

Интересно закономерное увеличение микротвердости от эвдиалитов к эвколитам как в железистом, так и в марганцовистом ряду. Сопоставление микротвердости и показателя преломления N_0 всех эвдиалитов показывает прямо пропорциональную зависимость между ними (см. фигуру). Если учесть закон Лоренца — Лоренца о прямо пропорциональной зависимости между плотностью и показателем преломления вещества, то увеличение микротвердости (как и показателя преломления) эвдиалитов можно объяснить общим увеличением плотности вещества. Однако найденную зависимость нельзя распространять сразу на все классы веществ в противоположность всеобъемлющему закону Лоренца — Лоренца.

Трудно ответить на вопрос, что является причиной изменения оптического знака эвдиалитов. Величина двойного лучепреломления эвдиалитов очень мала и, по-видимому, достаточно небольших изменений в соотношении между группами атомов, обладающих разными рефракционными свойствами, чтобы анизотропия рефракции изменила свой знак¹. В связи с очень сложным химическим



Зависимость между показателем преломления N_0 и микротвердостью H эвдиалитов.

¹ Аналогичное мнение высказывал Е. И. Семенов (устное сообщение).

составом эвдиалитов и неизученностью их кристаллической структуры для определения изменений указанного соотношения необходимы значительные дополнительные химические, рентгеноструктурные и оптические исследования.

Следует подчеркнуть, что эвдиалиты, благодаря своему сложному химическому составу и изменчивости физических свойств, являются прекрасным индикатором условий образования щелочных пород. Наиболее изменчивые свойства характерны для эвдиалитов из генетически неоднородных и непостоянных по составу пород и пегматитов промежуточной зоны Хибинского щелочного массива и прилегающих к ней контактов и зон, сложенных хибинитами и фойяитами, подвергшимися интенсивному послемагматическому изменению.

Авторы признательны С. И. Лебедевой за проведенные ею измерения микротвердости эвдиалитов и Г. Г. Прохоровой за измерения удельных весов эвдиалитов.

Л и т е р а т у р а

- Анненкова Г. А., Молева В. А. О редкоземельном эвколите из Хибин.— Труды Минер. музея им. А. Е. Ферсмана, вып. 14. Изд-во АН СССР, 1963.
- Костылева Е. Е. Эвдиалит и эвколит. В кн. «Минералы Хибинских и Ловозерских тундр». Изд-во АН СССР, М.—Л., 1937.
- Семенов Е. И. Минералогия и геохимия вторичных процессов в пегматитах Ловозерского щелочного массива. Автореф. дисс. М., 1953.
- Фекличев В. Г. Оптические свойства хибинских и других эвдиалитов.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1963, вып. 15.

В. Г. Фекличев

О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ И ХИМИЧЕСКОЙ ФОРМУЛЕ ХИБИНСКИХ И ДРУГИХ ЭВДИАЛИТОВ

Комплексная разработка нефелиновых сиенитов позволит в будущем использовать эвдиалит в промышленности.

Эвдиалит всегда рассматривался как потенциальный источник циркония.

Однако при массовом использовании он может служить комплексным сырьем для получения большого количества редких элементов: Zr, Hf, Sr, TR, Nb, Ta. Объясняется это необычным обилием разнообразных примесей в данном минерале и относительно высоким содержанием каждой из них.

Сказанное заставляет тщательно изучить особенности химического состава эвдиалита. Помимо прикладного, практического значения, такое исследование имеет и теоретическое значение как пример изучения вещества с очень сложным химическим составом и неизвестной кристаллической структурой. Вследствие сложности, разнообразия состава и широкого распространения в щелочных породах эвдиалит может также рассматриваться как минерал — геохимический индикатор.

В течение нескольких лет мы проводили изучение химического состава хибинских эвдиалитов на специально подобранном материале. Анализы выполнялись в Химико-аналитической лаборатории ИМГРЭ (руководитель В. С. Салтыкова). Полученные результаты сопоставлялись с литературными материалами. Было использовано около 80 опубликованных полных химических анализов эвдиалитов.

Представления об основном химическом составе эвдиалита и его химической формуле

Хибинские эвдиалиты характеризуются чрезвычайно сложным химическим составом. Достаточно сказать, что 18 компонентов могут содержаться в составе эвдиалита в количестве, большем 1 вес. %: H_2O , Na_2O , K_2O , MgO , CaO , SrO , BaO , Al_2O_3 , TR_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Cl , MnO , FeO , Fe_2O_3 . Кроме того,

могут присутствовать следующие элементы-примеси: Li, Cu, Be, Sc, Ga, Sn, Hf, Pb, P, V, Cr, Mo, W, F, Ni, Y. Недостаточно точно установлено присутствие: Ag, Zn, Tl, Th, S, U. Таким образом, в состав эвдиалита может входить половина элементов таблицы Менделеева.

Еще работами Тромсдорфа (Tromsdorf, 1801), Стромейера (Stromeyer, 1947), Раммельсберга (Rammelsberg, 1844), Дамура (Damour, 1856, 1, 2), Нюландера (Nylander, 1870) и Лоренцена (Lorenzen, 1884) были определены основные химические элементы, содержащиеся в эвдиалите.

В процессе дальнейших исследований все более уточнялся химический состав эвдиалита и упрощалась его формула. За 100 лет химического изучения эвдиалита было предложено около 20 формул как для всей группы эвдиалита, так и для отдельных ее членов (табл. 1).

Еще более противоречивы и разнообразны данные по явлениям изоморфизма в химическом составе эвдиалита, особенно по изоморфизму тех элементов, которые обуславливают установленное изменение свойств у членов этой группы. К группе эвдиалита относятся также эвколит, открытый в 1844 г. и названный так в 1847 г., и мезодиалит, выделенный в 1929 г. Е. Е. Костылевой (1929) как промежуточный член между ними.

Первыми исследователями эвколита, оптически отрицательной разновидности эвдиалита, было отмечено большее обогащение его закисью железа по сравнению с эвдиалитом. А. Г. Бетехтин (1950) также отличает эвколит от эвдиалита по большому количеству закиси железа, а мезодиалит рассматривает как промежуточный по количеству закиси железа член ряда эвдиалит — эвколит.

Благодаря исследованиям главным образом Е. Е. Костылевой (1929, 1936, 1937) выяснилось, что помимо FeO в минералах этого ряда необходимо учитывать такие важные компоненты, как CaO , MnO , Na_2O , K_2O и H_2O , а также TR_2O_3 . Согласно представлениям Е. Е. Костылевой, эвколиты обогащены двухвалентными катионами R^{2+} — Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , а эвдиалиты — одновалентными R^+ — Na^+ , K^+ , H^+ ; в мезодиалитах R^+ и R^{2+} содержится поровну.

Однако следует отметить, что при выделении изоморфного ряда эвдиалит — эвколит Е. Е. Костылева базировалась на анализах, в которых Nb и Ta не определялись. Группы R^+ и R^{2+} , по данным Е. Е. Костылевой, колеблются в узких пределах, характерных для изоморфных рядов с очень узким интервалом изоморфной смешимости. Пересчет H_2O на H^+ , а не на $(\text{H}_3\text{O})^+$, однако, ничем не оправдан, поскольку ион H^+ безразмерный и замещать щелочи в структуре силиката может только ион $(\text{H}_3\text{O})^+$, имеющий близкий к ним радиус. Все сказанное заставляет серьезно сомневаться в том подразделении минералов группы эвдиалита по химическому составу, которое предлагала Е. Е. Костылева.

Химические формулы минералов группы эвдиалита по данным разных авторов

№ п/п	Химическая формула	Автор
1	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NaCl} \\ \text{Na (Si, Zr)}_2\text{O}_5 \\ \text{R}_2 \text{ (Si, Zr)}\text{O}_5 \end{array} \right. \quad \text{R}_2 = \text{Ca, Fe}$ Для эвдиалита	Нюландер (Nylander, 1870)
2	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NaCl} + 8\text{Na}_2\text{R (Si, Zr)}_3\text{O}_8 \text{ или} \\ \text{NaCl} \\ \text{Na}_2 \text{ (Si, Zr)}_2\text{O}_5 \\ \text{R (Si, Sr)}\text{O}_3 \end{array} \right. \quad \text{R} = \text{Ca, Fe}$ Для эвдиалита	Лоренцен (Lorenzen, 1884)
3	$\text{NaCl} + 6\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 9\text{CaSiO}_3 + 3\text{ZrSi}_2\text{O}_6$ Для эвколита	Раммельсберг (Rammelsberg, 1886)
4	$\text{R}_3\text{R}_4\text{Zr (SiO}_3)_7, \quad \text{R}'' = \text{Ca, Fe, Mn,}$ $\text{Ce (OH) O; R}_2' = \text{Na, K, H}$ Для эвколита	Бреггер (Brögger, 1890)
5	$(\text{Si}_2\text{O}_5)_4 \text{CaO (Na}_2\text{Ca)}_3$ Zr вместе с Si, Cl и OH с металлами Для эвколита	Грот (Groth, 1890)
6	$\text{Na}_{13}(\text{Ca, Fe})_6(\text{Si, Zr})_{20}\text{O}_{32}\text{Cl}$ Для всей группы	Хинце (Hintze, 1892) Дана (Dana, 1911)
7	1-й вариант: $\text{R (Si, Zr) O}_3 \cdot n [\text{R (Si, Zr)}]_2\text{O}_5$, где $n = 1, 4-10$; R — металлы 2-й вариант: $\text{Zr (SiO}_3)_2 + \text{метасиликаты}$ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \text{ и } \text{CaSiO}_3$ Для всей группы	Замбонини (Zambonini, 1916)
8	$\text{R}_3''\text{R}_4'\text{ZrSi}_7\text{O}_{21}, \text{ где } \text{R}'' = \text{Ca, Fe, Mn}$ и CeOH; $\text{R}' = \text{Na, H и K}$	Делтер (Doelter, 1917)
9	$p(\text{R}_1\text{R}_2\text{SiO}_3) + q(\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2) +$ $+ r(\text{TR})_2\text{SiO}_3, \text{ где } \text{R}_1'' = \text{Ca, Mn, Fe;}$ $\text{R}_2 = \text{Na}_2, \text{H}_2, (\text{K}_2)$ Для всей группы	Костылева (1929)

Таблица 1 (продолжение)

№ п/п	Химическая формула	Автор
10	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Fe})_6\text{Zr}[(\text{OH}, \text{Cl})/(\text{Si}_3\text{O}_9)_2]$ Для эвдиалита	Госснер и Мусснуг (Gossner u. Mussnug, 1930)
11	$\text{Na}_4\text{CaFeZrSi}_6\text{O}_{18}(\text{OH}, \text{Cl})$ Для всей группы	Захариасен (Zacharia- sen, 1930)
12	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Fe})_6\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}(\text{OH}, \text{Cl})$ Для всей группы	Куниц (Kunitz, 1936)
13	$6(\text{R}_1\ddot{\text{R}}_2)\text{SiO}_3 + \text{Zr}(\text{SiO}_3)_2$, где $\text{R}_1\ddot{\text{R}}_2 = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mg}$. $\text{R}_2\dot{\text{R}}_2 = \text{Na}_2, \text{K}_2, \text{H}_2$ (Редкие земли замещают $\text{R}_1\ddot{\text{R}}_2$, а Cl — кислород. В эвдиалите преобладает $\text{R}_2\dot{\text{R}}_2$, в эвколитах — $\text{R}_1\ddot{\text{R}}_2$, в мезодиалите их количества примерно равны) Для всей группы	Костылева (1937)
14	$2[x_4y_2\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})]\cdot\text{NaCl}$, где $x = \text{Na}, \text{Ca}$; $y = \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Zr}$ (Mn распределен между x и y ; NaCl дис- пергирован в главной массе метасили- ката) Для всей группы	Борнеман-Старынкевич (1945)
15	$\text{Na}_3\text{CaFeZr}[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \text{Cl}$ Для эвдиалита	Соболев (1949)
16	$(\text{Na}, \text{Ca})_6\text{ZrSi}_6\text{O}_{17}(\text{O}, \text{OH}, \text{Cl})$ Для эвдиалита (Эвколит — разновидность, обогащенная FeO. Мезодиалит — промежуточная разность по FeO)	Бетехтин (1950)
17	Одна формула $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ce}, \text{Mn})_6\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}(\text{OH}, \text{Cl})$ Другая формула $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Fe})_6\text{Zr}(\text{OH}, \text{Cl})[\text{Si}_3\text{O}_9]_2$ Для эвдиалита	Махачки (Machatschki, 1953)

Таблица 1 (окончание)

№ п/п	Химическая формула	Автор
18	$(\text{Na}, \text{Ca})_3\text{ZrSi}_6\text{O}_{17}(\text{O}, \text{OH}, \text{Cl})$ Для всей группы Более общая формула $A_5\text{BSi}_6\text{O}_{18}$, где A — Na, K, Ca, Fe^{2+} , Mn, TR; B — Zr, Ti, Nb, Fe^{3+} , Mg Для всей группы	Бородин и Назаренко (1957)
19	$\text{Na}_5\text{Ca}_2\text{FeZrSi}_9\text{O}_{24}(\text{Cl}, \text{OH})_3$	Семенов (1960)

Л. С. Бородин и И. И. Назаренко (1957) разбили все катионы, содержащиеся в эвдиалите, кроме Si, на две группы: A — Na, K, Ca, Fe^{2+} , Mn и TR и B — Zr, Ti, Nb, Fe^{3+} , Mg, получив среднее отношение между группами A , B и кремнием как 5 : 1 : 6.

Многие исследователи предполагают в эвдиалите кольцевой кремнекислородный радикал типа Si_6O_{18} , или Si_3O_9 , и сложный изоморфизм в катионной части. Большинство также принята точка зрения, что в эвдиалите возможен изоморфизм между Na и Ca, причем проводится аналогия с катаплектитом, в котором изоморфизм между этими элементами не вызывает сомнения.

Обязательные компоненты и главные примеси в составе эвдиалита

Обязательные компоненты и главные примеси в составе эвдиалита присутствуют или могут присутствовать в количестве, большем 1 вес. %. Это те 18 окислов, о которых мы говорили выше. Обычно они определяются в полных химических анализах эвдиалитов, особенно в последних анализах.

Нами были вновь просмотрены все известные в литературе анализы эвдиалита, особенно последние, более точные, а также учтены выполненные в ИМГРЭ АН СССР на нашем материале новейшие анализы хибинских эвдиалитов, что позволило по-новому подойти к закономерностям в химическом составе эвдиалитов.

Поскольку анализы эвдиалитов, относящиеся к прошлому веку, собранные Хинце (Hintze, 1892), устарели, мы рассмотрели для основных выводов 50 анализов, выполненных после 1900 г., в том числе 10 анализов, сделанных на нашем материале (Анненкова, Молева, 1963; Бородин, Назаренко, 1957; Бучова, 1936; Власов, Кузьменко, Еськова, 1960; Ефимов, Кравченко, Власова, 1963; Костылева, 1929, 1937; Салтыкова, 1959; Чер-

Таблица 2

Особенности основного химического состава эвдиалитов (по 50 анализам),
вычисленного в вес. %

Компо- ненты	Макси- мальное содержа- ние	Мини- мальное содержа- ние	Среднее содержа- ние	Компо- ненты	Макси- мальное содержа- ние	Мини- мальное содержа- ние	Среднее содержа- ние
Обязательные компоненты				Nb ₂ O ₅	3,68	0	0,84
Na ₂ O	17,27	2,29	11,93	Ta ₂ O ₅	1,61	0	0,06
CaO	15,04	6,70	10,39	MgO	1,67	0	0,25
ZrO ₂	16,37	10,25	12,80	Fe ₂ O ₃	3,00	0	0,83
SiO ₂	52,23	43,40	48,56	FeO	7,88	0	4,08
Cl	2,19	0,12	1,18	MnO	11,05	0	2,65
Главные примеси				SrO	1,68	0	0,27
Al ₂ O ₃	2,89	0	0,55	BaO	1,38	0	0,08
TiO ₂	4,00	0	0,58	TR ₂ O ₃	8,20	0	2,18
				K ₂ O	6,38	0	0,97
				H ₂ O ⁺	7,93	0	1,71

ник, 1927; Яшина, 1959; Adamson, 1944;] Böggild, 1905; Kunitz, 1936).

Для всех 80 полных химических анализов эвдиалитов, известных нам, обязательны такие компоненты, как Na₂O, CaO, ZrO₂, SiO₂ и Cl. Все остальные компоненты могут входить в состав эвдиа-

Таблица 3

Максимальные количества примесей в хибинских эвдиалитах
(в вес. %)

Окислы	По нашим данным	По данным других авторов
Al ₂ O ₃	2,89	2,87; Салтыкова (1959)
TiO ₂	1,02	4,00; Анненкова, Молева (1953)
Nb ₂ O ₅	2,22	3,68; Салтыкова (1959)
Ta ₂ O ₅	1,61	0,47; Кунитц (Kunitz, 1936)
MgO	1,64	1,67; Костылева (1937)
Fe ₂ O ₃	2,93	3,00; Анненкова, Молева (1963)
FeO	6,20	7,21; Костылева (1937)
MnO	4,58	10,78; Салтыкова (1959)
SrO	1,68	1,38; Бурова (1936)
BaO	0,77	1,38; Бородин, Назаренко (1957)
TR ₂ O ₃	2,82	8,20; Анненкова, Молева (1963)]
K ₂ O	6,38	1,27; Бородин, Назаренко (1957)
H ₂ O	4,09	2,98; Бурова (1936)

лита в существенных количествах, а могут и отсутствовать или наблюдаться в виде следов. Например, только на нашем материале для Хибинского массива обнаружены эвдиалиты, не содержащие таких обычных компонентов, как H_2O^+ (эвколит, Лопарский перевал), FeO (марганцовистый эвколит, перевал Юкспорлак), Fe_2O_3 (водно-калиевый эвколит, гора Поачвумчорр и железистый эвдиалит, гора Айкуайвентчорр).

В табл. 2 собраны данные по особенностям содержания 18 важнейших компонентов в составе эвдиалитов. Возможности максимального вхождения примесей в состав хибинских эвдиалитов показаны в табл. 3.

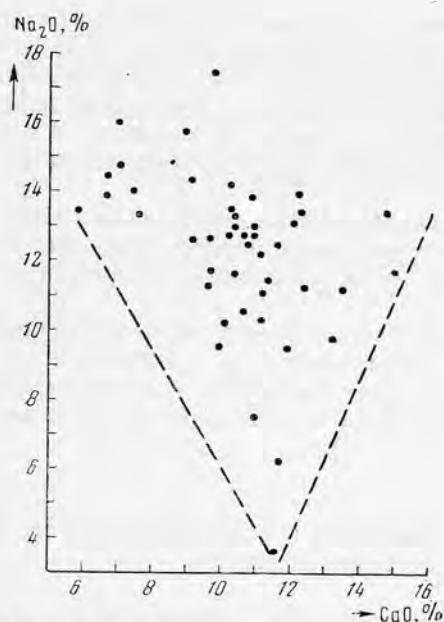
Просматривая полные анализы эвдиалитов с резко различным генезисом, разной оптической характеристикой (оптическим знаком), разным составом примесей, мы убеждаемся в относительно большой выдержанности в процентном содержании обязательных компонентов: Na_2O , CaO , ZrO_2 , SiO_2 , Cl .

Изоморфизм основных компонентов в составе эвдиалита и их место в структуре эвдиалита

Для 50 анализов, выполненных после 1900 г., четкой обратно пропорциональной зависимости между содержанием Na_2O и CaO не наблюдается (фиг. 1). Полностью отсутствует зависимость между отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ и оптическим знаком эвдиалитов (сплошь и рядом у оптически положительных разностей CaO преобладают над Na_2O). Сами содержания Na_2O и, особенно, CaO колеблются в узких пределах.

Таким образом, совершенно не оправдано выделение в группе эвдиалита единого изоморфного ряда, в котором эвколит является кальциевым минералом, а эвдиалит — натриевым. По-видимому, Na и Ca (и замещающие их элементы) занимают разные позиции в структуре эвдиалита. В эвдиалите можно предположить только частичное замещение натрия на кальций и более ограниченное — кальция на натрий. Кальций в структурах кристаллов имеет двоякую тенденцию: в крупных координационных многогранниках он способен замещать щелочи, образуя с натрием, например, непрерывные изоморфные ряды; в мелких координационных многогранниках он может вступать в изоморфные замещения с мелкими катионами: Mn^{2+} , Fe^{2+} . В катаплеите, как существенно натриевом минерале, кальций замещает натрий в крупных многогранниках, которые, допустим, в аналогичной структуре бенитоита, заняты такими крупными ионами, как Ba^{2+} .

Na^+ и Ca^{2+} в структуре эвдиалита образуют в основном две разные изоморфные группы ионов, объединять которые в одну изоморфную группу нельзя, так как изоморфизм, например, между Na^+ и Fe^{2+} , невозможен.



Фиг. 1. Зависимость в процентном весовом содержании между CaO и Na_2O в эвдиалитах.

Группа Na	Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , $(\text{H}_3\text{O})^+$, Ca^{2+}
Группа Ca	Ca^{2+} , Sr^{2+} , TR^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}
Группа Zr	Zr^{4+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Fe^{3+} , Mg^{2+}
Группа Si	Si^{4+} , Al^{3+}
Группа O	O^{2-} , $(\text{OH})^-$,
Группа Cl	Cl^-

Можно уверенно говорить об изоморфизме с постоянным компонентом некоторых из этих ионов, присутствующих в эвдиалитах в значительных количествах. Изоморфизм Na^+ , K^+ и $(\text{H}_3\text{O})^+$ отчетливо выступает в анализах водно-калиевого и водного эвдиалитов (табл. 4).

Обогащение эвдиалитов Fe^{2+} , Mn^{2+} и TR^{3+} приводит к уменьшению в содержании Ca^{2+} (см. табл. 4), а обогащение Nb^{5+} и Fe^{3+} — к уменьшению в содержании Zr.

Следует особо оговорить, почему мы рассчитывали воду на $(\text{H}_3\text{O})^+$.

В богатом водой (7,93% H_2O^+) эвдиалите из Алдана (Ефимов и др., 1963) наблюдается низкое содержание щелочей при нормальном содержании других компонентов (например, CaO около 11%); это говорит о том, что минерал приобрел воду не при разрушении

Кроме кальция и натрия, особые положения в структуре эвдиалита, по-видимому, занимают другие постоянные компоненты: Zr, Si, O и Cl.

Структура эвдиалита, вероятно, невозможна без наличия каждого из этих элементов.

К сожалению, структура эвдиалита до сих пор не расшифрована и мы можем только догадываться, руководствуясь общими положениями, какое место в ней занимает тот или иной элемент. На основании химической и кристаллохимической близости можно уверенно выделить следующие группы ионов в эвдиалитах, в которых возможно взаимное замещение:

Химические анализы разновидностей эвдиалита

Разновидность и название	Беспримесный натриево-кальцевый эвдиалит	Железистые		Марганцовистые		Водный		Водно-кальцевый		Редкоземельные	
		эвдиалит	эвколит	эвколит	эвколит	эвдиалит	эвколит	эвколит	эвколит	эвколит	эвколит
Автор, год, местонахождение	Бородин, Назаренко (1937), Ловозерский массив	Черник (1927), Хибинский массив	Куниц (Kunitz, 1936), Хибинский массив	Куниц (Kunitz, 1936), Хибинский массив	Салтыкова (1939), Хибинский массив	Ефимов и др. (1933), Алдан	Наши данные, Хибинский массив	Адамсон (Adamson, 1944), Швеция	Анненкова, Молева (1963), Хибинский массив		
Компоненты, вес. %	SiO ₂	49,95	48,07	47,54	46,76	52,23	51,85	47,85	43,40		
	Al ₂ O ₃	—	He опр.	—	He опр.	0,45	4,02	n/опр.	—		
	TiO ₂	0,90	0,51	0,85	0,74	4,26	0,36	0,11	4,00		
	ZrO ₂	13,15	10,64	14,10	12,86	11,73	12,71	12,29	12,40		
	Nb ₂ O ₅	0,93	He опр.	0,47	0,28	0,1	0,50	1,22	—		
	Ta ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	0,08	—		
	MgO	0,22	0,46	—	0,24	0,28	—	—	—		
	Fe ₂ O ₃	0,90	He опр.	0,32	3,20	0,55	—	2,92	3,00		
	FeO	2,78	7,88	7,12	—	—	3,50	—	—		
	MnO	1,75	2,01	0,91	11,05	1,44	1,36	2,69	7,00		
Компоненты, вес. %	CaO	11,60	10,86	11,36	6,83	11,25	11,58	7,63	8,30		
	SrO	0,13	He опр.	—	He опр.	0,43	1,17	He опр.	0,70		
	TR ₂ O ₃	0,81	2,98	1,37	2,95	4,25	0,35	{ 2,97 Ce ₂ O ₃ 3,90 TR ₂ O ₃	8,20		
	BaO	0,65	He опр.	—	He опр.	4,16	—	He опр.	—		
	Na ₂ O	12,33	13,17	13,07	13,26	2,29	3,60	13,19	11,57		
	K ₂ O	0,84	0,62	0,29	0,53	4,09	6,28	0,51	0,63		
	H ₂ O+	4,44	0,68	1,16	1,84	7,93	4,09	2,64	—		
	H ₂ O—	0,16	—	—	0,23	1,53	—	—	—		
	Cl	1,45	1,18	1,43	1,07	4,80	2,01	0,43	2,00		
	Сумма	99,65	99,17	99,99	100,37	99,36	100,40	99,62	100,74		
Аналитик	М. Е. Казакова	Г. П. Черник	Куниц	Куниц	М. Е. Казакова	З. Т. Ка-таева	З. Т. Ка-таева	Мауэликс	В. А. Молева		

структуры. В обнаруженном нами в Хибиных водно-калиевом эвколите содержалось 4% H_2O —также выше обычного содержания H_2O . Но количество щелочей было несколько меньше при нормальном содержании остальных компонентов, причем калий преобладал над натрием. При пересчете на 6 ($\text{Si} + \text{Al}$) (см. ниже) получилось $0,79 \text{ Na} + 0,92 \text{ K} + 1,03 (\text{H}_3\text{O})^+ \approx 3$. Наличие иона $(\text{OH})^-$ в эвдиалитах, обогащенных щелочами, отрицать невозможно, однако доказательств его присутствия у нас нет. Находка безводного эвколита в Хибиных указывает на то, что связанная вода во всех ее видах, в том числе и в виде $(\text{OH})^-$, не обязательна для структуры эвдиалита, в отличие, например, от структуры катаплевита, для которой обязательно присутствие воды в виде нейтральных молекул H_2O . Не исключено, что некоторая часть воды в эвдиалите является молекулярной, так как имеются основания предполагать в его структуре крупные полости и каналы.

Из замещения Cl^- на O^{2-} не следует, что они занимают в структуре эвдиалита одну позицию, что невозможно хотя бы из-за очень большой разницы в их размере. Хлор занимает, по-видимому, какие-то крупные полости (фонари, каналы) в структуре эвдиалита, которые могут быть заполнены и молекулярной водой.

Таким образом, эвдиалит нельзя рассматривать как один ряд изоморфизма с двумя минералами (эвдиалитом и эвколитом), когда все свойства ряда объясняются изоморфизмом R^+ (Na) и R^{2+} (Ca), как это трактовалось предыдущими исследованиями. Изоморфные отношения в эвдиалите очень сложны. По сложности изоморфных отношений его можно сравнивать с такими сложными силикатами, как амфиболы, турмалины. Рядов изоморфизма, приводящих к очень существенному изменению химического состава и других свойств, в эвдиалитах не один, а несколько:

I. Изовалентный изоморфизм в группе R^+ между Na^+ , K^+ и H_3O^+ .

II. Изовалентный изоморфизм в группе R^{2+} между Ca^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} и Mn^{2+} .

III. Изовалентный изоморфизм в группе B между Zr^{4+} и Ti^{4+} .

IV. Гетеровалентный изоморфизм в группе R^+ между Na^+ и Ba^{2+} (Sr^{2+} , Ca^{2+}).

V. Гетеровалентный изоморфизм в группе R^{2+} между Ca^{2+} и TR^{3+} .

VI. Гетеровалентный изоморфизм в группе B между Zr^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} .

VII. Гетеровалентный изоморфизм в группе C между Si^{4+} , Al^{3+} .

VIII. Гетеровалентный изоморфизм в группе O между O^{2-} , $(\text{OH})^-$.

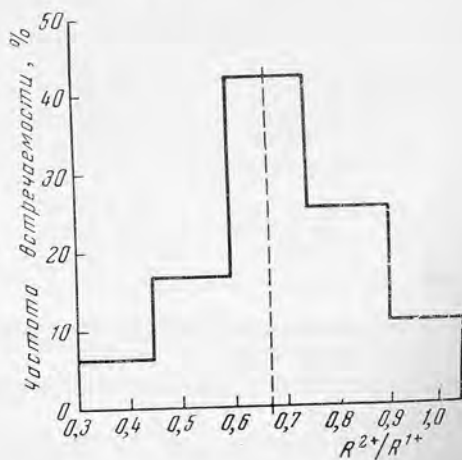
Химическая формула эвдиалита

По мнению большинства современных исследователей, кремнекислородный радикал в эвдиалите типа кольца Si_6O_{18} . Это хорошо согласуется с кристаллографическими и оптическими данными. Химические анализы эвдиалитов наиболее точно рассчитываются при отношении $\text{Si} : \text{O}$ или $(\text{Si} + \text{Al}) : \text{O}$, как $1 : 3$. Дробные коэффициенты, однако, в катионной части отсутствуют только при радикале Si_6O_{18} ; при радикалах Si_2O_6 , Si_3O_9 получаются дробные коэффициенты.

50 рассмотренных полных анализов эвдиалитов были пересчитаны на атомные отношения, а затем эти данные — на 6 $(\text{Si} + \text{Al})$. Полученное количество атомов, входящих в группу $\text{Na} (\text{R}^+)$, оказалось для большинства анализов близким к 3, а атомов, входящих в группу $\text{Ca} (\text{R}^{2+})$ — к 2. На фиг. 2 показана гистограмма отношения R^{2+}/R^+ . Видно, что резкий максимум попадает на 0,666 ($2 : 3$). Это позволяет уверенно считать, что группы R^+ и R^{2+} , на которые мы разбили группу А (по Бородину и Назаренко, 1957), являются самостоятельными в структуре эвдиалита и не замещают друг друга.

Выполненные для нас в аналитической лаборатории ИМГРЭ восемь полных химических анализов разных типов эвдиалитов, распространенных в Хибинском щелочном массиве, очень хорошо рассчитались на 6 $(\text{Si} + \text{Al})$ несмотря на то, что содержания отдельных компонентов в них сильно варьируют (табл. 5, 6). Количество кислорода рассчитывалось по количеству и валентности катионов с вычетом количества хлора.

При пересчете на 6 $(\text{Si} + \text{Al})$ хорошо выдерживается отношение катионов группы $\text{Zr}(\text{B})$ к $\text{Si} + \text{Al} (\text{C})$, как $1 : 6$. Рассчитанное



Фиг. 2. Гистограмма отношения R^{2+}/R^+ в эвдиалитах в расчете на 6 $(\text{Si} + \text{Al})$. Пунктир отвечает отношению $\text{R}^{2+}/\text{R}^{3+}$: $0,666(6) = 2 : 3$.

Химические составы разных типов

Химический состав	Железистые							
	1		2		3		4	
	эвдиалит		эвдиалит		мезодиалит		эвколит	
	вес. %	атомное количество	вес. %	атомное количество	вес. %	атомное количество	вес. %	атомное количество
SiO ₂	49,04	817	49,10	818	49,15	818	47,88	798
TiO ₂	0,53	007	0,45	006	0,21	003	0,10	001
Al ₂ O ₃	0,63	013	2,09	042	1,87	038	0,97	020
Fe ₂ O ₃	Не обн.	—	4,75	059	1,01	012	0,97	012
FeO	6,20	086	4,50	063	5,24	077	4,85	067
MnO	0,70	010	0,43	006	0,60	008	2,65	087
MgO	0,12	003	0,90	022	0,35	008	—	—
CaO	11,38	203	11,87	212	12,42	221	10,07	180
SrO	1,68	016	0,69	007	—	—	0,45	004
BaO	Не обн.	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O	9,75	314	9,20	296	11,24	363	10,16	328
K ₂ O	3,30	070	3,80	080	2,82	060	1,14	025
H ₂ O ⁻	Не обн.	—	Не обн.	—	0,24	—	0,14	—
H ₂ O ⁺	1,18	131	1,31	046	1,17	131	1,47	163
Nb ₂ O ₅	1,00	007	0,08	001	—	—	1,63	012
Ta ₂ O ₅	0,02	—	0,02	—	—	—	0,75	003
ZrO ₂	11,56	094	9,10	074	12,04	097	13,49	109
TR ₂ O ₃	0,98	006	0,20	001	0,20	001	2,30	014
Cl	2,15	061	1,68	047	1,92	054	1,30	031
Сумма	100,22		100,17		100,48		100,15	
—O=Cl ₂	—0,48		—0,37		—0,43		—0,24	
—	99,74		99,80		100,05		99,91	
Аналитик	З. Т. Ка- таева		З. Т. Ка- таева		И. С. Ра- зина		И. С. Ра- зина	

по катионам количество кислорода с учетом известного количества Cl получалось близким к 18.

Все сказанное подтверждает следующую теоретическую формулу эвдиалита: $R_3^+R_2^+BC_6O_{18}$.

Выражая эту формулу в обязательных компонентах состава эвдиалита, получаем: $Na_3Ca_2ZrSi_6O_{17}Cl$.

Таблица 5

Эвдиалитов Хибинского щелочного массива

Марганцовистые						Водно-калиевые	
5		6		7		8	
эвдиалит		эвдиалит		эвколит		эвколит	
вес. %	атом- ное коли- чество	вес. %	атом- ное коли- чество	вес. %	атом- ное коли- чество	вес. %	атом- ное коли- чество
49,44	823	48,29	804	46,02	769	51,85	863
—	—	0,24	003	1,02	013	0,36	004
2,72	052	2,60	050	1,82	036	1,02	020
1,47	018	2,88	036	1,88	024	—	—
1,22	017	1,89	026	—	—	3,50	049
4,58	063	3,87	055	10,78	152	1,36	019
0,35	008	0,5	008	Следы	—	0,36	008
9,93	177	11,81	} 210	10,96	196	11,58	207
—	—			—	—	1,17	011
—	—	—	—	0,48	003	—	—
9,47	305	9,45	305	7,47	241	3,60	116
1,35	029	1,35	029	0,46	009	6,38	136
—	—	0,15	—	0,23	—	—	—
2,97	329	2,02	225	2,47	275	4,09	455
1,43	011	2,03	015	3,68	027	0,50	004
1,61	007	—	—	—	—	—	—
11,62	094	12,21	099	10,99	089	12,71	103
1,16	007	0,45	003	0,80	005	0,35	002
0,92	025	0,82	023	0,72	020	2,01	057
100,24		100,41		99,78		100,84	
—1,20		—0,16		—0,16		—0,44	
100,04		100,25		99,62		100,40	
И. С. Ра- зина		И. С. Ра- зина		М. Е. Ка- закова		З. Т. Ка- таева	

В пользу этой формулы говорит ее простота, полная электростатическая компенсация, обязательное вхождение одного Cl^- вследствие нечетного суммарного заряда катионной части эвдиалита.

Количество Cl^- , меньшее 1, и количество O^{2-} , большее 17, объясняется, по-видимому, увеличением общего заряда катионной

Пересчет на формулу химических

I	$\frac{\text{Na}_{2,26}\text{K}_{0,51}(\text{H}_3\text{O})^{+0,32}}{3,09}$	$\frac{\text{Ca}_{1,46}\text{Sr}_{0,11}\text{TR}_{0,04}\text{Mn}_{0,07}\text{Fe}^{2+0,62}}{2,30}$
II	$\frac{\text{Na}_{2,07}\text{K}_{0,56}(\text{H}_3\text{O})^{+0,34}}{2,97}$	$\frac{\text{Ca}_{1,48}\text{Sr}_{0,05}\text{TR}_{0,01}\text{Mn}_{0,04}\text{Fe}^{2+0,44}}{2,02}$
III	$\frac{\text{Na}_{2,54}\text{K}_{0,42}(\text{H}_3\text{O})^{+0,30}}{3,26}$	$\frac{\text{Ca}_{1,55}\text{TR}_{0,01}\text{Mn}_{0,06}\text{Fe}^{2+0,54}}{2,16}$
IV	$\frac{\text{Na}_{2,39}\text{K}_{0,18}(\text{H}_3\text{O})^{+0,40}}{2,97}$	$\frac{\text{Ca}_{1,31}\text{Sr}_{0,02}\text{TR}_{0,10}\text{Mn}_{0,27}\text{Fe}^{2+0,49}}{2,19}$
V	$\frac{\text{Na}_{2,12}\text{K}_{0,20}(\text{H}_3\text{O})^{+0,75}}{3,05}$	$\frac{\text{Ca}_{1,22}\text{TR}_{0,05}\text{Mn}_{0,43}\text{Fe}^{2+0,12}}{1,82}$
VI	$\frac{\text{Na}_{2,14}\text{K}_{0,20}(\text{H}_3\text{O})^{+0,53}}{2,87}$	$\frac{\text{Ca}_{1,47}\text{TR}_{0,02}\text{Mn}_{0,38}\text{Fe}^{2+0,18}}{2,05}$
VII	$\frac{\text{Na}_{1,79}\text{K}_{0,07}\text{Ba}_{0,02}(\text{H}_3\text{O})^{+0,68}\text{Ca}_{0,61}}{3,17}$	$\frac{\text{Ca}_{0,84}\text{TR}_{0,04}\text{Mn}_{1,12}}{2,00}$
VIII	$\frac{\text{Na}_{0,79}\text{K}_{0,92}(\text{H}_3\text{O})^{+1,03}}{2,74}$	$\frac{\text{Ca}_{1,41}\text{Sr}_{0,08}\text{TR}_{0,01}\text{Mn}_{0,13}\text{Fe}^{2+0,33}}{1,96}$
Среднее значение	$\frac{\text{R}^+}{3,01}$	$\frac{\text{R}^{2+}}{2,06}$

части против теоретического 35 за счет вхождения высоковалентных ионов (Nb^{5+} , Ta^{5+} , TR^{3+} и др.).

Выведенный по 50 полным химическим анализам эвдиалитов средний химический состав эвдиалита (см. табл. 2) очень хорошо рассчитался на предложенную теоретическую формулу (табл. 7).

Противоречия в предложенной формуле и возможности других вариантов теоретической формулы эвдиалита

Несмотря на логичность наших построений и точность пересчетов в предложенной формуле имеются некоторые противоречия, о которых мы не можем умолчать.

Эвдиалит характерен для щелочных пород, обогащенных К и Na, и вследствие этого предпочтительнее считать, что вода в его структуру входит в виде $(\text{OH})^-$, а не в виде $(\text{H}_3\text{O})^+$. Введение $(\text{OH})^-$ в анионную часть компенсировало бы постоянно наблюдающийся в наших расчетах дефицит количества кислорода в радикале, не достигающий вместе с Cl цифры 18. Однако при этом нельзя было бы удовлетворительно рассчитывать составы гидроэвдиалитов. Можно

анализов Хибинских эвдиалитов

$\frac{\text{Zr}_{0,68}\text{Ti}_{0,05}\text{Nb}_{0,05}\text{Mg}_{0,02}}{0,80}$	$\frac{\text{Si}_{5,81}\text{Al}_{0,08}}{6}$	$\frac{\text{O}^{2-}_{17,21}\text{Cl}_{0,44}}{17,65}$
$\frac{\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,04}\text{Nb}_{0,01}\text{Mg}_{0,15}\text{Fe}^{3+}_{0,41}}{1,13}$	$\frac{\text{Si}_{5,71}\text{Al}_{0,29}}{6}$	$\frac{\text{O}^{2-}_{17,11}\text{Cl}^{-}_{0,33}}{17,44}$
$\frac{\text{Zr}_{0,68}\text{Ti}_{0,02}\text{Mg}_{0,06}\text{Fe}^{3+}_{0,08}}{0,84}$	$\frac{\text{Si}_{5,73}\text{Al}_{0,27}}{6}$	$\frac{\text{O}^{2-}_{17,05}\text{Cl}^{-}_{0,38}}{17,43}$
$\frac{\text{Zr}_{0,80}\text{Ti}_{0,01}\text{Nb}_{0,09}\text{Ta}_{0,02}\text{Fe}^{3+}_{0,09}}{1,01}$	$\frac{\text{Si}_{5,85}\text{Al}_{0,15}}{6}$	$\frac{\text{O}^{2-}_{17,55}\text{Cl}^{-}_{0,23}}{17,78}$
$\frac{\text{Zr}_{0,65}\text{Nb}_{0,08}\text{Ta}_{0,05}\text{Mg}_{0,06}\text{Fe}^{3+}_{0,12}}{0,96}$	$\frac{\text{Si}_{5,64}\text{Al}_{0,36}}{6}$	$\frac{\text{O}^{2-}_{16,47}\text{Cl}^{-}_{0,17}}{16,64}$
$\frac{\text{Zr}_{0,70}\text{Ti}_{0,02}\text{Nb}_{0,10}\text{Fe}^{3+}_{0,25}\text{Mg}_{0,05}}{1,12}$	$\frac{\text{Si}_{5,65}\text{Al}_{0,35}}{6}$	$\frac{\text{O}^{2-}_{17,35}\text{Cl}^{-}_{0,16}}{17,51}$
$\frac{\text{Zr}_{0,66}\text{Ti}_{0,10}\text{Nb}_{0,20}\text{Fe}^{3+}_{0,18}}{1,14}$	$\frac{\text{Si}_{5,73}\text{Al}_{0,27}}{6}$	$\frac{\text{O}^{2-}_{17,55}\text{Cl}^{-}_{0,15}}{17,70}$
$\frac{\text{Zr}_{0,70}\text{Ti}_{0,08}\text{Nb}_{0,03}\text{Mg}_{0,06}}{0,82}$	$\frac{\text{Si}_{5,86}\text{Al}_{0,14}}{6}$	$\frac{\text{O}^{2-}_{16,65}\text{Cl}^{-}_{0,39}}{17,04}$
$\frac{B}{0,98}$	$\frac{C}{6}$	$\frac{O}{17,40}$

предположить, что ион $(\text{H}_3\text{O})^+$ входит только в структуру гидроэвдиалитов, кристаллизующихся в кислотных условиях в процессе гидротермального послемагматического изменения щелочных пород; в остальные эвдиалиты вода входит в виде $(\text{OH})^-$.

Если разная позиция основной массы щелочных атомов (Na и K) и основной массы щелочноземельных атомов (Ca, Sr) в структуре эвдиалита не вызывает сомнения, то весьма условно объединение в одну группу Ca, Mn, Fe^{2+} . Химические изменения эвдиалита, приводящие к превращению его в цирфесит — минерал, обогащенный Si, Zr, Fe и отчасти Mn и резко обедненный по сравнению с эвдиалитом Na и Ca, говорят в пользу разных структурных позиций Ca, с одной стороны, и Fe и Mn, с другой. Возможно, что вместе с Zr и его заместителями Fe^{2+} и Mn более прочно связаны в эвдиалите с кремнекислородными группами, предположительно, с кольцами Si_6O_{18} . В частности, это хорошо согласуется с тем, что при растворении в кислотах эвдиалит не полностью разрушается, что следовало бы ожидать при предполагаемой структуре с изолированными кольцами Si_6O_{18} , а желатинирует подобно каркасным силикатам. При этом при действии слабой кислоты выщелачиваются щелочи и щелочные земли (в первую очередь щелочи), а Si, Zr, Fe и Mn

Таблица 7

Пересчет среднего химического состава эвдиалита (по 50 анализам)
на теоретическую формулу

Компонент	Вес. %	Атомное количество	Группа	Расчет на 6 (Si + Al)
SiO ₂	48,56	809	R ⁺	$\frac{Na_{2,59}K_{0,16}(H_2O)_{0,21}}{2,96}$
Al ₂ O ₃	0,55	011		
TiO ₂	0,58	008	R ⁺	$\frac{Ca_{1,35}Sr_{0,02}TR_{0,08}Mn_{0,28}Fe_{0,42}}{2,15}$
Fe ₂ O ₃	0,83	011		
FeO	4,08	057		
MnO	2,65	038	B	$\frac{Zr_{0,76}Ti_{0,06}Mg_{0,04}Fe_{0,08}Nb_{0,07}}{0,98}$
MgO	0,25	006		
CaO	10,39	185		
SrO	0,27	003	C	$\frac{Si_{5,92}Al_{0,08}}{6}$
BaO	0,08	0005		
Na ₂ O	11,93	353		
K ₂ O	0,97	021	O	$\frac{O_{17,36}Cl_{0,27}}{17,60}$
H ₂ O ⁺	1,71	086		
Nb ₂ O ₅	0,84	007		
Ta ₂ O ₅	0,06	0002		
ZrO ₂	12,80	104		
TR ₂ O ₃	2,18	013		
Cl	1,18	033		
Сумма	99,91	—		

остаются на месте, и только действие сильных кислот разрушает структуру с образованием свободного кремнезема. Показательно также, что обогащение эвдиалита железом и особенно марганцем затрудняет разложение его кислотами. Проведенные нами опыты показали, что марганцовистые эвдиалиты с трудом разрушаются в HCl, а оксиэвдиалиты буро-фиолетового цвета вообще не поддаются разрушению в HCl.

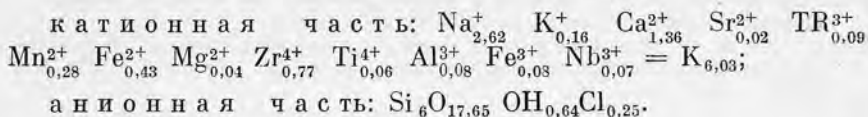
Проведенные в последнее время расшифровки структур ряда сложных цирконосиликатов (Белов, 1961) показывают на сложный состав их катионной части, когда в параллельных колонках чередуются ионы Na и Zr, Ca и Mn, каждый из которых занимает определенную упорядоченную позицию в структуре и характерный для него полиэдр. Вероятно, что для катионной части эвдиалита возможна разная позиция и упорядоченное место в структуре для большего числа групп катионов, чем мы выделили в теоретической химической формуле эвдиалита. Сложность распределения катионной части эвдиалита и расчета его химической формулы объясняется также разнообразием катионной части, присутствием катионов,

вступающих в изоморфные замещения с разными их группами. Так, Ca^{2+} может замещать Na^+ , Mn^{2+} , Zr^{4+} или образовывать самостоятельные полиэдры; TR^{3+} может замещать Ca^{2+} или Zr^{4+} ; Mn^{2+} может замещать Ca^{2+} , Zr^{4+} или образовывать самостоятельные полиэдры.

Предполагаемое нами замещение Si на Al также довольно условно. Возможно, что Al замещает Zr^{4+} .

Пытаясь избавиться от противоречий, мы провели расчет среднего химического состава эвдиалита (см. табл. 2,7). Расчет проводился на 6 Si; алюминий вместе с кремнием не учитывались. Вода рассчитывалась на группу OH^- . Все катионы, кроме кремния и водорода, объединялись вместе.

Расчет приводит к следующему соотношению компонентов:



Из расчета видно, что Cl занимает самостоятельные позиции, не входя в кольцо Si_6O_{18} . Наблюдающийся избыток $(\text{OH})^-$ можно не связывать с кольцом Si_6O_{18} , в этом случае анионная часть выразится как $\text{Si}_{6,17,65} \text{OH}_{0,35} \text{Cl}_{0,25} \text{OH}_{0,29}$.

Тогда второй вероятный вариант теоретической формулы эвдиалита без расшифровки катионной части можно представить как $\text{K}_6\text{Si}_6(\text{O},\text{OH})_{18}(\text{Cl},\text{OH})_{0,5}$.

Химическая классификация эвдиалитов

В статье «Типы эвдиалитов Хибинского щелочного массива» (в этом же сборнике) мы предлагаем подразделять хибинские эвдиалиты по химическому составу на железистые, марганцовистые, воднокалиевые, редкоземельные. Данные по другим месторождениям подтверждают это подразделение и позволяют его еще более детализировать.

Классификация эвдиалитов по химическому составу представляется в следующем виде:

1. Беспримесные натриево-кальциевые.
2. Железистые.
3. Марганцовистые.
4. Водные (гидроэвдиалиты).
5. Водно-калиевые.
6. Редкоземельные.

Это подразделение подтверждают и иллюстрируют данные, приведенные в табл. 4.

Л и т е р а т у р а

- Анненкова Г. А., Молева В. А. О редкоземельном эвколите из Хибин.— Труды Минер. музея им. А. Е. Ферсмана, вып. 14. Изд-во АН СССР, 1963.
- Белов Н. В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. Изд-во АН СССР, М., 1961.
- Бетехтин А. Г. Минералогия. Изд-во АН СССР, М., 1950.
- Борнеман-Старынкевич И. Д. Изоморфные замещения в некоторых фосфатах и титано-силикатах. Изд-во АН СССР, 1945.
- Бородин Л. С. и Назаренко И. И. Эвдиалит из щелочных пород Турьего мыса и химическая формула эвдиалита.— ДАН СССР, 1957, т. 112, № 2.
- Бурова Т. А. Ниобий в Хибинских и Ловозерских минералах (титано-цирконосилкатах).— В кн.: «Материалы к геохимии Хибинских тундр», вып. 2. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1936.
- Власов К. А., Кузьменко М. В., Еськова Е. М. Ловозерский щелочной массив. Изд-во АН СССР, М., 1960.
- Ефимов А. Ф., Кравченко С. М., Власова Е. М. К минералогии щелочных пегматитов Инаглинского массива.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1963, вып. 16.
- Костылева Е. Е. Изоморфный эвдиалито-эвколитовый ряд из Хибинских и Ловозерских тундр.— Труды Минер. музея АН СССР, 1929, т. 3.
- Костылева Е. Е. Цирконосиликаты. Минералогия Союза, серия А., вып. 6. Изд-во АН СССР, М., 1936.
- Костылева Е. Е. Эвдиалит и эвколит.— В кн.: «Минералы Хибинских и Ловозерских тундр». Изд-во АН СССР, М.—Л., 1937.
- Салтыкова В. С. Анализы минералов, содержащих редкие элементы.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 2.
- Семенов Е. И. К геохимии и минералогии гипергенных и эпиптермальных процессов в щелочных массивах и пегматитах.— В кн.: «Минералогия и генезис пегматитов».— Труды Международного геол. конгресса, XXI сессия. Изд-во АН СССР, М., 1960.
- Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов. Изд. Львовского гос. ун-та, Львов, 1949.
- Черник Г. П. Результаты анализа некоторых минералов Хибинского лакколита Кольского п-ова.— Горный журнал, 1927, № 12.
- Яшина Р. М. О находке эвдиалита в щелочных породах юго-восточной Тувы.— ДАН СССР, 1959, т. 129, № 31.
- Adams O. J. The petrology of the Norra Karr distrikt.— Geol. Fören Stockholm, Forh., 1944, № 437, Bd. 66, h. 2.
- Böggild O. Mineralogia Gronlandica.— Medd. Grönl., 1905, 32.
- Brögger W. C. Die mineralien der Syenit-pegmatitgänge. S. Norw. Awgit u Ne helin-syenite.— Ztschr. f. Kryst., 1890, Bd. XVI.
- Damour A. A. Examen Comparatif et analyse de e endialite et de e eukolite. Renion de ces substances minerales en une seule espece.— Annal. des Mines, X, 1856, Compt. Rend., XLIII, Paris, 1856.
- Dana E. A. System of Mineralog. New York, 1911.
- Doelter. Handbuch der Mineralchemie. Dresden—Leipzig, 1917.
- Gossner K. und Musgnug F. Ueber die strukturelle und molekular linheit von Endialyt.— Cbl. f. Mineral., Geol. u. Paläintol., 1930, Abt. A., N 3.
- Groth P. Tabellarische Übersicht der Mineralien, 1890.
- Hintze. Hdb. der Mineral., 1892, Bd. 2.
- Kunitz W. Die Rolle des Titans und Zirkoniums in den gesteinsbildenden Silikaten.— N. Jahrb. Mineral., 1936, Abt. A., 70, 3.
- Lorenzen T. On some minerals from the sodalite-syenite in Tulianehaob district.— South Grenland. Mineral. Mag., 1884, 5.

- Machatschki F. Spezielle Mineralogie. Wien, 1953.
- Nylander C. W. G. Bidrag till kännedom om zirkonjord.— Luna, Acta UNIV., 1864, I, № 2; Neues Jahrb. Mineral., 1870.
- Rammelsberg C. Ueber die chemische Zusammensetzung des Eudialyts. Poggend., 1844, An., LXIII.
- Rammelsberg C. Ztschr. d. deutschen Geol. gesellsch., 1886, Bd. XXXVIII.
- Stromeyer. Poggend. Ann., 1847, LXXII.
- Trommsdorf. Chemische Untersuchung eines hyacinthähulichen Fossils.— Crell. Chem., 1801, Ann. 1.
- Zachariasen W. H. Bemerkung zu der Arbeit von B. Gossner u. F. Musgnug. Über die strukturelle u. molekulare einheit von Eudialyt.— Zbl. f. Mineral., 1930, 7.
- Zambonini. Rivista di Mineralogie cristallographic Italiana.— Padova, 1916, v. XLV—XLVI.

Ш. О. Амирян, А. И. Карпетян

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ РУД МЕГРАДЗОРСКОГО ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Золотоносность руд Меградзорского месторождения была известна в древности и некоторые его участки разрабатывались.

Район месторождения сложен палеозойскими метаморфическими сланцами, осадочными, вулканогенно-осадочными и вулканогенными породами (песчаники, известняки, туфопесчаники, туфоконгломераты, андезиты, их туфы, туфобрекчии, андезито-базальты) различных возрастов — мела, эоцена и мио-плиоцена. Эти образования прорваны древними и третичными гранитоидными интрузиями и их жильными дериватами.

Месторождение приурочено к северо-восточному крылу Мисхано-Арзаканской антиклинали, вдоль осевой части которой проходит крупное Мисханское нарушение (Асланян, 1958). Оруденение представлено кварцевыми, кварц-карбонат-сульфидными (с Au, Ag, Te, Bi) жилами, прожилками и линзообразными телами, заключенными в зонах гидротермально измененных, пиритизированных интрузивных и вулканогенных пород. Простираание рудных тел близкое к широтному с падением преимущественно на север, углы падения 45—70°. Рудные тела прослеживаются по простиранию на 250—400 м. Мощность их колеблется в широких пределах, в раздувах доходя до 1,5—2 м. Зоны измененных пород на поверхности протягиваются на сотни метров при мощности 5—10 м. Контролируют оруденение сопряженные с Мисханским надвигом трещины разрывного и сколового характера.

Стадии минерализации

Структурно-текстурные взаимоотношения различных минеральных ассоциаций показывают, что рудообразование на месторождении началось интенсивной пиритизацией вмещающих пород вдоль определенных структур, по которым позднее развивались жилы, прожилки и линзообразные тела молочно-белого кварца, нередко включающего обломки пиритизированных пород. Образование кварцевых жил чередуется с брекчированием их и отло-

жением продуктов кварц-полиметаллической стадии (с Au, Ag, Te, Bi). Процесс минерализации завершился отложением кварца и карбонатов. Многостадийность рудообразования подтверждается также широким развитием катакластических структур и структур замещения ранее выделившихся минералов поздними.

Пострудные подвижки выражены небольшими смещениями вдоль кварцевых и кварцеворудных тел.

К в а р ц - с е р н о к о л ч е д а н н а я стадия (пиритизация пород) имеет интенсивное развитие в зонах брекчированных и измененных пород. Представлена маломощными прожилками, приуроченными к трещинам наиболее ранних дислокаций, и вкрапленностью кварц-пиритового, чаще пиритового состава. Пиритизация сопровождается интенсивными гидротермальными изменениями вмещающих пород (окварцеванием, серицитизацией). Местами продукты кварц-серноколчеданной стадии, заполняя промежутки раздробленных обломков вмещающей породы, создают типичную брекчиевую текстуру. Это наблюдается на участках, где обломки пород несут на себе следы двух актов гидротермальной деятельности: интенсивного обеления пород (серицитизация, каолинизация) и окварцевания, развивающихся по контурам обломков.

Спектральным анализом в пирите этой стадии установлено следующее содержание (в процентах): Mn 0,3—1; Cu 0,03—0,1; As, Zn 0,08; Pb, Sb, Bi Co 0,01; Ni 0,001; Ag 0,0005.

К в а р ц е в а я (безрудная) стадия также имеет широкое развитие. Представлена жильными и линзовидными телами. Мощность отдельных жил колеблется в широких пределах, достигая 1,5—2 м в раздувах. Сложены они молочно-белым массивным кварцем, среди которого нередко сохраняются обломки пиритизированной породы. Контакты жил обычно неровные, местами с глиной трения. Кварц катаклазирован и по трещинкам катаклаза развиваются более поздние ассоциации минералов. Катаклазированные участки кварцевых тел наиболее благоприятны для локализации продуктивных ассоциаций.

К в а р ц - п о л и м е т а л л и ч е с к а я стадия (с Au, Ag, Te, Bi) является основной продуктивной стадией. Образует жилы и прожилки, развивающиеся преимущественно в зонах дробления пород или по катаклазированным кварцевым телам предыдущей стадии. В ее составе можно выделить два минеральных комплекса: более ранний, сульфидный, и более поздний, комплекс телуридов и самородных элементов.

К в а р ц - к а р б о н а т н а я стадия представлена маломощными жилами и прожилками, развивающимися преимущественно в зонах измененных пород. В рудной зоне продукты этой стадии наблюдаются редко и имеют секущие взаимоотношения с продуктивными кварцевыми жилами. Сложены они в основном халцедоновым кварцем, кальцитом и сидеритом.

Зона окисления содержит образующиеся за счет минералов полиметаллической стадии следующие минералы: малахит, азурит, ковеллин, халькозин, лимониты, висмутовые и теллуровые охры, вторичное золото и другие минералы зоны окисления.

Описание рудных минералов

Благодаря совмещению в пределах единых зон нескольких стадий минерализации руды месторождения имеют весьма сложный и многообразный состав. Наряду с обычными сульфидами в них присутствуют сульфосоли, теллуриды, самородные элементы.

Ниже приведено описание рудных минералов месторождения.

Пирит наиболее ранний и широко распространенный компонент руд. Образует идиоморфные катаклазированные вкрапленники, сцементированные агрегатом более поздних минералов. В наблюдаемых под микроскопом полях пирита часто отмечаются мельчайшие выделения различных теллуридов и золота. Этим объясняется наличие большинства элементов-примесей в пирите (в процентах), установленных спектральным анализом: Au 0,005; Ag 0,008; Bi 0,003; Te 0,001; Pb, Co 0,01; Sb 0,008; Zn 0,3; Cd 0,003; As 0,03.

Сфалерит второй по распространенности рудный минерал. Представлен темной разновидностью — марматитом. Образует ангедральные выделения или аллотриоморфнозернистые агрегаты. Внутренняя структура сфалерита полисинтетически двойниковая. Он часто развивается по трещинам катаклаза пирита, а сам замещается халькопиритом, галенитом, блеклой рудой и другими поздними минералами. В полях сфалерита также наблюдаются тонкие вкрапленники золота и теллуридов. Спектральным анализом в сфалерите установлено (в процентах): Au 0,0025; Ag 0,01; Cd 1,0; Bi, In, Co, Ni 0,003.

Халькопирит обычно встречается в тесном сростании с блеклой рудой. Представлен мелкозернистыми агрегатами аллотриоморфнозернистой структуры. Кроме самостоятельных выделений, образует пойкилитовые включения в сфалерите. Пространственно часто ассоциирует с блеклыми рудами, висмутином и галенитом. Основная часть халькопирита кристаллизовалась после пирита, сфалерита и блеклых руд. Он также содержит включения золота. Спектральным анализом в халькопирите установлено: Au и Ag 0,008%; Bi, Te, Pb, Sb, As, Cd, Zn 0,001—0,003%.

Блеклые руды сложены теннантитом и тетраэдритом, которые образуют мелкозернистые агрегаты размерами до 0,3—0,5 см. Представляют большой интерес как золотосодержащие. Спектральным анализом в них установлено: Au 0,3—1 кг/т; Ag 1—3 кг/т; Te 0,10%; Hg 0,01%; Bi, Co, Ni 0,001—0,003%, As и Sb больше 10%.

Галенит развит в сравнительно меньших количествах, чем пирит, халькопирит, сфалерит, блеклые руды. Представлен тонко-

зернистыми агрегатами размерами 0,1—0,3 см. По времени выделения является одним из наиболее поздних сульфидов и кристаллизовался почти одновременно с висмутином, сульфосолями, теллуридами и самородным золотом. В полях развития галенита часто присутствуют мельчайшие включения этих минералов, особенно алтаита и калаверита. Результаты спектрального анализа галенита следующие: Au, Ag, Bi 0,1%; Te, As, Sb до 0,3%.

В и с м у т и н — часто встречающийся минерал в рудах месторождения. Образует тонкозернистые агрегаты в полях пирита, блеклых руд, галенита и сфалерита. Иногда дает тесные срастания с теллуrowисмутином, халькопиритом, виттихенитом, эмплектитом, калаверитом. Отчетливо выделялся после халькопирита, но по крайней мере частично — до галенита и теллуридов.

В и т т и х е н и т и **э м п л е к т и т** встречаются в виде мельчайших выделений в полях галенита, блеклых руд, халькопирита в тесном срастании с висмутином. Очень часто окаймляют агрегаты блеклых руд, оставляя следы в виде реакционных образований. Развиваются по направлениям спайности галенита. Образовались после галенита, раньше теллуридов и золота.

Т е л л у р о в и с м у т и т присутствует в рудах многих месторождений Армянской АССР: золота (Амирян, 1960; Безмертная, Соболева, 1963), Калерском (Меликсетян и др., 1960), Анкаванском (Карапетян, 1961), Кафанском (Зарьян, 1962), Азатекском, Газминском (Пароникян, 1961). В Меградзорском месторождении он ассоциирует с алтаитом, силванитом, минералом из группы калаверита, гесситом, нагиагитом, золотом самородным, висмутином. Представлен пластинчатыми и таблитчатыми агрегатами размером в сотые и тысячные доли миллиметра. Образуется обычно раньше всех ассоциирующих с ним теллуридов и сульфоселей кварцполиметаллической стадии.

В отраженном свете цвет теллуrowисмутита нежно-розоватый (розовый оттенок хорошо наблюдается в сростках с алтаитом). Отражательная способность его выше пирита, ниже алтаита, в красной части спектра одинакова с алтаитом. Двухотражение слабое, анизотропия заметна. Твердость низкая. Микротвердость $H_{cp} = 50,4; 62,5; 62,5 \text{ кг/мм}^2$. Наблюдаются следы спайности.

От HNO_3 тускнеет, чернеет; от HCl становится серым, коричневым; от FeCl_3 сереет или призирует.

К а л а в е р и т и **к р е н н е р и т** в месторождениях СССР почти неизвестны. Имеются указания на присутствие калаверита в колчеданных рудах Южного Урала и кварцево-золоторудных жилах месторождения Ключи (Читинская обл.). В Армянской ССР теллуриды золота были установлены в ряде месторождений: золота (Амирян, 1960), Мисханском (Карапетян, 1961), Каджаранском (Меликсетян и др., 1960), Меградзорском (Карапетян, Амирян, 1964). Во всех месторождениях калаверит встречался в низкотемпературной золото-серебряно-теллуrowой ассоциации,

иногда в полиметаллической ассоциации. В Меградзорском месторождении теллурид золота (калаверит или креннерит) встречался в совместных сростках с пиритом, сфалеритом, галенитом, блеклой рудой, висмутином, гесситом, петцитом, нагиагитом, сильванитом, теллуровисмутитом, алтаитом, золотом самородным и другими минералами.

Обычно теллурид золота образует тонкозернистые агрегаты в промежутках зерен галенита, блеклых руд или совместно с другими теллуридами развивается по трещинкам и зонам роста пирита. Теллуровисмутит, алтаит, нагиагит и сильванит замещаются теллуридом золота, что свидетельствует о более позднем образовании последнего. Очень интересны тонкие червеобразные выделения теллурида золота, выросшие в гессите. Аналогичные структуры отмечались только для гессита и золота самородного. Преобладающий размер выделений теллурида золота 0,02 мм.

В отраженном свете минерал характеризуется кремово-желтым цветом. По сравнению с пиритом он светлый, с сильванитом — желто-кремовый (сильванит белесоватый). Отражательная способность его выше пирита, но ниже золота самородного, приблизительно одинакова с алтаитом. Двуотражение слабое. Заметно анизотропный с цветным эффектом от светло-кремово-желтого до темно-коричневого. Твердость низкая. Рельеф ниже, чем у золота самородного, галенита, но выше, чем у гессита. Спайность наблюдается в одном направлении.

От HNO_3 на минерале образуется светло-коричневый налет; от FeCl_3 он становится коричневым.

Сильванит, по литературным данным, в пределах Советского Союза отмечается в двух месторождениях: им. Кирова (Амурская обл.) и Ключи (Читинская обл.). За последние годы сильванит обнаружен и описан в рудах золота (Амирян, 1960) и на Анкаванском месторождении АрмССР (Карапетян, 1961).

В рудах Меградзорского золоторудного месторождения сильванит встречается довольно часто и почти всегда в тесной ассоциации с золотом самородным, гесситом, теллуридом золота (калаверитом или креннеритом), висмутином и другими теллуридами и сульфосолями. Часто окаймляет гессит. Обычно ассоциация теллуридов развивается по трещинкам в пирите, галените, сфалерите, блеклых рудах. Сильванит представлен тонкозернистыми агрегатами и идиоморфными зернами с характерными полисинтетическими двойниками. Преобладающий размер выделений 0,0п мм.

Отражательная способность R_{max} выше, чем пирита, R_{min} приближается к R халькопирита. Двуотражение отчетливое, хорошо наблюдается на сдвойникованных зернах и зернистых агрегатах как в воздухе, так и в иммерсии, при этом хорошо выражен цветной эффект двуотражения — от светло-кремово-белого до темно-кремового, кремово-бело-коричневого. Анизотропия сильная, с цветным эффектом от грязно-коричневого до светло-серо-белого.

Твердость низкая. Рельеф выше гессита, петцита, калаверита и алтаита. Спайность наблюдается в двух направлениях.

От HNO_3 (1 : 1) становится коричневым, от $[\text{HNO}_3]$ — темно-сери-коричневым. После травления HNO_3 трещинки спайности становятся более четкими. От FeCl_3 приобретает светло-желто-бурю окраску.

Петцит в Армянской ССР установлен в рудах месторождений: Кафанском (Волинский, 1947; Хачатурян, 1958), золота (Амирян, 1960), Анкаванском (Карапетян, 1961). В рудах Меградзорского месторождения встречается редко в золото-теллуриковой ассоциации. Находится в тесных сростаниях с гесситом, причем в таких случаях в них часты многочисленные включения и прожилки золота. Аналогичное явление описывает А. И. Фрач на месторождении Ботес (Трансильвания), объясняя его распадом петцита на гессит и золото самородное.

В Меградзорском месторождении петцит выделялся раньше гессита и самородного золота, но позже теллуриовисмутита, алтаита и нагиагита.

Отражательная способность петцита одинакова с гесситом или несколько ниже.

Минерал изотропный. Цвет его галениново-белый, по сравнению с гесситом слегка голубоватый (гессит коричневатый). От галенита отличается более низкой отражательной способностью и более голубоватым, серо-фиолетовым оттенком. Твердость низкая. Рельеф выше гессита и алтаита.

От HNO_3 вскипает; от HCl и FeCl_3 приобретает радужный налет.

Нагиагит на территории СССР впервые встречен в россыпях около Хабаровска (Минералы, 1960), впоследствии установлен в месторождениях Манка КазССР (Минералы, 1960), золота (Амирян, 1960), Анкаванском (Карапетян, 1961). На Меградзорском месторождении нагиагит встречается спорадически совместно с золотом самородным, гесситом, петцитом, минералом группы калаверита. Наиболее часто он развивается в сростаниях с золотом самородным и теллуридом золота, замещая совместно с ними блеклую руду, галенит и пирит.

Структурные особенности нагиагита свидетельствуют о том, что он выделялся после основных сульфидов, но раньше золота самородного, теллурида золота и гессита. Нагиагит образует в рудах пластинчатые и листоватые, иногда несколько изогнутые выделения с прямоугольными очертаниями, реже зернистые агрегаты. Размер выделения по длине 0,02—0,03 мм.

По отражательной способности нагиагит близок к галениту. Двухотражение его слабое, в иммерсии усиливается, особенно на зернистых агрегатах с поперечными сечениями зерен. Минерал слабоанизотропный. По цвету в отраженном свете похож на галенит — серо-белый; голубоватый оттенок выражен сильнее, чем у галенита. Твердость низкая. Погасание близко к прямому.

От HNO_3 образуется призирующий налет; от царской водки частично призирует.

Анализ смеси изучаемого минерала с другими теллуридами, кроме золота, теллура, серебра и свинца, показал значительное количество сурьмы. Отсутствие в анализируемой смеси других минералов сурьмы подтверждает правильность микроскопического определения нагиагита.

Гессит относится к числу наиболее часто встречающихся теллуридов. В пределах Армянской АССР он установлен в месторождениях: золота (Амирян, 1960), Кафанском (Зарьян, 1962), Каджаранском (Аслаян, 1958), Калерском (Меликсетян и др., 1960), Анкаванском (Карапетян, 1961), Азатекском (Пароникян, 1961). На Меградзорском месторождении гессит ассоциирует с золотом самородным, теллуrowисмутитом, алтаитом, сильванитом и минералом из группы калаверита. Особенно тесные сростания образует с петцитом, теллуридом золота и золотом самородным. Самородное золото и теллурид золота образуют в гессите и петците червеобразные, беспорядочно расположенные вростки. Аналогичные взаимоотношения минералов были описаны Е. П. Негурей и В. К. Земель в месторождении Ключа Красного (Прибайкалье). В агрегатах сильванита, алтаита и теллуrowисмутита гессит выполняет обычно внешние каймы, что указывает на более позднее время его выделения.

Гессит представлен зернистыми агрегатами неправильной формы, иногда листовато-зернистого сложения. Цвет под бинокуляром стальнo-серый с металлическим блеском. Минерал мягкий.

В отраженном свете гессит характеризуется светло-коричневым цветом, отражательной способностью, близкой к галениту, заметным двуотражением с цветным эффектом в серо-голубоватых, светло-коричневых тонах и отчетливой анизотропией с цветным эффектом в темно-оранжевых и темно-серо-синих тонах; при этом анизотропия пятнистая. Твердость низкая (ниже, чем у ассоциирующих с ним других теллуридов).

Травится HNO_3 (призирует, чернеет), HCl (слегка чернеет), FeCl_3 (призирует).

Алтаит также известен в ряде месторождений АрмССР: золота (Амирян, 1960), Кафанском (Хачатурян, 1958), Каджаранском (Фарамазян, 1958), Анкаванском (Карапетян, 1961), Азатекском (Пароникян, 1961), Калерском (Меликсетян и др., 1960). Как и в отмеченных месторождениях, в Меградзорском месторождении алтаит встречается с другими теллуридами, которые образуют самостоятельные скопления в кварце и тонкорассеянные включения, наблюдаемые в полях галенита и других сульфидов. Макроскопически алтаит оловянно-белый с желтоватым оттенком. Хрупок. Излом неровный.

В отраженном свете он белый с зеленоватым оттенком. Отражательная способность выше пирита, сильванита, теллуrowисму-

тита, но ниже золота самородного, почти одинакова с теллуридом золота. Алтаит изотропный, низкой твердости.

От HNO_3 вскипает и темнеет, от HCl и FeCl_3 тускнеет, призирует, бурет; от царской водки призирует.

По времени образования алтаит очень близок к теллуровисмиту; относительно остальных теллуридов выделялся несколько раньше, но позже, чем галенит, блеклые руды и другие сульфиды и сульфосоли.

Золото самородное является главным компонентом руд. Установлено в рудах полиметаллической стадии минерализации, в ассоциации с пиритом, сфалеритом, халькопиритом, галенитом, описанными выше теллуридами и сульфосолями. Чаще всего золото самородное пространственно тесно ассоциирует с теллуридами.

Распределение его в рудах весьма неравномерное, местами достигает нескольких десятков g/m . Как и другие рудные минералы, золото самородное главным образом приурочено к катаклазированным зальбандам кварцевых жил, иногда проникая в боковые породы.

Отлагалось золото самородное в основном по мелким капиллярам, сходящимся трещинкам в кварце и сульфидах, по границам срастания минералов, по спайности, по зонам роста и т. п. Это обусловило крайне прихотливую форму золотинок. Преобладают комковидные, пластинчатые, губчатые, палочковидные формы. По всей вероятности, золотинок унаследовали формы тех микроструктур, в которых они выделялись; только образовавшиеся в свободных друзовых полостях или кавернах жильных минералов имеют характерные формы, обусловленные кристаллографическими особенностями роста зерен. К последним относятся дендритовидные, веточковидные, ступенчато-пирамидальные формы.

Размер золотинок колеблется в широких пределах: от нескольких микрон до 2—3 мм, преобладают зерна мелких классов (меньше 0,5 мм). Внутреннее строение золотинок мелкозернистое с извилистыми контурами зерен. Состав золотинок не изучен. По микроскопическим и визуальным наблюдениям, а также по определению на пробирном камне проба золота 800—850.

По наблюдаемым структурным взаимоотношениям видно, что золото из растворов выделялось одновременно или позже теллуридов. Тесные срастания его с теллуридами и их нахождение в трещинах катаклаза сульфидов позволяют считать, что золото-теллуровая ассоциация минералов выделялась в конце кварц-полиметаллической стадии.

Приуроченность золота самородного к пириту, кварцу и другим сульфидам объясняется, очевидно, их механическими особенностями (хрупкостью), связь с гесситом и частично с пиритом — избирательной способностью последних к осаждению золота. В распределении золота важное значение имеют и другие факторы,

например одновременность выделения его и ассоциирующих с ним минералов и характер растворов.

Серебро самородное встречается редко, так как наличие теллура в растворах способствовало его связыванию в теллуриды. Представлено серебро самородное мельчайшими зернами размером 0,001—0,003 мм самой причудливой формы.

Выводы

Новые материалы, полученные по минералогии руд Меградзорского месторождения, позволяют относить его к чрезвычайно редкому в СССР золото-теллурувому типу, ярким примером которого являются руды Трансильвании (Нагиаг, Байя де Арьеш). В Армении к этому типу относится упоминавшееся месторождение золота.

Л и т е р а т у р а

- Амирян Ш. О. К минералогии золоторудных месторождений.— ДАН АрмССР, 1960, т. XXXI.
- Асланян А. Т. Региональная геология Армении.— Айпетрат. Ереван, 1958.
- Безсмертная М. С., Соболева Л. Н. Новый теллурид висмута и серебра, установленный новейшими микрометодами.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1963, вып. 18.
- Волынский И. С. Определение рудных минералов под микроскопом, т. III. Госгеолиздат, 1947.
- Зарьян Р. Н. Теллуриды и теллурит свинца в рудах Кафанского месторождения.— Изв. АН АрмССР, 1962, т. XV, № 2.
- Карапетян А. И. Теллуриды в рудах Анкаванского месторождения.— Изв. АН АрмССР, 1961, т. XIV, № 6.
- Карапетян А. И., Амирян Ш. О. Об обнаружении теллуридов золота, серебра, висмута и свинца в рудах одного золоторудного месторождения.— ДАН АрмССР, 1964.
- Меликсетян Б. М., Фарамазян А. С., Хуршудян Э. Х. Теллуровисмутит из Калерского молибденового месторождения.— ДАН АрмССР, 1960, т. XXX, № 4.
- Минералы. Изд-во АН СССР, 1960.
- Пароникян В. О. Алтаит из руд Азатекского месторождения.— Изв. АН АрмССР, 1961, т. XIV, № 6.
- Фарамазян А. С. К минералогии полиметаллических руд Каджаранского медно-молибденового месторождения.— Изв. АН АрмССР, 1958, т. XI, № 6.
- Хачатурян Э. А. Алтаит и петцит в рудах Кафанского месторождения.— Изв. АН АрмССР, 1958, т. XXVI, № 3.

ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ РУДНОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

А. Ю. Малевский, Чжун Цзя-жун

ОБ ИЗОМОРФНОМ ЗАМЕЩЕНИИ СЕРЫ СЕЛЕНОМ И ТЕЛЛУРОМ В СУЛЬФИДАХ РТУТИ

Поведение селена и теллура в природных процессах в значительной степени определяется способностью их находиться в сульфидах в виде изоморфной примеси. Можно привести большое число примеров изоморфизма между сульфидами и селенидами, установленного на основании изучения природных минералов или путем синтеза смешанных кристаллов. В частности, существование природного сульфоселенида ртути — онофрита с переменным отношением серы к селену и экспериментальные данные Ирли (Earley, 1950) свидетельствуют о наличии в системе $\text{HgS} - \text{HgSe}$ широкой области твердых растворов с кубической решеткой типа сфалерита. Заметные количества селена (до 0,42%) обнаружены также и в киновари (Чжун Цзя-жун, 1962).

Примесь же теллура не характерна для природных сульфидов ртути. Отсутствие или низкие концентрации теллура в сульфидах объясняются обычно существенным различием в размерах и электроотрицательностях атомов серы и теллура. Ограниченность или отсутствие твердых растворов между сульфидами и теллуридами ряда металлов подтверждены экспериментально. Исключение представляет система $\text{HgS} - \text{HgTe}$. В этой системе, по данным Е. И. Никольской и А. Р. Регеля, изучавших магнитные и электрические свойства сплавов сульфида и теллурида ртути, так же как и в системах $\text{HgS} - \text{HgSe}$ и $\text{HgSe} - \text{HgTe}$ существует непрерывный ряд твердых растворов (Никольская и Регель, 1955). Авторы указывают, что этот вывод подтверждается рентгенографическим изучением образцов, но при этом отмечают присутствие на некоторых рентгенограммах двух, слегка сдвинутых относительно друг друга, систем линий, каждая из которых соответствует структуре цинковой обманки. В работе отмечается также, что наличие уже очень небольших количеств селена или теллура приводит к превращению киновари в кубическую модификацию.

До последнего времени на основании опытов Аллена, Гриншоу и Мервина считалось, что устойчивой модификацией сульфида ртути вплоть до температуры сублимации является киноварь (Allen, Crenshaw and Merwin, 1912). Однако в 1959 г. Диксон и Таннел, проводя ряд опытов, пришли к выводу о том, что гексагональная модификация — киноварь устойчива только при низких температурах и при нагревании до 344°C она превращается в кубический метациннабарит (Dickson and Tunnell, 1959). Расхождение своих результатов с данными предшествующих исследователей Диксон и Таннел объясняют большой скоростью обратного перехода метациннабарита в киноварь при охлаждении. В то же время полученный ими осаждением из раствора метациннабарит не превращался в киноварь даже после трехнедельного нагревания при 330° . Последнее, по мнению авторов, связано с присутствием примесей, снижающих температуру инверсии и делающих метациннабарит более устойчивым. Таким образом, взаимоотношения модификаций сульфида ртути, так же как и границы существования устойчивых твердых растворов их с селенидом и теллуридом нуждаются в экспериментальной проверке. С этой целью нами были изучены двойные системы: $\text{HgS} - \text{HgSe}$, $\text{HgSe} - \text{HgTe}$, $\text{HgS} - \text{HgTe}$ и часть тройной системы $\text{HgS} - \text{HgSe} - \text{HgTe}$.

Методика исследования

Синтез материалов производился из перегнанной ртути и элементарных серы, селена и теллура, содержащих не более 0,1% примесей. Образцы приготавливались непосредственно из элементов или смесей заранее полученных сульфида, селенида и теллурида путем сплавления при $750-850^{\circ}\text{C}$ или спекания при $300-600^{\circ}$. Все сплавы отжигались при 300, 500 или 600° в течение от 30 до 140 час. Синтез и отжиг материалов проводился в запаянных эвакуированных кварцевых ампулах (остаточное давление 0,02—0,03 мм рт. ст.). После отжига материалы закаливались быстрым извлечением ампулы из печи и погружением в холодную воду. При синтезе и длительном высокотемпературном отжиге часть материала возгонялась и отлагалась на стенках в верхней части ампулы. Чтобы свести температурный градиент до минимума, ампулы помещались в высокий массивный стальной стакан. Полностью избежать появления возгона не удалось, но количество его при отжиге в этих условиях снизилось до нескольких миллиграммов при навеске сплава 1—1,5 г.

Из всех сплавов были изготовлены полированные шлифы. По красным внутренним рефлексам и анизотропии гексагональная фаза (киноварь) легко отличается от непрозрачной изотропной фазы. Это позволило уверенно фиксировать появление или исчезновение той или иной фазы при изменении состава сплава. В сплавах, содержащих две изотропные фазы, они резко отличаются по отражательной способности. Измерение отражательной способнос-

ти с помощью фотоэлемента, проведенное одним из авторов в кабинете минераграфии ИГЕМа, позволило проследить за изменением этого свойства в зависимости от состава твердых растворов.

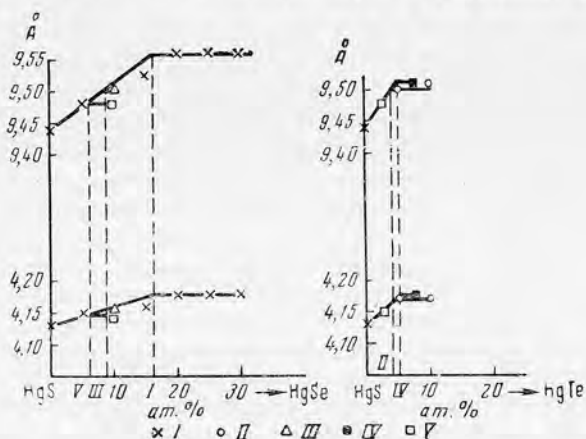
В Лаборатории кристаллохимии ИМГРЭ были сняты дебаегранмы порошков почти всех отожженных сплавов. Съемка производилась на медном излучении в отградуированной по NaCl камере РКД диаметром 57,3 мм.

Для определения поверхности ликвидуса был проведен термический анализ части образцов. Материалы нагревались в вакуированных сосудах Степанова. Запись кривых производилась на пирометре Курнакова ФПК-55 в кабинете экспериментальной минералогии ИМГРЭ Н. С. Гороховой.

Результаты исследований

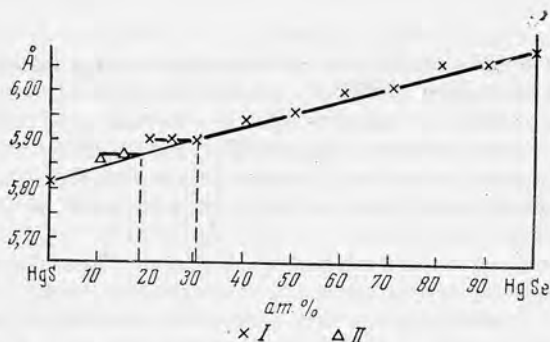
Система $\text{HgS} - \text{HgSe}$. В этой системе изготовлено 22 сплава, результаты исследования которых приведены на фиг. 1—4.

Из полученных данных следует, что гексагональная структура сульфида ртути сохраняется при заметных содержаниях в нем селена. В шлифах изотропная фаза появляется только при содержании 10 ат. % HgSe в образцах, отожженных при 600 и 800° С и 20 ат. % HgSe в образце, отожженном при 300° С. Параметры решетки киновари в пределах области гомогенности возрастают с увеличением содержания селена от $a_0 = 4,13$; $c_0 = 9,44$ Å до $a_0 = 4,18$; $c_0 = 9,56$ Å. Предельная концентрация селенида в киновари, судя по значениям ее параметров в двухфазных образцах,



Фиг. 1. Зависимость параметров решетки киновари от содержания примесей HgSe и HgTe .

I—V — границы гомогенности киновари при °С: I—300; II—500; III—600; IV—750; V—800.



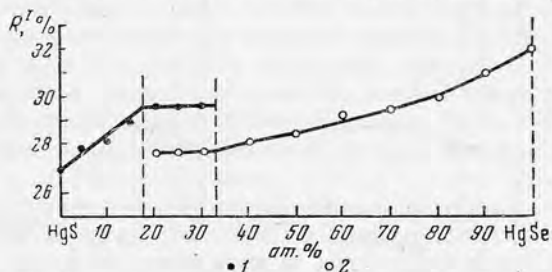
Фиг. 2. Изменение параметра решетки твердых растворов в системе $\text{HgS} - \text{HgSe}$.

$I-II$ — границы гомогенности кубической фазы при температуре
°C: $I - 300$; $II - 600$.

равна при $300^\circ - 16,5\%$, при $600^\circ - 9\%$ и при $800^\circ - 6\% \text{ HgSe}$ (см. фиг. 1).

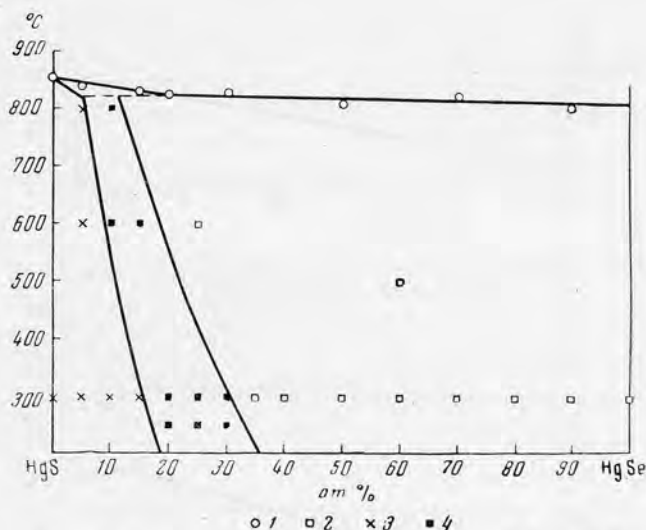
Сплав, содержащий $25\% \text{ HgSe}$, отожженный при 600° , и все образцы с содержанием 35% и более HgSe , отжигавшиеся при 300° , состоят только из одной изотропной фазы. Эта фаза, как и тиманит (HgSe), имеет структуру типа сфалерита. С увеличением содержания селена параметр ячейки линейно возрастает до величины, соответствующей чистому селениду ртути ($6,08 \text{ \AA}$).

На графике зависимости параметра ячейки от состава сплава (см. фиг. 2) видно, что продолжение прямой, проведенной через экспериментальные точки, пересекается с ординатой $100\% \text{ HgS}$ на уровне $5,81 \text{ \AA}$. Эта величина соответствует значению параметра решетки кубической модификации сульфида ртути (Миркин, 1961). Таким образом, изотропная фаза может рассматриваться, как метациннабарит с частичным замещением в нем серы селеном. Метациннаба-



Фиг. 3. Изменение отражательной способности твердых растворов в системе $\text{HgS} - \text{HgSe}$ (образцы отожжены при 300°C).

1 — киноварь; 2 — изотропная фаза.



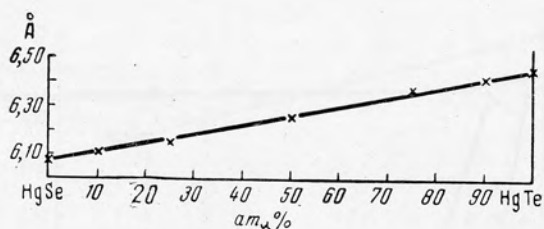
Фиг. 4. Диаграмма состояния системы $\text{HgS} - \text{HgSe}$.

1 — эффекты на кривых охлаждения; 2 — одна изотропная фаза;
3 — одна киноварная фаза; 4 — киноварь и изотропная фаза.

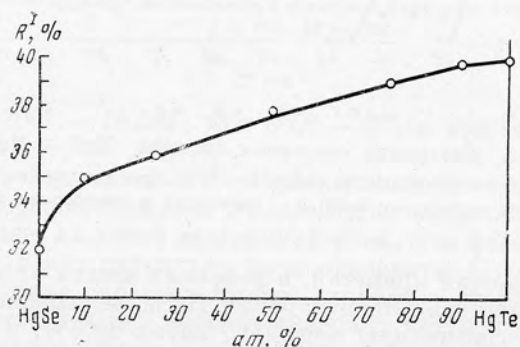
рит, не содержащий примесей, в условиях наших опытов получен не был. Минимальная концентрация HgSe , делающая устойчивой кубическую модификацию при 300° , равна 30,5%, а при 600° — 18%. Эти пределы определены по значению параметров решетки в двухфазных образцах и, так же как и для твердых растворов со структурой киновари, подтверждаются измерениями отражательной способности (см. фиг. 3). На основании изложенных данных построена диаграмма состояния системы $\text{HgS} - \text{HgSe}$ (см. фиг. 4). Температуры плавления на диаграмме приведены по результатам записей кривых охлаждения сплавов, сопровождавшихся визуальным контролем. Кривая солидус не показана, так как при нагревании отожженных образцов получить четкие термические эффекты не удалось.

Система $\text{HgSe} - \text{HgTe}$. Данные Е. И. Никольской и А. Р. Регель о существовании непрерывного ряда твердых растворов между селенидом и теллуридом ртути полностью подтвердились. Несколько приготовленных нами сплавов из этой системы состояло из одной изотропной фазы со структурой типа сфалерита. Зависимость параметра решетки, температуры плавления и отражательной способности от состава сплавов в системе $\text{HgSe} - \text{HgTe}$ приведена на фиг. 5—7.

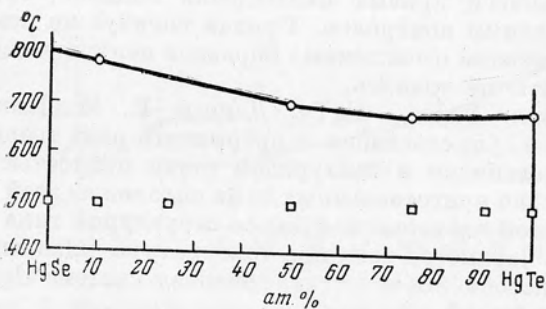
Система $\text{HgS} - \text{HgTe}$. Растворимость теллурида ртути в киновари значительно ниже, чем селенида. Уже при содержании



Фиг. 5. Изменение параметра решетки твердых растворов в системе HgSe — HgTe.

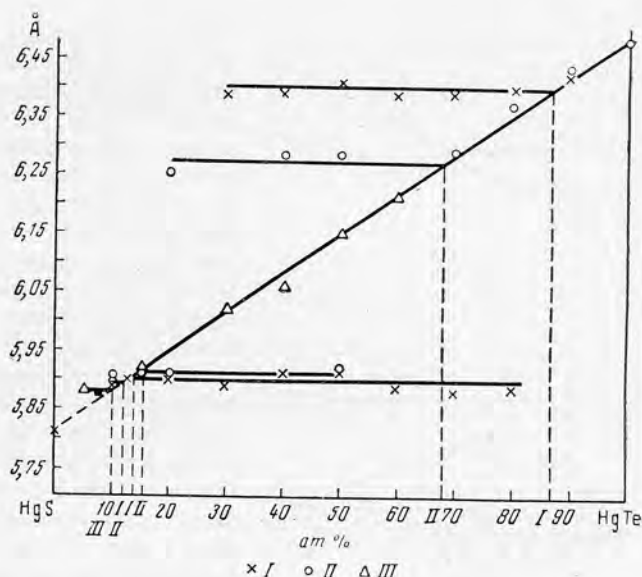


Фиг. 6. Изменение отражательной способности твердых растворов в системе HgSe — HgTe.



Фиг. 7. Диаграмма плавокости системы HgSe — HgTe.

Обозначения те же, что и на фиг. 4.

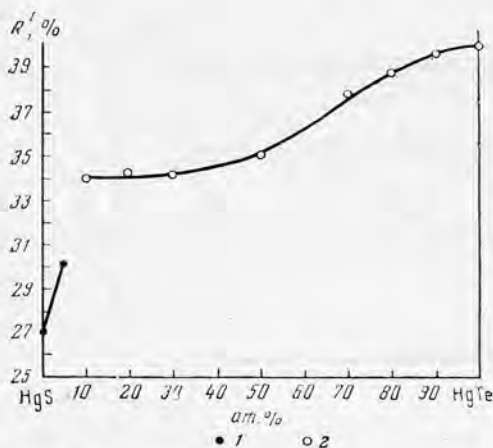


Фиг. 8. Изменение параметров решетки твердых растворов в системе HgS — HgTe.

I—IV — границы гомогенности изотропной фазы при температуре °C: I — 300; II — 500; III — 600.

5% HgTe в сплавах, отожженных при 300—600°, появляется изотропная фаза, и лишь при 2,5% теллурида были получены гомогенные образцы киновари. Присутствие теллура резко увеличивает параметры решетки киновари (до $a_0 = 4,18$, $C_0 = 9,51$ Å) (см. фиг. 1). С понижением температуры параметры киновари в двухфазных образцах несколько уменьшаются. Это свидетельствует об уменьшении растворимости HgTe в киновари от 5% при 750° до 3,5% при 300°. С дальнейшим снижением температуры предел растворимости, вероятно, будет еще меньше, но очевидно, что и при 50—100° киноварь может содержать в виде изоморфной примеси не менее 1,5—2,0% HgTe (~1 вес. % Te).

Так же как и у киновари, размер ячейки второй фазы в сплавах, содержащих от 5 до 10% HgTe, мало зависит от температуры отжига (фиг. 8). Параметр решетки этой фазы, имеющий структуру типа сфалерита, изменяется в пределах от 5,87 до 5,90 Å. Это соответствует смещению правой границы двухфазной области с понижением температуры в сторону больших концентраций HgTe (фиг. 10). Приведенные параметры решетки больше, чем у метацинабарита (5,81 Å), значительно меньше, чем у теллурида ртути (6,48 Å) и соответствуют их твердому раствору, содержащему 90—88% HgTe и 10—12% HgS. Как и в системе HgS — HgSe, этот



Фиг. 9. Изменение отражательной способности твердых растворов в системе HgS—HgTe.

1 — киноварь; 2 — изотропная фаза.

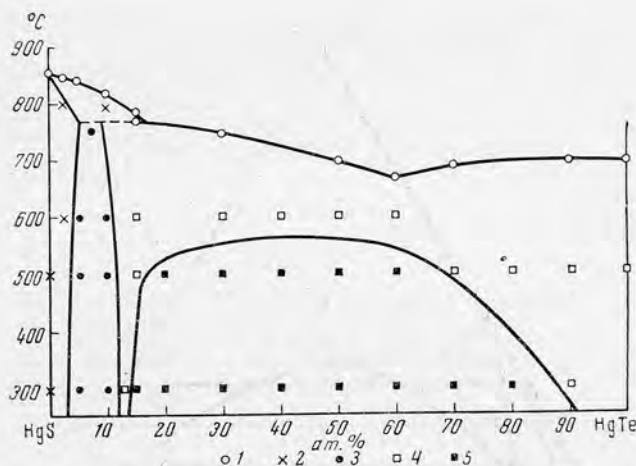
ром — «колорадоит». Обе фазы имеют структуру типа сфалерита. Отражательная способность фазы, богатой теллуром, значительно выше, чем фазы, богатой серой. Разрыв смесимости, определенный по значениям параметров решетки, распространяется при 500° от 16 до 68%, а при 300° от 14 до 88% HgTe. Таким образом, при 300° ширина области гомогенности богатой серой твердого раствора составляет всего 2% (от 12 до 14% HgTe).

Система HgS — HgSe — HgTe. С целью выяснения влияния присутствия селена на устойчивость твердых растворов в системе HgS — HgTe была изучена часть тройной системы HgS — HgSe — HgTe. Исследовано два сечения этой системы с постоянным содержанием HgSe, равным 10 и 20%, и, кроме того, приготовлено несколько сплавов с более высокой концентрацией селенида. Результаты приведены в таблице и на фиг. 11 и 12.

На фиг. 12 показаны поля устойчивости фаз при 300°. Большую часть треугольника занимает поле тройных твердых растворов со структурой типа сфалерита. Область несмесимости, лежащая в пределах этого поля, быстро сужается по мере удаления от стороны HgS — HgTe. Если в отсутствии селена составы фаз в сплавах из области несмесимости различаются по содержанию HgTe на 47%, то в первом сечении (10% HgSe) этот разрыв сокращается до 57%, а во втором — до 20%. При 30% HgSe области несмесимости между сульфидом и теллуридом уже не существует.

Несколько сплавов из тройной системы было отожжено при 500°. Сплав с отношением S: Te = 1:1 и 10% HgSe (2,8 вес.%)

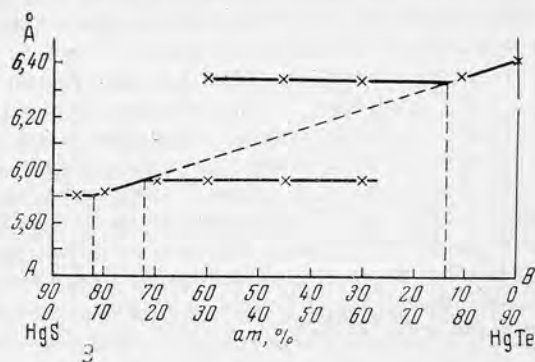
твердый раствор можно рассматривать как метациннабарит с изоморфной примесью HgTe. При высоких температурах этот «метациннабарит» образует непрерывный ряд твердых растворов с теллуридом. На это указывает гомогенность сплавов, отожженных при 600° в интервале от 15 до 100% HgTe, и линейная зависимость параметра решетки от состава (см. фиг. 8). Однако здесь в отличие от системы HgS — HgSe твердые растворы в этой области с понижением температуры распадаются на две фазы: богатую серой — «метациннабарит» и богатую теллу-



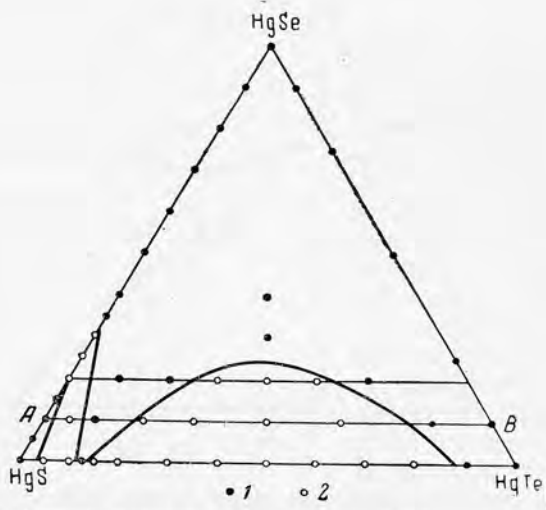
Фиг. 10. Диаграмма состояния системы $\text{HgS} - \text{HgTe}$.

1 — эффекты на кривых охлаждения; 2 — одна кинноварная фаза; 3 — кинноварная и изотропная фазы; 4 — одна изотропная фаза; 5 — две изотропные фазы.

оказался гомогенным. Следовательно, посредническая роль селена при 500° проявляется резко, так как при этой температуре разрыв смесимости на стороне $\text{HgS} - \text{HgTe}$ составляет еще около 52%. Таким образом, предположение В. В. Щербины (1937) о посреднической роли селена между серой и теллуrom, доказанное нами ранее при изучении системы $\text{PbS} - \text{PbSe} - \text{PbTe}$ (Малевский, 1964), полностью подтвердилось. Следует заметить, что этот вывод относится к области, где присутствие примесей не приводит к изменению модификации основной фазы. Наоборот, если после определенного предела примесь каждого из двух компонентов вызывает одинаковое изменение структуры компонента-хозяина, то присутствие одного из них должно вызывать уменьшение растворимости



Фиг. 11. Изменение параметров решетки твердых растворов в сечении системы $\text{HgS} - \text{HgSe} - \text{HgTe}$ с постоянным содержанием HgSe , равным 10%. При 300°C .



Фиг. 12. Изотермическое сечение системы $\text{HgS} - \text{HgSe} - \text{HgTe}$ при 300°C .

1 — однофазные образцы; 2 — двухфазные образцы.

второго в фазе с первоначальной структурой. Так, в киноварь, содержащую 10% HgSe при 300° , может войти не более 1,5% HgTe , вместо 3,5% при отсутствии селена. При содержании 10% HgSe и 10% HgTe устойчивой является кубическая модификация, в то время как при отсутствии селена эта модификация становится стабильной только при 12% HgTe , а при отсутствии теллура — лишь при 35% HgSe .

Об устойчивости киновари и метациннабарита

На диаграммах состояния систем $\text{HgS} - \text{HgSe}$, $\text{HgS} - \text{HgTe}$ показано, что вплоть до температуры плавления устойчивой модификацией сульфида ртути является киноварь, а модификация, содержащая 3,67 вес. % Se или 4,77 вес. % Te, образуется по перитектической реакции. Эта конфигурация богатых серой частей диаграмм вытекает из положения границ гомогенности твердых растворов со структурой киновари и сфалерита. Существование перитектической реакции в системе $\text{HgS} - \text{HgTe}$ подтверждается четким переломом на кривой ликвидуса, отмечаемым при содержании около 20% HgTe и температуре $760-770^\circ \text{C}$. Кроме того, структура ряда двухфазных сплавов из обеих систем с определенностью указывает на то, что киноварь кристаллизовалась из расплава раньше изотропной фазы. Особенно четко это видно в сплаве, содержащем 10% HgTe , который был закален после 8-часового от-

Химический состав, температура отжига и фазовый состав сплавов системы HgS — HgSe — HgTe

Молярный состав, %			Температура отжига, °C	Фазовый состав (по шлифам)	Параметры решетки, Å
HgS	HgSe	HgTe			
90	10	—	300	Киноварь	$a = 4,15;$ $c = 9,50$
85	10	5	300	Изотропная фаза + киноварь	$a = 5,91$
80	10	10	300	Одна изотропная фаза	$a = 5,92$
70	10	20	300	Две изотропные фазы	$a_1 = 5,96$
60	10	30	300	» » »	$\begin{cases} a_1 = 5,96 \\ a_2 = 6,35 \end{cases}$
45	10	45	300	» » »	$\begin{cases} a_1 = 5,96 \\ a_2 = 6,35 \end{cases}$
30	10	60	300	» » »	$\begin{cases} a_1 = 5,97 \\ a_2 = 6,34 \end{cases}$
12	10	78	300	Одна изотропная фаза	$a = 6,36$
—	10	90	300	» » »	$a = 6,44$
80	20	—	300	{ Киноварь + изотропная фаза	$a = 4,18;$ $c = 9,56$ $a = 5,90$
70	20	10	300	Одна изотропная фаза	$a = 5,95$
60	20	20	300	» » »	$a = 5,99$
50	20	30	300	Две изотропные фазы	
40	20	40	300	» » »	$a_1 = 6,01$
32	20	48	300	» » »	$a_2 = 6,21$
20	20	60	300	Одна изотропная фаза	$a = 6,26$
35	30	35	300	» » »	
30	40	30	300	» » »	$a = 6,07$
45	10	45	500	» » »	
40	20	40	500	» » »	
30	40	30	500	» » »	

жиги от температуры 790°. Здесь изотропная фаза присутствует только в центральной части королька, заполняя промежутки между крупными зернами киновари. Характерно, что киноварь в этом образце имеет меньшие параметры (соответственно, меньшее содержание теллура), чем в образце, отжигавшемся при 750°. Таким образом, температура перитектики в системе HgS — HgTe лежит между 750 и 790°.

Сульфид ртути без примеси селена или теллура был синтезирован нами путем длительного отжига стехиометрической смеси ртути и серы при 300 и 500° и путем сплавления при 870°. Исследо-

вание шлифов под микроскопом и рентгенографический анализ показали, что во всех случаях полученный продукт состоял только из киноvari. Диксон и Таннел связывают отсутствие метациннабарита в охлажденных образцах с быстрым переходом его в киноварь при 344° . Если такой переход существует, он должен сопровождаться термическим эффектом. Однако при трижды проведенном термическом анализе искусственной и природной киноvari на кривых нагревания и охлаждения не было получено никаких эффектов, кроме плавления и кристаллизации ($865-860^{\circ}$).

Для того чтобы убедиться в отсутствии инверсии киноварь-метациннабарит при указанной Диксоном и Таннелем температуре, нами был проделан следующий опыт. Образец сплошной крупнокристаллической киноvari из Якутии был разделен на три куса размером около 8 мм в поперечнике. Два из них были прокалены в эвакуированных ампулах при 360 и 500° в течение 12 час. Сравнение шлифов прокаленных и ненагревавшегося кусков показало полную идентичность их структуры. Размер зерен киноvari после прокаливании остался неизменным (1,5—3 мм). В шлифах нагревавшихся кусков под микроскопом не было обнаружено никаких трещин или деформаций, которые неизбежно должны были бы появиться в случае превращения киноvari в метациннабарит ввиду заметного различия их плотности. Все это несомненно указывает на отсутствие превращения киноvari в метациннабарит даже при 500° .

Свои выводы об инверсии сульфида ртути Диксон и Таннел в значительной мере основывают на почернении киноvari при нагревании выше 344° и восстановлении красного цвета при охлаждении. В нашем опыте оба нагревавшихся куса киноvari почернели с поверхности и сохранили этот цвет после охлаждения. Та же киноварь, измельченная в порошок (0,5 мм), отжигавшаяся в течение 10 час при 380° , также почернела, но при охлаждении уже через 10 мин после извлечения ампулы из печи снова приобрела красный цвет. Тот же порошок вторично нагревался до 380° и затем отжигался в течение 20 час при 320° . Однако этот отжиг не привел к восстановлению красного цвета — при извлечении из печи порошок был черным и покраснел только после охлаждения до комнатной температуры. При нагревании на воздухе почернение происходит быстрее и при более низкой температуре. Порошок киноvari, помещенный в нагретую до 250° печь в фарфоровой лодочке, почернел уже через 5 мин и также быстро восстановил красный цвет после извлечения из печи.

Почернение киноvari наблюдается и в природных условиях. При более или менее длительном воздействии солнечного света поверхность киноvari покрывается тонкой пленкой черного цвета, напоминающей пустынный загар. В. П. Федорчук (1956) объясняет это явление разложением поверхностного слоя киноvari, сопровождающимся образованием мельчайших капелек ртути.

Природа почернения при нагревании вероятно иная. Можно даже допустить, что оно связано с образованием метациннабарита. Но проведенные опыты достаточно убедительно показывают, что изменение цвета — чисто поверхностное явление, не связанное с определенной температурой. Следовательно, оно ни в какой мере не может служить критерием для определения температуры инверсии. Таким образом, вывод об устойчивости гексагональной модификации ртути вплоть до плавления, сделанный на основании исследования синтетических продуктов, подтвердился опытами с природной киноварью.

Поскольку киноварь имеет иную структуру, чем селенид и теллурид, разрыв смесимости в системах $\text{HgS} - \text{HgSe}$ и $\text{HgS} - \text{HgTe}$ неизбежен. Однако метастабильный сульфид ртути — метациннабарит, имеющий такую же структуру, как и два других компонента, легко получается путем осаждения из растворов (Пиотровский, 1958) и достаточно часто встречается в природе. Тот факт, что мы не получили метациннабарита, содержащего менее 3,67 вес. % Se или 4,77 вес. % Te, объясняется не отсутствием изоморфизма, а метастабильностью кубической модификации твердых растворов в этом интервале.

Образование таких твердых растворов в природе в тех же условиях, в которых формируется метациннабарит, представляется вполне вероятным.

Выводы

1. Селен и теллур до определенных пределов могут входить в киноварь, изоморфно замещая серу. При 300°C эти пределы равны: для селена 5,4 вес. % (16,5 ат. % HgSe), для теллура 1,8 вес. % (3,5 ат. % HgTe). С понижением температуры предел растворимости селена в киновари повышается, а теллура — понижается.

2. Киноварь — единственная стабильная модификация сульфида ртути, сохраняющаяся вплоть до температуры плавления ($862 \pm 5^\circ \text{C}$).

3. Твердые растворы со структурой сфалерита в системе $\text{HgS} - \text{HgSe}$ устойчивы в интервале от 100 до 18 ат. % HgSe при 600° и до 30,5 ат. % HgSe при 300° . В системе $\text{HgS} - \text{HgTe}$ при 600° твердые растворы существуют в пределах от 100 до 11% HgTe . При более низких температурах этот ряд распадается на две изоструктурные фазы, имеющие при 300°C интервалы гомогенности от 86 до 88% HgS и от 88 до 100% HgTe . Присутствие селена сокращает разрыв смесимости между этими фазами.

4. Твердые растворы с кубической решеткой, содержащие меньше селенида или теллурида, чем указано в п. 3, так же как и не содержащая примесей кубическая модификация сульфида — метациннабарит нами не получены, но могут, по-видимому, формироваться в природе как метастабильные фазы.

Л и т е р а т у р а

- М а л е в с к и й А. Ю. О влиянии селена на изоморфное замещение серы теллуrom в сульфидах.— ДАН СССР, 1963, т. 152, № 1.
- М и р к и н Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Физматгиз, М., 1961.
- Н и к о л ь с к а я Е. И. и Р е г е л ь А. Р. Образование твердых растворов и магнитная восприимчивость в системах $HgTe - HgSe$, $HgTe - HgS$, $HgSe - HgS$.— ЖТФ, 1955, т. XXV, вып. 8.
- П и о т р о в с к и й Г. А. К вопросу о генезисе киновари и метациннабарита.— Минер. сб. Львовского геол. об-ва, 1958, № 12.
- Ф е д о р ч у к В. П. К минералогии низкотемпературных месторождений Южной Ферганы.— Записки Узбекист. отд-ния Всес. минер. об-ва, 1956, вып. 10.
- Ч ж у н Ц з я - ж у н. О селенсодержащей сурьмяно-ртутной формации.— Геохимия, 1962, № 8.
- Щ е р б и н а В. В. Основные черты геохимии теллура.— Изв. АН СССР, серия геол., 1937, № 5.
- A l l e n Z. T., C r e n s h a w J. L and M e r w i n H. Z. The sulphides of zinc, cadmium and mercury; their crystalline forms and genetic conditions.— Amer. J. Sci., 1912, ser. 4, 34 (whole no 184).
- D i c k s o n F r a n k W. and T u n n e l l G. Stability relations of cinnabar and metacinnabar.— Amer. Mineral., 1959, v. 44, 6, 5.
- E a r l e y J. W. Description and synthesis of the selenide minerals.— Amer. Mineral., 1950, 35, № 5—6.

Н. И. Разенкова, Г. Ф. Галактионова

О ПОВЕДЕНИИ ИНДИЯ И ЕГО ФОРМЕ НАХОЖДЕНИЯ В МИНЕРАЛАХ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Распространение индия в зоне окисления

В гипогенных сульфидных месторождениях индий присутствует в основном в виде изоморфной примеси в некоторых сульфидных минералах и значительно реже — в алюмосиликатах жильных и вмещающих пород. Содержание его в минералах обычно невелико и измеряется сотыми и тысячными долями процента. Наибольшее сходство по кристаллохимическим и химическим признакам In имеет с Zn, Fe и Sn (Боровик и др., 1938, 1939; Прокопенко, 1941; Иванов и др., 1960, 1961). Это приводит к довольно широкому рассеиванию данного элемента в кристаллических решетках ряда сульфидов двухвалентных элементов, что А. Е. Ферсманом (1939) объясняется явлением полярного изоморфизма с улавливанием индия ионами низшей валентности, но относительно близкими к нему по объему.

Максимальными содержаниями индия чаще всего характеризуются сфалериты (0,1%), в отдельных случаях концентрации индия в них поднимаются до 1% (Egämetä, 1938). Менее высокие его концентрации обычны для станнина, касситерита, халькопирита и галенита (0,001%). В последнее время появилось сообщение (Генкин и Муравьева, 1963) о существовании самостоятельных минералов индия: сульфида индита FeIn_2S_4 и гидроокиси джалиндита $\text{In}(\text{OH})_3$.

Вопросу о геохимическом поведении индия посвящено довольно много работ. Однако эти данные относятся в основном к эндогенным процессам; сведения же о геохимии индия в зоне гипергенеза носят отрывочный характер. Интересно, что в почвах индий ни разу не был встречен (Виноградов, 1957). Но возможность миграции его подтверждается данными химических анализов морских фосфатов химического и биогенного происхождения, углистых сланцев и золы углей, в которых иногда отмечают присутствие индия (Гольдшмидт, 1938; Rankama, Sackhamäki, 1950).

В зоне окисления сульфидных месторождений (серноколче-

данных, свинцово-цинковых, медных и др.) индий концентрируется очень редко; чаще всего он рассеивается. Повышенные концентрации в гипергенных минералах, если они и имеют место, носят обычно локальный характер. По данным М. Ф. Куликовой (1962), изучавшей зону окисления ряда месторождений Восточного Забайкалья, в цинковых вторичных минералах индий, как правило, встречается в весьма незначительных количествах; часто он совсем не обнаруживается. В парагенетическом ряду цинковых минералов сфалерит — смитсонит — каламин — соконит содержание индия резко падает от сфалерита к последующим членам ряда. Так, для смитсонита характерны содержания его в $0,00n$ — $0,000n\%$ и менее; в каламине индий обычно отсутствует и вновь появляется в соконите в количестве $0,00n\%$. В. И. Вернадский (1911) отмечает, что при выветривании цинковых обманок индий сосредоточивается в смитсонитах, богатых марганцем; отсюда он дает предположение об изоморфизме Zn, Mn, In и образовании $(Zn, Mn \dots In)CO_3$.

Свинцовые минералы зоны окисления содержат большие количества индия, чем цинковые. Так, концентрации индия в биндгеймите часто отвечают $0,0n\%$, а в последнем члене ряда буланжерит — биндгеймит — бедантит происходит дальнейшее его рассеивание. В продуктах окисления галенита — черном и прозрачном церуссита содержание In не превышает $0,00n\%$. Дж. С. Андерсон (1959) отмечает частое присутствие индия в церусситах Брокен-Хилла, Австралия, а И. М. Голованов (1961) — в церусситах месторождения Кургашикан, Средняя Азия. Нередко наблюдаются повышенные количества индия ($0,0n\%$) в лимонитах, ярозитах и в различных железистых охрах. И. М. Голованов (1961) считает, что индий в зоне окисления теряет свою преимущественную связь с цинком и тяготеет к вторичным минералам железа. Количество его в марганцевых минералах обычно гораздо меньше (Erämetsa, 1938; Куликова, 1962). Ряд исследователей связывает наличие индия в вышеназванных минералах с сорбционными свойствами этих образований и геохимическим сходством его с железом.

По данным А. С. Вишневого (1958), для месторождения Са-рыбулак, Центральный Тянь-Шань, содержания индия в минералах зоны окисления поднимаются до $0, n\%$. Так, для ряда образцов гидрогематита и гидрогетита его концентрация составляет $0,6$ — $0,2\%$; очень высокие содержания индия — до $0,2\%$ отмечаются им также для биндгеймита и гидрокасситерита; окислы марганца обеднены индием или не содержат его. Интересно, что содержания In в гипогенном касситерите изученного месторождения не превышают $0,24\%$. По-видимому, данный автор совершенно правильно связывает такие высокие содержания индия в минералах зоны окисления со спецификой геологической обстановки месторождения и минералогическим составом руд: окружающая карбонатная среда приводила к быстрой нейтрализации кислых растворов, поэтому миграция индия не происходила. Высокие адсорбционные свойства ге-

лей гидроокисей железа, олова и сложного теля состава биндгеймита способствовали обогащению их индием.

На медноколчеданном месторождении Блява, Южный Урал, по данным Л. Д. Герман-Русаковой (1962), индий в зоне окисления приурочен к железнякам, сохранившим значительное количество цинка; в гипогенных образованиях этого месторождения он связан с цинковыми рудами и наряду с кадмием входит в решетки сфалеритов и вюртцитов. В некоторых образцах ярозита количества индия колеблются от следов до 0,001%. Значительно обогащены индием гипергенные тонкокристаллические минералы. Например, натриево-железистый алунит содержит индий в количестве 0,0л%, т. е. в 10 000 раз больше его кларка. Делается вывод, что индий обладает ограниченной миграционной способностью; он захватывается по пути миграции сульфатами и гидроокислами железа.

Известно, что при окислении сульфидов — носителей индия в условиях зоны окисления при действии свободного кислорода, а также быстро образующихся серной кислоты и сульфатов железа In вместе с Zn, Cu и другими элементами переходит в сульфат. Сульфат индия — хорошо растворимое соединение; его растворимость в воде при 20° составляет 54 г на 100 г. Водные растворы солей индия, в том числе и его сульфата, склонны к гидролизу, но менее сильно, чем растворы солей галлия и алюминия. Сульфат индия, так же как сульфат алюминия и галлия образует двойные соли с сульфатами K, Rb, Cs и NH₄. Например: $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{K}[\text{In}(\text{SO}_4)_2]$. При упаривании раствора сернокислого индия с избытком серной кислоты при температуре около 50° С выпадают блестящие белые кристаллы ромбической системы состава $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, теряющие воду и серную кислоту при температуре около 250°.

Имеются данные, что при электролизе водных растворов сульфата индия образуются небольшие количества ионов индия более низкой валентности, вероятно, In^+ (Бусев, 1958). Рядом исследователей экспериментально подтверждено, что индий в сернокислом растворе может образовывать комплексные анионы $[\text{In}(\text{SO}_4)_2]^-$ и $[\text{In}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$, а также катионы $[\text{In}(\text{SO}_4)]^+$. Существование комплексных сульфатных ионов в сернокислой среде заставляет думать, что индий может мигрировать в условиях зоны окисления именно в таком виде.

В водных растворах устойчив только ион трехвалентного индия. Соединения индия низких валентностей в присутствии воды легко окисляются до трехвалентного состояния с одновременным выделением металлического индия. Ионы In^{2+} и In^+ быстро исчезают в результате процессов окисления:



Щелочная среда менее благоприятна для образования In^+ и In^{2+} . В щелочных растворах должны образовываться гидроокислы

InOH и $\text{In}(\text{OH})_2$, которые затем дают менее растворимую $\text{In}(\text{OH})_3$ и металлический индий (Блешинский, Абрамова, 1958).

Гидроокись индия обладает ничтожной растворимостью, она представляет собой слабое основание и осаждается из растворов солей индия слабощелочными солями, в том числе ацетатом натрия. В литературе есть указания, что из разбавленных растворов сульфата индия выделяется осадок смешанного состава. По своим свойствам гидроокись индия приближается к гидроокисям других трехвалентных металлов, таких как Al , Ga , Fe , Cr и др.; это быстро стареющая гидроокись.

Экспериментально установлено, что на величину pH осаждения гидроокиси оказывает влияние характер аниона. Так, Б. Н. Иванов-Эмин и Э. А. Остроумов (1944) нашли, что из раствора сульфата индия гидроокись осаждается при pH равном 3,4, а из раствора хлорида — при pH равном 3,7. В первом случае авторы констатируют образование сначала основной соли, а затем гидроокиси. Б. В. Громов (1948), классифицируя гидроокиси металлов по порядку возрастания pH их образования, принимает для индия величину pH ниже 3,5. А. А. Шокол и А. Д. Пахомова (1958) приводят величину pH начала осаждения гидроокиси индия из сернокислых растворов 3,1—3,2.

Расхождение в величинах pH осаждения можно объяснить тем, что гидроокиси металлов почти никогда не осаждаются в чистом виде. Начало осаждения соответствует либо образованию основной соли, либо гидроокиси с некоторой долей основной соли. Величина pH осаждения зависит от целого ряда факторов: концентрации осаждаемого элемента, образования основной соли, порядка смешения растворов и скорости прибавления щелочи. Особенно это должно относиться к природным процессам.

Известно, что в присутствии ионов As^{5+} величина pH начала выпадения гидроокиси индия из сернокислых растворов снижается до 2,1; As^{3+} не оказывает существенного влияния на гидролиз раствора сернокислого индия, особенно в области малых концентраций последнего. Имеются сообщения, что при гидролизе сернокислого индия в присутствии ионов As^{5+} образуется осадок, представляющий собой соединение типа $5\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

А. А. Шокол и А. Д. Пахомова (1958) изучали взаимодействие индия с мышьяковой кислотой в системе сульфат индия — арсенат натрия — серная кислота. В результате экспериментальных исследований установлено, что при pH 3,5 индий полностью осаждается в виде гидроокиси и в виде соединения с мышьяковой кислотой, а при pH 2,2 образуется только белый аморфный осадок ортоарсената индия $\text{InAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Этими же авторами показано, что в присутствии ZnO в осадке резко возрастает содержание мышьяка при практически постоянном в нем количестве In . Они допускают возможность химического взаимодействия

ZnO и As наряду с образованием $\text{InAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В данных условиях при pH 2,5—3,5 индий выпадает в осадок не полностью; в растворе содержится более 20% In.

Условия экспериментов А. А. Шокол и А. Д. Пахомовой близки к условиям зоны окисления сульфидных месторождений.

Произведение растворимости $\text{In}(\text{OH})_3$ составляет величину 10^{-33} . О растворимости гидроокиси индия в растворах сильного основания в литературе имеются противоречивые данные. По результатам работ одних исследователей гидроокись индия растворима в избытке щелочи с образованием растворимого индата: $\text{In}(\text{OH})_3 + 3\text{KOH} \rightarrow \text{K}_3[\text{In}(\text{OH})_6]$. По данным других авторов даже большой избыток щелочи не приводит к переводу гидроокиси индия в раствор. Интересны данные о том, что при избытке KOH или NaOH по отношению к соли индия наблюдается пептизация гидроокиси с образованием отрицательно заряженного коллоидного раствора. В меньшей мере это наблюдается при применении аммиака. Отрицательно заряженные коллоидные частицы гидроокиси стабилизированы, по-видимому, адсорбированными ионами OH^- .

А. А. Шокол и Л. Ф. Козин (1959) экспериментально установили, что индий хорошо соосаждается с гидроокисью железа, причем соосаждение носит адсорбционный характер. Изучение проводилось в условиях, исключающих выпадение $\text{In}(\text{OH})_3$ методом снятия кривой соосаждения (определение количества соосажденного In в образующемся при определенном значении pH раствора осадке гидроокиси железа). Поскольку pH осаждения индия по сравнению с трехвалентным железом отличается больше чем на единицу, появление его в осадке объясняется соосаждением с гидроокисью железа. Для установления природы соосаждения авторами применена методика В. Г. Хлопина, сущность которой заключается в добавлении к раствору, содержащему изучаемый микрокомпонент, готовой твердой фазы. Это позволяет установить, является ли соосаждение индия адсорбционным процессом, так как при этом исключается возможность изоморфного соосаждения. А. А. Шокол и Л. Ф. Козин предполагают, что при соосаждении индия с гидроокисью железа, кроме адсорбционного процесса, происходят и вторичные процессы — взаимодействие адсорбированного индия с гидроокисью железа с образованием твердого раствора. Проведенные рентгенографические исследования осадков гидроокиси железа с соосажденным индием показали нарушение кристаллической решетки как гидроокиси железа, так и гидроокиси индия.

Исходя из изложенных выше химических свойств индия, можно сказать, что в условиях зоны окисления он должен находиться в трехвалентном состоянии. Рассматривая поведение индия при окислении первичных руд с точки зрения его электрохимических свойств, Д. М. Шоу (1959) также приходит к выводу о существовании индия в данных условиях в трехвалентном состоянии. Дейст-

вительно, железо в зоне окисления переходит в окисную форму; окислительно-восстановительный потенциал этой реакции имеет следующее значение: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = +0,77$ в при 25°C и $\text{pH} = 0$.

Можно считать, что такой потенциал выдерживается при обычном выветривании пород. Потенциалы же пар равны: $\text{In}^{2+}/\text{In}^{3+} = +0,45$ в; $\text{In}/\text{In}^{3+} = +0,34$ в (Латимер, 1954). Это говорит о том, что при обычном процессе окисления In должен находиться в трехвалентном состоянии.

Трехвалентный индий, имея ионный потенциал 3,3, относится к элементам с промежуточной величиной ионного потенциала. Поэтому следует ожидать гидролиза поступающего в растворы зоны окисления индия и осаждения его из раствора в виде трудно-растворимых гидроокислов. Несомненно важную роль при концентрации этого элемента играет физико-химическая обстановка, в которой протекает процесс окисления первичных индийсодержащих руд, в частности, кислотность среды. Можно думать, что благоприятными для фиксации индия в зоне окисления являются среды с pH вод не ниже 3,5. Распространенность индия в минералах зоны окисления сульфидных месторождений не определяется, конечно, одними лишь физико-химическими условиями месторождений. Решающую роль играет присутствие или обогащение им данных растворов зоны окисления. При незначительных концентрациях In в растворах даже железистые образования в благоприятной нейтрализующей обстановке оказываются обедненными индием.

Наши экспериментальные исследования формы нахождения индия в минералах — его носителях проводились методами последовательного растворения в соляной кислоте различной концентрации и электролиза наиболее характерных индийсодержащих минералов (лимониты, ярозиты, смитсониты). В результате этих работ предполагалось получить хотя бы приближенные представления о том, входит ли индий изоморфно в окислы железа, сульфаты и т. п. или присутствует в каком-либо ином виде.

Индий определялся колориметрическим флуоресцентным методом, предложенным А. А. Розбианской (1960), при котором интенсивность окраски пропорциональна концентрации его в интервале от 0,1 до 30 γ в 4 мл растворителя. При содержании индия в пробе от 0,0001 до 0,005% для колориметрии используют всю навеску в 0,1—0,2 г; при больших содержаниях индия отбирают аликвотную часть.

Электролиз и последовательное растворение индийсодержащих минералов

Электролиз проводился с целью изучения кинетики перехода индия из содержащих его минералов в слабый раствор соляной кислоты. В обычных опытах последовательного растворения при

pH растворителя несколько меньше 3 наблюдения за кинетикой перехода в раствор изучаемых компонентов затруднены из-за резкого повышения pH суспензии в первые минуты опыта. В связи с этим можно ожидать гидролиз индия, железа и других элементов и выпадение их в виде труднорастворимых гидроокислов, что нарушит картину процесса растворения. Электродиализ же, как более тонкий метод исследования, позволяет удерживать одни и те же условия опыта.

Предварительно перед опытами электролиза индийсодержащих естественных минералов мы провели электродиализ стандартного раствора индия, чтобы определить возможности существования анионов индия в данных условиях. Как показал электродиализ стандартного раствора, почти весь индий обнаруживается в катодной камере; в анодной наблюдается очень незначительная его часть. В дальнейшем мы анализировали лишь пробы католита и только иногда проводили проверочные анализы анолита.

По-видимому, это можно объяснить тем, что в водных растворах индий присутствует главным образом в форме катионов In^{3+} или гидратированных его ионов. В растворах солей индия возможно существование и ионов $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ и $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$. Известно также, что с анионами галогенов, в частности с Cl^- , индий в слабокислых растворах образует хлор-комплексы InCl_2^+ . Все это и объясняет наличие индия именно в католите.

Способность индия восстанавливаться до металла на платиновом катоде вызвала необходимость обработки катодного электрода концентрированной соляной кислотой.

Опыты последовательного растворения In-содержащих минералов производились в дистиллированной H_2O и в слабой соляной кислоте с pH $\sim 2,5$ в 25 мл соответствующего раствора в течение 1 час в стакане и в 2н., 4н., 6н. концентрированной и горячей концентрированной HCl на фильтре обработкой 100 мл кислоты соответствующей концентрации.

Лимониты. Приступая к опытам с индийсодержащими лимонитами, мы исходили из предположения, что индий в этих минералах находится в виде гидроокиси, присутствующей либо самостоятелно, либо структурно связанной с решеткой окиси железа. Сорбционную форму связи индия с лимонитами зоны окисления предполагать не приходится из-за его способности легко гидролизаться при pH $\sim 3,5$. О возможности сорбционной формы аккумуляции индия на гидроокислах железа можно говорить только в применении к начальным стадиям процесса окисления, поскольку железо гидролизуеться раньше индия, начиная с pH $\sim 2,5$. Для решения же вопроса, находится ли гидроокись индия в свободном состоянии или связана с решеткой лимонита, мы провели электродиализ двух образцов, опыты последовательного растворения четырех образцов In-содержащего лимонита и обработку нескольких образцов раствором KOH и формамидом.

Таблица 1

Результаты электродиализа индийсодержащих лимонитов pH средней
камеры 2,1—2,5; навеска 6—10 г

Материал; месторож- дение	Количе- ство пропу- щенного электри- чества, а·час	Содержание элемента в пробе				
		Fe		In		In Fe
		мг	% от со- держания в обр.	мг	% от со- держания в обр.	
Лимонит 0,015% In; Михайловское, Вос- точное Забайкалье катодит		187,5		0,07		0,0002
1	0,5	12,5	0,3	0,004	0,4	0,0003
2	0,5	0,63	0,02	0,004	0,4	0,006
Сумма			0,32		0,8	
Лимонит после элект- родиализа		262,5		0,1		0,0003
Гетит, 0,015% In; Смирновское, Вос- точное Забайкалье катодит		225,0		0,068		0,0003
1	0,5	2,0	0,07	0,010	1,1	0,005
2	0,5	1,63	0,05	0,008	0,9	0,005
Сумма			0,12		2,0	
Гетит после электро- диализа		225,0		0,032		0,0001

Известно, что величина произведения растворимости $\text{Fe}(\text{OH})$ 10^{-38} , а $\text{In}(\text{OH})_3$ 10^{-33} ; поэтому, при наличии двух несвязанных гидроокислов этих элементов следует ожидать несколько больший выход индия по сравнению с железом как в пробах электродиализа, так и в фильтрах опытов последовательного растворения.

При электродиализе лимонитов (табл. 1) процент выхода индия через 0,5 а·час несколько выше, чем железа. Так, для лимонита в первой пробе обогащение индием практически отсутствует (0,4% In и 0,3% Fe от содержания в образце), но во второй пробе он отмечается довольно четко — в катодную камеру переходит 0,4% In и только 0,02% Fe; показательно отношение In/Fe во втором сливе — 0,006 вместо исходного 0,0002. При электродиализе гетита по прохождении первых 0,5 а·час в катодит переходит 1,1% In и 0,07% Fe от их содержания в образце; при прохождении следующих 0,5 а·час — 0,9% In и 0,05% Fe; отношение In/Fe в сливах увеличивается на порядок — с 0,0003 до 0,005. За весь опыт перешло 2,0% индия и 0,12% железа от их содержания в исходном

материале. Условия опытов электродиализа исключили возможность гидролиза и выпадения вторичных труднорастворимых гидроокислов индия (pH раствора средней камеры с суспензией минерала удерживалось в пределах 2,1—2,5).

Приведенное позволяет сказать, что при электродиализе In -содержащих лимонитов происходит несколько более интенсивный выход индия по сравнению с железом; по-видимому, это указывает на наличие хотя бы части не связанных гидроокислов этих элементов, кинетика растворения которых несколько отличается из-за различной величины произведения растворимости.

Опыты последовательного растворения лимонитов в соляной кислоте различной концентрации (табл. 2) более четко подтверждают вывод, сделанный на основе электродиализа. Как видно, водная вытяжка не содержит индия, так как гидроокись индия — труднорастворимое соединение, а присутствие сорбированного индия, по-видимому, невозможно. Для большинства образцов количественно больший процент перехода индия отмечается для фильтратов 2н. и 4н. соляной кислоты. Процентный выход Fe и In в 6н. соляную кислоту практически всюду одинаков, обработка же образцов концентрированной и горячей концентрированной соляной кислотой влечет за собой чаще несколько больший процент извлечения железа, чем индия. Как видно, наиболее благоприятными реагентами из серии растворов соляной кислоты различной концентрации для разделения In и Fe из смеси их гидроокислов являются растворы 2н. и 4н. соляной кислоты.

Если проследить изменение величины отношения In/Fe для всех фильтратов, то видно постепенное ее уменьшение от первых вытяжек к последующим. Так, для лимонита I отношение In/Fe изменяется от 0,006 до 0,0002, для гетита I уменьшается от 0,005 до 0,0001, для лимонита II — от 0,001 до 0,00005 и только для гетита II эта величина остается практически постоянной — 0,0001—0,00008.

Как было отмечено выше, наиболее эффективным для максимального разделения индия и железа является действие 2н. и 4н. растворов соляной кислоты. Поэтому мы провели следующие опыты: навески лимонитов в 2 г с разным содержанием индия в них обработали в химическом стакане раствором 2н. соляной кислоты в течение 6 час; фильтрат взяли на анализ; далее аналогично использовали 4н. соляную кислоту; наконец, провели растворение оставшегося минерала в горячей концентрированной соляной кислоте в течение 3 час. Результаты этих опытов сведены в табл. 3. Как следует из нее, проценты перехода индия в фильтрат 2н. и 4н. соляной кислоты составляют иногда значительно более высокую величину, чем процент перехода железа в те же пробы. Очень показательной является величина отношения In/Fe в фильтратах последовательного растворения одного и того же образца лимонита; так, для лимонита I эта величина изменяется от 0,0026 до

Таблица 2

Результаты последовательного растворения индийсодержащих лимонитов
в соляной кислоте разной концентрации; навески 1,5—3 г

Минерал; месторождение	Растворитель	Содержание элемента в пробе				In/Fe
		Fe		In		
		мг	% от содержа- ния в обр.	мг	% от содержа- ния в обр.	
Лимонит I, 0,015% In; Михайлов- ское Восточное Забайкалье	H ₂ O	Не обн.	—	Сл.	—	—
	p—p HCl с pH					
	2,1—2,5	0,2	0,03	0,001	0,4	0,006
	2 н. HCl	7,5	1,0	0,012	5,3	0,0016
	4 н. »	20,0	2,6	0,028	12,0	0,0014
	6 н. »	20,0	2,6	0,008	3,5	0,0004
	конц. HCl	600,0	80,2	0,136	60,4	0,0002
гор. конц. HCl	100,0	13,3	0,040	17,8	0,0004	
Гетит I, 0,015% In; Смирнов- ское, Восточное Забайкалье	H ₂ O	Не обн.	—	Не обн.	—	—
	p—p HCl с pH					
	2,1—2,5	0,65	0,8	0,003	1,3	0,005
	2 н. HCl	9,0	1,1	0,022	9,6	0,002
	4 н. »	37,5	4,8	0,024	10,4	0,0006
	6 н. »	50,0	6,4	0,012	5,2	0,0002
	конц. HCl	525,0	67,9	0,145	63,0	0,0002
гор. конц. HCl	150,0	19,4	0,024	10,4	0,0001	
Лимонит II, 0,001% In; Акатуйское, Восточное Забайкалье	H ₂ O	Не обн.	—	Не обн.	—	—
	p—p HCl с pH					
	2,1—2,5	0,69	0,07	0,0008	3,2	0,001
	2 н. HCl	37,5	3,8	0,006	24,0	0,0001
	4 н. »	77,5	7,8	0,007	28,0	0,00008
	6 н. »	350,0	35,2	0,008	32,0	0,00002
	конц. HCl	525,0	52,8	0,003	12,0	0,00005
гор. конц. HCl	2,13	0,2	Не обн.	—	—	
Гетит II, 0,005% In; Кансайское, Средняя Азия	2 н. HCl	4,5	0,3	Сл.	—	—
	4 н. »	12,5	0,8	0,001	0,9	0,0001
	6 н. »	38,0	2,9	0,004	3,2	0,0001
	конц. HCl	900,0	68,9	0,090	72,0	0,0001
	гор. конц. HCl	350,0	26,7	0,030	24,0	0,00008

Т а б л и ц а 3

Результаты последовательного растворения индийсодержащих лимонитов в 2 н., 4 н. и горячей концентрированной соляной кислоте

Минерал; месторождение	Растворитель	Содержание элемента в пробе					In/Fe
		Fe		In			
		мг	% от содержания в обр.	мг	% от содержания в обр.		
Лимонит I, 0,015 % In; Михайловское, В. Забайкалье	2н. HCl 4н. HCl гор. конц. HCl	9,5 12,25 525,0	4,2 4,5 65,6	0,025 0,020 0,325	6,2 5,0 81,2	0,0026 0,0016 0,0006	
Лимонит II, 0,0005% In; Акатуйское, В. Забайкалье	2н. HCl 4н. HCl гор. конц. HCl	8,75 22,0 362,5	4,2 2,9 48,9	0,003 0,0007 0,0017	30,0 7,0 17,0	0,0003 0,00003 0,000004	
Гетит, 0,0002% In; Сарыбулакское, Ср. Азия	2н. HCl 4н. HCl гор. конц. HCl	7,0 10,0 450,0	0,9 1,3 60,8	0,001 0,0008 0,0027	25,0 20,0 60,5	0,0001 0,00008 0,000006	

Т а б л и ц а 4

Фазовый анализ индийсодержащих смитсонитов; навески 3,0 и 5,0 г

Минерал; месторождение	Растворитель	Содержание элемента в пробе								In/Zn	In/Fe
		Zn		Fe		In					
		мг	% от исходн. содерж.	мг	% от исходн. содерж.	мг	% от исходн. содерж.	мг	% от исходн. содерж.		
Смитсонит I, 0,00035% In; Кумышканское, Ср. Азия	2н. HCl конц. HCl	1950,0	95,0	0,75	42,8	0,017	90,4	0,000008	0,023		
		Сл.	—	1,0	57,2	0,002	9,6	—	0,0019		
Смитсонит II, 0,0003% In; Кумышканское, Ср. Азия	0,1н. HCl	110,0	15,9	0,35	20,0	0,002	22,2	0,00002	0,005		
	0,5н. HCl	190,0	28,9	0,40	22,8	0,002	22,2	0,00001	0,005		
	1н. HCl	320,0	46,3	0,40	22,8	0,003	32,2	0,000009	0,007		
	2н. HCl	90,0	13,0	0,60	34,3	0,001	10,0	0,00001	0,001		

Примечание. Изученные образцы не содержали Mn.

Примечание. Изученные образцы не содержали Mn.

0,0006, то есть более чем на порядок; для лимонита II и гетита происходит изменение величины отношения In/Fe на два порядка — с 0,0003 до 0,000004 для лимонита II и с 0,0001 до 0,000006 для гетита. Это подтверждает предположение, сделанное на основании предыдущих опытов, что хотя бы часть гидроокиси индия находится в лимонитах в свободном состоянии, а не связана с решеткой минерала.

Используя данные ряда исследователей о том, что гидроокись индия растворяется в избытке щелочи с образованием растворимого индата $\text{Me}_3[\text{In}(\text{OH})_6]$, мы провели опыты по обработке естественных индийсодержащих лимонитов растворами КОН с $\text{pH} \sim 11,0$ и концентрированной КОН. Известно также, что органический реактив формамид (Блешинский и Абрамова, 1958) хорошо растворяет $\text{In}(\text{OH})_3$, поэтому в опытах мы использовали и его. Для этого определенную навеску лимонита (0,5—1,5 г) с известным содержанием индия помещали в химический стакан емкостью 50 мл, заливали соответствующим реактивом при $\text{T} : \text{Ж} = 1 : 20$, производили периодическое нагревание на песочной бане до температуры кипения с постоянным перемешиванием в течение 8 час; после отстаивания фильтрат сливали, пробу тщательно промывали дистиллированной водой на бумажном фильтре, высушивали в сушильном шкафу при температуре 50—70°С и анализировали на индий.

В ряде этих опытов действие формамида и раствора КОН привело к переводу части индия в раствор; перехода в него железа при этом не наблюдалось. По-видимому, эта часть индия находилась в виде свободной гидроокиси, не связанной с лимонитами.

Суммируя результаты опытов электродиализа индийсодержащих лимонитов, последовательного их растворения в соляной кислоте различной концентрации, обработки проб формамидом и растворами КОН, можно сделать выводы, что индий в лимонитах зоны окисления сульфидных месторождений присутствует в виде гидроокиси. Возможно, одна часть этих гидроокислов не связана с решеткой лимонитов и находится в свободном состоянии, другая же — химически связана с $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Первая, свободная, гидроокись индия несколько легче растворяется и при электродиализе, и при последовательном растворении, вторая же остается в лимоните даже при действии на него формамида. Эти выводы хорошо согласуются с данными А. А. Шокол и Л. Ф. Козина (1959), исследовавшими механизм соосаждения индия с гидроокислами железа; они показали, что наряду с адсорбционным процессом (в условиях соответствующих pH растворов) происходит вторичное явление — взаимодействие индия с гидроокислами железа и образование твердого раствора; их рентгенографические анализы искусственно соосажденных осадков Fe и In показали нарушение кристаллической решетки гидроокисей железа и индия.

Возможность изоморфного замещения индием железа в лимонитах можно объяснить, по-видимому, исходя из размеров их эффективных радиусов. Ионные радиусы Fe^{3+} и In^{3+} сильно различаются (они соответственно равны 0,67 и 0,92 Å); структурные типы Fe_2O_3 и In_2O_3 различны; поэтому казалось бы их изоморфизм мало вероятен. Однако близкими величинами являются эффективные радиусы и электроотрицательности; электроотрицательности Fe^{3+} и In^{3+} равны соответственно 1,8 и 1,7 эв (Бацанов, 1962), а их эффективные радиусы в кислородных соединениях 0,93 и 0,97 Å, т. е. они близки. Но изоморфное вхождение индия, по-видимому, количественно ограничено рядом факторов; это приводит к присутствию в образцах лимонитов части индия в виде свободной самостоятельной гидроокиси, несколько легче растворимой, чем гидроокись железа.

Наши экспериментальные данные о вероятном присутствии самостоятельной гидроокиси индия в образованиях зоны окисления подтвердились сообщением А. Д. Генкина и И. В. Муравьевой (1963) о новом гипергенном минерале индия — джакиндите $\text{In}(\text{OH})_3$.

С м и т с о н и т ы. Еще В. И. Вернадский в 1910 г. отмечал, что в смитсонитах из Восточного Теннесси и Виргинии наблюдаются следы индия. Им было сделано предположение, что при выветривании цинковых обманок происходит некоторая концентрация индия в смитсонитах, богатых марганцем, и имеет место его изоморфное вхождение в этот минерал $(\text{Zn}, \text{Mn} \dots, \text{In})\text{CO}_3$. Как отмечалось выше, М. Ф. Куликовой установлены содержания индия в смитсонитах из ряда месторождений Восточного Забайкалья 0,00n — 0,000n%.

Мы имели в своем распоряжении всего два образца индийсодержащих смитсонитов. Химический анализ показал отсутствие в них марганца и наличие железа. При растворении смитсонита в случае изоморфного вхождения в него индия следует ожидать, что основные компоненты минерала — цинк и индий будут извлекаться по мере растворения минерала в том же соотношении, в котором они присутствуют в смитсоните (In/Zn 0,000008 и 0,00001). Результаты фазового анализа смитсонитов приведены в табл. 4.

Как видно, обработка смитсонита I раствором 2н. HCl привела к переводу в фильтрат 95,0% Zn и 90,4% In , т. е. почти весь минерал растворился и большая часть индия оказалась в растворе; железа обнаружено только 42,8% от его содержания в образце. При обработке концентрированной соляной кислотой в раствор перешло 9,6% In и 57,2% Fe при практическом отсутствии в нем Zn . Почти полный выход индия с растворением смитсонита I и постоянство величины In/Zn в исходном минерале и в фильтрате 2н. HCl свидетельствуют, по-видимому, о наличии связи индия с решеткой минерала, о его изоморфном вхождении в смитсонит.

Результаты последовательного растворения смитсонита II в 0,1н., 0,5н., 1н. и 2н. соляной кислоте подтверждают этот вывод. Таким образом, оправдывается, очевидно, предположение В. И. Вернадского, что индий может изоморфно входить в смитсониты. Что касается железа, то часть его присутствует в исследованном образце не как входящая в решетку минерала, а как механическая примесь, менее растворимая, чем карбонат цинка. Возможно, что этой примесью является незначительная железистая обохренность минерала. Эти опыты исключают случай присутствия индия в образце только в виде самостоятельной гидроокиси, т. е. в состоянии, не связанном с решеткой смитсонита. В таком случае выход индия не был бы параллелен выходу цинка, а заметно отстал бы от него, полностью следуя за выходом железа, так как произведение растворимости $ZnCO_3$, равное 10^{-11} , значительно превосходит произведения растворимости $Fe(OH)_3$ и $In(OH)_3$, которые соответственно равны 10^{-38} и 10^{-33} .

Изоморфное вхождение индия в смитсонит объясняется, по-видимому, следующими обстоятельствами. Ионные радиусы Zn^{2+} и In^{3+} равны 0,83 и 0,92 Å, т. е. близки. Величины электроотрицательностей соответственно для цинка и индия 1,6, 1,7 эв, для степени ионности в среднем 60% эффективные радиусы в кислородных соединениях равны для Zn^{2+} 0,97 Å и для In^{3+} так же 0,97 Å. Таким образом, исходя из величин электроотрицательностей и эффективных радиусов, а также одинакового характера связи в кислородных соединениях, изоморфизм индия и цинка вполне вероятен, причем, по-видимому, гетеровалентный изоморфизм между двухвалентным цинком и трехвалентным индием с возможной схемой компенсации валентностей: $2Zn^{2+} \rightarrow In^{3+} + A^+$, где роль A^+ могут выполнять катионы Ag^+ , Cu^+ , K^+ и Na^+ , которые обычны в составе карбонатов зоны окисления.

Если для галлия в условиях зоны окисления сульфидных месторождений имеет место уравнение (Щербина, 1939): $(Zn, Ga)S \rightarrow ZnCO_3 + Ga(OH)_3$, то для индия, по-видимому, уравнение усложняется: $(Zn, In)S \rightarrow (Zn, In)CO_3 + In(OH)_3$, т. е. небольшая часть индия уходит вместе с цинком в зону смитсонита, а основная его часть, легко гидролизуясь, теряет свою геохимическую связь с ним и вместе с железом образует гидроокисные соединения.

Р о з и т ы. В ярозитах индий накапливается в количествах, составляющих 0,00н — 0,0н%. По данным И. М. Голованова (1961), на месторождении Кургашинокан, Средняя Азия, индий обнаружен как в K- и Na-ярозитах, так и в Pb-ярозитах. Очевидно, во всех этих случаях преобладающую роль играет его тяготение к трехвалентному железу.

Опыты последовательного растворения индийсодержащих ярозитов (табл. 5) показали, что при их обработке соляной кислотой разной концентрации все компоненты — индий, натрий, калий, свинец и железо — довольно равномерно поступают в фильтраты.

Результаты последовательного растворения индийсодержащих минералов группы ярозита в соляной кислоте разной концентрации; навески 2,0—10,0 г

Минерал: месторождение	Растворитель	Содержание элементов в пробе										In/Pb	In/Na	In/K	In/Fe
		Pb	Na		K		Fe		In						
			мг	% от соедин.	мг	% от соедин.	мг	% от соедин.	мг	% от соедин.					
Na-K-ярозит, 0,0003% In; Акташское, Ср. Азия	4 н. HCl	Неопр.	—	2,44	0,7	0,89	0,6	14,0	0,7	Необн.	—	—	—	—	—
	6 н. »	»	—	9,34	2,9	4,48	2,9	100,0	4,8	0,001	3,3	—	0,0001	0,0002	0,00001
	Конц. »	»	—	119,15	36,7	88,8	55,5	750,0	36,3	0,013	43,3	—	0,0001	0,0001	0,00002
	гор. конц. HCl	»	—	198,00	59,6	67,0	41,8	1200,0	58,1	0,015	50,0	—	0,00008	0,0002	0,00001
Рь-ярозит; 0,006% In; Мальевское, В. Забайкалье	6 н. HCl	2,9	3,6	0,063	18,9	0,278	14,0	34,0	7,5	0,020	20,8	0,006	0,03	0,07	0,0006
	8 н. »	11,8	14,5	0,066	19,6	0,430	20,5	95,0	20,9	0,030	31,2	0,002	0,4	0,07	0,0003
	10 н. »	48,8	23,2	0,057	16,9	0,525	26,5	125,0	27,6	0,025	26,0	0,001	0,4	0,05	0,0002
	Конц. »	31,2	38,5	0,052	15,4	0,608	30,5	184,0	40,6	0,017	17,0	0,001	0,3	0,03	0,0001
	гор. конц. HCl	16,7	20,6	0,049	14,5	0,190	9,5	15,0	3,3	0,004	4,1	0,0002	0,09	0,02	0,0002
Рь-ярозит, 0,0013% In; Смирновское, В. Забайкалье	6 н. HCl	168,5	18,9	Неопр.	—	Неопр.	—	240,0	20,0	0,012	15,4	0,00009	—	—	0,00005
	8 н. »	160,5	17,9	»	»	»	»	260,0	21,6	0,015	19,2	0,00009	—	—	0,00007
	10 н. »	195,5	21,9	»	»	»	»	230,0	19,1	0,018	23,0	0,00009	—	—	0,00008
	Конц. »	258,5	28,8	»	»	»	»	200,0	16,6	0,013	16,7	0,00006	—	—	0,00006
Рь-ярозит; 0,002% In; Спасское, В. Забайкалье	6 н. HCl	155,0	33,6	Неопр.	—	Неопр.	—	185,0	42,7	0,010	27,7	0,00006	—	—	0,00005
	Конц. »	262,0	56,6	»	»	»	»	230,0	53,1	0,025	69,1	0,00009	—	—	0,0004
	гор. конц. HCl	44,0	9,5	»	»	»	»	18,0	4,1	0,001	2,8	0,00002	—	—	0,00006

Интенсивность разрушения кристаллической решетки минерала обычно возрастает вместе с концентрацией взятого растворителя. Выход In происходит в одинаковой пропорции с Fe, Na, K и Pb. Величины отношений In/Pb, In/Na, In/K и In/Fe для различных фильтратов колеблются в очень незначительной степени.

Известно, что сульфат индия может образовывать двойные соли с сульфатом калия $K[In(SO_4)_2]$. Поэтому в случае присутствия индия в ярозитах представляется возможным его вхождение в ярозит — двойной сульфат железа и калия — в виде изоморфной примеси, путем замещения им железа. Последнее справедливо и для плюмбоязозита. По-видимому, происходит замена катионов одной и той же валентности, обладающими практически одинаковыми величинами электроотрицательностей (1,8 для Fe^{3+} и 1,7 *эв* для In^{3+}) и близкими размерами эффективных радиусов (0,93 и 0,97 Å соответственно для Fe^{3+} и In^{3+}).

Вхождение индия в минералы группы ярозита на место железа напоминает случай изоморфного замещения железа алюминием в ряду ярозит — алунит с образованием промежуточных членов алунито-язозитов. В данном же случае мы наблюдаем образование двойных солей $K(Fe, In)_3[SO_4]_2[OH]_6$ и $Pb(Fe, In)_6[SO_4]_4[OH]_{12}$, где, очевидно, часть железа замещена индием.

Закключение

Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о процессе перемещения индия в поверхностной зоне при известных условиях. Возможности этого передвижения несколько ограничены по сравнению с другими элементами. При наличии же достаточно кислых растворов может осуществляться его перенос в значительно больших массах. Действительно, в начальный период в кислых растворах индий образует хорошо растворимый сульфат. В это время происходит его максимальный вынос и рассеивание. Миграция может идти как в виде устойчивого в водных растворах катиона In^{3+} или гидратированной его формы $[In(H_2O)_xOH]^{y+}$, так и в виде сульфатных комплексов $[In(SO_4)]^+$, $[In(SO_4)_2]^-$ и $[In(SO_4)_3]^{3-}$, существование которых в сернокислом растворе экспериментально доказано рядом исследователей.

Наличие Cl^- в водах зоны окисления дает возможность предположить существование там хлоридных комплексов индия. Согласно данным В. В. Щербины (1962), индий вместе с Fe, Zn и др. принадлежит к тем элементам периодической системы, которые образуют устойчивые хлоридные комплексы; для трехвалентного железа доказаны комплексные соединения с хлором типа Na_3FeCl_6 или $NaFeCl_4$ и возможность переноса железа в виде ионов $[FeCl_6]^{3-}$ и $[FeCl_4]^-$. Что касается индия, то он вполне может образовывать хлороиндаты натрия Na_3InCl_6 или любого щелочного металла Me_3InCl_6 и Me_2InCl_5 (Шеллер, Поуэлл, 1962). Поэтому, возможно,

в форме аналогичных железу хлоридных комплексов $[\text{InCl}_6]^{3-}$ и $[\text{InCl}_5]^{2-}$ происходит перенос и индия в зоне гипергенеза.

Допуская перенос индия в виде комплексных соединений, можно, вероятно, расширить представление о кажущейся очень незначительной его миграции в связи с легким гидролизом солей индия и образованием труднорастворимых гидроокислов уже на ранних стадиях развития зоны окисления.

Процесс сорбции ионов индия может идти только в начальные моменты становления зоны окисления в условиях кислой среды. Далее, при нейтрализующем действии окружающих пород кислотность растворов постепенно уменьшается. В связи с этим происходит гидролиз и коагуляция индия из растворов, а также «сбрасывание» ранее сорбированного индия. Но и в этот период может происходить его дальнейшее рассеивание. Достаточно вспомнить о миграционной способности железа в условиях зоны окисления в виде золя гидроокиси; по-видимому, вместе с железом также в виде коллоидной взвеси мигрирует и индий. В среде, содержащей не только мышьяк, но и цинк, при повышении щелочности происходит не полный гидролиз индия, поэтому в этих условиях индий также может частично переноситься.

Изложенные краткие данные о миграционной способности индия в зоне гипергенеза позволяют заключить, что индий хотя и обладает резко пониженной по сравнению с рядом других элементов миграционной способностью, может при известных условиях переноситься на значительные расстояния.

Поскольку обычно близонейтральные условия, основным в поведении индия в зоне окисления приходится считать явление осаждения его в виде гидроокиси. Ионный потенциал индия достаточно высок для того, чтобы происходило практически количественное его осаждение вместе с другими осадками продуктов гидролиза. К тому же ионные потенциалы In и Fe довольно близки, а обстановка благоприятна для осаждения обоих этих элементов. Поэтому мы часто находим индий в железистых образованиях зоны окисления.

Частая встречаемость индия в лимонитах железных шпал, по-видимому, связана со следующими факторами: 1) высокими адсорбционными свойствами железистых коллоидных образований по отношению к индию; 2) близостью химических свойств железа и индия и их гидроокислов; 3) различным зарядом коллоидных гидроокислов железа и индия в кислых средах: коллоидная гидроокись индия, как известно, имеет отрицательный заряд, тогда как гидроокись железа в зависимости от кислотности раствора может приобретать и положительный, и отрицательный заряд. Заряжаясь положительно в кислых средах (до pH 6,2) количественно преобладающая гидроокись железа захватывает противоположно заряженную гидроокись индия, которая тонкодисперсно распределяется в первой.

Химический состав минералов, с которыми индий ассоциирует, указывает на то, что элементы, совместно встречающиеся в эндогенных месторождениях, например, индий и цинк, в зоне окисления образуют соединения с различными свойствами, что приводит к их обособлению. В то время как цинк охотно образует гидросиликаты и карбонаты, для индия уже на ранних стадиях развития зоны окисления в результате реакций гидролиза характерно образование труднорастворимых гидроокислов. Правда, небольшая часть индия может, по-видимому, входить в состав карбоната цинка. Связь индия с железом, имеющаяся в гипогенных условиях, продолжается и в процессе гипергенеза; здесь их сближает, вероятно, не столько геохимическое сходство, сколько аналогия химических свойств трехвалентных индия и железа и их гидроокислов. Причем имеет место, очевидно, некоторое химическое взаимодействие соединений индия и железа, приводящее к вхождению части индия в решетку гидроокислов железа; последнее возможно из-за близости таких кристаллохимических констант как электроотрицательность и эффективные радиусы в кислородных соединениях трехвалентных железа и индия. Та же близость свойств In^{3+} и Fe^{3+} позволяет индию замещать железо в таких минералах, как минералы группы ярозита.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность М. Ф. Куликовой за предоставление ряда образцов из свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья, а также Н. Д. Синдеевой за прочтение статьи в рукописи и ценные замечания.

Л и т е р а т у р а

- Андерсон Дж. С. Геохимия индия.— Сб. Геохимия редких элементов. М., 1959.
- Бацанов С. С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Изд. Сиб. отд. АН СССР, Новосибирск, 1962.
- Блешинский С. В., Абрамова В. Ф. Химия индия. Изд. АН КиргССР. Фрунзе, 1958.
- Боровик С. А., Влодовец Н. И., Прокопенко Н. М. Распространение индия в свинцово-цинковых месторождениях Средней Азии.— Изв. АН СССР, серия геол., 1938, № 2.
- Боровик С. А., Прокопенко Н. И. Новые данные о распространении индия в Казахстане.— ДАН СССР, 1939, т. XXIV, вып. 9.
- Бусев А. И. Аналитическая химия индия. Изд-во АН СССР, 1958.
- Вернадский В. И. Заметки о распространении химических элементов в земной коре. IV. О распространении индия.— Изв. АН СССР, 1911, № 3, 187—193.
- Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. Изд-во АН СССР, М., 1957.
- Вишняевский А. С. Новые данные о распространении индия в минералах зоны окисления.— Геохимия, 1958, № 7, 683—686.
- Генкин А. Д. и Муравьева И. В. Индит и джалиндит — новые минералы индия.— Записки Всес. минер. об-ва, 1963, серия 2, ч. 92, вып. 4.

- Герман-Русакова Л. Д. Миграция элементов в зоне окисления Блявинского месторождения на Южном Урале.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1962, вып. 68.
- Голованов И. М. Минералогия и геохимические особенности зоны гипергенеза полиметаллического месторождения Кургашинокан (УзССР). Автореф. канд. дисс. Ташкент, 1961.
- Гольдшмидт В. М. Принципы распределения химических элементов в минералах и горных породах.— Сб. статей по геохимии редких элементов. ГОНТИ, М., 1938.
- Громов Б. В. Осаждение гидроокисей в гидрометаллургии цинка.— Цветные металлы, 1948, № 3.
- Иванов В. В. и Волгин В. Ю. Новые данные о природных концентрациях индия.— ДАН СССР, 1960, т. 130, № 2.
- Иванов В. В., Розбианская А. А. Геохимия индия в касситерито-силикатно-сульфидных рудах.— Геохимия, 1961, № 1.
- Иванов-Эмин Б. Н., Остроумов Э. А. К химии индия.— Журнал общей химии, 1944, вып. 14, № 7—8.
- Куликова М. Ф. Поведение индия в зоне окисления некоторых полиметаллических месторождений Восточного Забайкалья.— Геохимия, 1962, № 7.
- Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. Изд-во ИЛ, 1954.
- Прокоров Н. М. Распространение индия в Забайкалье.— ДАН СССР, новая серия, 1941, т. 31, № 9.
- Розбианская А. А. Определение индия в касситеритах.— Труды ИМГРЭ АН СССР. Методические материалы, 1960, вып. 2.
- Ферсман А. Е. Геохимия. Т. 4, Изд-во АН СССР, 1939.
- Шокол А. А. и Пахомова А. Д. О взаимодействии индия с ионами мышьяковой кислоты.— Журнал Прикл. химии, 1958, т. 31, № 1.
- Шокол А. А., Козин Л. Ф. Соосаждение индия с гидроокисью железа.— Журнал прикл. химии, 1959, № 7.
- Шоуд М. Геохимия индия.— Сб. Геохимия редких элементов, 1939, № 1.
- Щербина В. В. Геохимия. Изд-во АН СССР, 1939.
- Щербина В. В. Способы выяснения форм переноса химических элементов в химических процессах.— Геохимия, 1962, № 11.
- Erämettä O. Über die verbreitung des indiums in finnischen mineralen und über seine trennung von anderen metallen.— Ann. Acad. Sci. Fennica, 1938, Ser. A, 50 (N 1).
- Rankama K., Sackama J. Geochemistry. Chicago, 1950.

Н. Б. Дьячкова

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОКИСЛЕНИЮ НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛОВ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА

Селен и теллур — частые спутники сульфидных руд. Поведение этих элементов, особенно теллура, при процессах окисления, изучено далеко не достаточно. Целью нашей работы являлось экспериментальное изучение поведения селена и теллура в окислительных условиях. Были проведены опыты по окислению кислородом в различных средах некоторых минералов селена и теллура и их смесей с пиритом.

Минералы, предназначенные для окисления: селенсодержащий галенит, клаусталит и алтаит готовились искусственным путем. Это давало неограниченное количество материала для экспериментов и гарантировало от появления побочных процессов во время окисления, происходящих под влиянием примесей, присутствующих обычно в природном материале.

Методика работы

Приготовление искусственных минералов мы проводили методом пиросинтеза. Химически чистые реактивы: свинец, селен, сера и теллур в стехиомических количествах сплавляли в запаянных кварцевых ампулах. Перед запаиванием воздух из ампул откачивали до разряжения $4-5 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст. Ампулы нагревали до заданной температуры ($1000-1200^\circ\text{C}$) в силитовых печах. Температуру измеряли с помощью платино-платинородиевой термомпары и потенциометра ЭПП-01.

Составы полученных образцов и режимы их синтеза помещены в табл. 1.

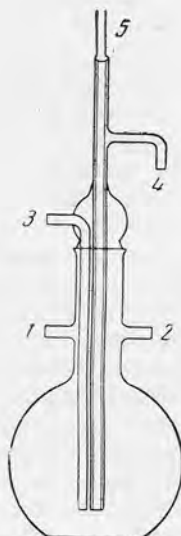
Опыты были начаты с окисления селенсодержащего галенита циркуляционным методом. Изучаемый минерал мы помещали в измельченном и просеянном виде в воронку с пористым дном, которую концом опускали в стакан с окислительным раствором (фиг. 1). При помощи двух изогнутых трубок под воздействием струи кис-

Фиг. 1. Схема прибора для циркуляционного окисления сульфидов.



Фиг. 2. Схема прибора Я. И. Ольшанского.

1—трубка для входа газа при оттаивании и для взятия проб на анализ; 2 — трубка для выхода газа; 3— трубка для входа газа во время опыта; 4 — трубка для взятия проб на анализ; 5 — стеклянный затвор.



лорода осуществляли непрерывную циркуляцию раствора через минерал на фильтре. По окончании опыта через 2500 час. окисления раствор анализировали на определенные компоненты, а минерал на фильтре изучали под бинокулярной лупой. В процессе опыта несколько раз производили измерение pH раствора.

Следующие опыты по окислению проводили в приборе, сконструированном Я. И. Ольшанским с целью изучения процессов окисления сульфидов (фиг. 2). Для окисления была отобрана фракция с зернами больше 0,05 мм и меньше 0,07 мм. В прибор загружали по 2 г каждого минерала и заливали по 2000 мл соответственного раствора. Через раствор медленно пропускали кислород. Содержание колб перемешивали магнитными мешалками и 1—2 раза в день вручную. За 2 дня до отбора проб перемешива-

Таблица 1

Составы синтетических образцов и режимы их синтеза

Продукт синтеза	Навески, г				Температура нагрева, t °C	Выдержка нагрева при макс. t, °, час.
	Pb	S	Se	Te		
Селенсодержащий галенит 90% мол. PbS + 10% мол. PbSe	1,6986	0,2366	0,0648	—	1200	1
Алтаит PbTe	1,8567	—	—	1,1433	1000	2
Клаусталит PbSe	2,1723	—	0,8277	—	1100	2

ние прекращали и кислород пропускали непосредственно над раствором. В растворах через каждые 168 час измеряли рН, Еh и определяли основные компоненты. Отбирали от 100 до 200 мл раствора, после чего раствор в колбы не добавляли.

Осадки исследовали оптическим, рентгеноструктурным и химическим методами. Последний заключался в обработке окисленного остатка 2%-ной соляной кислотой и в анализе кислотной вытяжки. Результаты сравнивали с данными по кислотной обработке исходного минерала или смеси минералов. рН и Еh растворов измеряли с помощью потенциометра ЛП-58. Для измерения рН растворов были использованы стеклянный и насыщенный каломельный электроды. Еh растворов измеряли с помощью платинового и насыщенного каломельного электродов. Измерения производили по 4—5 платиновым электродам и результат брали как среднее арифметическое. Так как стандартные значения Еh основаны на нулевом значении водородного полуэлемента, вносили поправку для насыщенного каломельного электрода. Стандартный потенциал нормального элемента заимствован у Зобелла (Zobell, 1946). К измеренному потенциалу прибавлялось среднее значение этого потенциала для температур 22—27°, равное 246 мв.

1. Окисление селенсодержащего галенита

Окисление образца состава 90 % мол. PbS + 10 % мол. PbSe циркуляционным методом мы проводили в разбавленных растворах H₂SO₄ с рН 2,60 и NaOH с рН 9,60. Измерения рН растворов по мере продолжительности опыта показали некоторое их изменение, особенно слабощелочного раствора (табл. 2).

Таблица 2

Изменение рН растворов при окислении селенсодержащего галенита в кислой и слабощелочной средах

Продолжительность опыта, час	рН раствора с H ₂ SO ₄	рН раствора с NaOH
0	2,60	9,60
1185	2,58	8,60
2500	2,50	7,50

Через 2500 час окисления кислый и слабощелочной растворы были проанализированы на свинец и селен. Результаты анализов приведены в табл. 3.

В кислом растворе селен обнаружен не был, хотя растворение образца шло с выщелачиванием 5,62 мг свинца. Следовательно, селен выпадал из кислого раствора.

Таблица 3

Переход в раствор свинца и селена при окислении образца
состава $\text{PbS}_{0,9}\text{PbSe}_{0,1}$

Продол- житель- ность опыта, час	Кислая среда				Слабощелочная среда			
	Pb		Se		Pb		Se	
	мг	мг-ат	мг	мг-ат	мг	мг-ат	мг	мг-ат
2500	5,62	0,027	Не обн.		Сл.		0,14	0,002

В слабощелочном растворе мы определили 0,14 мг, или 0,002 мг-ат селена. Свинец присутствовал лишь в ничтожных количествах, так как pH раствора превышало pH выпадения гидроокиси свинца. В осадке было обнаружено 10,35 мг, или 0,05 мг-ат свинца. На это количество его при растворении образца состава $\text{PbS}_{0,9}\text{PbSe}_{0,1}$ должно было бы приходиться 0,005 мг-ат селена. Однако наблюдающийся недостаток селена при таких незначительных содержаниях мог объясняться и ошибкой в анализе.

Исследование окисленных остатков под бинокулярной лупой показало, что в кислой среде селенсодержащий галенит изменился очень мало. На зернах наблюдались лишь тоненькие пленки и радужная побежалость. Более заметные изменения произошли с материалом, подвергавшимся окислению в слабощелочной среде. Пленки в этом случае были более ярко выражены и иногда переходили в корочки желтоватого цвета. Отмечено также появление корочек белого, иногда слабозеленоватого цвета, сросшихся с галенитом. Микрохимическими реакциями в этом новообразовании установлены свинец, сера и следы селена. На рентгенограмме выявлено несколько слабых линий, сходных с линиями англезита. Исходя из данных микрохимических определений следов селена в сульфате свинца, можно было предположить, что розовая окраска его обусловлена примесью элементарного селена — одного из возможных продуктов окисления селенсодержащего галенита.

Анализ солянокислой вытяжки из окисленных остатков не показал наличия в них каких-либо соединений селена, растворимых в слабой соляной кислоте.

II. Окисление клаусталита

Опыты по окислению клаусталита мы проводили в приборе Я. И. Ольшанского. Окислительными растворами являлись растворы 0,001 н. H_2SO_4 (начальное pH 3,05) и 0,001 н. NaOH (начальное pH 11,10). В кислой среде клаусталит окислялся очень медленно. За 1848 час окисления в раствор перешло 9,70 мг свинца, или 0,6 % от общего содержания его в навеске (табл. 4).

Таблица 4

Выщелачивание свинца из клаусталита в растворе 0,001н. H_2SO_4

Пробы	Продолжительность опыта, час	pH раствора	Количество выщелоченного свинца, мг	Пробы	Продолжительность опыта, час	pH раствора	Количество выщелоченного свинца, мг
0	0	3,05	0	6	1176	3,13	8,60
1	336	3,06	5,25	7	1344	3,15	9,04
2	504	3,06	6,65	8	1512	3,20	9,60
3	672	3,07	7,01	9	1680	3,20	9,85
4	840	3,10	7,52	10	1848	3,30	9,70
5	1008	3,12	8,04				

Анализ показал отсутствие селена во всех пробах раствора. Здесь, следовательно, как и в опыте с селенсодержащим галени-том, селен выпадал из кислого раствора.

Иная картина наблюдалась при окислении клаусталита в щелочной среде. За то же время окисления в щелочной раствор перешло 40,30 мг, или 0,51 мг-ат, селена (табл. 5). Соответствующее этому количеству селена количество выщелоченного свинца — 106 мг, более чем в 10 раз превышало количество свинца, перешедшего в кислый раствор при окислении клаусталита. Измерения Eh в пробах при окислении клаусталита показали, что в случае кислого раствора Eh колеблется в пределах от 550 до 600 мв, а в случае щелочного раствора — в пределах 190—240 мв.

Исследование окисленных остатков клаусталита под бинокулярной лупой показало, что материал изменился очень слабо. Наблюдались лишь побелости на зернах. На рентгенограммах

Таблица 5

Пере ход селена в раствор при окислении клаусталита в растворе 0,001н. NaOH

Пробы	Продолжительность опыта, час	pH раствора	Количество селена, перешедшего в раствор, мг	Пробы	Продолжительность опыта, час	pH раствора	Количество селена, перешедшего в раствор, мг
0	0	11,40	0	6	1176	10,35	34,95
1	336	10,80	27,6	7	1344	10,30	36,45
2	504	10,65	29,05	8	1512	10,30	37,74
3	672	10,45	30,50	9	1680	10,26	39,19
4	840	10,40	32,00	10	1848	10,20	40,30
5	1008	10,37	33,45				

окисленных остатков в кислом и щелочном растворах изменений в структуре и в составе продукта окисления не отмечено.

При проведении следующего опыта по окислению клаусталита в смеси с пиритом мы исходили из предположения, что пирит окажет определенное влияние на окисление клаусталита. Широко известно, что при окислении смесей пирита с сульфидами многих цветных металлов образуются гальванические пары, в которых пирит является катодом. В этих случаях, сам почти не окисляясь, пирит в несколько раз может увеличить скорость растворения сульфида — анода. Интересно было выяснить, как изменится Eh раствора в случае смеси и как отразится это изменение на поведении селена при окислении клаусталита.

Окисление клаусталита в смеси с пиритом мы проводили в дистиллированной воде с pH раствора 5,5. За 1848 час окисления в раствор перешло 11,65 мг свинца. При этом pH снизилось до 3,70, что было связано с окислением пирита. За то же время окисления в раствор перешло 11,70 мг железа пирита (табл. 6).

Селен не был обнаружен ни в одной из проб раствора и в этом опыте. Кислотная вытяжка не показала в осадке соединений селена, растворимых в слабой HCl. Fe^{3+} появилось только в пробе 7, т. е. после 1344 час окисления. К концу опыта его количество стало равным общему количеству железа в растворе. С помощью кислотной вытяжки в осадке было обнаружено еще 11,60 мг железа, больше половины которого составляло Fe^{3+} . Всего из пирита, следовательно, было выщелочено 23,30 мг железа, что составило примерно 2,5% от общего содержания железа в навеске. Таким образом, пирит сам окислялся в смеси с клаусталитом, не оказывая заметного влияния на окисление последнего. Этот факт может быть объяснен близостью окислительно-восстановительных свойств пирита и клаусталита. Измерения Eh растворов при

Таблица 6

Выщелачивание свинца из клаусталита и железа из пирита при их совместном окислении в дистиллированной воде

Пробы	Продолжительность опыта, час	pH раствора	Количество, мг		Пробы	Продолжительность опыта, час	pH раствора	Количество, мг	
			Pb	Fe				Pb	Fe
0	0	5,5	0	0	6	1176	3,9	9,57	3,65
1	336	5,0	7,76	0,9	7	1344	3,8	10,00	4,50
2	504	5,2	8,11	1,35	8	1512	3,9	10,20	6,35
3	672	4,5	8,48	1,62	9	1680	3,7	11,07	9,71
4	840	4,2	8,83	1,95	10	1848	3,7	11,65	11,70
5	1008	4,0	9,20	2,30					

Таблица 7

Выщелачивание селена из клаусталита при окислении смеси клаусталита и пирита в слабощелочной среде

Пробы	Продолжительность опыта, час	рН раствора	Количество Se, мг	Пробы	Продолжительность опыта, час	рН раствора	Количество Se, мг
0	0	10,26	0	6	1176	8,40	6,80
1	336	8,79	10,40	7	1344	8,34	6,70
2	504	8,76	7,56	8	1512	8,20	6,80
3	672	8,70	7,00	9	1680	7,75	6,58
4	840	8,27	6,98	10	1848	7,15	6,40
5	1008	8,40	6,88				

окислении смеси минералов дало величины, колеблющиеся в пределах от 526 до 570 *мв*, которые трудно было сравнивать с *Eh* растворов при окислении одного клаусталита, так как рН растворов в обоих опытах за 1848 *час* окисления не имели общих значений.

После 1848 *час* окисления опыт прекращен не был. Кислород пропускался через раствор еще в течение 1512 *час*. После этого раствор был проанализирован на селен. 700 *мл* оставшегося раствора содержали 0,0182 *мг* селена. Таким образом, при окислении клаусталита в смеси с пиритом в дистиллированной воде Se перешел в раствор только через 3360 *час* окисления, или через 20 недель после начала опыта.

Несколько иначе шел процесс окисления смеси этих минералов в щелочной среде. По данным И. И. Гинзбурга, Я. И. Ольшанского и В. В. Беяцкого (1961), при окислении пирита в щелочной среде в условиях, близких к условиям наших опытов, за 1750 *час* рН раствора снижается с 10,19 до 2,75. В нашем же опыте при окислении смеси клаусталита и пирита за 1848 *час* рН раствора снизился с 10,26 только до 7,15. Количество выщелоченного железа из пирита не превышало 3,5 *мг*. Таким образом, окисление пирита в смеси с клаусталитом было сильно замедлено. В последнем опыте интересно изменение содержания селена в растворе по мере слабого подкисления его (табл. 7). В солянокислой вытяжке из окисленного остатка было определено 37 *мг*, или 0,18 *мг-ат.* свинца, что должно было соответствовать 14,21 *мг* выщелоченного селена. Через 1848 *час* окисления в раствор перешло 6,40 *мг* селена. Следовательно, 7,81 *мг* селена выпало в осадок. Однако и в этом случае в солянокислую вытяжку селен из осадка не перешел. Ни с помощью рентгеноструктурного анализа, ни с помощью оптических исследований не удалось установить, в какой же форме выпадал селен из раствора. Судя по кинетике выпадения

селена из раствора, можно лишь предполагать, что это выпадение не связано со свинцом или железом, так как и свинец, и железо отсутствовали в растворе с первых же часов окисления. Наблюдается лишь корреляция содержаний селена в растворе с величинами рН раствора. Ен в этом опыте возросло с 306 до 336 *мв.*

III. Окисление алтаита

Окисление алтаита проводилось в 0,001 н. растворе H_2SO_4 (начальное рН 3,5) и в 0,001 н. растворе NaOH (начальное рН 11, 10). По сравнению с клаусталитом алтаит гораздо энергичнее растворялся в кислой среде, о чем свидетельствовал переход в раствор значительных количеств свинца уже после 336 час окисления (табл. 8).

Во всех пробах наблюдалось постоянное превышение количества свинца над количеством теллура. Недостающее количество теллура было обнаружено при анализе солянокислой вытяжки из окисленного остатка; оно составило 22,95 *мг*, или 0,18 *мг-ат.* При таком количестве теллура в осадке в сумме 15,03 *мг*, или 0,13 *мг-ат* его в растворе, общее его содержание составило 37,98 *мг*, или 0,29 *мг-ат.* Это количество выщелоченного теллура соответствовало количеству выщелоченного свинца.

Исследование окисленного остатка под бинокулярной лупой показало, что в результате окисления алтаита из раствора выпали кристаллики какого-то соединения. Эти прозрачные, с алмазным

Таблица 8

Переход в раствор свинца и теллура при окислении алтаита кислородом в растворе 0,001 н. H_2SO_4

Пробы	Продолжительность опыта, час	рН раствора	Количество Pb в растворе		Количество Те в растворе	
			мг	мг-ат	мг	мг-ат
0	0	3,05	0	—	0	—
1	336	3,10	35,25	0,17	6,73	0,05
2	504	3,20	41,52	0,20	10,87	0,08
3	672	3,20	45,20	0,22	10,90	0,08
4	840	3,25	48,82	0,24	10,89	0,08
5	1008	3,30	52,20	0,26	10,91	0,08
6	1176	3,40	56,00	0,27	12,44	0,10
7	1344	3,50	60,10	0,29	13,65	0,11
8	1512	3,57	63,31	0,31	14,80	0,12
9	1680	3,60	63,30	0,31	14,82	0,12
10	1878	3,65	62,80	0,30	15,03	0,13

Таблица 9

Переход теллура в раствор при окислении алтаита в слабощелочной среде

Пробы	Продолжительность опыта, час	pH раствора	Количество Те, мг	Пробы	Продолжительность опыта, час	pH раствора	Количество Те, мг
0	0	11,10	0	6	1176	10,65	2,64
1	336	10,68	0,29	7	1344	10,62	3,12
2	504	10,68	0,38	8	1512	10,55	3,18
3	672	10,70	0,94	9	1680	10,52	3,25
4	840	10,70	1,50	10	1878	10,50	3,28
5	1008	10,60	2,08				

жирноватым блеском кристаллики имели форму четырехугольных пластинок или ромбов. Дебаеграмму полученного вторичного соединения не удалось идентифицировать с известными дебаеграми. Три самые сильные линии на дебаеграмме соответствовали 3,317 Kx (J : 10), 3,05 Kx (J : 8) и 2,29 Kx (J : 8). Показатели преломления, измеренные в фосфорных жидкостях, оказались равными $N_g = 1,894$, $N_m = 1,882$ и $N_p = 1,877$. С помощью микрохимических реакций в полученном продукте окисления были определены четырехвалентный теллур и SO_4^{2-} (следы). В настоящее время проводится химическое и рентгеноструктурное изучение полученного соединения окисленного теллура.

При окислении алтаита в щелочной среде (табл. 9) в раствор перешло значительно меньшее количество теллура по сравнению с кислой средой. Это объяснялось лишь меньшей растворимостью алтаита в щелочной среде, так как количество свинца, определенное в растворах и в осадке, не превышало 5,2 мг.

Теллур в осадке не определялся, так как его количество в растворе — 3,28 мг, или 0,025 мг-ат — соответствовало количеству выщелоченного свинца — 5,2 мг или 0,026 мг-ат. При оптическом изучении окисленного остатка каких-либо новообразований в нем отмечено не было.

Измерения окислительно-восстановительных потенциалов при окислении алтаита в обеих средах показали, что закономерность в их изменении отсутствовала. В кислом растворе Ен колебался от 500 до 560 мв, а в щелочном — от 180 до 230 мв.

Алтаит, как и клаусталит, окислялся в смеси с пиритом. Окисление проводилось в дистиллированной воде с pH 5,5.

В этом опыте за 1848 час окисления ни алтаит, ни пирит почти не окислились. К концу окисления pH раствора снизилось лишь до 4,65. В растворах и в кислотной вытяжке из окисленного остат-

Таблица 10

Выщелачивание теллура из алтаита в растворе с NaOH при окислении его в смеси с пиритом

Пробы	Продолжительность опыта, час	pH раствора	Количество Те, мг	Пробы	Продолжительность опыта, час	pH раствора	Количество Те, мг
0	0	10,26	3,09	6	1176	8,35	3,60
1	336	9,30	3,29	7	1344	8,30	3,62
2	504	9,12	3,34	8	1512	8,40	3,62
3	672	8,79	3,58	9	1680	8,00	3,59
4	840	8,33	3,59	10	1878	7,90	3,59
5	1008	8,30	3,60				

ка обнаружены следы железа. Свинец в растворе появился в последней пробе в количестве 1,2 мг. В осадке свинца обнаружено не было. Таким образом, оба минерала как бы тормозили окисление друг друга. В разбавленном растворе NaOH с pH 10,26 пирит в смеси с алтаитом не окислялся. Слабое подкисление раствора было связано с окислением алтаита, так как количество сульфатной серы в растворе не превышало 0,6 мг. Выщелоченного железа было ничтожно мало. Окисление алтаита протекало также очень медленно, а к концу опыта приостановилось, о чем свидетельствовала кинетика перехода теллура в раствор (табл. 10) и соотношение теллура и свинца в окисленном остатке. В солянокислой вытяжке из окисленного остатка было определено 12 мг, или 0,058 мг-ат, свинца и 3,46 мг, или 0,028 мг-ат, теллура. Таким образом, соотношение свинца и теллура в осадке равно 2 : 1. Это же отношение Pb : Te = 2 : 1 сохранилось при обработке осадка 2н. раствором уксуснокислого аммония, подкисленного уксусной кислотой, который обычно применяется для определения окисленных соединений свинца. Исходя из этого, мы с большой уверенностью могли считать, что теллур в слабощелочном растворе выпадал в соединении со свинцом.

Из литературных данных известно, что в щелочных растворах теллур может образовывать основные соли типа $\text{CuTeO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (Яковлева, Гинелина, 1959). Аналогичную основную соль состава $\text{PbTeO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ с соотношением Pb : Te = 2 : 1 теллур, вероятно, и образовал со свинцом в нашем последнем опыте. При оптическом изучении окисленного остатка в нем был обнаружен хлопьевидный осадок сероватого цвета.

Обсуждение результатов

Проведенные опыты показали, что в кислой среде с низкими значениями pH селен переходит в раствор только после длительного окисления, хотя растворение минералов идет с первых же часов опыта.

При проведении опытов по окислению различных сульфидов И. И. Гинзбург и др. (1961) отмечали факты несоответствия в кислых растворах количеств анионов и катионов. Так, при окислении ковеллина в солянокислом и водном растворах отношение $S : Me$ (металл) равнялось в среднем 0,75, в то время как в щелочном растворе оно приближалось к 1. Наблюдаемые явления можно объяснить тем, что при окислении сульфидов в растворах с низкими pH сера, окислившись до элементарного состояния, далее окисляется очень медленно в силу своей инертности и не сразу переходит в раствор, в результате чего в растворе и создается избыток металла. Несоответствие отношения металла и серы в растворе должно уменьшаться с течением времени по мере окисления серы, что наблюдалось в ряде опытов по окислению сульфидов. В наших опытах по окислению алтаита в кислом растворе в начальные стадии окисления отношение $Te : Pb$ равнялось 0,3. Это отношение по мере продолжительности опыта постепенно возрастало. Сравнивая отношения $S : Me$, $Te : Me$ и $Se : Me$ в окислительных растворах, можно видеть, что они уменьшаются от серы к селену. В этом же порядке увеличивается значение окислительного потенциала при переходе серы, селена и теллура из элементарного состояния в ион XO_3^{2-} , где $X—S, Se, Te$. В щелочных растворах, где процесс окисления более интенсивен, сера, селен и теллур легко окисляются и переходят в раствор. При окислении клаусталита и алтаита в щелочной среде с Eh от 190 до 250 мв отношение выщелоченного свинца к селену и теллуру равнялось 1.

О том, что селен при окислении клаусталита в кислой среде переходил в осадок в виде нерастворимого элементарного селена, может свидетельствовать отсутствие его в солянокислых вытяжках из окисленного остатка. Селен не был обнаружен в солянокислой вытяжке и при окислении клаусталита в смеси с пиритом в щелочной среде, в то время как выпавший свинец полностью был извлечен из окисленного остатка слабым раствором соляной кислоты. Вероятно, и в этом опыте селен в элементарной форме постепенно выпадал из раствора по мере снижения pH. При окислении алтаита в смеси с пиритом в слабощелочной среде теллур также выпадал из раствора. Однако в данном случае связи между содержанием теллура в растворе и падением pH раствора не наблюдалось. Теллур извлекали из окисленного остатка как слабым раствором соляной кислоты, так и уксуснокислым аммонием, в

определенном отношении к свинцу ($Pb : Te = 2 : 1$), что дало основание предполагать его выпадение из раствора в виде основной соли свинца. Интересно также образование в сернокислом растворе при окислении алтаита кристаллического соединения четырехвалентного теллура. Изучение этого соединения еще не закончено. Из других результатов работы следует отметить выяснение соотношения окислительных свойств пирита и клаусталита.

Опыты по окислению смесей этих минералов показали, что E_h их довольно близки. Что же касается опытов по окислению смесей алтаита с пиритом, можно сказать, что механизм процесса этого окисления пока недостаточно ясен. Установлена значительная растворимость клаусталита в щелочной среде и весьма незначительная в кислой, и обратные соотношения растворимости для алтаита.

Полученные экспериментальные данные согласуются с наблюдаемыми природными явлениями. Так, элементарный селен является наиболее распространенной формой нахождения в зонах окисления сульфидных месторождений. На колчеданном месторождении Кульюрт-Тау на Южном Урале И. П. Палей (1957) установлено резкое увеличение содержания селена (до 1—2%) в подзоне выщелачивания. Здесь селен в элементарной форме, несомненно, выпадал из раствора при понижении pH . У теллура не проявляется тенденция накапливаться в зоне окисления в элементарной форме. В наших опытах теллур выпадал из растворов в виде окисленных соединений.

Л и т е р а т у р а

- Гинзбург И. И., Ольшанский Я. И., Беляцкий В. В. Экспериментальные исследования по окислению сульфидов.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1961, вып. 59.
- Палей И. П. Концентрация самородного селена в зоне окисления колчеданного месторождения.— Геохимия, 1957, № 7.
- Синдеева Н. Д. Минералогия, типы месторождений, основные черты геохимии селена и теллура. Изд-во АН СССР, М., 1959.
- Яковлева В. С., Гинелина Е. М. Основные теллуриды меди.— ЖРХХ, 1959, т. 4, вып. 3.
- Zobell C. E. Studies on redox potential of marine sediments.— Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 1946, 30.

Н. И. Разенкова

О СОРБЦИИ КАДМИЯ И ТАЛЛИЯ НА ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ЖЕЛЕЗИСТЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ

Среди механизмов, приводящих к накоплению редких элементов в зоне гипергенеза, большое значение придается сорбции из растворов и ионному обмену на поверхности минералов и коллоидов. Значительная дисперсность минералов способствует сорбции на их поверхности ионов различных элементов. Сущность сорбции применительно к коллоидам состоит в поглощении из растворов тех веществ, которые способствуют уменьшению поверхностной энергии данного коллоида.

Различается два вида сорбции: 1) осадок — сорбент образуется в водном растворе ионов; 2) готовый осадок вводится в водный раствор ионов. В первом случае происходит сначала образование кристаллических зародышей, которые затем растут и выпадают в осадок; ионы сорбируются в наибольшей степени на коллоидных частицах, и при коагуляции и кристаллизации последних частью десорбируются, частью остаются в осадке. Во втором случае уже готовый осадок, прошедший все стадии в другой системе, вводится в раствор, содержащий ионы, сорбция которых подлежит наблюдению. Уже готовый осадок начинает сорбировать ионы, и эта сорбция в общем случае не будет соответствовать той, которая наблюдается на вновь образующемся в данном растворе осадке.

Электрический заряд твердой поверхности обуславливается «первичной» сорбцией. Первичная сорбция происходит в случае образования как кристаллических осадков, так и аморфных, например, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$. Причиной сорбции кристаллических и аморфных частиц и осадков является координационная насыщенность ионов и атомов на поверхности твердых частиц. Результатом первичной сорбции является притяжение из раствора к поверхности твердой фазы ионов противоположного знака. При коагуляции золь потенциалобразующий первично сорбированный ион остается сорбированным на осадке. Частично захватывается при этом и противоион. Из аналитической практики

известно, что осадки могут быть отмыты от противоионов. Первично же сорбированные ионы прочно удерживаются осадком. Если частицы и осадки образовались в присутствии посторонних ионов, то и потенциалобразующий слой, и слой противоионов будут в большей или меньшей степени содержать эти посторонние ионы. Вторичная сорбция есть ионообменный процесс, происходящий на готовых твердых частицах и осадках; она характерна преимущественно для ионов противоположного знака, по отношению к заряду твердой поверхности (Пушкарев, 1956).

Отто Хан (1947) отмечает, что за явлением сорбции на поверхности следует процесс перехода ионов с поверхности решетки внутрь ее; такое явление протекает медленно. Этот вторичный процесс можно рассматривать как начинающееся образование смешанных кристаллов.

Методика проведения опытов сорбции

При проведении опытов сорбционного накопления мы использовали методические рекомендации, сделанные Е. В. Рожковой и О. В. Щербак (1956) и несколько видоизмененные нами. Опыты вели во взбалтывателе с 4 склянками, емкостью 1 л каждая. В склянку вводили хлорное железо из расчета получения 200 мг $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и добавляли дистиллированную воду; гидроокислы железа осаждали 25%-ным раствором аммиака. Объем жидкости доводили до 140 мл, затем вводили нейтрализованный стандартный раствор кадмия или таллия в виде хлорида; общий объем жидкости в каждой склянке составлял 150 мл. Время, необходимое для достижения сорбционного равновесия, определяли так. Систему взбалтывали в течение 3, 6 и 9 часов. После этого брали пробу из отстоявшейся надосадочной жидкости и анализировали на изучаемый редкий элемент. По разности между содержанием элемента в исходном и равновесном растворах определяли «общую» сорбцию. Далее сорбент тщательно промывали на фильтре Гуча дистиллированной водой до отрицательной реакции на изучаемый катион и определяли «прочную» сорбцию по содержанию элемента в отмытом сорбенте. Прочная сорбция лучше всего отражает концентрации редких элементов в природных условиях, так как руды зоны окисления при соприкосновении с растворами промываются этими водами и ранее сорбированные элементы десорбируются и выносятся.

Опыты сорбции мы проводили при разных концентрациях сорбируемого элемента в исходных растворах и приблизительно при одних и тех же значениях pH равновесных растворов для каждой серии опытов. Однако старались приблизиться к природным содержаниям редких элементов в образованиях зоны окисления — минимальными концентрациями в исходных растворах были концентрации $n \cdot 10^{-5}$ г элемента в 150 мл раствора, максимальными —

$n \cdot 10^{-3}$ г в 150 мл. Опыты с сильно разбавленными растворами проводили для осуществления максимального процента сорбции кадмия и таллия в известных условиях. Большие по сравнению с природными концентрации растворов мы применяли только в тех случаях, когда пытались достигнуть предела насыщения сорбента по отношению к сорбирующемуся элементу и установить его емкость при данных условиях.

Все опыты были проведены в таких средах и при таких значениях pH равновесных растворов, которые обеспечивали отсутствие процесса гидролиза и выпадение гидрата окиси редкого элемента.

В качестве сорбента мы использовали свежееосажденные гидроокислы железа и лимониты, потому что именно с минералами группы лимонита обычно связывается сорбционный вид аккумуляции ряда редких элементов в зоне окисления. В случае применения лимонитов их образцы тонко истирали и помещали в склянки для ведения процесса сорбции, далее вели опыты аналогично описанным выше.

Изучение сорбционного накопления кадмия

Аморфный осадок гидрата окиси железа обладает развитой поверхностью, в связи с чем является прекрасным сорбентом. Изучение механизма соосаждения кадмия с гидроокислами железа представляет научный и практический интерес и большое значение для решения многих вопросов геохимии, так как кадмий — распространенный спутник лимонитов в природных образованиях зоны окисления. Однако процессы соосаждения кадмия экспериментально изучены недостаточно. Можно указать только на одну работу, посвященную выяснению механизма соосаждения Cd с гидроокислами железа. В. И. Плотников (1959) установил, что соосаждение микроколичеств кадмия с гидроокисью железа осуществляется путем адсорбционного захвата, причем захват его происходит наиболее полно (до 99,6 %) при pH раствора 6,9 — 9,7. Показано, что с увеличением содержания NH_4NO_3 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ сорбционное соосаждение кадмия с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ уменьшается, а при повышении количества CO_2 — увеличивается. Повышение температуры во время отстаивания осадка способствует переходу кадмия в раствор. Выяснено, что кадмий практически не соосаждается с гидроокисью свинца в любых интервалах pH раствора. Установлен ряд гидроокисей элементов по увеличению склонности кадмия соосаждаться с ними: $\text{Pb}^{2+} - \text{Be}^{2+} - \text{Bi}^{3+} - \text{Al}^{3+} - \text{Cr}^{3+} - \text{Fe}^{3+} - \text{Ti}^{4+}$. Интересно, что полная десорбция малых количеств кадмия может быть достигнута в присутствии аммонийных солей (1 н., 1,5 н. NH_4Cl , NH_4NO_3).

Мы поставили своей целью выяснить влияние ряда факторов на сорбцию кадмия на гидроокислах железа (концентрация кадмия в растворе, pH равновесного раствора, степень кристалличности

осадка и т. п.). Чтобы приблизить эксперимент к природным условиям, мы брали такие концентрации кадмия в растворе — от 0,070 до 5,0 мг/л, которые примерно соответствовали концентрации этого элемента в природных условиях. Все опыты сорбции были проведены в среде аммиака; это предотвращало процесс гидрولиза кадмия и выпадение его гидрата окиси $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Опыты сорбции кадмия на гидроокислах железа позволили сделать следующие выводы.

Равновесное состояние в системе, содержащей микроколичества кадмия, достигается практически моментально (табл. 1); проба, отстоявшаяся в течение 20—30 мин, после легкого взбалтывания надосадочной жидкости практически не содержит кадмия или содержит его очень мало; процент сорбции составляет 94—100.

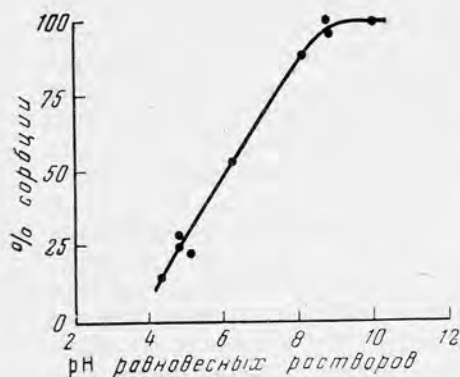
Сорбция кадмия на гидроокислах железа чрезвычайно чувствительна к изменениям pH среды (для изменения pH прибавлялся NH_4OH). Она незначительна в кислой среде с pH около 4 и составляет 14,0%. Однако с уменьшением кислотности при pH около 6 сорбция достигает 50%, а при переходе через нейтральную точку до pH 8—8,5 он составляет 100% (табл. 2). Захват кадмия гидратом окиси железа в зависимости от pH раствора выражен кривой, изображенной на фиг. 1. Такой характер сорбции катионов кадмия осадком гидроокиси железа, по-видимому, связан с зарядом частиц гидроокиси железа (фиг. 2).

С увеличением концентрации кадмия в растворе относительный процент его соосаждения несколько уменьшается, тогда как абсолютное количество кадмия, увлеченного в осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$, возрастает. Влияние концентрации кадмия на величину сорбции его гидроокисью железа графически изображено на фиг. 3, а. Как

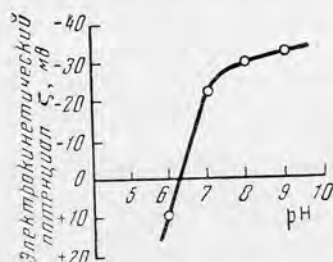
Таблица 1

Определение времени установления равновесия в системе, содержащей микроколичества кадмия

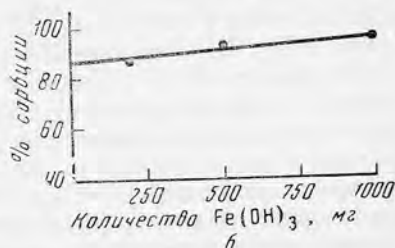
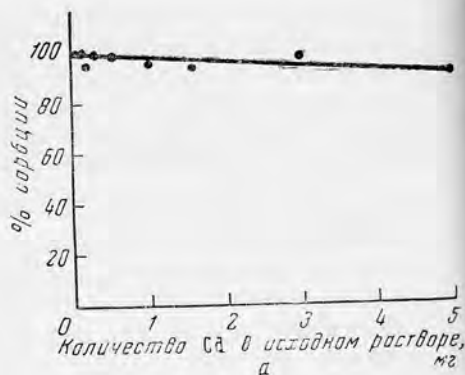
Время встряхивания, час	Количество Cd в исходном растворе, мг	pH равновес- ного раствора	Количество сорбированно- го Cd, мг	% сорбции
Не встр.	0,070	9,5	0,068	97,0
»	0,140	9,6	0,137	97,9
»	0,210	9,8	0,198	94,3
»	0,280	9,8	0,280	100,0
1,0	0,070	9,4	0,070	100,0
1,0	0,140	9,8	0,136	97,1
1,0	0,210	10,1	0,210	100,0
1,0	0,280	9,7	0,276	98,6



Фиг. 1. Зависимость сорбции Cd на свежесозданной гидроокиси железа от pH раствора.



Фиг. 2. Зависимость ζ -потенциала гидроокиси железа от pH равновесных растворов (Рожкова и др., 1958).



Фиг. 3. Изменение величины сорбции Cd с изменением его концентрации и поверхности сорбента.

а — влияние концентрации Cd на его сорбцию гидроокисью железа; б — влияние количества гидроокиси железа на величину сорбции Cd.

видно, количества Cd до 0,5 мг практически полностью сорбируются 200 мг гидрата окиси железа. Емкость гидроокислов железа по отношению к кадмию большая (взяты наиболее благоприятные условия с pH среды 9,5—10,0); как видно на табл. 3, введение 5,0 мг Cd в исходный раствор сопровождается его сорбцией в количестве 4,478 мг, т. е. 89,5% сорбции. Дальнейшего увеличения вводимого количества кадмия мы не проводили, так как уже 5,0 мг составляет 2,5% по отношению к 200 мг сорбента, что значительно превосходит природные концентрации кадмия в лимонитах.

Часть сорбированных ионов кадмия легко удаляется при промывании сорбента дистиллированной водой, другая часть остается неиллюированной, т. е. она более прочно связана с гидроокисью железа. Это свидетельствует о разной прочности связи сорбированных ионов кадмия, о наличии «прочной» и «общей» сорбции

Таблица 2

Зависимость сорбции кадмия на свежесажженной гидроокиси железа от pH среды

Количество Cd в исходном растворе, мг	Продолжительность сорбции, мин	pH равновесного раствора	Количество сорбированного Cd, мг	% сорбции
0,280	30	10,5	0,280	100,0
0,280	30	8,6	0,274	97,9
0,280	30	8,6	0,280	100,0
0,280	30	8,1	0,250	89,2
0,280	30	6,1	0,150	53,5
0,280	30	4,9	0,061	21,8
0,280	30	4,7	0,070	25,0
0,280	30	4,7	0,073	26,1
0,280	30	4,3	0,040	14,3

Таблица 3

Зависимость сорбции кадмия от его концентрации в растворе

Количество Cd в исходном растворе, мг	Время встряхивания, час	pH равновесного раствора	Количество сорбированного Cd, мг	% сорбции
0,070	Не встр.	9,5	0,068	97,0
0,100	» »	9,3	0,099	99,1
0,140	» »	9,6	0,137	97,9
0,150	» »	9,4	0,149	99,3
0,210	» »	9,8	0,198	94,3
0,280	» »	9,8	0,280	100,0
0,500	» »	9,8	0,498	99,6
1,000	» »	10,2	0,938	93,8
1,500	» »	10,1	1,379	91,9
3,000	» »	9,5	2,935	97,8
5,000	» »	9,7	4,478	89,5

Примечание. При малых концентрациях кадмия для его аналитического определения брали 100 мл отфильтрованной надосадочной жидкости, при более высоких — 10 и даже 1 мл.

кадмия на гидроокислах железа. При промывании гидроокислов железа с ранее сорбированным кадмием раствором КОН его элюции не наблюдается. Это вызвано тем, что сорбированный кадмий гидролизуетс^я с образованием гидроокиси $\text{Cd}(\text{OH})_2$, имеющей величину произведения растворимости 10^{-13} .

Сорбция кадмия на естественном лимоните составляет меньший процент по сравнению с его сорбцией на свежееосажденной гидроокиси железа. Эта разница особенно значительна при увеличении вводимого количества кадмия в раствор. Если 0,080 мг Cd сорбируется на 200 мг тонкорастертого лимонита на 100%, то введение 0,300 и 0,400 мг Cd сопровождается только 59—62% его сорбции. Опыты сорбции кадмия на обломках лимонита показали, что более крупный размер зерен (0,5—1 мм в диаметре) заметно не повлиял на процент сорбции кадмия по сравнению с процентом сорбции тонкоизмельченного лимонита. Если тонкодисперсный сорбент (свежееосажденная аморфная гидроокись железа) прекрасно сорбирует кадмий, то при переходе в область кристаллического состояния сорбента емкость поглощения кадмия уменьшается. Поэтому, чем больше пылеватых глинистых образований в природных условиях, тем больше вероятность сорбции кадмия.

Известно, что бурый уголь более хороший сорбент, чем гидроокись железа. Истинная поверхность 1 г бурого угля составляет до 314 м², а для синтетической гидроокиси она равна 157 м² (Рожкова и др., 1959). Сорбционные же способности увеличиваются с увеличением поверхности сорбента. Как показал опыт, 100%-я сорбция кадмия на буром угле происходит при следующих условиях: сорбента 200 мг; Cd 0,2—0,5 мг; pH ~ 9,5.

Опыты сорбции кадмия гидроокислами железа при осаждении сорбента из водного раствора, содержащего ионы Cd, показали, что в этом случае наблюдается практически тот же процент сорбции (96—99%), как и в случае внесения кадмия в надосадочную жидкость готового осадка (90—99% при прочих равных условиях). Отсутствие существенной разницы в проценте сорбции отражает большую склонность гидроокислов железа к сорбции ионов кадмия вообще.

Увеличение навески сорбента от 0,2 до 1,0 г (фиг. 3,б) приводит к возрастанию процента сорбции 5,0 мг кадмия от 90 до 98%. Это изменение незначительно, однако можно сказать, что поглощение кадмия гидроокислами железа зависит от величины навески или увеличения общей поверхности сорбента, а в природных условиях — от массы лимонитов, которая обрабатывается кадмийсодержащими растворами. Возрастание сорбированного количества Cd с увеличением поверхности говорит в пользу адсорбционного механизма соосаждения кадмия с гидроокислами железа.

Накопление таллия в гипергенных минералах железа рядом исследователей объясняется большой сорбционной способностью тонкодисперсных железистых образований. Это соображение безусловно имеет под собой почву, так как одним из путей накопления редких элементов в зоне окисления сульфидных месторождений является их сорбция. Сказанное требует проверки проведением ряда опытов по изучению форм аккумуляции таллия на природных и синтетических образованиях. Правомерно также предположение о том, что в зоне окисления могут создаваться сильные окислительные условия и присутствующий в растворах Tl^+ окисляется до Tl^{3+} . Присутствие в зоне окисления Tl^{3+} особенно вероятно потому, что экспериментально доказана необходимость иметь почти все железо в двухвалентном состоянии для обеспечения сохранения Tl^+ . Избыточное количество соли двухвалентного железа сдвигает нижеприведенную реакцию вправо: $Tl^{3+} + 2Fe^{2+} \rightleftharpoons Tl^+ + 2Fe^{3+}$. Раствор же, содержащий Tl^+ и Fe^{3+} , уже после непродолжительного нагревания приобретает способность давать реакцию на ион Tl^{3+} . О более вероятном нахождении Tl^{3+} в бурых железняках зоны окисления сульфидных месторождений высказывается и В. В. Щербина (1962).

По вопросу о соосаждаемости Tl с $Fe(OH)_3$ единой точки зрения не имеется. Некоторые исследователи считают, что соосаждение трехвалентного таллия совместно с гидроокислами железа затруднено. А. А. Розбианской (1959) показана возможность количественного осаждения таллия вместе с $Fe(OH)_3$ только в присутствии окислителя (например, феррицианида калия), окислительные свойства которого сохраняются в сильно щелочной среде. Одновременное наличие сильно щелочной среды и окислителя трудно представить в природных условиях. И все же находки авиценнита (Карпова и др., 1958; Конькова и др., 1960) среди лимонитового материала заставляют думать о возможности в редких случаях образования самостоятельных окисных соединений трехвалентного таллия.

Опыты по соосаждению Tl^{3+} с гидроокисью железа, проведенные Г. В. Ефремовым и А. В. Гончаровым (1959), показали, что $Fe(OH)_3$ одна из наиболее сильных коллекторов для Tl^{3+} ; для количественного соосаждения Tl при его концентрации 2—0,5 мг/мл отношение $Tl : Fe$ должно находиться в пределах соответственно от 1 : 15 до 1 : 60. Количественно соосаждение таллия уменьшается в присутствии значительного избытка OH^- в растворе, а также при продолжительном кипячении раствора с осадком и не зависит от концентрации $NaCl$, присутствующего в растворе. Этими авторами показано, что основным механизмом соосаждения Tl с гидроокисью железа является поверхностная адсорбция, так как таллий адсорбируется и на готовом осадке $Fe(OH)_3$.

Таблица 4

Определение времени установления равновесия в системе,
содержащей микроколичества Tl^+

Время встряхивания, час	Количество Tl^+ в исходном растворе, мг	pH равновесного раствора	Количество сорбированного Tl^+ , мг	% сорбции
Не встр.	0,070	10,5	0,049	70,0
» »	0,140	—	0,118	84,0
» »	0,210	—	0,173	82,4
» »	0,280	—	0,202	72,0
3	0,070	10,0	0,067	95,7
3	0,140	—	0,133	95,3
3	0,210	—	0,203	96,6
3	0,280	—	0,269	96,0
6	0,070	10,0	0,067	95,7
6	0,140	—	0,137	97,8
6	0,210	—	0,203	96,6
6	0,280	—	0,272	96,9
9	0,070	10,0	0,065	93,0
9	0,140	—	0,134	95,7
9	0,210	—	0,200	95,2
9	0,280	—	0,272	96,9

Мы изучили возможности сорбционного накопления Tl^+ и Tl^{3+} на искусственно осажденном и природном лимоните (известно, что окисление Tl^+ до Tl^{3+} в присутствии трехвалентного железа на холоду происходит только после многочасового стояния раствора); величина сорбции определялась по изменению концентрации таллия в начальном и равновесном растворах.

Изучено: время наступления равновесного состояния системы; процент сорбции; зависимость сорбции таллия на гидроокислах железа от pH среды; емкость гидроокислов железа по отношению к сорбирующемуся таллию; «общая» и «прочная» сорбция.

Для приготовления стандартного раствора одновалентного таллия навеску металлического Tl растворяли в азотной кислоте, раствор выпаривали досуха, остаток растворяли в слабой соляной кислоте. Титр полученного раствора устанавливали весовым методом — осаждением таллия в виде хромата Tl_2CrO_4 . При приготовлении стандартного раствора трехвалентного таллия использовано свойство одновалентного таллия окисляться свободными галогенами и особенно бромом: $Tl^+ + Br_2 \rightarrow Tl^{3+} + 2Br^-$. Эта реакция полностью протекает на холоду или при нагревании до 40—50° С.

Зависимость сорбции таллия (Tl^+) на свежееосажденной гидроокиси железа от pH среды

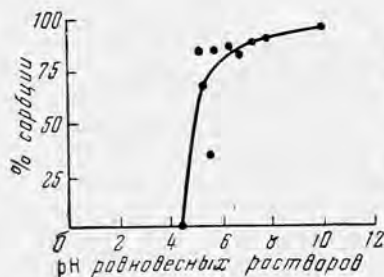
Количество Tl^+ в исходном растворе, мг	Время встряхивания, час	pH равновесного раствора	Количество сорбированного Tl^+ , мг	% сорбции
0,210	3	10,0	0,203	96,6
0,210	3	7,6	0,191	91,9
0,210	3	7,2	0,187	89,0
0,210	3	6,5	0,177	84,4
0,210	3	6,3	0,184	87,5
0,210	3	5,4	0,183	87,1
0,210	3	5,2	0,069	32,8
0,210	3	5,2	0,140	67,0
0,210	3	5,0	0,182	86,6
0,210	3	4,4	0,0	0,0

Для качественного определения Tl^+ использовали реакцию с иодидом калия, в результате которой в присутствии одновалентного таллия наблюдается выпадение желтого осадка TlI , нерастворимого в избытке KI . Для проверки часто пользовались реакцией с хроматом калия. Выпадающий желтый осадок Tl_2CrO_4 мало растворим в воде и даже в разбавленных азотной и серной кислотах на холоду. Для обнаружения Tl^{3+} пользовались реакцией с метилвиолетом. Продукт реакции, в отличие от самого метилвиолета, растворяется в бензоле, окрашивая его в синий цвет.

Экспериментальные данные позволили сделать следующие выводы относительно возможностей сорбционного накопления таллия на гидроокислах железа.

Равновесное состояние системы достигается после 3 час ее взбалтывания (табл. 4). При pH раствора $\sim 10,0$ основная масса Tl^+ (70—80%) сорбируется практически моментально. Большой процент сорбции катионов Tl^+ (до 96%) по достижении равновесия связан, по-видимому, с достаточной концентрацией ионов OH^- на сильно развитой поверхности $Fe(OH)_3$.

Сорбция Tl^+ на свежееосажденной гидроокиси железа при одной и той же исходной концентрации, но различных pH растворов (4,2—10,0) (табл. 5) показала, что процент сорбции увеличивается с увеличением pH (изменение pH достигалось прибавлением раствора NH_4OH). Как следует из фиг. 4, при pH равновесных растворов 5—7 процент сорбции одновалентного таллия резко



Фиг. 4. Зависимость сорбции Tl^+ на свежеосажденной гидроокиси железа от pH среды.

видимому, Fe^{3+} . Этот факт влечет за собой положительный заряд поверхности осадка. В щелочной среде потенциалобразующим ионом, очевидно, является OH^- , что обуславливает отрицательный заряд поверхности гидроокиси железа. К потенциалобразующим ионам притягиваются противоположно заряженные ионы, что и вызывает вторичную адсорбцию. Сравнение графических изображений сорбции Tl^+ на гидроокиси железа при различных pH сред (фиг. 4) и изменений величины ζ -потенциала (см. фиг. 2) при повышении pH растворов показывает, что увеличение величины адсорбции и ζ -потенциала происходит относительно синхронно. Поэтому падение сорбционной кривой с уменьшением pH может быть связано с изменением знака заряда электрокинетического потенциала. Хотя в интервале pH 4—6 гидроокись железа имеет аналогичный с катионами таллия заряд, все же сорбция таллия на хорошо развитой поверхности осадка наблюдается. Таким образом, гидроокись железа, заряженная отрицательно, в условиях щелочной среды имеет большую склонность к сорбции катионов Tl^+ ; в слабо кислой среде величина сорбции несколько уменьшается, а в кислой среде сорбция последнего незначительна или совсем отсутствует.

Увеличение количества сорбирующихся катионов на гидроокислах железа в связи с увеличением pH среды характерно для сорбционного процесса в целом. Это относится и к случаю сорбционного накопления кадмия.

Емкость гидроокислов железа по отношению к Tl^+ в благоприятных условиях сорбции (pH $\sim 10,0$) большая; как видно из табл. 6, 200 мг $Fe(OH)_3$ может сорбировать более 10,0 мг таллия; максимум насыщения для «общей» сорбции не достигался.

Одна часть сорбированного Tl^+ прочно связана с сорбентом, другая элюируется при промывании образцов водой (табл. 7). Это говорит о наличии разных сил связи сорбированного иона таллия с гидроокислами железа, т. е. об «общей» и «прочной» сорбции.

возрастает, дальнейшее увеличение сорбции происходит плавно. Одним из объяснений этого явления может быть следующее.

При увеличении pH раствора ζ -потенциал (электрокинетический потенциал) гидроокиси железа, проходя через изоэлектрическую точку при pH раствора около 6,2, изменяет свой знак заряда (Рожкова и др., 1959). Первичным потенциалобразующим ионом свежеосажденной $Fe(OH)_3$ в кислой среде является, по-

Таблица 6

Зависимость сорбции таллия от его концентрации в растворе

Количество Tl^{+} в исходном растворе, мг	Время встряхивания, час	pH равновесного раствора	Количество сорбированного Tl^{+} , мг	% сорбции
0,070	3	10,0	0,067	95,7
0,140	3	10,0	0,133	95,0
0,210	3	10,1	0,203	96,2
0,280	3	10,0	0,269	95,7
0,560	3	10,1	0,554	98,9
0,840	3	10,2	0,829	98,6
1,120	3	10,2	1,104	98,5
1,140	3	9,9	1,376	98,2
2,800	3	10,0	2,776	99,1
5,600	3	9,8	5,200	92,8
8,400	3	10,1	7,790	92,7
11,200	3	10,0	10,550	94,2

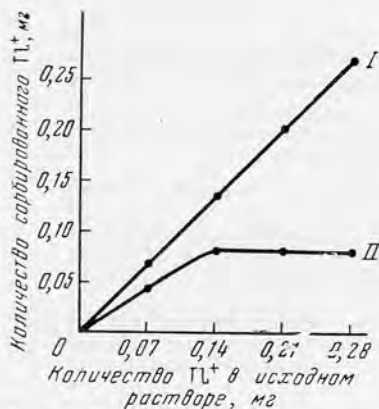
Таблица 7

Данные анализов свежееосажденных гидроокислов железа с сорбированным Tl^{+} до и после промывания их дистиллированной водой

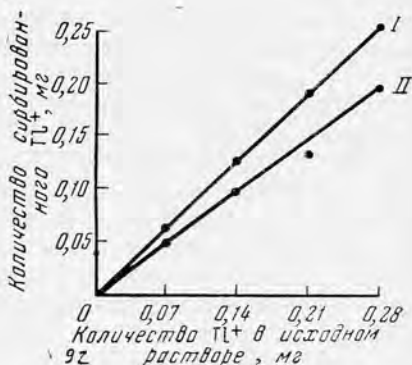
Количество сорбента, мг	Количество Tl^{+} в исходном растворе, мг	Содержание Tl в непромытых образцах		Содержание Tl в промытых образцах	
		мг	% сорбции	мг	% сорбции
200	0,070	0,067	95,7	0,038	54,2
200	0,140	0,133	95,0	0,080	57,1
200	0,210	0,202	96,2	0,078	37,1
200	0,280	0,268	95,7	0,082	29,2

Как видно из фиг. 5, с увеличением концентрации исходного раствора прочная сорбция Tl^{+} на гидроокислах железа сначала растет, но последующее увеличение содержания таллия в растворе не приводит к дальнейшему его накоплению в виде прочно связанной части, что вообще характерно для сорбционного процесса элементов (Рожкова и др., 1958).

Процент сорбции Tl^{+} на лимоните меньше, чем на свежееосажденной гидроокиси железа (использовалась навеска лимонита не 200 мг, а 297 мг из расчета содержания железа в ней 35%, а не 52%, как в чистой гидроокиси).



Фиг. 5. Изотермы общей I и прочной II сорбции Tl^+ на свежеосажденной гидроокиси железа.



Фиг. 6. Изотермы общей сорбции Tl^+ на свежеосажденной гидроокиси железа I и естественном лимоните II.

Если для последней процент сорбции таллия составляет 95—96, то для лимонита в тех же условиях он составляет 62—75%. На фиг. 6 изображены изотермы общей сорбции Tl^+ на свежеосажденной гидроокиси железа и лимоните при одинаковых условиях опыта (рН раствора ~ 10 , продолжительность взбалтывания 3 час, исходные концентрации элемента в растворе 0,070; 0,140; 0,210; 0,280 мг, объем жидкости 160 мл). Как видно, изотерма II располагается на графике несколько ниже, чем изотерма I, что говорит о количественном отставании сорбции таллия на естественном лимоните. Это объясняется меньшей сорбционной способностью кристаллического осадка — лимонита, имеющего более ограниченную поверхность, чем хорошо развитая поверхность свежеосажденной гидроокиси железа. Из физической химии известно, что лучшими сорбентами являются материалы, обладающие сильно развитой поверхностью, а это свойственно веществам, находящимся в состоянии тонкого измельчения (высокодисперсным).

Величина сорбции Tl^{3+} на гидроокиси железа меньше, чем Tl^+ в аналогичных условиях (43—79% вместо 95—96%). Вероятно, это можно объяснить образованием комплексных анионов трехвалентного таллия. Поэтому в щелочной среде (рН 10) присутствующие отрицательно заряженные комплексные ионы таллия, имея одноименный заряд с гидроокисью железа, не сорбируются на ней (сорбцию Tl^{3+} мы вели в аммиачной среде, в которой выпадение $Tl(OH)_3$ не происходит).

Промывание гидроокислов железа с предварительно сорбированным Tl^{3+} раствором сильного основания (KOH) не приводит к удалению из сорбента хотя бы части таллия. По-види-

Таблица 8

Данные анализов свежесажженных гидроокислов железа с сорбированным Ti^{3+} до и после промывания их раствором КОН

Количество сорбента, мг	Количество Ti в исходном растворе, мг	Содержание Ti в непромытых образцах		Содержание Ti в промытых образцах	
		мг	%	мг	%
200	0,070	0,030	0,01	0,030	0,01
200	0,100	0,050	0,02	0,060	0,03
200	0,140	0,090	0,04	0,090	0,04
200	0,200	0,100	0,05	0,100	0,05

мому, в этих условиях (табл. 8) происходит «сбрасывание» сорбированных ионов трехвалентного таллия и образование гидроокиси $Ti(OH)_3$.

Заключение

Экспериментальные исследования сорбции кадмия и таллия на гидроокислах железа свидетельствуют о способности ионов кадмия и таллия сорбироваться на тонкодисперсных железистых образованиях зоны окисления. Опыты показали, что из щелочной и нейтральной сред эти элементы сорбируются хорошо. Слабо кислая среда ограничивает возможности сорбции таллия и кадмия на гидроокислах железа, а еще более кислая среда (рН ниже 4) делает ее еще менее возможной.

Сорбция кадмия и таллия в природных условиях не может, конечно, происходить в таких размерах, как в наших экспериментах из-за практически отсутствующих высоких значений рН среды. Следует помнить, что с увеличением солевого состава раствора уменьшается поглощение редких элементов сорбентом; рост концентрации в среде отдельных химических элементов различно действует на сорбцию редких элементов вообще. Сама сорбция элемента зависит от той химической формы, в которой он находится в растворе. И все же в отдельные моменты времени при наличии нейтральных и щелочных сред сорбция кадмия и таллия может осуществляться в значительном количестве; в дальнейшем растворы зоны окисления могут десорбировать часть кадмия и таллия.

В случае присутствия в растворах зоны окисления сильных оснований происходит, по-видимому, «сбрасывание» и гидролиз кадмия и таллия с образованием их гидроокислов. Образованию самостоятельных гидроокислов способствует карбонатная среда, повышающая основность растворов зоны окисления.

Л и т е р а т у р а

- Ефремов Г. В., Гончаров А. В. Соосаждение таллия с гидроокисью железа.— Ученые записки ЛГУ, серия хим. наук, 1959, 272, 94—98.
- Карпова Х. Н., Конькова Е. А., Ларкин Э. Д., Савельев В. Ф. Авиценнит — новый таллиевый минерал.— ДАН УзССР, 1958, 2.
- Конькова Е. А. и Савельев В. Ф. О новом таллиевом минерале — авиценните.— Записки Всес. минер. об-ва, 1960, вып. 3, ч. 89.
- Плотников В. И. Соосаждение малых количеств кадмия с гидроокислями некоторых металлов.— Журнал неорганической химии, 1959, т. 4, вып. 12.
- Пушкарев В. В. Сорбция радиоактивных изотопов гидроокисью железа.— Журнал неорганической химии, 1956, т. 1, вып. 1.
- Рожкова Е. В., Разумная Е. Г., Серебрякова М. Б., Щербак О. В. Роль сорбции в концентрации урана в осадочных породах.— Труды 2-й Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, т. 3). Атомиздат, 1959.
- Розбианская А. А. К вопросу определения малых количеств таллия в рудах.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 2.
- Щербина В. В. Поведение некоторых редких и рассеянных элементов в зоне гипергенеза.— Сов. геология, 1962, вып. 6.

ПРОГРЕССИВНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА МИНЕРАЛОВ, ПОРОД И РУД

Е. А. Фабрикова, А. Г. Бурныкина

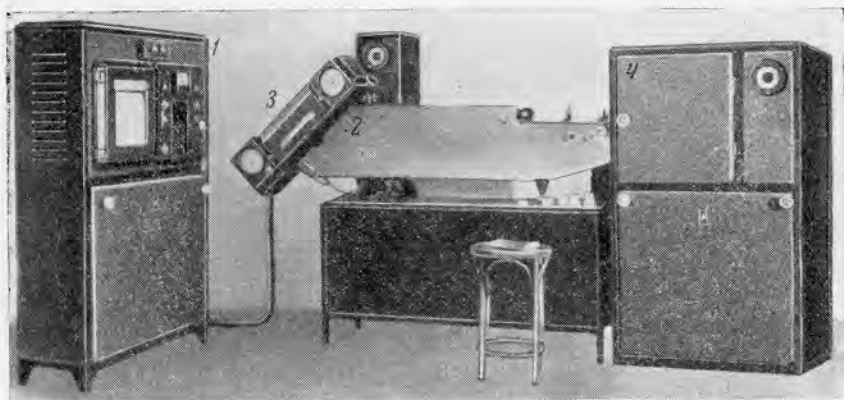
СПЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ, БЕРИЛЛИЯ, БОРА В ГРАНИТАХ НА КВАНТОМЕТРЕ «КАМЕКА»

Принцип работы спектрометра «Камека»

Самопишущий спектрометр «Камека» (фиг. 1) смонтирован на базе кварцевого спектрографа (Jobin & Yvon) средней дисперсии. Длина спектра от 2280 до 5200 Å составляет 222 мм. Источником возбуждения служит искровой генератор «Франция». Интенсивность свечения линий регистрируется с помощью двух фотоумножителей.

Первый фотоумножитель установлен неподвижно и принимает излучение линии сравнения, второй фотоумножитель вместе с узкой щелью (80 мк), за которой он установлен, перемещается вдоль спектра, останавливаясь на определенных аналитических линиях. После соответствующего усиления на потенциометре записывается отношение интенсивности свечения линии анализируемого элемента к интенсивности свечения линии элемента, служащего для сравнения. Содержание элемента сравнения должно в десятки раз превышать содержание исследуемого элемента и оставаться практически постоянным в процессе измерения ряда образцов с одним и тем же стандартом.

Остановка подвижного фотоумножителя, в момент которой производится запись на потенциометре, определяется программным устройством прибора. Основные элементы этого устройства — две линейки. На главной линейке отмечается местоположение всех линий, пригодных для анализа данного типа материалов. Отметка производится с помощью съемных штырьков, обеспечивающих остановку фотоумножителя точно на заданной линии с одновременным включением регистрирующего прибора. При этом нужно заметить, что остановка фотоумножителя и запись интенсивности



Фиг. 1. Общий вид квантометра «Камека».

1 — самопишущий потенциометр; 2 — кварцевый спектрограф; 3 — программное устройство; 4 — искровой генератор.

излучения выставленной линии происходит только в том случае, если против штырька, расположенного на главной линейке, имеется зарубка на второй линейке (программной). Интенсивность излучения линий, выставленных на главной линейке, но не отмеченных на программной линейке, остается незафиксированной. Сравнительно простое изготовление программных линейек и легкость смены их в приборе позволяет ускорить анализ того или иного образца, исключив из него запись линий, не участвующих в анализе. Источником возбуждений служит искра, зажигаемая между двумя графитовыми электродами. Один из электродов, цилиндрический, диаметром 7 мм (затачивается под углом 120°), расположен вертикально, другой электрод представляет собой вращающийся диск диаметром 15 мм, одна половина которого постоянно погружается в исследуемый раствор, в то время как другая подвергается обсыкиванию. Таким образом, постоянно вращающийся электрод подает в область обсыкивания все новые и новые порции раствора (Heller, Lewis, 1953). Скорость вращения электрода 60 об/мин.

Определение Mg и Be в гранитах¹

Спектрохимическая методика определения на квантометре «Камека» Mg и Be основана на подобию состава стандартного раствора исследуемому. Методика проверялась на образцах, в которых Be был определен ранее колориметрическим методом. Результаты определения Be обоими методами представлены в табл. 1.

¹ См. список литературы к статье: Русанов и др., 1960; Книпович, Мочаевский, 1956; Scharrer, Mengel, 1956.

Таблица 1

Результаты сравнения данных химического и спектрохимического определений бериллия в различных образцах

№ обр.	Содержание (%) по данным анализа		№ обр.	Содержание (%) по данным анализа	
	квантометрического	химического		квантометрического	химического
664/59	0,027	0,025	341/—	0,044	0,040
604/61	0,066	0,05	312/61	0,024	0,030
301/59	0,012	0,015	330/61	0,120	0,10
308/59	0,011	0,011			

Таблица 2

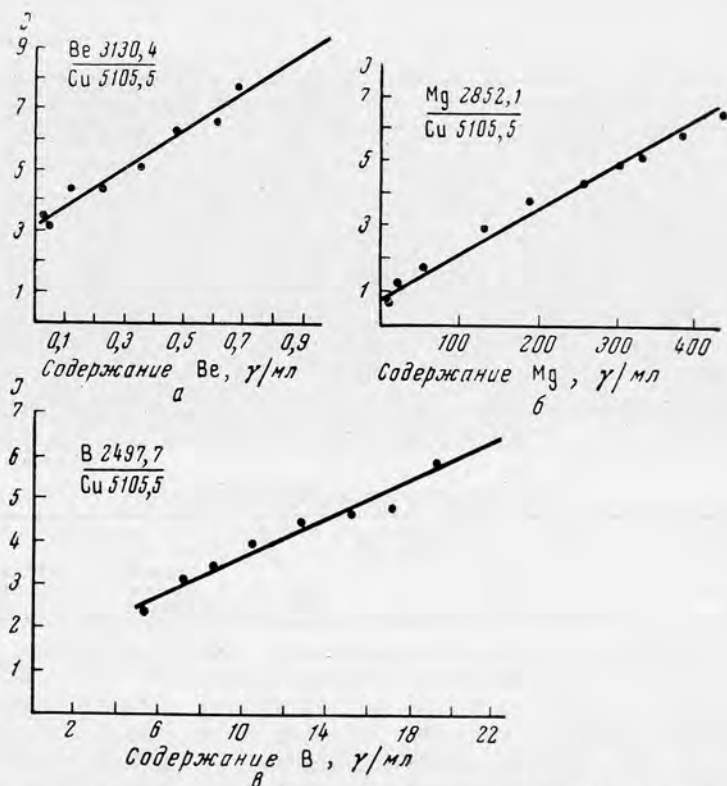
Контрольные определения бериллия

№ обр.	Количество Be, %·10 ⁻⁴				Относительная ошибка, %
	найдено в образце	добавлено к образцу	найдено в образце с добавкой	найдено по разности — образец с добавкой минус образец	
811 (1)	1,49	2,99	4,07	2,58	13,71
811 (3)	1,43	1,99	3,27	1,84	7,50
811 (4)	1,06	0,999	2,24	1,18	18,00
812 (6)	0,87	2,99	3,24	2,37	20,73
807 (4)	0,99	2,99	3,39	2,40	19,70
807 (5)	1,12	2,59	3,77	2,65	11,37
809 (2)	1,43	2,0	3,25	1,82	9,0
809 (3)	1,12	2,0	2,74	1,62	19,0

Таблица 3

Контрольные определения магния

№ обр.	Количество Mg, %				Относительная ошибка, %
	найдено в образце	добавлено к образцу	найдено в образце с добавкой	найдено по разности — образец с добавкой минус образец	
812 (5)	0	0,265	0,242	0,242	8,67
812 (6)	0	0,265	0,223	0,223	15,84
807 (4)	0,052	0,066	0,122	0,070	6,06
809 (1)	0,089	0,066	0,160	0,071	7,57
807 (4)	0,045	0,265	0,245	0,200	24,5



Фиг. 2. Стандартные кривые бериллия (а), магния (б), бора (в).

J — интенсивность излучения в относительных единицах.

Были проведены также контрольные определения с введением известного количества Be и Mg в образцы, содержащие эти элементы. Введенные количества Be и Mg находились спектрохимическим методом по разности определений Be и Mg в образце до введения добавки и после нее. Результаты этих определений даны в табл. 2 и 3. Контрольные определения показали, что предлагаемая спектрохимическая методика дает вполне надежные результаты с погрешностью 15—10% относительных.

Стандартные кривые Be и Mg (фиг. 2, а, б) представляют собой прямые линии, отсекающие на оси ординат небольшие отрезки, определяемые наличием фона за счет излучения посторонних элементов.

Основные характеристики метода

Время выполнения 10 определений — 2 дня. Относительная погрешность определения (воспроизводимость) — от 15 до 10% при содержании: Mg от 0,001% и выше, Be от 0,0001% и выше.

Химическая подготовка пробы — навеска 2 г; метод разложения — кислотный (HF , H_2SO_4 , HNO_3) с дополнительным сплавлением неразложившейся части с пиросульфатом калия.

Метод разделения — отделение Fe , Ti .

Измеряемые спектральные линии — Mg — 2795,5 Å; Be — 3130,4 Å.

Элемент сравнения — Cu — 5105,5 Å.

Состав эталонного раствора — определяемые элементы (Mg , Be) точно установленной концентрации; медь в виде 2%-ного раствора CuCl_2 ; основные элементы, входящие в состав гранита (Ca , Na , K).

Метод сравнения с эталонным раствором — графический.

Необходимые реактивы

1. Кислота серная, уд. вес 1,84.
2. Кислота плавиковая, уд. вес 1,15.
3. Кислота азотная, уд. вес 1,40.
4. Кислота соляная, уд. вес 1,19.
5. Пиросульфат калия ч. д. а.
6. Калий хлористый х. ч.
7. Типовой раствор магния с содержанием ~ 4000 γ/мл Mg .

Навеску 20 г $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 200 мл дистиллированной воды при нагревании, фильтруют в мерную колбу емкостью 500 мл, доводят до метки дистиллированной водой. Для установления точного титра осаждают Mg в виде оксихинолята. Для этого к 5–10 мл типового раствора добавляют 150–200 мл дистиллированной воды, нагревают до температуры 60–80° С и при помешивании добавляют в избытке 5%-ный раствор оксихинолина в 2н. CH_3COOH , а затем аммиак до сильно щелочной реакции. При избытке оксихинолина раствор над осадком окрашивается в желтый цвет. Оставляют осадок на 1 час, фильтруют через стеклянный тигель № 3 или № 4 и промывают холодной водой. Тигель с осадком высушивают при 130–140° до постоянного веса. Переводной множитель на MgO — 0,1291.

8. Типовой раствор бериллия с содержанием 100 γ/мл Be .

Навеску 0,3830 г карбоната бериллия растворяют в 10 мл (1 : 1) при слабом подогревании. Раствор переносят в колбу емкостью 500 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Для установления точного титра берут 20 мл приготовленного раствора и осаждают в нем Be аммиаком по каплям до появления слабого запаха аммиака. Выпавшую гидроокись Be отфильтровывают и доводят до постоянного веса прокаливанием на газовой горелке с конусным пламенем. В результате такого прокаливания получают BeO . Исходя из веса полученной окиси, рассчитывают точное содержание бериллия в типовом растворе.

9. Медь двуххлористая — 8,5%-ный раствор (для добавок в качестве элемента сравнения).

10. Кальций — раствор, с содержанием $\sim 30\,000$ γ/мл Ca .

Навеску 14,6 г карбоната кальция растворяют в 200 мл с подогревом. После растворения ее переносят в мерную колбу на 500 мл и доводят до метки дистиллированной водой.

11. Натрий — раствор с содержанием $\sim 30\,000$ $\gamma/\text{мл}$ Na.

Навеску 38,15 г хлористого натрия растворяют в 500 мл дистиллированной воды в мерной колбе.

12. Рабочие стандартные растворы Mg и Be для снятия стандартной кривой.

Соответствующим разбавлением типовых растворов готовят 7 рабочих стандартных растворов, содержащих следующие количества элементов в $\gamma/\text{мл}$: 1) Mg — 2, Be — 0,02; 2) Mg — 5, Be — 0,04; 3) Mg — 10, Be — 0,08; 4) Mg — 20, Be — 0,16; 5) Mg — 30, Be — 0,32; 6) Mg — 40, Be — 0,48; 7) Mg — 50, Be — 0,56. Необходимые количества типовых растворов Mg и Be помещают в мерную колбу 25 мл, сюда же прибавляют 6 мл 8,5%-ного раствора CuCl_2 , 1,7 мл раствора натрия, 7 мл раствора кальция и 0,4 г хлористого калия для компенсации калия, содержащегося в граните, а также введенного в виде пиросульфата калия при разложении образца.

Ход анализа

Навеску гранита 2 г помещают в платиновую чашку, смачивают водой, заливают 0,6 мл концентрированной H_2SO_4 , 20 мл HF и 2—3 каплями HNO_3 . Нагревают до температуры 70—80°. По разложении породы нагрев усиливают, заканчивая его после появления паров серной кислоты. Остаток в чашке охлаждают, смачивают 2 мл воды и 0,2 мл концентрированной серной кислоты и вновь нагревают до появления паров H_2SO_4 . Для полной гарантии удаления всех фторидов остаток выпаривают третий раз с водой. Остаток заливают 25—30 мл воды и нагревают до растворения солей. Полученный раствор пропускают через фильтр, стараясь полностью перенести осадок на фильтр. Фильтрат собирают в стакан емкостью 200 мл. Осадок на фильтре промывают два-три раза небольшими порциями дистиллированной воды. Фильтрат сохраняют.

Фильтр с осадком переносят в кварцевую чашку, подсушивают на электроплитке слабого нагрева, затем сжигают фильтр на электроплитке сильного нагрева и окончательно — в муфеле при температуре 500—700°. Прокаливают при той же температуре 15—20 минут. Остаток сплавляют с 0,5 г пиросульфата калия на горелке с конусным пламенем до прозрачного плавня. По охлаждении чашку помещают в стакан емкостью 300 мл, заливают водой, так, чтобы она была покрыта водой, и подогревают на электроплитке до растворения солей. Чашку вынимают из стакана, смывая остатки водой. Для полного растворения осадка в стакан добавляют 0,5 мл концентрированной HCl.

Полученный раствор соединяют с фильтратом и кипятят на электроплитке, добавив 1—2 мл H_2O_2 для окисления двухвалентного железа в трехвалентное. Затем производят осаждение гидроксидов Fe, Ti с помощью аммиака до появления слабого запаха. После отстаивания раствора его фильтруют, промывая на фильтре дистиллированной водой. Фильтрат выпаривают досуха на

плитке слабого нагрева, а затем, усиливая нагрев, удаляют аммонийные соли. После охлаждения стакан смывают водой, добавляют 2—3 мл концентрированной HCl до растворения оставшихся солей. Раствор выпаривают до объема 10 мл и после охлаждения переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, предварительно добавив в нее 6 мл 8,5%-ного CuCl_2 . Приготовленный раствор используют для измерения Mg и Be на спектрометре «Камека».

Определение бора в гранитах¹

Спектрохимическое определение бора на квантометре «Камека» осуществляется прямым сравнением показаний исследуемого раствора со стандартным. Значительная летучесть кислотных растворов бора даже при небольшом нагревании затрудняет разложение образцов кислотным методом. Применяемое для этой цели спекание с карбонатом калия и натрия имеет свои преимущества и в том отношении, что можно довольно просто (выщелачивание водой) освободиться от целого ряда примесей: Fe, Al, Ca, Sr, Ba, Cd и т. п. Это позволяет значительно упростить состав исследуемого раствора и тем самым приготовление стандартного раствора. Как показали опыты, остающиеся с бором элементы, в том числе Na и K, не влияют на интенсивность спектральной линии бора и нет никакой необходимости вводить их в стандартный раствор.

Проверка метода осуществлялась введением известного количества бора в образцы, содержащие этот элемент. Введенное количество бора находилось спектрохимическим методом по разности определений бора в образце до введения добавки и после нее. Результаты этих определений помещены в табл. 4. Контрольные определения показали, что предлагаемая схема анализа дает вполне надежные результаты с погрешностью 15—10% относительных.

Стандартная кривая бора (фиг. 2,а) представляет собой прямую линию, отсекающую на оси ординат небольшой отрезок, определяемый наличием фона за счет излучения посторонних элементов.

Таблица 4

Контрольные определения бора

№ обр.	Количество В, %				Относительная ошибка, %
	найденно в образце	добавлено к образцу	найденно в образце с добавкой	найденно по разности — образец с добавкой минус образец	
807 (5)	0,144	0,053	0,195	0,049	7,5
809 (3)	0,157	0,042	0,204	0,047	11,9

¹ См. список литературы к статье: Русанов и др., 1960; Книпович, Морачевский, 1956; Кузовлев, Гусарский, 1962; Эфендиев, 1950.

Основные характеристики метода

Время выполнения 10 определений — 3 дня.

Относительная погрешность определения (воспроизводимость) — от 15 до 10% при содержании бора от 0,05% и выше.

Химическая подготовка проб — навеска 0,5 г. Метод разложения — сплавление с KNaCO_3 .

Метод разделения — 1) отделение Al , Ba , Be , Bi , Ca , Cd , Fe , Sr , в виде гидратов и карбонатов после сплавления с KNaCO_3 ; 2) отделение кремневой кислоты действием HCl .

Измеряемая спектральная линия бора — 2497,7 Å.

Элемент сравнения — медь на линии 5105,5 Å.

Состав эталонного раствора — бор точно установленной концентрации в виде борной кислоты; CuCl_2 , 2%-ный раствор.

Метод сравнения с эталонным раствором — графический.

Необходимые реактивы

1. Калий-натрий углекислый, безводный.
2. Калий-натрий углекислый, 10%-ный водный раствор.
3. Кислота соляная, уд. вес 1,19.
4. Типовой раствор бора с содержанием 5000,0 $\gamma/\text{мл}$ В.

Навеску 14,2830 г борной кислоты (дважды перекристаллизованной и высушенной до постоянного веса при температуре 40°) растворяют в 200 мл воды при слабом нагревании. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу емкостью 500 мл и доводят до метки дистиллированной водой.

5. Медь двуххлористая — 8,5%-ный раствор (для добавок в качестве элемента сравнения).

6. Рабочие стандартные растворы бора.

Соответствующим разбавлением типового раствора бора готовят 8 рабочих стандартных растворов, содержащих: 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 $\gamma/\text{мл}$ В. Необходимые количества типового раствора помещают в мерную колбу на 25 мл, сюда же прибавляют 6 мл 8,5%-ного раствора CuCl_2 .

Ход анализа

Навеску образца весом 0,5 г сплавляют с 6-кратным количеством калий-натрий карбоната в платиновом тигле при температуре 700—800°. Тигель со сплавом помещают в стакан емкостью 250 мл, заливают 100 мл дистиллированной воды и оставляют на 12 час. Тигель вынимают стеклянной палочкой, смывают 20 мл дистиллированной воды и кипятят содержимое стакана в течение 1—2 мин. Водную вытяжку отфильтровывают, освобождаясь таким образом от нерастворимой части, содержащей Mg , Ca , Ba , Fe , Al , Sr и т. д. Осадок промывают на фильтре 10%-ным раствором KNaCO_3 , присоединяя промывные воды к основному фильтрату, который затем выпаривают до 7 мл. К конической колбе, в которой выпаривался фильтрат, присоединяют обратный

холодильник и через него добавляют к фильтрату по каплям соляную кислоту в количестве 1,5—2 мл. Раствор нейтрализуют в пределах pH 6—5. Конец нейтрализации определяют по универсальной индикаторной бумаге.

Выделившуюся при подкислении кремневую кислоту отфильтровывают через фильтр (белая лента) и промывают небольшим количеством воды (3—4 мл). Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу емкостью 50 мл, в которую предварительно добавляют 12 мл 8,5%-ного раствора CuCl_2 и воды до метки. В таком виде раствор используют для измерений на квантометре «Камека».

Предварительно замеряют стандартные растворы и строят стандартные кривые в координатах: концентрация элемента в $\gamma/\text{мл}$; интенсивность излучения в делениях шкалы потенциометра.

Выводы

Спектрохимическая методика определения Mg, Be и B на спектрометре «Камека» позволяет сократить время определения этих элементов по сравнению с химическим анализом, сохранив при этом точность определения.

Разработка методик указывает, что спектрометр «Камека», созданный для металлургической промышленности, может быть успешно применен для геохимических исследований.

Л и т е р а т у р а

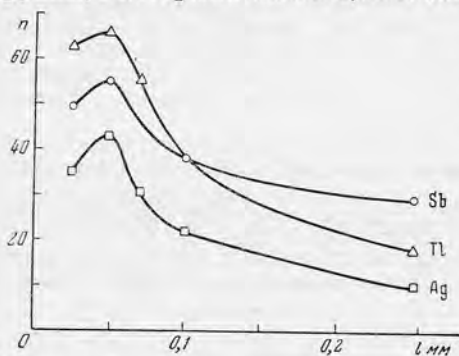
- Книпович Ю. Н., Морачевский Ю. В. Анализ минерального сырья. Госхимиздат, 1956.
- Кузовлев И. А. и Гусарский В. В. Спектральный метод определения тысячных долей процента бора в алюминиевых сплавах.— Заводская лаборатория, 1962, № 9.
- Русанов А. К., Алексеева В. М., Хитров В. Г. Количественное спектральное определение редких и рассеянных элементов. Госгеолтехиздат, 1960.
- Эфендиев Ф. М. Разработка количественного спектроскопического метода определения бора в нефтяных водах и породах.— ДАН АзербССР, 1950, VI, 11.
- Heller H. A. and Lewis R. W. Spectrochemical Determination of Manganese in Titanium Metal.— *Analyt. Chem.*, 1953, 25, 7.
- Scharrer K., Mengel K. Spektralphotometrische Bestimmung Magnesiums in Bodenausrügen und pflanzenaschen.— *Landwirtsch. Forsch.*, 1956, 9, 3.

Л. И. Сердобова, К. Г. Исаева

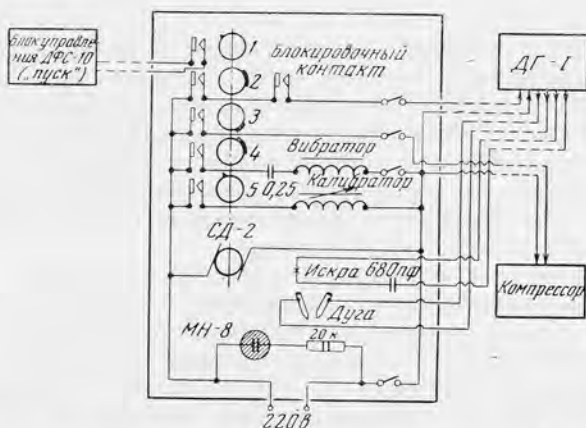
СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ГАЛЕНИТОВ НА СЕРЕБРО, ВИСМУТ, СУРЬМУ И ТАЛЛИЙ НА УСТАНОВКЕ ДФС-10

Многоканальные фотоэлектрические установки в несколько раз сокращают время, затрачиваемое на фотометрирование спектра. Применение этих установок для анализа порошковых проб не является новостью (Беляев и Хитров, 1963; Danielsson и др., 1959; Roubault и др., 1960; Tingle a. Matocha, 1958; Matsumoto, 1960). Однако при анализе пород — глин, сланцев на главные компоненты долго продолжающаяся предварительная химическая обработка порошковых проб значительно снижает эффективность применения квантометров. Брикетирование, или процесс переведения пробы в раствор, настолько удлиняет спектральный анализ, что выигрыш во времени от фотометрирования с помощью фотоэлектрической регистрации спектра почти не меняет общего баланса времени, затрачиваемого на анализ. В случае анализа одного типного минерального сырья, например минералов сульфидной группы, с которыми связан целый комплекс редких элементов, проблема предварительной химической подготовки пробы отпадает и может быть сведена к нескольким простым и обычным операциям спектрального анализа.

В данной статье предлагается количественный анализ на 36-канальной установке ДФС-10 (Лобачев и др., 1959) галенитов на серебро, висмут, сурьму и таллий. Подготовка пробы к анализу занимает $1/3$ шестичасового рабочего дня.



Фиг. 1. Кривые зависимости интенсивности линий сурьмы, таллия и серебра от размера просыпаемых частиц галенита (в мм) при $t_{\text{эксп}} = \text{const}$; n — показание прибора М-194.



Фиг. 2. Релейный блок-схема аппарата для просыпки проб (1, 2, 3, 4, 5) последовательно вводит в работу блок управления ДФС-10, генератор дуги переменного тока ДГ-1, компрессор для очистки воздуха бункера, вибратор и калибратор для установки углей на заданное расстояние. Одновременно с включением дуги появляется слабая высокочастотная искра от ДГ-1 в трубке, по которой просыпается проба. Ударной волной от искры разбиваются комочки пробы.

Галенит размельчают в яшмовой ступке. С помощью сит выделяют частицы размером 0,05 мм; такой размер частиц обусловлен максимальным значением $n = B \ln I$ от линий сурьмы, таллия и серебра (фиг. 1). Пробу смешивают с буфером SiO (размер частиц 0,07 мм) в отношении 1 : 1 в фарфоровом тигле со спиртом. Затем тигли ставят в сушильный шкаф, где смесь хорошо просушивается при 100°С в течение 20 мин. Приготовленную смесь вводят в источник возбуждения при помощи аппарата для просыпки Ю. А. Копейкина (Чесноков и Копейкин, 1958). Релейный блок аппарата последовательно включает в работу квантометр, генератор дуги переменного тока, компрессор для очистки воздуха бункера от предыдущей пробы и автоматически устанавливает угли на заданном расстоянии. Электрическая блок-схема аппарата для просыпки дана на фиг. 2.

В процессе работы на ДФС-10 выполняют две операции: насыпают приготовленную смесь в ковшик и фиксируют показания регистрирующего устройства ДФС-10.

Условия возбуждения и экспозиции следующие:

Навеска (пробы с буфером)	300 мг
Экспозиция	15 сек
Сила переменного тока ДГ-1	20 а
Осветительная система	Растровый конденсор
Щель входная ДФС-10	0,07 мм
Щели выходные ДФС-10	0,1 и 0,15 мм
Режим работы ДФС-10	Автоматический

Постоянство температурных условий и длительность непрерывной эксплуатации прибора очень сильно влияют на стабильность работы ДФС-10. При меняющейся температуре и влажности помещения и систематическом отключении прибора к концу рабочего дня пользоваться методом твердого графика не представляется возможным и приходится с каждой серией проб экспонировать эталоны. Поэтому в основу анализа на квантометре ДФС-10 был положен метод трех эталонов.

В галенитах, выбранных в качестве эталонов, с помощью химического анализа были установлены содержания исследуемых элементов: таллий определялся колориметрированием на ФЭК-57 с метилвиолетом, серебро — колориметрическим титрованием с помощью раствора КJ и извлечением последнего в толуольный слой; при анализе сурьмы колориметрировался комплекс KSbJ_4 в 16%-ной H_2SO_4 и, наконец, висмут определялся молориметрированием с КJ как визуально, так и на фотоколориметре ФЭК-57. Изложенные выше химические методы достаточно точны и чувствительны (0,0001 %).

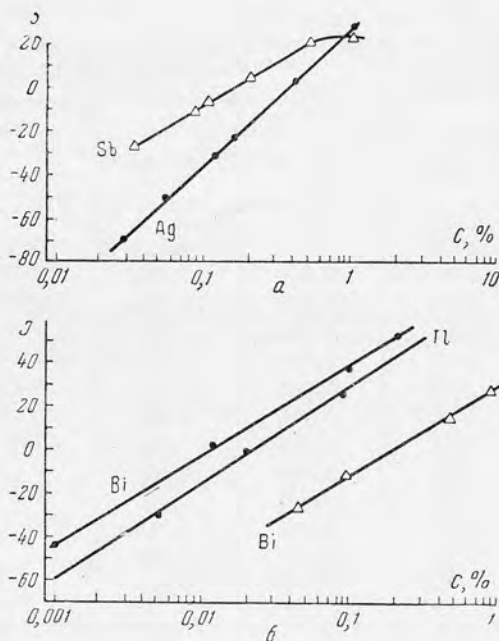
На фиг. 3, а, б даны рабочие графики для определения Sb, Ag, Bi и Tl на ДФС-10 по выбранным эталонам. В качестве внутреннего стандарта предусмотрено применение меди с $\lambda = 2961,2 \text{ \AA}$. Интервал определяемых концентраций и используемые аналитические линии указаны в табл. 1.

Таблица 1
Определяемые концентрации Bi, Sb, Tl, Ag

Элемент	Длина волны, А	Пределы концентрации, %
Bi	3067,716	0,001—0,2
	2897,975	0,04—0,8
Sb	2877,900	0,03—0,5
Tl	5350,460	0,002—0,11
Ag	5465,500	0,02—1,0

Возможность анализа серебра на ДФС-10 по слабой линии $\lambda = 5465,5 \text{ \AA}$ в интервале концентраций 0,02—1,00% и таллия по $\lambda = 5350,46 \text{ \AA}$ с $C = 0,002\%$ объясняется неплохой спектральной чувствительностью фотоэлементов Ф-1 в этой области спектра. Однако необходимы дальнейшие методические исследования по применению более чувствительных приемников света, например, фотодинатронов, которые позволят расширить интервал определяемых концентраций.

При обсуждении ошибок анализа следует отметить, что средняя квадратичная ошибка воспроизводимости считалась из дисперсии



Фиг. 3. Рабочие графики для определения сурьмы и серебра (а) и висмута и таллия (б).

как $V_x = \frac{\sqrt{\bar{S}^2}}{\bar{x}}$. В свою очередь, дисперсия была определена по формуле (8) (Налимов, 1960):

$$\bar{S} = \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n x_{ij}^2 - \sum_{i=1}^m \frac{X_i^2}{n_i}}{\sum_{i=1}^m n_i - m},$$

где m — число исследуемых проб; n — число повторных анализов каждого из m проб; X_i — сумма значений x_{ij} по столбцам; $\bar{x}$ — среднее значение концентрации ($\bar{x} = \frac{X_i}{n}$).

Такой способ расчета ошибок позволяет учитывать результаты анализа нескольких проб, отличающихся в небольших пределах по общему составу и содержанию анализируемых элементов за длительный период времени.

Полученные таким образом V_x для четырех элементов не превышают 6% и могут быть значительно снижены при использовании более стабильного источника возбуждения по сравнению с

Таблица 2

Сравнение результатов определения серебра и сурьмы химическим методом и спектральным на ДФС-10

Концентрация Ag, %			Концентрация Sb, %		
№ пробы	химический метод	спектральный метод	№ пробы	химический метод	спектральный метод
2049	0,040	0,042	2067	0,032	0,035
2050	0,069	0,065	2064	0,038	0,038
2047	0,056	0,055	2065	0,030	0,028
2048	0,067	0,049	2061	0,039	0,042
2053	0,070	0,050	1-МК	0,24	0,20
2052	0,032	0,028	2063	0,020	0,028
725-3У	0,210	0,190	462	0,096	0,095
462	0,197	0,195	4050 ^а	0,089	0,092
366	0,190	0,205			
2009	0,094	0,090			
2019	0,023	0,025			
28	0,230	0,224			
2-БЕ	0,260	0,280			

ДГ-1. Достоверность анализов проверялась путем сравнения химического и квантометрического определений.

В табл. 2 сопоставляются результаты этих двух анализов для серебра и сурьмы.

Выводы

Анализ галенитов на установке ДФС-10 осуществлен в практике спектрального анализа впервые.

На примере галенитов показана возможность применения фотоэлектрической многоканальной установки ДФС-10 для анализа однофазного минерального сырья без химической обработки пробы. За шестичасовой рабочий день в лаборатории спектрального анализа ИМГРЭ на ДФС-10 выполняется 20 анализов галенитов на 4 элемента: висмут, сурьму, серебро и таллий со средней квадратичной ошибкой воспроизводимости 6%.

Л и т е р а т у р а

- Беляев Ю. И. и Хитров Л. М. К вопросу о применении квантометров для анализа геологических материалов.— Аналитическая химия, 1963, т. XVIII, вып. 3.
- Лобачев М. В., Подмошенская С. В., Трилесник И. И., Шадрин А. Б. Многоканальная фотоэлектрическая установка ДФС-10 для эмиссионного спектрального анализа.— Заводская лаборатория, 1959, т. 25, № 8.

- Н а л и м о в В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. Средмаш, 1960.
- Ч е с н о к о в О. Ф. и К о п е й к и н Ю. А. Пневматический способ подачи пробы в воздушную струю.— Материалы Красноярского совещания по спектроскопии. Красноярск, 1958.
- D a n i e l s s o n A., L u n d g r e n F., S u n d v i s i t G. The tape machine-I, II, III. A new tool for spectrochemical analysis.— Spectrochem. acta, 1959, N 2.
- M a t s u m o t o C h u j o. J. Spectroscop. Soc. Jap., 1960, 8, N 2.
- R o u b a u l t M., d e l a R o c h e H., G o v i n d a r a j u K. Sur l'analyse quantitative des roches silicatées naturelles à l'aide du spectrographe à réseau à enregistrement direct. — C. A. Acad. Sci. Paris, 1960, t. 250, N 17.
- T i n g l e W. H., M a t o c h a C. K. Spectrochemical analysis of nonmetallic samples pellet-spark technique with a multichannel photoelectric spectrometer.— Analyt. Chem., 1958, N 4.

М. Е. Викторова, В. С. Салтыкова

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ В КАССИТЕРИТАХ,
ВОЛЬФРАМИТАХ И ШЕЕЛИТАХ
С ПОМОЩЬЮ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
НА БУМАГЕ¹**

Определение малых и больших количеств ниобия и тантала в природных материалах справедливо считается одной из наиболее сложных аналитических задач. Эти трудности особенно велики, если в изучаемом материале одновременно присутствуют такие мешающие определению компоненты, как титан, цирконий и особенно олово и вольфрам. При большом разнообразии имеющихся в распоряжении аналитиков фотометрических методов определения ниобия и тантала мы не располагаем ни одним, который позволял бы произвести определение без предварительного многократного отделения мешающих элементов (Анализ минерального сырья, 1959; Быкова и Скрижинская, 1960).

Наиболее трудными объектами для анализа являются собственные минералы вольфрама и олова, где ниобий и тантал присутствуют в незначительных количествах, и для определения которых необходимо предварительное удаление олова и вольфрама, что в свою очередь может привести к некоторым потерям искомых элементов.

При анализе касситеритов и обогащенных им пород обычно принято отделять олово либо сероводородом из виннокислого раствора, либо многократной отгонкой в виде тетрабромидов. Последний способ предпочтительнее, так как он приводит к более точным результатам, но в силу своей длительности делает анализ трудоемким.

Предложенные и опубликованные в последнее время экстракционные (Черников и др., 1956; Гиганов и др., 1962; Алимарин и др., 1961) и хроматографические (Алимарин и др., 1962; Альтшулер и др., 1958) методы определения ниобия и тантала, а также методы с использованием органических красителей (Алимарин и др.,

¹ В работе принимала участие лаборант М. Г. Косырбасова.

1963; Павлова и Блюм, 1962) связаны с предварительной очисткой от мешающих компонентов, а некоторые из ионообменных методов не всегда дают достаточно чистое разделение из-за образования тройных комплексных солей. В свете всего сказанного ясно, насколько актуальны поиски быстрого аналитического метода определения ниобия и тантала, позволяющего выполнять анализ без этих длительных операций.

Наиболее перспективным, экспрессным является метод, предложенный Хантом и Уэллсом (Hunt, Wells, 1954) для определения ниобия в горных породах, доработанный В. И. Богдановой и Л. С. Шулик (1964). Мы использовали этот метод и применили его для анализа касситеритов, вольфрамитов и шеелитов, т. е. минералов, где определение ниобия наиболее трудоемко.

П р и н ц и п м е т о д а. После полного вскрытия и переведения в раствор анализируемого материала ниобий переводят в растворимый фторидный комплекс, устанавливают концентрацию $HF = 1 : 4$ и наносят раствор на полосы хроматографической бумаги марки Б. Полоски выдерживают 30 мин в камере до высыхания пятна, после чего помещают в термостатированную камеру для хроматографирования и выдерживают при температуре $26^{\circ}C$ в течение 10 мин. Хроматограмму обрабатывают парами аммиака и проявляют раствором таннина. Содержание ниобия определяют визуально по сравнению интенсивности окраски полос с серией полос, полученных одновременно путем нанесения и хроматографирования стандартных растворов ниобия. Чувствительность метода при визуальном определении $0,1 \text{ мкг}$. Присутствие олова и вольфрама определению не мешает, так как олово остается в месте нанесения раствора на бумагу, а вольфрам не дает реакции с таннином. Присутствующий молибден восстанавливают железом до трехвалентного, который остается на старте.

Х о д а н а л и з а. Навеску тонко измельченного касситерита $0,2-0,4 \text{ г}$ сплавляют в платиновом тигле с 20-кратным количеством смеси соды и буры в отношении $3 : 1$. Сплав выщелачивают водой, нерастворимый осадок отфильтровывают. Осадок с фильтра растворяют в горячей соляной кислоте и осаждают аммиаком гидроокиси, которые промывают 4%-ным раствором азотнокислого аммония. Осадок гидроокисей смывают в полиэтиленовые чашки и обрабатывают дважды на водяной бане по 5 мл 40%-ной плавиковой кислоты, выпаривая каждый раз содержимое досуха. К сухому остатку фторидов приливают 1 мл плавиковой кислоты ($1 : 4$) и наносят этот раствор в виде горизонтальных полос на хроматографическую бумагу в количестве $0,01 \text{ мл}$ однократным нанесением.

Высушенные полосы бумаги помещают в полиэтиленовую камеру, на дно которой налито 30 мл растворителя (85 мл метилэтилкетона и 15 мл 40%-ной плавиковой кислоты), и выдерживают в термостате при 26° в течение 10 мин. Хроматограмму обрабаты-

Таблица 1

Содержание пятиокиси ниобия (в процентах) в касситеритах

№ п/п	Образец	Местона- хождение образца	По хрома- тографиче- скому методу	По коло- риметри- ческому методу *
1	Касситерит	ДВК	0,070	0,073
2	»	»	0,020	0,017
3	»	»	0,071	0,085
4	»	»	0,036	0,032
5	»	»	0,037	0,035
6	»	»	0,1000	—
7	»	»	0,089	—
8	Окварцованный аляскит с кассите- ритом	»	0,230	—
9	Кварц-мусковитный грейзен с кас- ситеритом	Якутия	0,121	—
10	Касситерит. Эндоконтакт аляскито- вого массива	Якутия	0,160	—
11	Касситерит	ДВК	0,134	—
12	Кварц-турмалин, касситерит	»	0,007	—
13	Кварц-касситеритовая руда	»	Не обн.	—
14	Порода с включением касситерита	»	»	—
15	» » » »	»	0,005	—
16	» » » »	»	0,003	—
17	» » » »	»	0,003	—
18	» » » »	»	0,003	—

* Определение ниобия колориметрическим роданидным методом выполнено аналитиком М. Р. Петерсон.

вают парами аммиака для нейтрализации плавиковой кислоты и проявляют 2%-ным раствором таннина в ацетоне. При анализе вольфрамитов и шеелитов навеску минерала 0,1—0,2 г разлагают смесью азотной и плавиковой кислот с повторной обработкой одной плавиковой кислотой. К полученному сухому остатку фторидов приливают 1 мл плавиковой кислоты 1 : 4 и ведут анализ по приведенной выше схеме.

По описанному методу было выполнено большое количество анализов минералов, результаты которых сведены в табл. 1 и 2. Как видно из таблиц, результаты, полученные хроматографическим и роданидным методами, показывают хорошую сходимость.

Содержание пятиокси ниобия в вольфрамитах и шеелитах

№ п/п	Образец	Местонахождение образца	По хроматографическому методу	По колориметрическому методу
1	Вольфрамит	ДВК	0,61	0,67
2	»	»	0,001	—
3	»	Восточная Сибирь	0,92	0,94
4	»	»	0,73	0,71
5	»	»	0,85	0,84
6	»	»	1,01	1,00
7	»	»	1,10	1,10
8	Шеелит	ДВК	0,015	—
9	»	»	0,006	—
10	»	Средняя Азия	0,012	—
11	»	»	0,003	—

Выводы

1. Показана возможность экспрессного определения ниобия методом распределительной хроматографии на бумаге в минералах олова и вольфрама без предварительного отделения мешающих компонентов.

2. Чувствительность метода 0,1 мкг. По сравнению с другими методами время анализа сокращается в 4—5 раз.

3. Результаты хроматографического анализа показали хорошую сходимость с данными, полученными другими методами.

Л и т е р а т у р а

- Алимарин И. П., Гибало И. М., Цинь Чуан-жун. Отделение ниобия и тантала от титана и железа хроматографическим методом.— Изв. высших учебных заведений.— Химия и химическая технология, 1962, 5, № 3.
- Алимарин И. П., Петрухин О. М., Цзэ-Юнь-сян. Разделение ниобия и тантала экстракцией бензоилфенилгидроксиламината ниобия.— ДАН СССР, 1961, 136, 5.
- Алимарин И. П., Хань Си-и. Экстракционно-спектрофотометрическое определение ниобия при помощи люмогаллиона.— Аналитическая химия, 1963, т. XVIII, вып. 1.
- Альтшуллер О. В., Субботина Е. А., Афанасьева А. Ф. Разделение ниобия и тантала методом ионного обмена.— Неорганическая химия, 1958, т. III, вып. 5.
- Анализ минерального сырья. Госхимиздат, 1959.
- Богданова В. И., Шулик Л. С. Экспрессный метод определения ниобия в породах методом распределительной хроматографии на бума-

- ге.— Труды Ин-та геологии, минералогии и геохимии рудных месторождений. Методы химического анализа минералов, вып. 4. Изд-во АН СССР, 1964.
- Быкова В. С., Скрижинская В. И. Методы определения малых количеств ниобия и тантала в минеральном сырье.— Заводская лаборатория, 1960, XXV, № 5.
- Гиганов Г. П., Пономарев В. Д. Экстракция тантала трибутилфосфатом.— Труды Ин-та металлургии и обогащения, АН КазССР, 1962, 5.
- Павлова Н. Н., Блюм И. А. Экстракционно-фотометрическое определение тантала с родамином 6Ж.— Заводская лаборатория, 1962, XXVIII, № 7.
- Черников Ю. А., Трамм Р. С., Певзнер К. С. Отделение тантала от титана экстракцией.— Заводская лаборатория, 1956, № 6.
- Hunt E. C., Wells R. A. The determination of niobium or tantalum in uranium and zirkonium. — On Paper Strips. Analyst., 1954, 79.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

	Стр.
М. С. Безсмертная. О научно-исследовательской и педагогической деятельности Игоря Сергеевича Волинского	5
Список научных трудов И. С. Волинского	11

I. Оптические и другие методы исследования минералов

И. С. Волинский. О взаимозависимости оптических свойств рудных минералов	13
И. С. Волинский, М. С. Безсмертная. Об эталонах рудных минералов и некоторых новых методах исследования микровключений	32
Ю. С. Бородаев. Опыт применения метода сходящегося отраженного света для изучения минералов под микроскопом МИН-8	62
В. Г. Фекличев. Микрористалломорфологический анализ последовательности и способа роста и растворения минералов	79
Т. И. Соколова, Л. А. Логинова. Применение новых микрообъективов $30 \times 0,65$ и $100 \times 1,20$ йод-метиленовой иммерсии для исследования рудных минералов и углей	83
Н. В. Иванова, И. А. Дружинина, В. А. Ожигова. Микрофотометрическая насадка ФМЭ-1 к микроскопам	93
И. Д. Беляева, Г. А. Тучкова. Опыт электронномикроскопического изучения минералов на микроскопе типа Tesla BS-242	99
Н. И. Разенкова. Опыт применения электродиализа, фазового анализа и сорбционного накопления для исследования гипергенных минералов	114
В. Г. Фекличев. Киносъемка на пленку 2×8 мм в минералогических исследованиях	121
А. Ю. Малевский. Простой способ получения контакта между минералами для определения отражательной способности с помощью фотометрического окуляра Волинского	126

II. Детальные исследования рудных минералов

М. С. Безсмертная, Л. Н. Соболева. О волинските — ном теллуриде висмута и серебра	129
Б. Ф. Зленко. Детальное исследование моносulfидов железа ряда трюилит — пирротин на примере руд Вавилонского месторождения Алтая	142
Т. Н. Чвилёва. О цинкениите Терекского месторождения	162
Т. Н. Чвилёва, Л. Е. Новороссова. О висмутсодержащем буланжерите	177

	Стр.
В. Г. Фекличев, И. С. Разина, З. Т. Катаева. Типы эвдиалитов Хибинского щелочного массива	188
В. Г. Фекличев. О химическом составе и химической формуле хибинских и других эвдиалитов	195
III. О. Амирян, А. И. Карапетян. Минеральный состав руд Меградзорского золоторудного месторождения	214

III. Эксперимент и моделирование природных процессов рудного минералообразования

А. Ю. Малевский, Чжун Цзя-жун. Об изоморфном замещении серы селеном и теллуром в сульфидах ртути	223
Н. И. Разенкова, Г. Ф. Галактионова. О поведении индия и его форме нахождения в минералах зоны окисления сульфидных месторождений	237
И. Б. Дьячкова. Экспериментальные исследования по окислению некоторых минералов селена и теллура	256
Н. И. Разенкова. О сорбции кадмия и таллия на тонкодисперсных железистых образованиях зоны окисления	268

IV. Прогрессивные методы анализа минералов, пород и руд

Е. А. Фабрикова, А. Г. Бурныгина. Спектрохимическое определение магния, бериллия, бора в гранитах на квантометре «Камека»	283
Л. И. Сердобова, К. Г. Исаева. Спектральный анализ гаенитов на серебро, висмут, сурьму и таллий на установке ДФС-10	292
М. Е. Викторова, В. С. Салтыкова. Определение ниобия в касситеритах, вольфрамитах и шеелитах с помощью распределительной хроматографии на бумаге	298

Экспериментально-методические исследования
рудных минералов

Утверждено к печати

Институтом минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов

Редакторы издательства С. В. Овчинникова и И. А. Клишова

Технические редакторы П. С. Кашина, И. Н. Дорохина

Сдано в набор 4/II 1965 г. Подписано к печати 25/III 1965 г. Формат 60×90 1/16. Печ. л. 19+3 вкл. Уч.-изд. л. 18,8+3 вкл. (19,1 уч.-изд. л.) Тираж 2000 экз. Т-04548.

Изд. № 3442/65. Тип. зак. № 1634. Темплан 1965 г. № 472.

Цена 1 руб. 60 коп.

Издательство «Наука». Москва, К-62, Подосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука». Москва, Г-99, Шубинский пер., 10