

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

**ВЫПУСК 44**

# **Новые данные о минералах**

ИЗДАНИЕ ОСНОВАНО В 1907 г.

МОСКВА  
2009



ISSN- 5-900395-62-6  
УДК 549

**Новые данные о минералах.** Выпуск 44. М.: ООО «Альтум», 2009. 112 стр., 26 фото, 62 схемы и рисунков. Под редакцией доктора геол.-мин. наук, профессора М.И. Новгородова.

Издание Учреждения Российской академии наук Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН.

Журнал включает описание редко встречающегося граната пироп-меджоритового ряда, найденного в керсантитовых и спессартитовых дайках Четласского Камня на Среднем Тимане, теллурсодержащих блеклых руд и похожих на них фаз из различных месторождений, а также минеральных фаз, близких по составу к блеклым рудам, энаргиту и люциониту из месторождений Болгарии; обсуждаются проблемы пересчета анализов этих минералов на формулы. Рассмотрены углеродистые вещества и их минеральные ассоциации в пегматитах разных формаций, минералогические особенности многометалльных месторождений России, Средней Азии и Казахстана, показана роль минералов-сорбентов при концентрации металлов в зоне гипергенеза этих месторождений. Приведены результаты экспериментального исследования форм нахождения золота, серебра и Pt-Pd-Sn металлидов в процессе кристаллизации Cu-Fe сульфидного расплава.

Раздел «*Минералогические музеи и коллекции*» представляет коллекцию мозаичных работ из фондов Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана. В «*Минералогических заметках*» обсуждается вопрос горизонтального изоморфизма химических элементов. Раздел «*Дискуссии*» содержит работу, являющуюся продолжением очерка по фундаментальной и генетической минералогии, опубликованного в предыдущем выпуске; в ней рассмотрена проблема типоморфизма минералов на примере эвдиалит-эвоколитов. Журнал представляет интерес для минералогов, геохимиков, геологов, а также работников естественно-исторических музеев, коллекционеров и любителей камня.

Главный редактор	доктор геолого-минералогических наук, профессор М.И. Новгородова	
Ответственный редактор выпуска	кандидат геолого-минералогических наук Е.А. Борисова	
Редакционная коллегия	доктор геол.-минерал. наук	Е.И. Семенов,
	канд. геол.-минерал. наук	С.Н. Ненашева,
	канд. геол.-минерал. наук	Е.Н. Матвиенко,
	канд. геол.-минерал. наук	М.Б. Чистякова,
	канд. геол.-минерал. наук	М.Е. Генералов
Фото	М.Б. Лейбов, М.Р. Каламкаров	
Руководитель издательской группы	М.Б. Лейбов	
Выпускающий редактор	Л.А. Чешко	
Художественный редактор	Н.О. Парлашкевич	
Редактор	А.Л. Чешко	
Дизайн	Д. Ершов	
Верстка текстового блока	И.А. Глазов	

Утверждено к печати Учреждением Российской академии наук Минералогическим музеем им. А.Е. Ферсмана РАН

© текст, фото, иллюстрации, Учреждение Российской академии наук Минералогический музей им. А.Е.

Ферсмана РАН, 2009

© дизайн, ООО «Альтум», 2009

**Подготовлен к печати**

Учреждение Российской академии наук  
Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана  
119071 Москва, Ленинский пр., д. 18, корпус 2  
тел. (495) 952-00-67; факс (495) 952-48-50  
e-mail: mineral@fmm.ru  
www.fmm.ru

ООО «Альтум»  
117556 Москва, а/я 71  
тел./факс (495) 629-48-12  
e-mail: minbooks@online.ru  
www.minbook.com

Заказать текущий выпуск или подписаться на журнал можно на сайте [www.minbook.com](http://www.minbook.com) или по электронной почте [minbooks@online.ru](mailto:minbooks@online.ru)

Цена подписки: 300 руб.  
Тираж 300 экз.

## СОДЕРЖАНИЕ

### Новые минералы и их разновидности, новые находки редких минералов, минеральные парагенезисы

*Брянчанинова Н.И., Макеев А.Б.*

Гранат пироп-меджоритового ряда из лампрофиров Среднего Тимана .....5

*Чуканов Н.В., Ермолаева В.Н., Пеков И.В., Лахти С.*

Углеродистые вещества в пегматитах различных генетических типов и их роль  
в формировании минеральных ассоциаций .....11

*Ненашева С.Н.*

Некоторые особенности минералогии месторождений центральной части  
структурно-металлогенической зоны Средна-Гора Болгарии .....24

*Ненашева С.Н.*

Особенности состава теллуросодержащих блёклых руд .....34

*Черников А.А., Дубинчук В.Т., Ожогин Д.О., Чистякова Н.И.*

Минералогические особенности некоторых многометалльных месторождений  
России, Средней Азии, Казахстана и роль минералов-сорбентов при концентрации  
металлов в зоне гипергенеза .....45

### Кристаллохимия, минералы как прототипы новых материалов, физические и химические свойства минералов

*Кравченко Т.А., Нигматулина Е.Н.*

Экспериментальное исследование форм нахождения Au и Ag в процессе кристаллизации  
Cu-Fe сульфидного расплава .....56

*Кравченко Т.А.*

Образование Pt-Pd-Sn металлидов в процессе кристаллизации Cu-Fe сульфидного расплава .....66

### Минералогические музеи и коллекции

*Чистякова М.Б.*

Мозаичные изделия в коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН .....75

### Минералогические заметки

*Семенов Е.И.*

Горизонтальный изоморфизм химических элементов .....94

### Дискуссии

*Боруцкий Б.Е.*

Черки по фундаментальной и генетической минералогии:  
4. Эвдиалит-эвколиты и проблемы типоморфизма минералов .....97

*Борисова Е.А.*

Важнейшие события 2009 года в Минералогическом музее  
им. А.Е. Ферсмана РАН .....112

**Новые минералы  
и их разновидности,  
новые находки  
редких минералов,  
минеральные  
парагенезисы**



УДК 549.621.98 (470.1)

**ГРАНАТ ПИРОП-МЕДЖОРИТОВОГО РЯДА ИЗ ЛАМПРОФИРОВ СРЕДНЕГО ТИМАНА**

Н.И. Брянчанинова, А.Б. Макеев

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН, Москва,  
ni@igem.ru, abmakeev@igem.ru*

В керсантитовых и спессартитовых дайках Четласского Камня на Среднем Тимане среди аксессуарных гранатов, минералов, очень незначительно распространенных в лампрофирах, впервые обнаружен редко встречающийся гранат пироп-меджорит с высоким содержанием меджоритового минала  $Mg_3Fe_2[SiO_4]_3$  (26–42%), сходный по составу с меджоритовым гранатом из метеорита. Меджорит, открытый в метеорите Курара (Mason *et al.*, 1968; Smith, Mason, 1970), в земных породах наблюдался крайне редко. Показано, что пироп с высоким содержанием меджоритового минала всегда, так или иначе, связан с алмазом. В одних случаях он находится в виде включений в кристаллах алмаза, в других — в породах, где отмечен такой гранат, имеются находки микрокристаллов алмаза. Пироп-меджоритовый гранат в лампрофирах свидетельствует о сверхглубоком зарождении лампрофировых магм.

В статье 2 таблицы, 2 рисунка, список литературы из 14 наименований.

Ключевые слова: меджорит, пироп, лампрофиры, Тиман, включения в алмазах, сверхглубинные минеральные парагенезисы.

Аксессуарные гранаты в лампрофирах Тимана относятся к числу микроминералов и встречаются в автолитах, мантийных ксенолитах, в оливиновых и пироксеновых вкрапленниках, а также в основной массе породы, являясь большой редкостью и распределяясь крайне неравномерно. По составу гранатов, распространенных в лампрофирах, можно выделить три минеральных ряда: гроссуляр-альмандин, иногда содержащий небольшое количество пиропового минала, андрадит-гроссуляр и пироп-меджорит (табл. 1, рис. 1, 2). Химический состав минералов определялся на волновом (JEOL-733 Superprobe в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН) и энергодисперсионном (JSM-5610LV в ИГЕМ РАН) микроанализаторах. Результаты оказались очень близкими в дублирующих определениях. В тяжелой фракции проб гранаты составляют от единичных знаков до 0.5%. Пироп-меджорит имеет желтовато-коричневую и розоватую окраску, ромбо- и пентагон-додекаэдрический габитус и размер зерен 0.005–0.05 мм. Зерна других разновидностей гранатов достигают 1.6 мм. В лампрофирах Четласского Камня преобладают железо-кальциевые разновидности гранатов и пироп-меджорит (рис. 2).

Гранаты из неизменной основной массы (гроссуляр-альмандин, андрадит, андрадит-гроссуляр) идиоморфные, а в серпентин-хлорит-кальцитовых и эпидот-кальцитовых агрегатах они заметно корродированы и окружены келифитовыми каймами разной толщины и состава. Эти признаки свидетельствуют в пользу раннего глубинного формирования этих гранатов. Пироп с высо-

ким содержанием меджоритового минала  $Mg_3Fe_2[SiO_4]_3$  (26–42%), подобный тому, который отмечался только в метеоритах и в виде мелких включений в сверхглубинных алмазах (Kaminsky *et al.*, 2001), встречен в нескольких образцах из трех даек керсантитов и спессартитов.

**Меджоритовые гранаты и их минеральные ассоциации**

Меджоритовые гранаты были описаны как включения в алмазах (табл. 2) из разных алмазоносных провинций мира: поля Жуина в Бразилии, района Снеп-Лейк в Канаде, Якутской провинции в России, из россыпей района Канкан в Гвинее и некоторых других (Kaminsky *et al.*, 2001; Похиленко и др., 2001; Sobolev *et al.*, 2004; Stachel *et al.*, 2000; Moore *et al.*, 1991), а также в альнётитовых лавах о. Малайта, Соломоновы о-ва (Collerson *et al.*, 2000). Однако исследователи не всегда правильно представляют меджоритовую компоненту в гранатах, и понятие гранат меджорит в научной литературе имеет двойственное толкование. В большинстве упомянутых работ под меджоритом понимают гранат, в составе которого, по данным микроанализов, наблюдается избыточное содержание  $SiO_2$ , т.е. нестехиометрия между катионами и избыток кремния в тетраэдрической позиции. Находкам такого «меджоритового» граната обычно придают большое значение, связывая его образование со сверхвысокими давлениями и приуроченностью коренных источников к переходной зоне мантии.

Современная минералогия строго в соответствии с принятой систематикой гранатов



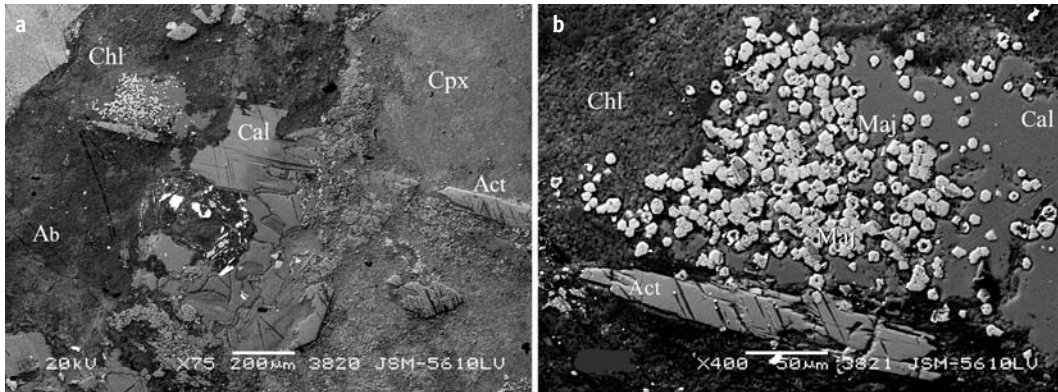


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение полированного препарата лампрофира – керсантита (обр. 38/180, Косьюское поле, Средний Тиман, Россия). Гранаты пироп-меджорит-андрадит, андрадит-гроссуляр, андрадит-пироп-гроссуляр ассоциируют с авгитом – Crx, актинолитом – Act, хлоритом (корундофиллитом) – Chl, кальцитом – Cal, альбитом – Ab. Размер ромбодекаэдрических кристаллов граната – Maj от 5 до 15 микрон. а – увеличение 75, б – 400.

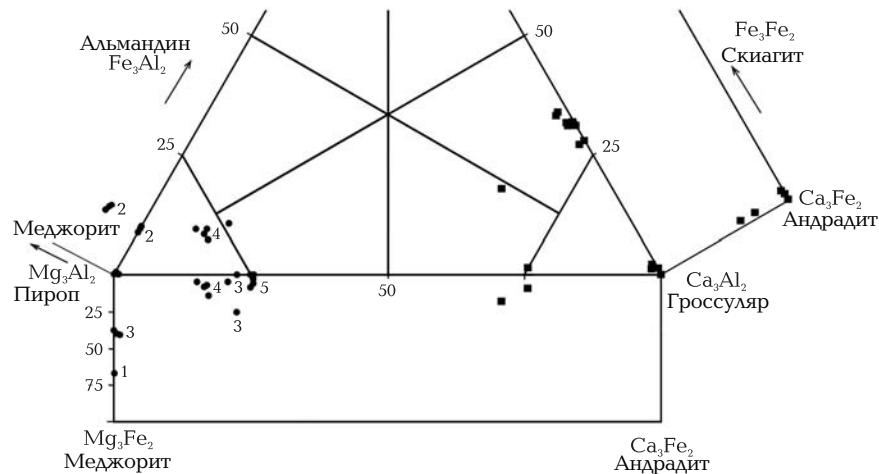


Рис. 2. Фигуративные точки состава гранатов на развертке треугольной призмы в координатах содержания миналов меджорит-андрадит-скиагит'-пироп-гроссуляр-альмандин: 1 – меджорит из метеорита Курара (первый состав, утвержденный КНМНК ММА), 2 – гранаты из включений в алмазах из кимберлитовых трубок поля Жуна (Бразилия), 3 – из лампрофиров Среднего Тимана (Россия), 4 – из включений в алмазах из кимберлитовых трубок района Снеп-Лейк (Канада), 5 – из ксенолитов в альнётитовых лавах о. Малайта, Соломоновы о-ва, Тихий океан. Черные квадраты – железо-кальциевые гранаты из исследуемых лампрофиров (табл. 1), ассоциирующие с пироп-меджоритами. \* – скиагит – гипотетический гранатовый минал  $Fe_3Fe_2(SiO_4)_3$ .

выделяет меджорит, идеализированная формула которого записана как  $Mg_3Fe_2[SiO_4]_3$  (Bask, Mandarin, 2008). Гранат со 100% содержанием меджоритового минала пока не найден. Пересчет анализов показывает, что в самых первых находках индивидов меджорита, обнаруженных в австралийском метеорите, около 66% приходится на долю меджоритового минала, остальное составляет пироп.

Собственно минерал меджорит (majorite) открыт в 1970 г. в Курарском метеорите. Его формула  $Mg_3(Fe_{1,2}, Al_{0,6}, Si_{0,2})_2[SiO_4]_3$ , рассчитанная исходя из полученных микрозондовых анализов, предполагала вхождение части

кремния в октаэдрические позиции. Никакими специальными структурными исследованиями вхождение кремния в октаэдрические позиции трехвалентных катионов в гранатах не было доказано. Нестехиометрия и избыток кремнекислоты в составе реальных гранатов мельчайших включений (размер которых редко превышает 1 – 20 мкм), скорее всего, могут быть связаны с техническими возможностями микрозондового анализа или гетерофазностью образца, т.е. микроростками пироксена в гранате. Существование последних теперь уже является признанным фактом. В природном пиропе из гранатсодер-

Таблица 1. Химический (мас.%) и минеральный (%) состав гранатов из лампрофиров Среднего Тимана, ассоциирующих с меджоритсодержащими пиропами

№№ проб	38/180		Ч-025		116/33				116/43.5		116/47		Ч-036В		Ч-036Г	
	1	2	1	2	1	2	3	4	1	2	1	2	1	2	1	2
SiO <sub>2</sub>	35.39	36.80	36.92	38.78	38.98	38.81	38.78	38.98	38.81	38.71	38.91	39.32	38.64	38.83	38.75	38.84
TiO <sub>2</sub>	1.94	1.10	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.97	7.35	8.03	21.97	22.05	21.97	21.97	22.05	21.97	21.94	22.05	18.57	21.87	22.00	21.95	22.00
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.48	0.19	0.00	0.00	0.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.01	21.76	20.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.30	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	0.84	1.20	1.34	14.00	13.47	14.67	14.00	13.47	14.67	15.29	11.92	7.85	13.77	13.71	14.25	13.40
CaO	31.74	26.01	33.25	25.25	24.62	23.96	25.25	24.62	23.96	23.60	27.12	23.29	25.19	24.89	24.89	25.57
MnO	0.46	0.00	0.24	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.28	0.17	0.08	0.05
MgO	0.64	5.79	0.00	0.00	0.88	0.52	0.00	0.88	0.52	0.46	0.00	5.19	0.00	0.39	0.08	0.15
Sum	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	99.99	99.99	100.00	100.01
Si <sup>4+</sup>	2.904	2.939	2.998	3.001	3.002	3.001	3.001	3.002	3.001	2.999	2.998	3.001	2.993	3.000	3.000	3.000
Ti <sup>4+</sup>	0.119	0.066	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000
Al <sup>3+</sup>	0.577	0.691	0.768	2.001	1.999	2.000	2.001	1.999	2.000	2.001	1.999	1.668	1.994	2.000	2.000	2.000
Cr <sup>3+</sup>	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.029	0.012	0.000	0.000	0.000
Fe <sup>3+</sup>	1.419	1.306	1.227	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.304	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe <sup>2+</sup>	0.058	0.080	0.091	0.905	0.866	0.947	0.905	0.866	0.947	0.989	0.767	0.500	0.891	0.884	0.921	0.864
Ca <sup>2+</sup>	2.791	2.225	2.893	2.093	2.031	1.985	2.093	2.031	1.985	1.959	2.239	1.905	2.091	2.060	2.065	2.116
Mn <sup>2+</sup>	0.032	0.000	0.016	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.018	0.011	0.005	0.003
Mg <sup>2+</sup>	0.078	0.688	0.000	0.000	0.101	0.060	0.000	0.101	0.060	0.053	0.000	0.590	0.000	0.045	0.009	0.017
Pyr	2.6	<b>22.9</b>	0	0	3.4	2.0	0	3.4	2.0	1.7	0	17.9	0.6	1.5	0.3	0.6
Alm	1.9	2.7	3.0	<b>30.1</b>	<b>28.9</b>	<b>31.6</b>	<b>30.1</b>	<b>28.9</b>	<b>31.6</b>	<b>33.0</b>	<b>25.5</b>	<b>16.7</b>	<b>29.7</b>	<b>29.4</b>	<b>30.7</b>	<b>28.8</b>
Gros	<b>23.5</b>	9.1	<b>34.9</b>	<b>69.9</b>	<b>67.7</b>	<b>66.2</b>	<b>69.9</b>	<b>67.7</b>	<b>66.2</b>	<b>65.3</b>	<b>74.5</b>	<b>48.8</b>	<b>69.7</b>	<b>68.7</b>	<b>68.8</b>	<b>70.5</b>
Andr	<b>71.0</b>	<b>65.3</b>	<b>61.4</b>	0	0	0	0	0	15.2	0	0	0	0	0	0	0

Примечание: первичные анализы в процессе пересчетов приведены к 100%. Содержание двух- и трехвалентного железа в микрозондовых анализах разделено, исходя из стехиометрии гранатов.

жащих ксенолитов алмазоносных кимберлитов С. Хагерти и В. Сотте установили диопсид-жадеитовый твердый раствор — омфацил и показали, что при содержании клинопироксена в гранате 20 и 30% содержание SiO<sub>2</sub> составило 44 — 45.5% и кристаллохимические коэффициенты Si<sup>4+</sup> при пересчете на 12 атомов O, соответственно, 3.14 — 3.24 (Haggerty, Sautter, 1990; Sautter *et al.*, 1991).

Для сравнения меджоритовых гранатов из разных районов мы одинаковым образом пересчитали имеющиеся в упомянутых статьях данные химических анализов гранатов пироп-меджоритового ряда, понимая под меджоритом фазу Mg<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]<sub>3</sub>, как это устанавливает современная систематика гранатов Международной Минералогической Ассоциации (Bäck, Mandarino, 2008).

**Последовательность расчета миналов в гранатах:** По стандартной методике рассчитываются коэффициенты в формуле (к.ф.) для всех элементов граната. Для микрозондовых анализов, определяющих только сум-

марное железо, вносится поправка — содержание суммы железа перераспределяется между FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, учитывая коэффициент 1.11 при переводе FeO в Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При этом достигается стехиометрия между суммами двух- и трехвалентных катионов в соотношении 3.000:2.000. Первым рассчитывается спессартин Mn<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]<sub>3</sub>: 100 (к.ф. Mn<sup>2+</sup>)/3 = Спессартин (%). Вторым — алмадин Fe<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]<sub>3</sub>: 100 (к.ф. Fe<sup>2+</sup>)/3 = Алмадин (%). Третьим — андрадитовый минал — Ca<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]<sub>3</sub>, связывающий трехвалентное железо с кальцием: 100 (к.ф. Fe<sup>3+</sup>)/2 и 100 (к.ф. Ca<sup>2+</sup>)/3, по меньшему значению определяется количество Андрадита (%). Четвертым — уваровит Ca<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]<sub>3</sub>, при наличии хрома и избытке кальция. Пятым — кноррингит Mg<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]<sub>3</sub>: 100 (к.ф. Cr<sup>3+</sup>)/2 — «Уваровит» = Кноррингит (%). Этот минал может отсутствовать при высоком содержании кальция, тогда весь хром уходит в уваровитовый минал. Шестым — гроссуляровый минал Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]<sub>3</sub>: 100 (к.ф. Ca<sup>2+</sup>)/3 — «Ан-

драдит» — «Уваровит» = Гроссуляр (%). Седьмым — меджорит  $Mg_3Fe_2[SiO_4]_3$ : 100 (к.ф.  $Fe^{3+}$ )/2 — «Андрадит» = Меджорит (%). Последним, восьмым, рассчитывается пироп —  $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$ : 100 (к.ф.  $Al^{3+}$ )/2 — «Альмандин» — «Гроссуляр» — «Спессартин» = Пироп (%). Только такая последовательность расчетов позволяет оценить содержание меджоритового минала. Оценка меджоритового минала по виртуальному избытку кремнекислоты в гранатах не может считаться правильной.

Как показали пересчеты, результаты которых приведены в таблице 2 и вынесены на развертку треугольной призмы (рис. 2), далеко не все заявленные образцы гранатов с меджоритовым миналом содержат его в

значительном количестве. Наиболее близки к меджориту из Курарского метеорита оказались пироповые гранаты с содержанием 26–42% меджоритового минала из среднетиманских лампрофиров и пироповые включения в алмазах поля Жуина (Бразилия) — 24–26% меджоритового минала. Для этих гранатов, также как и для меджорита из Курарского метеорита, характерно отсутствие хрома и кальция в их составе. Во всех других случаях гранаты содержат меджоритовый минал в меньших количествах — от 2 до 15%, зато в их составе появляются существенные примеси хрома и кальция. Все обсуждаемые гранаты отличаются высоким содержанием суммы магнезиальных миналов (пиропа, кноррингита и меджорита), т.е. магнезиаль-

Таблица 2. Химический (мас.%) и минальный (%) состав гранатов, содержащих меджоритовый минал

Компоненты	Курара	Бразилия			Лампрофиров Среднего Тимана				Снеп-Лейк, Канада					Альнэиты о. Малайта		
		108a	108b	108c	102/25	116/33116/4738/180	SL <sub>5</sub> -5	SL <sub>5</sub> -12	SL <sub>5</sub> -30	SL <sub>5</sub> -31	SL-133	161	159	CRN136		
SiO <sub>2</sub>	43.90	42.46	41.46	40.98	42.28	41.68	41.80	40.74	42.00	41.30	42.30	42.20	41.20	41.03	40.56	40.97
TiO <sub>2</sub>	0.00	1.83	1.95	2.36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.13	0.06	0.19	0.05	3.20	4.09	3.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.98	17.22	18.82	18.03	14.71	13.90	13.39	11.55	17.20	15.20	9.46	12.30	16.70	16.00	15.60	14.99
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.10	0.12	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	8.37	10.20	12.80	11.80	7.71	0.01	0.05	0.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.88	10.00	10.00	9.00	14.70	15.60	16.25	17.93	1.65	2.20	4.95	3.30	2.20	10.73	11.96	11.47
FeO	0.00	3.59	4.37	5.20	0.00	0.00	0.44	0.00	4.56	4.50	3.14	3.52	5.38	0.00	0.00	0.00
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.28	0.67	8.61	3.73	4.76	5.11	4.68	5.70	9.75	9.45	9.81
MnO	0.00	0.23	0.30	0.25	0.00	0.37	0.34	0.00	0.28	0.32	0.33	0.32	0.33	0.16	0.16	0.16
MgO	27.61	24.48	24.16	24.00	28.31	28.18	27.10	21.17	22.20	21.10	21.20	21.10	20.00	14.54	14.27	14.90
Sum	100.37	99.81	101.18	99.89	100.00	100.00	100.00	100.00	100.05	99.71	99.35	99.41	99.27	95.42	96.14	95.41
Si <sup>4+</sup>	3.176	3.013	2.920	2.930	2.998	2.976	2.998	3.003	3.012	3.008	3.132	3.092	3.010	3.013	2.972	3.022
Ti <sup>4+</sup>	0.000	0.098	0.103	0.127	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.007	0.003	0.010	0.003	0.176	0.225	0.172
Al <sup>3+</sup>	0.594	1.438	1.560	1.517	1.228	1.168	1.130	1.002	1.452	1.303	0.824	1.061	1.436	1.383	1.345	1.301
Cr <sup>3+</sup>	0.000	0.006	0.007	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.474	0.586	0.748	0.683	0.445	0.001	0.003	0.000
Fe <sup>3+</sup>	1.189	0.533	0.529	0.483	0.783	0.837	0.876	0.993	0.089	0.120	0.275	0.182	0.121	0.592	0.659	0.636
Fe <sup>2+</sup>	0.000	0.213	0.257	0.310	0.000	0.000	0.027	0.000	0.273	0.274	0.194	0.215	0.328	0.000	0.000	0.000
Ca <sup>2+</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.021	0.051	0.68	0.287	0.371	0.405	0.367	0.446	0.767	0.742	0.775
Mn <sup>2+</sup>	0.000	0.014	0.018	0.015	0.000	0.023	0.021	0.000	0.017	0.020	0.021	0.020	0.020	0.010	0.010	0.010
Mg <sup>2+</sup>	2.974	2.586	2.534	2.555	2.988	2.996	2.894	2.322	2.370	2.288	2.337	2.302	2.176	1.589	1.557	1.636
Pir	33.3	65.0	65.0	65.0	60.9	57.5	54.6	50.0	62.7	54.4	40.2	45.5	59.5	69.0	67.0	65.0
Knor	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	12.7	17.2	23.8	21.7	7.5	0.0	0.0	0.0
<b>Maj</b>	<b>66.6</b>	<b>27.0</b>	<b>26.0</b>	<b>24.0</b>	<b>39.1</b>	<b>41.1</b>	<b>42.1</b>	<b>26.4</b>	<b>4.5</b>	<b>6.0</b>	<b>14.0</b>	<b>9.1</b>	<b>6.0</b>	<b>4.0</b>	<b>8.5</b>	<b>6.0</b>
Uvr	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	9.6	12.3	13.7	12.2	15.0	0.0	0.0	0.0
Alm	0.0	7.0	9.0	10.0	0.0	0.0	0.9	0.0	9.0	9.0	6.3	7.3	11.0	0.0	0.0	0.0
Spes	0.0	0.3	0.7	0.7	0.0	0.7	0.7	0.0	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.3	0.3	0.3
Andr	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7	1.7	22.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	26.0	25.0	26.0

Примечание: гранаты из лампрофиров Среднего Тимана — данные авторов, остальные анализы — из литературных источников: метеорит Курара (Smith, Mason, 1970), район Жуина, Бразилия, включения в алмазах (Kaminsky et al., 2001), Снеп-Лейк, Канада, включения в алмазах (Похиленко и др., 2001), альнэиты о. Малайта, Соломоновы о-ва (Collerson et al., 2000).

ной компоненты Mg# (от 75 до 100%). Очевидно, именно эта характеристика и является индикатором условий высокобарического формирования минерального парагенезиса. Следует отметить, что в алмазонасных породах меджоритовый минал встречается в гранатах ультраосновного парагенезиса и не обнаруживается в гранатах эколгитового.

Меджоритовые гранаты описаны в шпинелевых и гранат-шпинелевых ксенолитах и мегакристах из альнётитов о. Малайта (Соломоновы острова) и отнесены к минеральному парагенезису высокого давления, куда также вошли кальциевый и магнезиальный перовскит, алюминиевые силикатные фазы и микроромбикристалл алмаза (Collerson *et al.*, 2000). К.Р. Нил, С.Е. Хагерти и В. Сотте сочли преждевременным сообщение К.Д. Коллерсона с соавторами о находке меджорита в альнётитах и подвергли критике коэффициенты существенно больше 3 для Si в гранате в расчете на 12 атомов кислорода (Neal *et al.*, 2001). Они справедливо полагают, что большая часть приведенных анализов характеризует не гранаты, а примеси пироксенов и амфиболов, и что без рентгеновских данных их нельзя отнести к гранатам. Мы также находим, что среди анализов меджоритовых гранатов, приведенных К.Д. Коллерсоном и его соавторами, не все соответствуют гранату, и среди гранатов не все соответствуют меджоритовому гранату. Однако в отдельных зернах пироп-андрадита все же присутствует небольшое количество меджоритового минала  $Mg_3Fe_2[SiO_4]_3$  (по нашим расчетам 4–8.5%).

Условия образования минерального парагенезиса *Ca*, *Mg*-перовскит + «меджорит» + алмаз определены К.Д. Коллерсоном с соавторами по эмпирическому барометру с использованием коэффициента кремния в формуле граната, что привело к очень высокой оценке давления — 22 ГПа и, соответственно, глубины кристаллизации данной минеральной ассоциации — 400–670 км (Collerson *et al.*, 2000). Эти расчетные данные совпадают с экспериментальными для безалюминиевых железо-магнезиальных гранатов. Кубический гранат меджорит, по данным Такуми Като, стабилен при давлении 20 ГПа в температурных условиях  $2000 \pm 200^\circ C$  (Kato, 1986).

### Обсуждение результатов

Нестехиометрия и избыток кремнекислоты в составе мельчайших включений в кристаллах алмаза реальных гранатов (размер которых редко превышает 1–20 мкм) могут быть вызваны двумя причинами: во-первых,

ошибкой микрозондового анализа, а во-вторых — микровключениями пироксенов в гранатах. Ошибки микрозондового анализа могут возникать из-за того, что микрозерна гранатов находятся в пироксеновой матрице, которая и дает более высокое, чем в гранате, содержание кремнезема.

Более интересен второй случай — микровключения пироксенов в гранатах. Размер кластеров пироксенов в гранате может быть таким, что для рядового исследования они останутся нераспознаваемыми, и содержание кремнезема в анализе превысит реальное содержание в гранате. Ориентированные включения пироксенов в гранатах, которые в свою очередь являются включениями в природные кристаллы алмаза из Бразилии и Южной Африки, были описаны многими исследователями (Moore *et al.*, 1991; Haggerty, Sautter, 1990; Sautter *et al.*, 1991). Экспериментальные исследования (Ringwood, 1967) дают основания предполагать, что ориентированные включения пироксенов в гранатах, установленные в природных гранатах, могут быть результатом распада твердого раствора гипотетического мантийного железо-магнезиального силиката. Правда, отсюда не следует, что обогащенная пироксеновым компонентом однородная фаза должна быть минералом с кубической структурой граната. Об этом свидетельствуют и находки тетрагональной алмадин-пироповой фазы (TAPP) во включениях в алмазах из россыпей Сан-Луиса, в районе Жуина, в Бразилии (Stachel *et al.*, 2005). Надо отметить, что и тетрагональные фазы, и гранаты, содержащие ориентированные вроски пироксенов, по данным авторов вышеупомянутых работ, имеют состав близкий к алмадин-пиропу.

Кроме того, все приводимые составы так называемого «меджорита» с избыточным количеством кремния отличаются значительным содержанием кальция, не характерного для оригинального меджорита. То есть, эти уникальные пироксен-гранатовые парагенезисы не имеют отношения к гранату  $Mg_3Fe_2[SiO_4]_3$ , за которым Международная Минералогическая Ассоциация закрепила название «меджорит». А значит, гранат с избыточным количеством кремния не следует относить к меджориту только по этому признаку, чтобы уйти от двойственности толкования термина меджорит.

### Выводы

Собственно меджорит встречен в природе только однажды — в метеорите Курара.

Пироп с высоким содержанием меджоритового минала  $Mg_3Fe_2[SiO_4]_3$  (24–27%), подобный тому, который отмечался в метеорите, описан в виде мелких включений в сверхглубинных алмазах Бразилии (Kaminsky *et al.*, 2001). Еще более высокое содержание меджоритового минала в пиробах (до 42%) обнаружено нами в нескольких образцах лампрофиров из даек керсантитов и спессартитов Среднего Тимана. Это самые высокие содержания меджоритового минала на Земле.

Включения пироп-меджорита в алмазах в парагенезисе с феррипериклазом, перовскитом и марганцевым ильменитом свидетельствуют об образовании его в условиях сверхвысоких давлений. Мантийные ксенолиты в вулканитах с гранатом пироп-меджоритового ряда могут быть индикаторами глубинного происхождения таких пород. Таким образом, впервые обнаруженный в среднетиманских лампрофирах пироп с высоким содержанием меджоритового минала свидетельствует о сверхглубоком зарождении лампрофировых магм, которые могут быть генетически связаны с коренными источниками тиманских алмазов.

Находки так называемой тетрагональной алмадин-пироповой фазы убеждают нас в том, что минералогии стоят на пороге открытия нового минерального вида (с пониженной симметрией по сравнению с гранатом или с повышенной — относительно пироксена). Этот минерал в ряду трансформаций пироксен → гранат займет место, аналогичное вадслеиту в ряду оливин → вадслеит → рингвудит.

## Литература

- Похиленко Н.П., Соболев Н.В., Мак-Дональд Дж.А. и др. Кристаллические включения в алмазах из кимберлитов района Снеп-Лейк (кратон Слейв, Канада): новые свидетельства аномального строения литосферы // ДАН. **2001**. Т. 380. № 3. С. 374–379.
- Back M.E., Mandarino J.A. Fleischer's Glossary of Mineral Species 2008. The Mineralogical Record Inc. Tucson. **2008**. 344 p.
- Collerson K.D., Hapugoda S., Kamber B.S., Williams Q. Rocks from the Mantle Transition Zone: majorite-bearing xenoliths from Malaita, Southwest Pacific // Science. **2000**. V. 288. P. 1215–1223.
- Haggerty S.E., Sautter V. Upperdeep (Greater 300 kilometers), ultramafic upper mantle xenoliths // Science. **1990**. V. 248. P. 993–996.
- Kaminsky F.V., Zakharchenko O.D., Davies R., *et al.* Superdeep diamonds from the Juina area, Mato Grosso State, Brazil // Contrib. Mineral. Petrol. **2001**. V. 140. P. 734–753.
- Kato T. Stability relation of (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> garnets, major constituents in the Earth's interior // Earth Planet. Sci. Lett. **1986**. V. 77. P. 399–408.
- Mason B., Nelen J., White J.S.Jr. Olivine-garnet transformation in a Meteorite // Science. **1968**. V. 160. P. 66–67.
- Moore R.O., Gurney J.J., Griffin W.L., Shimizu N. Ultra-high pressure garnet inclusions in Monastery diamonds: trace element abundance patterns and conditions of origin // Eur. J. Mineral. **1991**. N 3. P. 213–230.
- Neal C.R., Haggerty S.E., Sautter V. «Majorite» and «Silicate Perovskite» mineral composition in xenoliths from Malaita // Science. **2001**. V. 292. P. 1015.
- Ringwood A.E. The pyroxene-garnet transformation in the earth's mantle // Earth Planet. Sci. Lett. **1967**. V. 2. P. 255–263.
- Sautter V., Haggerty S.E., Field S. Upperdeep (> 300 kilometers) ultramafic xenoliths: petrological evidence from the Transition Zone // Science. **1991**. V. 252. P. 827–830.
- Smith J.V., Mason B. Pyroxene-garnet transformation in Coorara meteorite // Science. **1970**. V. 168. P. 832–833.
- Sobolev V.N., Logvinova A.M., Zhdgemizov D.A. *et al.* Mineral inclusions in microdiamonds and macrodiamonds from kimberlites of Yakutia: a comparative study // Lithos. **2004**. V. 77. N 1/4. P. 225–242.
- Stachel T., Brey G.P., Harris J.W. Kankan diamonds (Guinea) I: from the lithosphere down to the transition zone // Contrib. Mineral. Petrol. **2000**. V. 140. N 1. P. 1–15.
- Stachel T., Brey G.P., Harris J.W. Inclusions in sublithospheric diamonds: glimpses of deep Earth // Elements. **2005**. V. 1. N 2. P. 73–78.

УДК 553.985 + 549.6

## УГЛЕРОДИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА В ПЕГМАТИТАХ РАЗЛИЧНЫХ ГЕНЕТИЧЕСКИХ ТИПОВ И ИХ РОЛЬ В ФОРМИРОВАНИИ МИНЕРАЛЬНЫХ АССОЦИАЦИЙ

Н.В. Чуканов

*Институт Проблем химической физики РАН, Черногловка, chukanov@icp.ac.ru*

В.Н. Ермолаева

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, cvera@mail.ru*

И.В. Пеков

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, mineral@geol.msu.ru*

С. Лахти

*Геологическая служба Финляндии, Эспо, Финляндия, seppol@mbnet.fi*

Проведено сравнительное исследование углеродистых веществ из пегматитов разных формаций — высокощелочных (Хибинский и Ловозерский массивы, Кольский п-ов), редкометалльных гранитных (Виитаниеми, Финляндия), гранитных слюдяного типа (Северная Карелия) и щелочногранитных амазонитовых (Западные Кейвы, Кольский п-ов). Продемонстрировано существование устойчивой генетической связи между восстановленными формами углерода и рядом характерных некогерентных редких «битумофильных» элементов (U, Th, REE, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Sn), а также титаном. Обсуждаются возможные механизмы возникновения и преобразования углеродистых веществ в пегматитах разных генетических типов, их строение и роль в процессах минералообразования.

В статье 2 таблицы, 11 рисунков и список литературы из 46 наименований.

Ключевые слова: пегматиты, редкие элементы, битум, тухолит, карбуран, карбоцер.

### Введение

Восстановленные формы углерода (графит, аморфный углерод, битуминозные вещества) — обычные акцессорные компоненты многих поздне- и постмагматических парагенезисов, связанных с формациями разных типов.

Для обогащенных радиоактивными элементами агрегатов углеродистых веществ из гранитных пегматитов в литературе можно встретить специфические термины «тухолит» и «карбуран». Название «тухолит» (данное по химическому составу — ThUCHO-lite) впервые было применено (Ellsworth, 1928a) к U- и Th-содержащему углеродистому веществу из гранитно-пегматитовой жилы, секущей докембрийские гнейсы близ посёлка Конгер (Онтарио, Канада). Здесь тухолит образует псевдоморфозы по ураниниту и самостоятельные обособления. Впоследствии аналогичное вещество было найдено в ряде других пегматитов Канады — на территории провинции Онтарио (Spence, 1930; Jonasson *et al.*, 1977; Stevenson *et al.*, 1990) и Квебек (Ellsworth, 1928b; Spence, 1940). Для этих объектов типично совместное нахождение тухолита с цирконом (циртолитом), титанитом, алланитом, уранинитом, реже с самарскитом. В гранитах Западных Судет (Польша) скопления тухолита приурочены к участкам

с торитовой и гуммитовой минерализацией (Mikulski, 2007). Детально изучена фазовая неоднородность урансодержащих битуминозных веществ из различных формаций Великобритании, Скандинавии и Южной Африки (Eakin, Gize, 1992). В настоящее время название «тухолит» (в широком смысле) нередко применяется ко всем минерализованным углеродистым веществам из гранитных пегматитов.

Содержащее уран углеродистое вещество из гранитно-пегматитовых жил Северной Карелии, первоначально охарактеризованное А.Е. Ферсманом (1931), впоследствии было описано под названием «карбуран» (Лабунцов, 1939; Жиров, Бандуркин, 1968). Это лёгкое, хрупкое и гигроскопичное вещество чёрного цвета, содержащее до 90 мас.% углерода и способное гореть на воздухе; зольный остаток его содержит в основном оксиды U и Pb, а также Fe, Th, Y, Nb, Zr, Sr и следовые количества других элементов (Ti, Sn, Be, Ba и др.). Различаются две разновидности карбурана — округлые обособления среди породообразующих минералов и псевдоморфозы по кристаллам уранинита. Карбуран отмечался и в парагенезисе с неизменённым уранинитом, а также с титанитом, алланитом, цирртолитом, ксенотимом, монацитом. С.М. Попов (1957) рассматривает карбуран как продукт поздней пневмато-

литовой деятельности. В гранитных пегматитах Норвегии углеродистое вещество формируется на одной стадии с уранинитом, монацитом, алланитом, торитом, иттрофлюоритом, ксенотимом, а в пегматитовой жиле Иттерби (Швеция) вещество типа карбурана ассоциирует с фергусонитом, иттроганталитом, гадолинитом, циртолитом, ксенотимом (Ферсман, 1931). В Северной Карелии и на Кольском полуострове карбуран характерен для плагиоклаз-кварц-мусковитовых пегматитовых жил. Последовательность образования аксессуаров в этих пегматитах следующая: алланит → монацит → ксенотим + циртолит + уранинит → пирротин + карбуран → пирит → халькопирит (Жиров, Бандуркин, 1968).

Органические вещества характеризуются широкой распространённостью и в высокощелочных магматических породах и их пегматитах (Чуканов и др., 2005, 2006; Nivin *et al.*, 2005). Характерной особенностью битуминозных веществ из агпаитовых пегматитов является их способность избирательно концентрировать некоторые редкие элементы, в частности, Th и REE.

Несмотря на большое число публикаций, посвящённых углеродистым веществам из пегматитов, остаётся ряд вопросов, касающихся их генезиса. В их числе следующие:

- источник углерода (магма или контаминация веществом вмещающих пород?);
- механизмы восстановления углерода;
- механизмы образования и концентрирования сложных органических соединений;
- механизмы концентрирования редких элементов;
- роль органического вещества в процессах минералообразования;
- является ли сходство тех или иных редких элементов к органическим веществам универсальной характеристикой этих («биту-

мофильных», «углефильных») элементов, или же оно в первую очередь зависит от типа геологической формации.

В настоящей работе получены новые данные о связи органических веществ с процессами минералообразования в пегматитах разных типов.

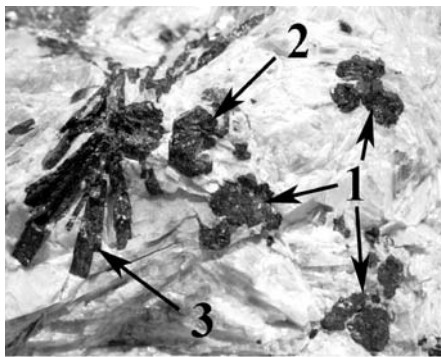
### Объекты исследований

В качестве объектов сравнительного изучения были выбраны типичные образцы из перечисленных ниже пегматитов разного типа, содержащие углеродистые вещества.

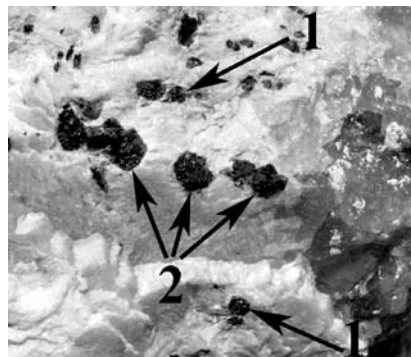
**Редкометалльные гранитные пегматиты** представлены образцами сахаровидного и пластинчатого альбита из Виитаниеми, Финляндия, содержащими сферические включения тухолита (диаметром до 1 см), кристаллы циркона, танталита, пирохлора (рис. 1, 2), флюорит, чёрный турмалин, амблигонит-монтебразит, лепидолит.

**В щелочногранитном амазонитовом пегматите** на горе Плоская (Зап. Кейвы, Кольский п-ов) органическое вещество присутствует в виде микроскопических включений в кристаллическом яично-желтом торите, дающем обособления до 1 см среди сахаровидного альбита. Этот торит относится к позднепегматитовым минералам (Волошин, Пахомовский, 1986).

**Гранитные пегматиты слюдяного типа** представлены образцом из мусковитового месторождения Лопатова Губа, Чупинский район, Сев. Карелия, Россия. Углеродистое вещество образует черные мелкозернистые псевдоморфозы по кубическим кристаллам уранинита (размером до 3 мм), вросшие в сливной кварц в ядре крупного жильного пегматитового тела. Ассоциирующие минералы: калиевый полевой шпат, олигоклаз, муско-



1 cm



1 cm

Рис. 1. Ассоциация тухолита (1) с цирконом (2) и танталитом (3) в альбите. Виитаниеми, Финляндия.

Рис. 2. Ассоциация тухолита (1) с микроклином (2) в альбите. Виитаниеми, Финляндия.

вит, биотит, шерл, алмадин, фторапатит, монацит-(Се), ксенотим-(У), циркон.

Кроме того, изучены ассоциации с битуминозными веществами **из агпаитовых и ультраагпаитовых пегматитов** Ловозерского и Хибинского массивов, Кольский п-ов.

В пегматитовом теле «Настрофитовое» на горе Аллуайв (Ловозеро) черные со смолистым блеском каплевидные обособления (до 3 мм) битуминозного вещества ассоциируют с натролитом, раитом, виноградовитом, катаплеитом.

В пегматите «Палитра» на горе Кедыкверпахк (Ловозеро) распространены пленки и скопления (до 1 мм) неправильной формы темно-коричневого до черного с тусклым блеском органического вещества, а также его микроворстки в зернах рентгеноаморфного Na, Th-силиката. С органическим веществом тесно ассоциируют натросилит и виллиомит, а также более ранние уссингит, капустинит, казаковит, ломоносавит, вуоннемит, фосинаит-(Се), стенструпин-(Се) и еще целый ряд высокощелочных минералов.

В пегматите «Коашва-2007/2» на горе Коашва (Хибины) крупные (до 4 см) сферические обособления битуминозного вещества угольно-черного цвета с металлоидным блеском на изломе распространены в гидротермально переработанном ядре, где вырастают в кавернозные эгирин-натролитовые агрегаты. Ассоциирующие минералы: астрофиллит, лоренценит, титанит, бербанкит, сфалерит, хлорбартонит и другие.

Кроме того, в качестве образца сравнения был привлечён образец «карбоцера» — битуминозного вещества с вростками торита, образующего структуры распада в органической матрице (Чуканов и др., 2006).

Этот образец был собран в 1930-е годы А.Н. Лабунцовым в ринкит-натролитовой жиле на г. Кукисвумчорр, Хибины (см. Лабунцов, 1937) и в настоящее время хранится в Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана РАН (ММФ № 41426).

## Методы и результаты исследования

Электронно-зондовый анализ, включающий получение изображения исследуемого объекта во вторичных и отраженных электронах, выполнялся на цифровом сканирующем электронном микроскопе SamScan MV2300, оснащенным YAG-детектором вторичных и отражённых электронов и энергодисперсионным микроанализатором с полупроводниковым (Si-Li) детектором Link INCA Energy. Время накопления сигнала в каждой точке составляло 500 мкс. Исследования выполнялись при ускоряющем напряжении 20 кВ; ток поглощенных электронов на эталонном образце кобальта составлял 516 пА, диаметр электронного зонда на поверхности образца — 0.157 мкм.

Все изученные образцы представляют собой тонкие сростания углеродистого вещества и различных минеральных микрофаз. Подобные структуры характерны для продуктов распада промежуточных комплексов катионов металлов с органическим веществом (см. Eakin, Gize, 1992).

Содержания элементов с атомными номерами выше 10, определённые микрозондовым методом в углеродистой и минеральных фазах изученных образцов, приведены в таблицах 1 и 2. В данном случае под углеродистой фазой мы понимаем однородное вещество, в котором электронная микроскопия не

Таблица 1. Химические составы углеродистых фаз (мас.%)

Номер анализа	Тухолит (Виитаниеми)		Карбуран (Лопатова Губа)		Битум (Хибины)		Битум (Ловозеро)	«Карбоцер» (Хибины)
	1	2	3	4	5	6	7	8
Na	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	1.30	0.54	0.47	н.о.
Ca	3.58	3.86	н.о.	н.о.	н.о.	0.84	н.о.	13.96
Pb	1.02	0.76	11.76	10.39	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Fe	0.27	0.32	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.25
Al	3.64	4.17	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
La	0.10	0.11	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Ce	0.04	0.15	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
U	3.48	2.95	28.34	27.38	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
S	0.93	0.96	1.16	1.54	0.42	0.39	2.41	1.43
P	0.51	0.73	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Сумма	9.53	9.88	35.66	33.97	1.38	1.39	2.76	15.64

Примечание: н.о. — содержание данного компонента ниже предела его обнаружения микрозондовым методом

выявляет присутствия других фаз, а полуколичественный рентгеноспектральный анализ выявляет многократное преобладание (в атомных количествах) углерода над другими элементами с атомными номерами выше 5. Несмотря на однородность углеродистых фаз, микронзондовый анализ постоянно выявляет присутствие в них тяжёлых элементов (табл. 1). В карбоцере главным примесным элементом с атомным номером более 10 является кальций (ан. 8 в табл. 1; см. также Чуканов и др., 2005, 2006). В других случаях углеродистая фаза содержит натрий (битуминозные вещества из щелочных пегматитов), уран и радиогенный (?) свинец (углеродистые вещества из гранитных пегматитов), алюминий (тухолит) и другие компоненты. Углеродистые фазы всех изученных образцов, независимо от их генезиса, содержат серу (от 0.39 до 2.41 мас.%).

Углеродистые вещества из пегматитов разных типов характеризуются различными типами минеральных включений (табл. 2). Как правило, последние содержат вросстки углеродистой фазы, расстояния между которыми меньше размера области возбуждения электронным пучком. Это приводит к занижению сумм микронзондовых анализов.

Если в случае оригинального «карбоцера» неорганические фазы представлены, в основном, торитом, а также карбонатами, в том числе редкоземельными (Чуканов и др., 2006), то битуминозные вещества из других пегматитовых тел Хибино-Ловозерского комплекса характеризуются разнообразием минеральных фаз (рис. 3–5, табл. 2).

Высокосернистый битум из Ловозера (рис. 3; ан. 11, 12 в табл. 2) содержит много-

численные включения несовершенных изометричных кристаллов размером до 5 мкм. Форма некоторых кристаллов позволяет предположить тетрагональную симметрию минерала, состав которого может быть приблизительно описан идеализированной формулой  $(\text{Th}, \text{Ca}, \text{Na})_4(\text{Mn}, \text{Ti}, \text{Nb})_{1-2}(\text{SiO}_4)_4(\text{PO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

В низкосернистом битуме из Хибин (рис. 4, 5) значительная часть вростков представлена ториевым ниобосиликатом (ан. 6–8 в табл. 2). Состав этого минерала отвечает упрощённой формуле  $(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{RETh}_4(\text{Nb}, \text{Ti})_{1+x}\text{Si}_{7-8}(\text{O}, \text{OH})_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Среди других минеральных фаз в этом образце битума можно отметить высокониобиевый силикат с  $\text{Nb}:\text{Si} \approx 2:1$  (рис. 4, ан. 9 в табл. 2) и стронцийсодержащий флюорит (анализ 10 в табл. 2), образующий оторочки вокруг зёрен расвумита (рис. 5).

В тухолите из пластинчатого альбита Виитаниеми микронзондовый анализ позволяет выявить присутствие очень мелких (менее 1 мкм) изометричных частиц фазы, содержащей только уран (предположительно, уранинит). Более крупные минеральные включения (до 30 мкм) содержат 62–67 мас.%  $\text{UO}_2$  и 4–10 мас.%  $\text{PbO}$ . Постоянное присутствие в последних серы (до 1 мас.%) и низкие суммы анализов свидетельствуют о возможном присутствии рассеянного углеродистого вещества. В тухолите из зоны сахаровидного альбита редкометального пегматита Виитаниеми уран распределён между углеродистой фазой и сферическими включениями агрегатов отенита или метаотенита (рис. 6, ан. 1 в табл. 2), тогда как торий находится только в минеральной фазе, а именно в минерале ряда броккит-грейит (рис. 7, ан. 2 в табл. 2). Уг-

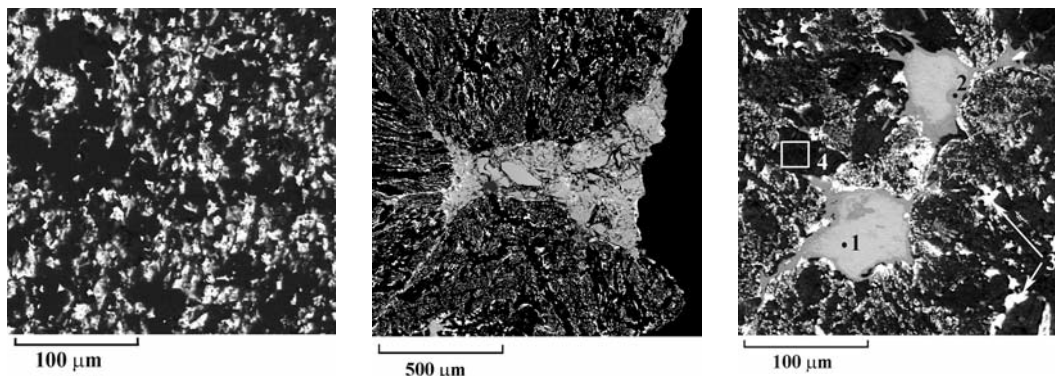


Рис. 3. Вросстки распада торий-кальциевого силикофосфата в битуме. Пегматитовое тело «Настрофитовое», Ловозеро, Россия. Изображение в обратно-рассеянных электронах.

Рис. 4. Срастание высокониобиевого силиката ( $\text{Nb}:\text{Si} \approx 2:1$ , серая фаза в центре) с битумом, содержащем включения силиката тория (торит? – многочисленные белые участки); Хибинь, Россия. Изображение в обратно-рассеянных электронах.

Рис. 5. Расвумит (1) с оторочками Sr-содержащего флюорита (2) и вросстки ториевого ниобосиликата (3) в высокосернистом битуме (4). Хибинь, Россия. Изображение в обратно-рассеянных электронах.

Углеродистые вещества в пегматитах различных генетических типов и их роль в формировании минеральных ассоциаций

Таблица 2. Химические составы минеральных фаз углеродистых веществ пегматитов (мас. %)

Номер анализа	Тухолит (Виитаниеми)		Карбуран (Лопатова Губа)			Битум (Хибины)					Битум (Ловозеро)		«Карбоцер» (Хибины)	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Na <sub>2</sub> O	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.47	н.о.	1.13	4.31	0.75	н.о.	1.21	н.о.	н.о.
CaO	5.39	7.40	н.о.	н.о.	н.о.	3.03	3.10	2.25	9.29	38.55	2.01	2.42	н.о.	1.18
PbO	0.34	9.68	17.54	6.84	71.33	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
FeO	1.90	1.14	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	1.25	1.72	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.о.	2.62	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.45	0.96	н.о.	н.о.
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.о.	0.25	н.о.	н.о.	н.о.	0.71	н.о.	0.48	0.55	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.о.	0.24	н.о.	1.63	н.о.	4.18	3.15	3.43	1.23	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
ThO <sub>2</sub>	н.о.	28.23	н.о.	7.61	н.о.	39.19	46.19	44.11	1.65	1.94	31.34	40.51	80.03	75.50
UO <sub>3</sub>	64.35	2.98	69.01	41.60	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
TiO <sub>2</sub>	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	1.31	1.23	1.72	5.60	н.о.	1.84	1.60	н.о.	н.о.
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	3.49	3.64	5.51	43.65	н.о.	2.75	1.82	н.о.	н.о.
SiO <sub>2</sub>	н.о.	н.о.	н.о.	7.64	н.о.	17.47	18.14	16.94	11.08	н.о.	8.43	12.26	18.52	17.34
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15.34	19.60	н.о.	5.18	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	2.38	4.10	н.о.	н.о.
SO <sub>3</sub>	н.о.	0.28	н.о.	н.о.	25.99	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.80	0.45	н.о.	0.51
Сумма	90.42	74.55	86.55	72.68	97.32	72.13	78.47	77.65	79.22	73.72	97.05	98.25	98.55	94.53

Формульные коэффициенты

Na	—	—	—	—	—	0.42	—	1.03	0.74	0.03	—	0.65	—	—
Ca	0.89	0.48	—	—	—	1.48	1.55	1.15	0.90	0.85	0.93	0.71	—	0.07
Pb	0.02	0.16	0.98	0.15	0.98	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe	0.25	0.06	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al	—	0.19	—	—	—	—	—	—	—	—	0.37	0.32	—	—
La	—	0.01	—	—	—	0.12	—	0.08	0.02	—	—	—	—	—
Ce	—	0.01	—	0.05	—	0.71	0.52	0.60	0.04	—	—	—	—	—
Th	—	0.39	—	0.14	—	4.09	4.63	4.73	0.04	0.01	3.07	2.57	0.98	0.99
U	2.08	0.04	3.00	0.69	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ti	—	—	—	—	—	0.45	0.41	0.62	0.39	—	0.75	0.33	—	—
Nb	—	—	—	—	—	0.72	0.74	1.17	1.79	—	0.54	0.23	—	—
Si	—	—	—	0.61	—	8.00	8.00	8.00	1.00	—	3.63	3.68	1.00	1.00
P	2.00	1.00	—	0.35	—	—	—	—	—	—	0.87	0.96	—	—
S	—	0.03	—	—	1.00	—	—	—	—	—	—	—	—	0.02
Способ расчёта	P <sub>2</sub>	P <sub>1</sub>	U <sub>3</sub>	(Si,P) <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	Si <sub>6</sub>	Si <sub>6</sub>	Si <sub>6</sub>	Si <sub>1</sub>	1 ка-тион	(Si,Al) <sub>4</sub>	(Si,Al) <sub>4</sub>	Si <sub>1</sub>	Si <sub>1</sub>

Примечание. н.о. – содержание данного компонента ниже предела его обнаружения микронзондовым методом. Дополнительно обнаружены: ан. 1 – SrO 1.23% (Sr<sub>0.11</sub>), ZrO<sub>2</sub> 0.57% (Zr<sub>0.04</sub>), Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1.30% (Sb<sub>0.07</sub>); ан. 2 – TiO<sub>2</sub> 0.22% (Ti<sub>0.01</sub>), SrO 0.86% (Sr<sub>0.03</sub>), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.85% (Y<sub>0.03</sub>), ZrO<sub>2</sub> 0.20% (Zr<sub>0.01</sub>); ан. 4 – As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.09% (As<sub>0.05</sub>), Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.09% (Dy<sub>0.03</sub>); ан. 6 – Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.80% (Pr<sub>0.12</sub>), Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.48% (Nd<sub>0.24</sub>); ан. 7 – K<sub>2</sub>O 0.74% (K<sub>0.11</sub>), Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.28% (Nd<sub>0.36</sub>); ан. 8 – Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.08% (Nd<sub>0.33</sub>); ан. 9 – K<sub>2</sub>O 0.61% (K<sub>0.07</sub>); ан. 10 – SrO 7.49% (Sr<sub>0.08</sub>), F 40.19% (F<sub>1.89</sub>), -O=F<sub>2</sub> -16.92%; ан. 11 – MnO 2.05% (Mn<sub>0.75</sub>), C 38%, O<sub>избыт</sub> 7%; ан. 12 – MnO 1.92% (Mn<sub>0.46</sub>), C 26%, O<sub>избыт</sub> 5%

леродистое вещество тухолита содержит Al и Ca, которые, судя по результатам электронно-микроскопического исследования, не образуют собственных минеральных фаз.

В противоположность описанным выше образцам, представляющим собой глобулярные скопления углеродистого вещества с минеральными включениями, несущими при-

знаки зарождения и кристаллизации внутри ранее сформировавшейся существенно органической фазы (Eakin, Gize, 1992), карбуран из Лопатовой Губы несёт явные признаки замещения минеральной фазы (уранинита) привнесённым позднее углеродистым веществом. Глобулярные скопления последнего, не содержащие минеральных вростков, обна-

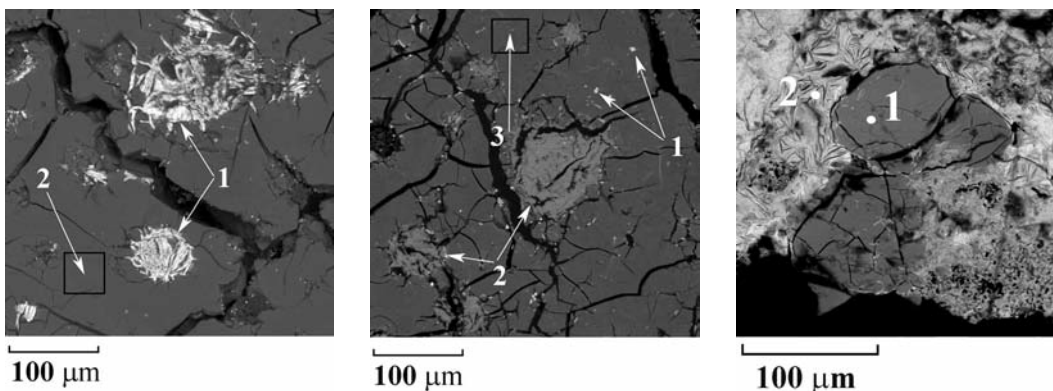


Рис. 6. Агрегаты отенита и/или метаотенита (1) в тухолите (2). Виштаниеми, Финляндия. Изображение в обратно-рассеянных электронах.

Рис. 7. Включения зёрен минерала ряда брукит-грейшит (1) и агрегатов нонтронита (2) в тухолите (3). Виштаниеми, Финляндия. Изображение в обратно-рассеянных электронах.

Рис. 8. Скопления углеродистого вещества (1) в агрегате гидроксидов (карбоната?) U и Pb (2) из карбурана. Лопатова Губа, Россия. Изображение в обратно-рассеянных электронах.

рживаются внутри многофазного агрегата, образующего псевдоморфозу по кубическому кристаллу уранинита (рис. 8). Минеральные фазы карбурана представлены оксидами и/или карбонатами U и Pb, силикатами U, а также англезитом (ан. 3–5 в табл. 2).

Для выяснения природы органической составляющей углеродистых веществ пегматитов был применён метод ИК-спектроскопии. Все органические соединения резонансно поглощают ИК-излучение в диапазоне  $1300–3100\text{ см}^{-1}$ , где силикаты, оксиды и фосфаты не дают сильных полос поглощения. Это позволяет легко диагностировать органические соединения в смесях с минералами перечисленных классов, а также обнаруживать малые примеси органических веществ в порообразующих и акцессорных минералах. ИК-спектры углеродистых веществ и ассоциирующих с ними минералов, запрессованных в виде таблеток с бромистым калием, регистрировались на двухлучевом спектрофотометре Spresord 75 IR в диапазоне волновых чисел  $400–4000\text{ см}^{-1}$  при спектральной ширине щели не более  $2\text{ см}^{-1}$  для интервала  $400–1800\text{ см}^{-1}$  и не более  $6\text{ см}^{-1}$  для интервала  $1800–3100\text{ см}^{-1}$ . При записи спектра в пучок сравнения помещалась аналогичная таблетка из чистого KBr. В качестве эталонов использовались  $\text{NH}_3$  (газ) и полистирол.

Все изученные в настоящей работе образцы углеродистых веществ характеризуются высокими содержаниями воды и/или гидроксильных групп, дающих сильные широкие полосы в частотном интервале  $3100–3600\text{ см}^{-1}$ . Битумы из ультраапатитовых пегматитов Хибино-Ловозерского комплекса

(рис. 9) характеризуются высокими содержаниями как алифатических углеводородных групп (соответствующие C–H-валентные колебания проявляются в виде полос в диапазоне  $2800–3000\text{ см}^{-1}$ ), так и ненасыщенных органических соединений, дающих серию полос в частотном интервале  $1200–1680\text{ см}^{-1}$ . В последнем интервале проявляются деформационные колебания групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ , валентные колебания карбоксилатных групп, а также деформационные колебания воды. Из-за перекрытия полос точное их отнесение в данном интервале затруднительно, однако высокая интегральная интенсивность поглощения свидетельствует о присутствии ароматических соединений. Полоса в интервале  $1680–1740\text{ см}^{-1}$ , характерная для ИК-спектров битумов из пегматитов, относится к карбонильным группам (C=O-валентные колебания).

ИК-спектр тухолита из альбитита Виштаниеми (рис. 10) близок к ИК-спектрам «карбоцеров» с низкими содержаниями алифатических углеводородных групп (Чуканов и др., 2006): полосы C–H-валентных колебаний слабые или отсутствуют, тогда как полосы поглощения ароматических и карбоксилатных групп очень сильные. В спектре тухолита присутствуют также полосы карбонильных и уранильных групп (соответствующие диапазоны  $1680–1740$  и  $900–950\text{ см}^{-1}$ , рис. 10).

В ИК-спектре карбурана вообще отсутствуют полосы, которые достоверно могут быть отнесены к каким-либо органическим группам. Наиболее сильные полосы в диапазоне  $1400–1550$  и  $900–950\text{ см}^{-1}$  предположительно относятся, соответственно, к валентным колебаниям ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{UO}_2^{2+}$ . При этом мик-

Углеродистые вещества в пегматитах различных генетических типов и их роль в формировании минеральных ассоциаций

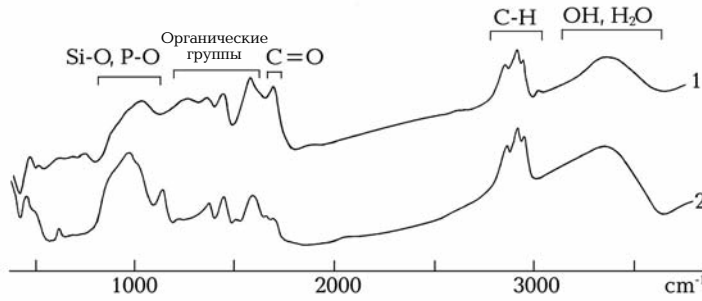


Рис. 9. ИК-спектры битумов из пегматитового тела «Настрофитовое» (1) и из пегматита г. Коашва (2).

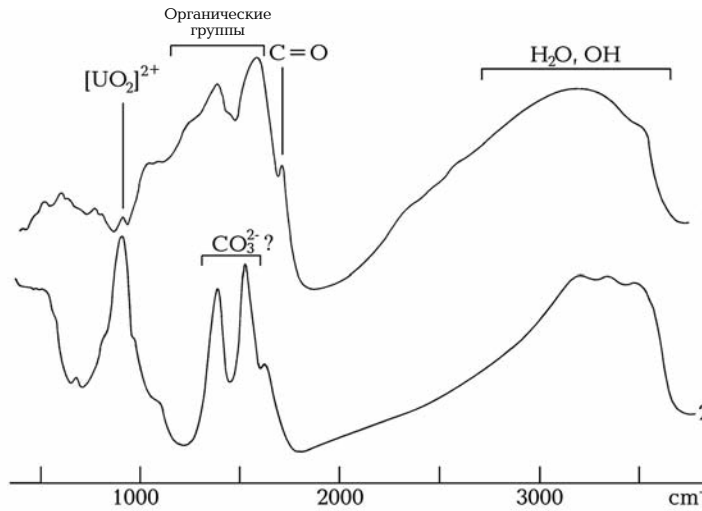


Рис. 10. ИК-спектры тучолита (1 – Виштаниеми) и карбурана (2 – Лопатова Губа).

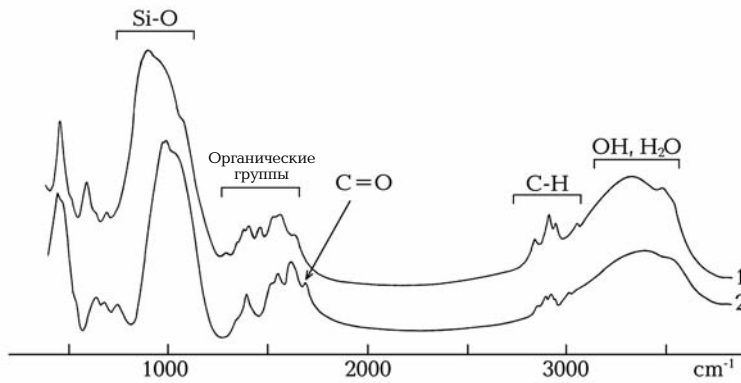


Рис. 11. ИК-спектры торита (1) из амазонитового пегматита (г. Плоская) и натрий-ториевого силиката (2) из ультрапегматитового пегматита «Палитра» (г. Кедыкверлах, Ловозеро).

розондовые анализы показывают присутствие, наряду с уранильным карбонатом, значительного количества углеродистого вещества. Последнее характеризуется низкими суммами анализов по элементам с атомными номерами выше 10 и высокими (выше 50%) содержаниями углерода. В совокупности эти факты означают, что значительная часть углерода находится в состоянии, для которого характерны низкие коэффициенты поглощения ИК-излучения. Учитывая, что коэффициент экстинкции валентных колебаний про-

порционален квадрату частной производной дипольного момента связи по её длине, можно сделать вывод, что значительная часть углеродистого вещества карбурана представляет собой чистый углерод с неполярными связями C-C.

Ранее в результате изучения форм нахождения битуминозных веществ в агпаитовых пегматитах Ловозерского массива был сделан вывод о том, что минералы тория, кристаллизующиеся на поздних стадиях формирования пегматитов, концентрируют органичес-

кие вещества в виде рассеянных микроскопических включений (Чуканов и др., 2005, 2006; Ермолаева и др., 2007, 2008). Аналогичное наблюдение сделано нами при ИК-спектроскопическом изучении минералов амазонитовых пегматитов Западных Кейв. Высокие содержания органических веществ были зафиксированы только в позднем торите («торит-II» – Волошин, Пахомовский, 1986, см. рис. 11). Для сравнения на рисунке 11 приведён спектр Na,Th-силиката из ультраагпаитового пегматита «Палитра» (г. Кедыкварпах, Ловозеро).

### Обсуждение

Как правило, углеродистые вещества из пегматитов и гидротермальных жил разных генетических типов являются неоднородными по фазовому составу веществами. В гранитных пегматитах они нередко обогащены ураном, торием и/или редкоземельными элементами. Тухолит (в широком смысле этого термина) может содержать включения уранинита, либо его ядро состоит из уранинита (Spence, 1930; Жиров, Бандуркин, 1968). В богатом торием тухолите обнаружены включения торита и торинита (Parnell, 1988). Редкоземельный тухолит из пегматита района Пэри Саунд (Канада) содержит включения фосфатов REE (с лантановым максимумом) и тория (Parnell, 1990). Изученные в настоящей работе образцы не составляют исключения и также являются гетерофазными образованиями, обогащёнными специфическими редкими элементами.

Сопоставляя наши результаты с данными из литературных источников, можно отметить существование общей устойчивой тенденции к совместному нахождению углеродистых веществ и минералов ряда характерных некогерентных элементов (U, Th, REE, Zr, Hf, Nb, Ta, Ti, W, Sn), повышенные концентрации которых приурочены к определённой стадии минералообразования. Например, на примере гранитного массива Карконоше (Karkonosze), Польша, была выявлена положительная корреляция содержания урана с содержаниями Y, Zr, Nb, Ta, Hf и REE, которая проявляется в миароловых пегматитах, аплитах и кварцевых жилах (Mikulski, 2007). По данным А.Н. Лабунцова (1939), в гранитных пегматитах температура, при которой начинается образование карбурана, составляет около 700°C (т. е. почти одновременно с началом кристаллизации акцессорных титанита, циртолита, ксенотима-(Y), монацита-(Ce) и уранинита).

Изучение твёрдых битуминозных веществ (ТБВ) из агпаитовых пегматитов (в основном на примере пегматитов Хибино-Ловозерского комплекса) приводит к выводу о существовании тесной пространственной связи редкометальной минерализации с органическим веществом в постмагматических дифференциатах. Прежде всего это относится к Th, а также к REE, U, Ti, Nb, Zr.

Таким образом, из сопоставления данных по гранитным и щелочным агпаитовым пегматитам можно сделать вывод о существовании ряда «битумофильных» элементов, к числу которых относятся U, Th, Y, Ln, Zr, Hf, Nb, Ta, Ti, W, Sn, Pb. Примечательно, что этот ряд почти совпадает с набором углефильных элементов, выделяемых на основании огромного статистического материала, накопленного к настоящему времени по твёрдым каустобиолитам и обобщённого в недавно вышедших монографиях (Юдович, Кетрис, 2006; Арбузов, Ершов, 2007). В углях большая часть литофильных редких элементов сначала накапливается в виде комплексов с органическими лигандами, а затем частично выделяется в концентрированном виде, давая минеральные фазы. В зрелых углях могут преобладать минеральные формы этих элементов, образовавшиеся аутигенно при разложении их карбоксилатных солей и других органических форм. Примечательно, что зольные кларки литофильных редких элементов, как правило, превышают их содержания в глинах из углей, а такие элементы, как Ta, Nb, Zr, Hf и REE, в углях могут достигать промышленно значимых концентраций (Арбузов, Ершов, 2007).

Ранее на основе анализа данных по парагенетическим соотношениям между минеральным и органическим веществом в агпаитовых пегматитах нами была предложена следующая генетическая схема (Чуканов и др., 2005, 2006; Ермолаева и др., 2007, 2008; Chukanov *et al.*, 2008):

1. Массовая кристаллизация эгирина на ранних стадиях пегматитообразования связывает большую часть железа в форме  $Fe^{3+}$ , что способствует стабилизации восстановленных форм углерода в остаточном флюиде.

2. Сорбция малых углеродсодержащих молекул ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$  и др.), их полимеризация, превращение в ароматические соединения (процесс риформинга) и селективное окисление происходят на микропористых цеолитоподобных силикатах Ti, Nb и Zr, играющих роль сорбентов и катализаторов.

3. Кислородсодержащие ароматические соединения с гидрофильными функциональ-

ными группам (-ОН, -С=О, -СООН, -СОО) действуют в качестве комплексообразователей по отношению к Th, REE, U, Zr, Ti, Nb, Ba, Sr, Ca, обеспечивая перенос этих («битумофильных») элементов в низкотемпературных гидротермальных обстановках в форме водорастворимых макроассоциатов типа мицелл. Алифатические битуминозные вещества, как правило, обеднены кислородом и гораздо менее активны как комплексообразователи.

4. Концентрирование Th, REE (и, в меньшей степени, U, Zr, Ti, Nb) на поздних стадиях гидротермального процесса происходит либо в форме микрофаз, образующих обильные включения в выделениях ТБВ, либо в форме макроскопических обособлений минералов Th и REE. В последнем случае ТБВ захватываются в виде включений растущим кристаллом или же, наоборот, вытесняются на его поверхность, образуя обогащённые ТБВ внешние зоны.

5. На заключительных стадиях происходит распад гомогенного ТБВ на органические (частично с Ca, Sr, Ba, Pb) и минеральные (с Th, Ln, Y, Ti, Nb, Ca, Na, K, Si) микрофазы.

Согласно литературным данным, тесная ассоциация урана с органическим веществом может возникать в результате подвижности углеводородов и замещения ими урановых минералов (Dubinchuk *et al.*, 1977), а также благодаря способности кислородных лигандов к формированию растворимых органических комплексов  $U^{6+}$  или в результате осаждения углеводородов на поверхность урановых минералов в процессах полимеризации, вызванных радиацией (Hoekstra, Fuchs, 1960). Дальнейший процесс при этом часто сопровождается разложением урановых минералов, а также радиоллизом органического вещества, приводящим к его дегидрированию и превращению в углеродистое вещество типа антраколита.

На основе микроскопического изучения текстурных особенностей и электронно-зондовых исследований выделены основные генетико-морфологические типы урансодержащих битуминозных веществ, для которых предложены два механизма образования (Eakin, Gize, 1992). При реализации первого механизма сформировавшиеся ранее минеральные фазы (в частности, уранинит) впоследствии замещаются агрессивным органическим веществом. В ходе этого процесса под влиянием радиоактивного распада могут возникать активные органические частицы (свободные радикалы и др.) и происходит радиационно-индуцированная полимеризация органических молекул. Битуминозные ве-

щества второго типа предположительно сформировались через образование комплексов соединений  $U^{6+}$  (в меньшей степени Th) с возникшими ранее органическими веществами, последующее восстановление урана и распад гомогенного металл-органического комплекса на органическую и минеральные (уранинит, коффинит) фазы.

Предположение о том, что продолжительное облучение битуминозного вещества приводит к его дегидрированию, ароматизации и полимеризации, неоднократно высказывалось и в более ранних публикациях (Abdel-Gawad, Kerr, 1961; Zumberge *et al.*, 1978; Landais *et al.*, 1987).

Тухолит из пегматита Виитаниеми по своим минералого-морфологическим характеристикам (глобулярные обособления углеродистого вещества с вростками минералов U и Th) и по преобладающим формам нахождения углерода (ароматические и карбоксилатные соединения) аналогичен хибинскому «карбоцеру». Главные различия, отражающие геохимическую специфику двух формаций — редкометальных гранитных и апаитовых пегматитов — заключаются в природе катионов карбоксилатных солей (щелочноземельные катионы в «карбоцере», кальций и алюминий в тухолите) и в составе преобладающих минеральных вросток (силикаты Th в «карбоцере», фосфаты и оксиды U и Th в тухолите).

Наиболее вероятными предшественниками тухолита, как и карбоцера, являются углеводородные газы, присутствующие изначально в остаточных порциях флюида, формирующего пегматитовое тело. В частности, к такому выводу пришли авторы работы (Бушев и др., 1997) в результате изучения органических соединений редкометального гранитного пегматита месторождения Кукурт (Восточный Памир). В составе этого пегматита газово-хроматографическим и масс-спектрометрическим анализами летучих и экстрагируемых хлороформом компонентов обнаружено  $0.946 \text{ см}^3/\text{кг}$  алканов (до  $C_8H_{18}$ ),  $0.731 \text{ см}^3/\text{кг}$  алкенов (до  $C_7H_{14}$ ) и  $44.7 \text{ нг/г}$  ароматических углеводородов (в том числе полициклических). Присутствие алкенов особенно показательно ввиду их способности к полимеризации на катализаторах типа Циглера-Натта при низких температурах. По сравнению с тухолитом, карбуран из керамических пегматитов Карелии более сильно минерализован; по данным С.М. Попова (1957), его средняя зольность составляет более 35%, и наши наблюдения подтверждают этот вывод.

Образование карбурана, в отличие от ухолита и битумов щелочных пегматитов, очевидно, происходило путём замещения кристалла уранинита органическим веществом. Аналогичный процесс был воспроизведён в лабораторных условиях (Дымков и др., 2002), когда в результате взаимодействия настурана с тяжёлой нефтью при 300°C и 195 атм. в течение 72 часов произошло корродирование поверхности частиц настурана и их обрастание плёнкой твёрдого битума.

При сравнении углеродистых веществ из гранитных и агапитовых пегматитов можно заметить, что, несмотря на то, что первые образовались при значительно более высоких температурах, чем битумы щелочных пегматитов, в обоих случаях отложению углеродистого вещества непосредственно предшествует (а в некоторых случаях также и сопутствует ему) специфическая минерализация с участием Ti, Zr, Nb (а для гранитных пегматитов — также Ta, Hf, Sn). Это лишний раз подтверждает гипотезу о каталитической роли перечисленных высоковалентных переходных элементов в эндогенных процессах образования органических веществ, их полимеризации и частичного окисления до карбонильных, карбоксильных и карбоксилатных соединений. Напомним, что синтетические титано- и ниобосиликаты находят широкое применение как катализаторы селективного частичного окисления углеводородов в мягких условиях (см. обзор: Чуканов и др., 2004). Способность переходных металлов катализировать полимеризацию ненасыщенных органических соединений в водных средах и их сополимеризацию с СО в гидротермальных условиях также хорошо известна (Mecking *et al.*, 2002). В свою очередь высокомолекулярные карбонильные, карбоксильные и карбоксилатные соединения обладают ярко выраженным сродством к крупным высоковалентным катионам, таким, как  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{REE}^{3+}$ , образуя с ними стабильные комплексы. Таким образом, вся цепь химических превращений, включающая каталитическое образование высокомолекулярных органических соединений (с участием Ti, Zr, Nb, Ta, Hf, Sn), их селективное окисление, образование металл-органических комплексов с  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{REE}^{3+}$ , радиолитиз органического вещества и кристаллизацию минералов перечисленных редких элементов внутри органической матрицы, является закономерной и обусловленной физико-химическими свойствами углерода, водорода, кислорода и высоковалентных редких элементов. В результате этих процессов формируются скопле-

ния минерализованных углеродистых веществ, являющиеся природными микрореакторами с повышенными концентрациями, с одной стороны, элементов с высокими силовыми характеристиками (Ti, Zr, Nb, Ta, Hf и/или Sn), а с другой — редкоземельных и/или радиоактивных элементов ( $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{REE}$ ). Образующиеся в этих микрореакторах минеральные фазы, среди которых преобладают силикаты (в том числе титано- и ниобосиликаты тория и лантанидов — см. также Чуканов и др., 2005, 2006; Ермолаева и др., 2007, 2008) характеризуются уникальным разнообразием. Многие из них неизвестны в других обстановках.

В заключение остановимся на вопросе об источниках углерода и углеродистого вещества в постмагматических формациях. Большинство исследователей рассматривает органическое вещество агапитовых магматических пород и связанных с ними пегматитов как продукт естественной эволюции магмы, а не как результат контаминации органическим веществом вмещающих пород (см. Лабунцов, 1937; Петерсилье и др., 1969; Галимов, Петерсилье, 1968; Флоровская и др., 1968; Лоскутов, Полежаева, 1968; Нивин, 2002). В пользу этой точки зрения говорит тот факт, что в разных пегматитовых телах битуминозные вещества занимают определённое место и приурочены к однотипным парагенезисам (и наши наблюдения подтверждают это). В то же время вопрос об источниках углерода остаётся дискуссионным. На ранних стадиях эволюции магмы углерод находится, в основном, в составе летучих компонентов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ), взаимные превращения которых происходят в реакциях  $\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ . Исходя из предположения, что в этих процессах фракционирование изотопов углерода ограничено, данные по изотопному составу углерода метана из пород и минералов Хибин и Ловозера ( $\delta\text{C}^{13}$  от -0.32 до -1.28) были использованы для обоснования мантийного происхождения этого углерода (Петерсилье и др., 1969). При этом углерод битумов из агапитовых пегматитов по своему изотопному составу ( $\delta\text{C}^{13}$  от -2.91 до -2.97) оказался близок к углероду углистых хондритов. Впоследствии неоднократно отмечались противоречия в данных по изотопному составу углеводородных газов нефелин-сиенитовых комплексов (Beeskow *et al.*, 2006; Potter, Longstaffe, 2007), на основании чего было высказано предположение о возможном привносе органического вещества (Нивин, 2008).

По нашему мнению, следует с большой осторожностью относиться к трактовке изотопного состава битуминозных веществ эндогенного происхождения, так как подобные вещества, как правило, являются продуктами каталитических реакций радикальной полимеризации, диспропорционирования, риформинга и окисления (Руденко, Кулакова, 1986; Чуканов и др., 2005, 2006; Ермолаева и др., 2007, 2008). В присутствии переходных металлов свободно-радикальный механизм полимеризации ненасыщенных углеводородов возможен в условиях, аналогичных гидротермальным (см. обзор: Mecking *et al.*, 2002). Все эти процессы могут проявлять сильную спиновую селективность, приводящую к эффективному изотопному фракционированию  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$  (см. обзоры Бучаченко, 1995; Buchachenko, 2001). Постоянная тесная ассоциация битумов пегматитов с радиоактивными элементами (ураном и торием) приводит к образованию радиационно-генерируемых свободных радикалов, что является дополнительным источником спин-селективных каналов процессов с участием органических реагентов. В частности, в результате гамма-облучения молекулы ароматических карбонильных соединений переходят в триплетное состояние и распадаются на фрагменты, образующие радикальную пару. Ядро  $^{13}\text{C}$ , в отличие от  $^{12}\text{C}$ , обладает магнитным моментом. Из-за сверхтонкого взаимодействия с таким ядром неспаренные электроны радикальной пары быстро переходят в синглетное состояние, что делает возможной рекомбинацию и, как следствие, обогащение исходных молекул ядрами  $^{13}\text{C}$ . Ядра  $^{12}\text{C}$  накапливаются в продуктах рекомбинации — СО и полициклических ароматических соединениях (Buchachenko, 2001).

В случае гранитных пегматитов вопрос происхождения углерода и углеродистого вещества трактуется неоднозначно. В ряде работ (Ellsworth, 1928a, 1932; Barthauer *et al.*, 1953; Mueller, 1969) обосновывается гипотеза магматического происхождения углерода, входящего в состав тухолита. Однако в ряде работ содержатся предположения о возможности контаминации пегматитового флюида битуминозным веществом из вмещающих пород. Так, пегматит, вскрытый на руднике Беснер (Besner mine), содержит нефте- и асфальтоподобные битумы в поперечных разломах жил, и тухолит также приурочен к этим зонам, что трактовалось как указание на проникновение нефти сверху, из какой-то более не существующей осадочной свиты (Spence, 1930). Впоследствии это объяснение

подверглось критике (Ферсман, 1931). Исходя из наличия ряда нефтяных проявлений поблизости в нижнем палеозое Онтарио, допускалось (Parnell, 1990), что нефтяной флюид просачивался вниз из нижнепалеозойских пород в нижележащий докембрийский фундамент, и там полимеризовался и отвердел под воздействием радиации от расположенных рядом радиоактивных минералов в пегматите. Аналогичный вывод сделан в работе Stevenson *et al.* (1990) на основании результатов изучения органического вещества из кварц-кальцитовых (с сульфидами) жил уранового рудника Пэнел (Panel), Канада. Это вещество практически не содержит Th и U ( $< 0.5$  ppm), несмотря на высокие содержания урана во вмещающих толщах. Предполагалось также (Жиров, Бандуркин, 1968), что источником углерода для карбурана из пегматитов Северной Карелии и Кольского полуострова мог быть графит вмещающих метаморфических (изначально осадочных) пород.

Формы нахождения этих веществ в пегматитах разных типов, их микроструктура, приуроченность их скопления к специфической редкометальной минерализации — всё это свидетельствует в пользу того, что в большинстве случаев битумы, тухолит и карбоцер должны рассматриваться как вещества, образовавшиеся в результате естественной эволюции пегматита, в тесной связи с процессами минералообразования. Сам факт присутствия углеродистых веществ является индикатором достаточно низкой активности кислорода в момент их образования, так как в противном случае происходило бы осаждение углерода только в форме карбонатов. В апаитовых породах главным каналом отвода кислорода из флюида является, по-видимому, кристаллизация эгирина, в результате которой железо связывается в основном в форме  $\text{Fe}^{3+}$  (Ермолаева и др., 2008). В случае гранитных пегматитов механизмы отвода кислорода из флюида менее очевидны. Вероятно, определённую роль в этом процессе играет кристаллизация полевых шпатов (в случае пегматитов Северной Карелии они содержат 0.12–0.13 мас.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), а также мусковита с 1–7 мас.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при 0.3–0.4 мас.% FeO (Лабунцов, 1939).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 07-05-00130-а.

## Литература

Арбузов С.И., Ершов В.В. Геология редких элементов в углях Сибири. Томск: Д-Принт, 2007. 468 с.

- Бучаченко А.А. Ядерно-спиновая селективность химических реакций // Успехи химии. **1995**. Вып. 9. С. 863–871.
- Бушев А.Г., Кузьмин В.И., Пеньков В.Ф., Новгородова М.И., Буслаева Е.Ю., Лобзин Е.В. Органические соединения в минералах пегматитов Памира // Геохимия. **1997**. Т. 35. № 3. С. 348–352.
- Волошин А.В., Пахомовский Я.А. Минералы и эволюция минералообразования в амазонитовых пегматитах Кольского полуострова. Л., **1986**. 168 с.
- Галимов Э.М., Петерсилье И.А. Изотопный состав углерода битумов изверженных и метаморфических пород // Докл. АН СССР. **1968**. Т. 182. № 1. С. 186–189.
- Дымков Ю.М., Куц А.Ф., Дойникова О.А. Образование твёрдого битума в процессе взаимодействия настурана и нефти при 300°C // Докл. РАН. **2002**. Т. 387. № 1. С. 90–94.
- Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Пеков И.В., Шлюкова З.В. Минералообразование с участием битуминозных веществ в пегматитах Хибинского массива: новые данные // Новые данные о минералах. **2007**. Вып. 42. С. 33–42.
- Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Пеков И.В., Когарко Л.Н. О роли органических веществ в переносе и концентрировании тория и других редких элементов в щелочных пегматитах Ловозёрского и Хибинского ультрааппаитовых массивов // ЗРМО. **2008**. Ч. 137. № 5. С. 17–33.
- Жиров К.К., Бангуркин Г.А. Минералого-геохимические особенности акцессорных карбуратов из пегматитов Северной Карелии и Кольского полуострова // Материалы по минералогии Кольского полуострова. Л.: Наука, **1968**. № 6. С. 210–220.
- Лабунцов А.Н. Пегматиты Северной Карелии и их минералы // Пегматиты СССР. Т. 2. М.: АН СССР, **1939**. 260 с.
- Лабунцов А.Н. Карбоцер. Минералы Хибинских и Ловозёрских тундр. М.-Л.: АН СССР, **1937**. С. 445–447.
- Лоскутов А.В., Полежаева Л.И. К вопросу о природе хибинских карбоцеров // Материалы по минералогии Кольского полуострова. Л.: Наука, **1968**. № 6. С. 276–281.
- Нивин В.А. Газонасыщенность минералов в связи с проблемой происхождения углеводородных газов в породах Хибинского и Ловозёрского щелочных массивов // Геохимия. **2002**. № 9. С. 976–992.
- Нивин В.А. Вариации состава углеводородных газов в Ловозерском массиве и возможные геологические следствия // Петрология и минерагения Кольского региона. **2008**. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН. С. 319–321.
- Петерсилье И.А., Павлова М.А., Малашкина В.Т. Новые данные о составе органического вещества в породах и минералах Хибинского массива и характере его изменения при повышенных температурах // Материалы по минералогии Кольского полуострова. Л.: Наука, **1969**. № 7. С. 203–209.
- Попов С.М. Содержание воды и газов в карбурате // Труды радиевого инст. **1957**. Т. 5. Вып. 2. С. 256–286.
- Руденко А.П., Кулакова И.И. Физико-химическая модель абиогенного синтеза углеводородов в природных условиях // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. **1986**. Т. 31. № 5. С. 518–526.
- Ферсман А.Е. Пегматиты, их научное и практическое значение. Т. 1. Гранитные пегматиты. Л.: АН СССР, **1931**. 646 с.
- Флоровская В.Н., Зезин Р.Б., Овчинникова Л.И., Пиковский Ю.И., Теплицкая Т.А. Диагностика органических веществ в горных породах и минералах магматического и гидротермального происхождения. М.: Наука, **1968**. 250 с.
- Чуканов Н.В., Ермолаева В.Н., Пеков И.В., Соколов С.В., Некрасов А.Н., Соколова М.Н. Редкометальная минерализация, связанная с битуминозными веществами в поздних ассоциациях пегматитов Хибинского и Ловозерского массивов // Новые данные о минералах. **2005**. Вып. 40. С. 80–94. *Chukanov N.V., Ermolaeva V.N., Pekov I.V., Sokolov S.V., Nekrasov A.N., Sokolova M.N. Rare-metal mineralization connected with bituminous matters in late assemblages of pegmatites of the Khibiny and Lovozero massifs // New Data on Minerals. 2005. V. 40. P. 80–95.*
- Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветова Р.К. Кристаллохимия, свойства и синтез микропористых силикатов, содержащих переходные элементы // Успехи химии. **2004**. Т. 73. № 3. С. 227–246. *Chukanov N.V., Pekov I.V., Rastsvetaeva R.K. Crystal chemistry, properties and synthesis of microporous silicates containing transition elements // Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73(1). P. 227–246.*
- Чуканов Н.В., Пеков И.В., Соколов С.В., Некрасов А.Н., Ермолаева В.Н., Наумова И.С. К вопросу об образовании и геохимической роли битуминозных веществ в пегматитах Хибинского и Ловозёрского щелочных массивов (Кольский полуостров, Россия) // Геохимия. **2006**. № 7. С. 774–789. *Chukanov N.V., Pekov I.V., Sokolov S.V.,*

- Nekrasov A.N., Ermolaeva V.N., Naumova I.S.* On the Problem of the Formation and Geochemical Role of Bituminous Matter in Pegmatites of the Khibiny and Lovozero Alkaline Massifs, Kola Peninsula, Russia // *Geochemistry International*. **2006**. V. 44. No. 7. P. 715–728.
- Югович Я.Э., Кетрис М.П.* Ценные элементы-примеси в углях. Екатеринбург: РИО УрО РАН, **2006**. 538 с.
- Abdel-Gawad A.M., Kerr P.F.* Urano-organic mineral association // *Am. Mineral*. **1961**. V. 46. P. 402–419.
- Barthauer G.L., Rules C.L., Pearce D.W.* Investigation of tucholite // *Am. Mineral*. **1953**. V. 38. P. 802–814.
- Beeskow B., Treloar P.J., Rankin A.H., Venne-mann T.W., Spangenberg J.* A reassessment of models for hydrocarbon generation in the Khibiny nepheline syenite complex, Kola peninsula, Russia // *Lithos*. **2006**. V. 91. P. 1–18.
- Buchachenko A.L.* Magnetic isotope effect: Nuclear spin control of chemical reactions // *J. Phys. Chem. A*. **2001**. V. 105. P. 9995–10001.
- Chukanov N.V., Pekov I.V., Ermolaeva V.N.* The role of organic matter in peralkaline pegmatites: comparison of minerogenetic and technological processes. Minerals as advanced materials I. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, **2008**. P. 221–229. ISBN: 978-3-540-77122-7.
- Dubinchuk V.T., Penkov V.F., Uspensky V.A., Avdonin A.S., Sheuchenko V.N.* Replacement of uraninite by kerrite and coffinite // *Geochem. Int.* **1977**. V. 14. P. 182–187.
- Eakin P.A., Gize A.P.* Reflected-light microscopy of uraniferous bitumens // *Mineral. Mag.* **1992**. V. 56. P. 85–99.
- Ellsworth R.V.* Rare-element minerals of Canada // *Can. Dep. Mines Tech. Surv. Econ. Geol.* **1932**. Ser. 11. P. 268–269.
- Ellsworth R.V.* Thucholite, a remarkable primary carbon mineral from the vicinity of Parry Sound, Ontario // *Am. Min.* **1928a**. V. 13. P. 419–442.
- Ellsworth R.V.* Thucholite and uraninite from the Wallingford mine near Buckingham, Quebec // *Am. Min.* **1928b**. V. 13. P. 442–448.
- Hoekstra H.R., Fuchs L.H.* The origin of thucholite // *Econ. Geol.* **1960**. V. 55. P. 1716–1738.
- Jonasson I.R., Charbonneau B.W., Ford K.L.* On the nature and formation of radioactive hydrocarbons from the Ordovician rocks of the Ottawa area // *Geol. Surv. Can. Pap.* **1977**. V. 77–1B. P. 109–111.
- Landais P., Connan J., Dereppe J.M., George E., Meynier J.D., Monthieux M., Pagel M., Pironon J., Poty B.* Alterations of organic matter: a clue for uranium ore genesis // *Uranium*. **1987**. V. 3. P. 307–342.
- Mecking S., Held A., Bauers F.M.* Aqueous catalytic polymerization of olefins // *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**. V. 47. P. 544–561.
- Mikulski S.Z.* Metal ore potential of the parent magma of granite – the Karkonosze massif example // *Granitoids in Poland*. **2007**. № 1. P. 123–145.
- Mueller G.* Discussion of evidences indicating the extence of petroleum of distinct geological histories // *Rep. 22<sup>nd</sup> Int. Geol. Congr. (Delhi)*. **1969**. V. 1. P. 38–63.
- Parnell J.* Metal enrichments in solid bitumens: a review // *Miner. Deposita*. **1988**. V. 23. P. 191–199.
- Parnell J.* Mineralogy of rare-earth «thucholite», Parry Sound, Ontario // *Can. Mineral*. **1990**. V. 28. P. 357–362.
- Potter J., Longstaffe F.J.* A gas-chromatograph, continuous flow-isotope ratio mass-spectrometry method for  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta\text{D}$  measurement of complex fluid inclusion volatiles: Examples from the Khibina alkaline igneous complex, northwest Russia, and the South Wales coalfields // *Chemical Geology*. **2007**. V. 244. P. 186–201.
- Spence H.S.* A remarkable occurrence of thucholite and oil in a pegmatite dyke, Parry Sound, Ontario // *Am. Min.* **1930**. V. 15. P. 499–520.
- Spence H.S.* Uraninite and thucholite from Pied des Monts, Charlevoix County, Quebec // *Am. Min.* **1940**. V. 25. P. 711–718.
- Stevenson J., Mancuso J, Frizado J., Truskoski P., Kneller W.* Solid pyrobitumen in veins, Panel mine, Elliot Lake District, Ontario // *Can. Mineral*. **1990**. V. 28. P. 161–169.
- Zumberge J.E., Sigleo A.C., Nagy B.* Molecular and elemental analysis of the carbonaceous matter in the gold and uranium-bearing Vaal-Reef carbon seams, Witwatersrand sequence // *Mineral. Sci. Engin.* **1978**. V. 10. P. 223–246.

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОГИИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ СТРУКТУРНО-МЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКОЙ ЗОНЫ СРЕДНА-ГОРА БОЛГАРИИ

С.Н. Ненашева

*Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, nenashevasn@mail.ru*

В статье сопоставляются результаты исследования образцов месторождения Челопеч с литературными данными. Обнаружены минералы по оптическим свойствам и элементному составу очень похожие на блёклые руды, энаргит и люционит. Однако, формулы для их микрозондовых анализов не электронейтральны при пересчете на 29 атомов в элементарной ячейке, т.е. на формулу блёклой руды. Они становятся электронейтральными только при пересчете на большее количество атомов в элементарной ячейке (32, 33, 34 атома). Предполагается, что существуют новые минеральные виды, оптически и химически близкие к блёклым рудам, энаргиту, люциониту с идеализированными формулами:  $\text{Cu}^+\text{Me}_3^+(\text{Te}^{4+}, \text{PMe}^{3+})_4\text{S}_{16}$ ,  $\text{Cu}_{11}^+\text{Me}_2^+\text{Me}^{3+}\text{PMe}_4^3\text{S}_{15}$ ,  $\text{Cu}_{10}^+\text{Me}_3^+(\text{Te}^{4+}, \text{PMe}^{3+})_4\text{S}_{16}$ ,  $\text{Cu}_8^+\text{Cu}_2^+\text{Fe}_3^+\text{As}_4\text{S}_{15}$ ,  $\text{Cu}_8^+\text{Cu}_3^+\text{Fe}_2^+\text{As}_5\text{S}_{15}$ ,  $\text{Cu}_2^+\text{Cu}_3^+\text{As}_2\text{S}_7$ . Голдфилдит и Те-тетраэдрит, содержащие более 24 мас. % теллура, как правило, неоднородны. Они содержат мельчайшие выделения самородного теллура. Кроме того, теллур в них может входить в позицию серы. В статье 8 таблиц, список литературы из 10 названий.

Ключевые слова: блёклые руды, энаргит, люционит, изоморфизм, месторождения Челопеч, Радка, Елшица.

Медноколчеданные месторождения Челопеч, Радка и Елшица расположены в центральной части структурно-металлогенической зоны Средна-Гора в рудном районе Панагориште. Эта зона характеризуется наличием преимущественно медных и железорудных месторождений различных генетических типов, связанных с позднемеловым вулканизмом и ларамийскими (верхнемеловыми) интрузивами. Для рудного района Панагориште характерна медная минерализация. Выделяются два морфогенетических типа месторождений: меднопорфировый и колчеданный. К колчеданному типу относятся месторождения Челопеч, Радка и Елшица. Выделяются рудные залежи пиритового (месторождения Елшица), медноколчеданного и колчеданно-полиметаллического (месторождения Радка и Челопеч) составов. Месторождения формировались в позднем мелу в тесной парагенетической связи с андезит-дацитовым вулканизмом и относятся к вулканогидротермальному типу (Богданов, 1984). Рудные тела лентовидной и штокообразной формы пространственно круто погружаются и связаны с двумя субпараллельными вулканическими зонами северо-западного простирания. Они приурочены либо к дацитовым и андезитовым агломератовым туфам, либо к контактам этих туфов с дайкообразными телами риодацитов. Рудные тела образованы в две стадии: пиритовую (серноколчеданную), связанную с дацитовым вулканизмом, и медно-пирит-полиметаллическую (медноколчеданно-полиметаллическую), связанную с субвулканическими риодацитами.

В месторождении Челопеч, согласно В.А. Коваленкеру с соавторами (1986), могут быть выделены (в порядке формирования) следующие минеральные парагенезисы (зоны): халькопирит-теннантит-пиритовая, халькопирит-теннантитовая, люционит-энаргит-пиритовая и борнит-пиритовая. На месторождении Радка первая зона эродирована, вторая и третья отработаны, а на месторождении Елшица изучена только первая зона. Всего в этих месторождениях обнаружено около 50 гипогенных рудных минералов (табл. 1). Среди них есть редкие германиевые минералы: бриаргит —  $\text{Cu}_8(\text{Fe}, \text{Zn})_4\text{Ge}_4\text{S}_{16}$ , германит —  $\text{Cu}_{10}^+\text{Me}_{3,0}^{2+}\text{Fe}_{1,0}^{3+}\text{Ge}_{2,0}^{4+}\text{As}_{1,0}^{5+}\text{S}_{16}$ , реньерит —  $\text{Cu}_{10}^+\text{ZnFe}_4^3\text{Ge}_2\text{S}_{16}$ , а также минерал  $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_4\text{As}_2\text{S}_{16}$  — мышьяковый аналог реньерита и  $\text{Cu}_{11}\text{Fe}_4\text{GeAsS}_{16}$ . Последний является, согласно Л.Р. Бернштейну (Bernstein, 1986), крайним членом реньеритового твердого раствора  $\text{Cu}_{10}^+\text{ZnFe}_4^3\text{Ge}_2\text{S}_{16}$  —  $\text{Cu}_{11}^+\text{Fe}_4^3\text{Ge}^{4+}\text{As}^{5+}\text{S}_{16}$ . С.Н. Ненашева в работе (2003<sub>2</sub>) называет этот минерал реньеритом II —  $\text{Cu}_{11}^+\text{Fe}_4^3\text{Ge}^{4+}\text{As}^{5+}\text{S}_{16}$ . Кроме того, она считает, что существует не один германит, а три: германит I —  $\text{Cu}_8^+\text{Me}_{3,5}^{2+}\text{Fe}_{1,5}^{3+}\text{Ge}_{2,5}^{4+}\text{As}_{0,5}^{5+}\text{S}_{16}$ , германит II —  $\text{Cu}_{10}^+\text{Me}_{3,0}^{2+}\text{Fe}_{1,0}^{3+}\text{Ge}_{2,0}^{4+}\text{As}_{1,0}^{5+}\text{S}_{16}$  и германит III —  $\text{Cu}_{11,0}^+\text{Me}_{3,0}^{2+}\text{Fe}_{1,0}^{3+}\text{Ge}_{3,0}^{4+}\text{S}_{16}$  (Ненашева, 2003<sub>1</sub>). Блёклые руды этих месторождений имеют свои характерные особенности. В работе В.А. Коваленкера с соавторами (1986) приводится 50 анализов блёклых руд. Однако, их пересчет и проверка формул на электронейтральность показали, что формулы для некоторых анализов неэлектронейтральные при пересчете на 29 атомов в элементарной ячейке.

Некоторые особенности минералогии месторождений  
центральной части структурно-металлогенической зоны Средна-Гора Болгарии

**Таблица 1. Рудные минералы месторождений Радка, Челопеч, Елшица, по данным В.А. Коваленкера с соавторами (1986)**

№ п/п	Минерал	Месторождение			№ п/п	Минерал	Месторождение		
		Радка	Челопеч	Елшица			Радка	Челопеч	Елшица
1	Айкинит		+		25	Марказит	+	+	+
2	Алтайт		+	+	26	Молибденит	+		
3	Арсеносульванит	+	+		27	Моусонит		+	
4	Беегерит	+			28	Нагиагит		+	
5	Бетехенит	+	+	+	29	Некрасовит		+	
6	Борнит	+	+	+	30	Пирит	+	+	+
7	Бриартит	+			31	Реньерит	+	+	
8	Винсьеннит	+			32	$Cu_{10}Fe_4^{3+}As_2^{5+}S_{16}$	+		
9	Висмутин		+		33	$Cu_{11}Fe_4^{3+}Ge^{4+}As^{5+}S_{16}$	+		
10	Виттихенит	+	+		34	Рокезит	+		
11	Галенит	+	+	+	35	Сильванит		+	+
12	Галлит	+	+		36	Станнин	+	+	
13	Германит	+			37	Сфалерит	+	+	+
14	Голдфиддит		+	+	38	Теллур самородный		+	+
15	Дигенит	+	+		39	Теллуrowисмутит		+	+
16	Золото самородное	+	+	+	40	Теннантит	+	+	+
17	Идаит	+	+		41	Тетрадимит	+	+	+
18	Касситерит			+	42	Тетраэдрит	+	+	
19	Клаусталит		+		43	Фаматинит		+	
20	Ковеллин	+	+	+	44	Халькозин	+	+	+
21	Колорадоит		+		45	Халькопирит	+	+	+
22	Колусит	+	+		46	Хемусит		+	
23	Костовит		+		47	Эвкайрит		+	
24	Люционит		+		48	Энаргит	+	+	+

Примечание: +\* – минералы, впервые обнаруженные на этих месторождениях В.А. Коваленкером с соавторами (1986).  
+ – минералы, встреченные в рудах этих месторождений

**Таблица 2. Пересчет анализов блёклых руд месторождений Радка, Челопеч, Елшица, приведённых в работе В.А. Коваленкера с соавторами (1986), на формулы, содержащие разное количество атомов в элементарной ячейке**

Ассоциация, зона	Радка				Челопеч			Елшица		
	Число анал. всего	Число анализов, пересчитываемых на 29, 32, 33, 34 атомов				Число анал. всего	Число анализов, пересчитываемых на 29, 32, 33 атомов		Число анал. всего	Число анализов, пересчитываемых на 29 и 33 атома
		29	32	33	34		29	32		33
Борнит- пиритовая	15	11	2	1	1	3	2	1	Анализ нет, так как зона не изучена	
Люционит- энаргит- пиритовая	Анализ нет, так как зона отработана				6	2	2	2	Анализ нет, так как зона не изучена	
Халькопирит- теннантитовая	Анализ нет, так как зона отработана				2	2		Анализ нет, так как зона не изучена		
Халькопирит- теннантит- пиритовая	Анализ нет, так как зона эродирована				7	4	1	2	17	15 2

Примечание: глубинность увеличивается от халькопирит-теннантит-пиритовой до борнит-пиритовой зоны

ке. Электронейтральной считалась формула с балансом валентности ( $\pm \Delta$  — абсолютная величина отклонения от нуля) не выше 3%. Формулы для нескольких анализов становятся электронейтральными только при их пересчете на 32, 33 или 34 атома в элементарной ячейке (табл. 2, 4, 5, 6). Это, возможно, новые минеральные виды. Вышеизложенное побудило автора провести дополнительные исследования образцов из месторождения Челопеч с целью изучения блёклых руд и германиевой минерализации.

### Минералы месторождения Челопеч

Изучались 3 образца из люцит-энаргит-пиритовой зоны (Ч-1, Ч-992 и Ч-998), предоставленные автору Л.А. Паутовым, А.А. Агахановым и В.Ю. Карпенко. Выполнено десять микрорентгеноспектральных анализов (табл. 3) на микрозонде JXA-50A фирмы JEOL с энергодисперсионным спектрометром TRACOR — Xr, при 20 кВ и токе зонда  $30 \cdot 10^{-9}$  нА (аналитики Л.А. Паутов и А.А. Агаханов). Расчёт концентраций проводился с использованием ZAF-коррекции. Использовались следующие эталоны (аналитические линии): ZnS ( $Zn_{K\alpha}$  и  $S_{K\alpha}$ ), GaAs ( $As_{K\alpha}$ ), CuFeSnS<sub>4</sub> ( $Cu_{K\alpha}$ ,  $Fe_{K\alpha}$ ), синтетический Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ( $Sb_{K\alpha}$ ).

В результате исследования установлены следующие минералы:

1) Энаргит (табл. 3, ан. Ч-1-1, Ч-992-5, Ч-998-2). В отраженном свете он серовато-голубоватый с очень слабым двуотражением и сильными цветными эффектами анизотропии (цвет меняется от темно-коричневого с красноватым оттенком до чуть желтоватого с зеленоватым оттенком). Ни спайности, ни двойников нет. Анализы пересчитываются на формулы с 8 атомами в ячейке. Идеализированная формула  $Cu^+Cu_2^{2+}AsS_4$ .

2) Люцит (табл. 3, ан. Ч-1-2, Ч-992-4). В отраженном свете минерал светло-серый с сиреневатым оттенком, с очень слабым двуотражением и сильными цветными эффектами анизотропии (цвет меняется от коричнево-красного до зеленоватого). Характерны полисинтетические двойники. Анализы пересчитываются на формулы с 8 атомами в элементарной ячейке. Идеализированная формула  $Cu^+Cu_2^{2+}AsS_4$ .

3) Теннантит — голубая изотропная фаза (табл. 3, ан. Ч-998-1), находящаяся в ассоциации с борнитом, халькопиритом, пиритом, энаргитом. Её анализ при пересчете на формулу с 29 атомами в ячейке даёт  $Cu_{10,77}^+ (Fe_{0,70}^{2+}, Zn_{0,74})_{1,44} As_{4,07} S_{12,73}$  или  $Cu_{10,8}^+ (Fe^{2+}, Zn)_{1,4} As_{4,1} S_{12,7}$ .

4) В ассоциации с энаргитом и люцитом находится ещё фаза, по оптике подобная им, но 3 её анализа (табл. 3, ан. Ч-1-3, Ч-1-4, Ч-1-5) пересчитываются на формулу с 14 атомами в элементарной ячейке. Средний из трёх анализов  $Cu_{2,00}^+ Cu_{3,13}^{2+} Fe_{0,09}^{2+} As_{1,83} Sb_{6,95}$ . Идеализированная формула  $Cu_2^+ Cu_3^{2+} As_2 S_7$ . Получить рентгенограмму не удалось из-за тесных сростаний с энаргитом и люцитом и похожей с ними оптики.

5) Голубоватая изотропная фаза (табл. 3, ан. Ч-992-1), анализ которой пересчитывается на формулу  $Cu_{8,00}^+ Cu_{3,00}^{2+} Fe_{2,00}^{2+} (As_{4,06} Sb_{0,10})_{3,16} S_{14,84}$  с 33 атомами в элементарной ячейке. Идеализированная формула  $Cu_8^+ Cu_3^{2+} Fe_2^{2+} As_4 S_{15}$ .

6) Серовато-голубоватая изотропная фаза (табл. 3, ан. Ч-992-2). Её анализ пересчитывается на формулу  $Cu_{8,00}^+ Cu_{2,44}^{2+} (Zn_{0,53} Fe_{2,23}^{2+})_{2,76} (As_{3,61} Sb_{0,18})_{3,99} S_{15,20}$  с 32 атомами в элементарной ячейке. Идеализированная формула  $Cu_8^+ Cu_2^{2+} Fe_3^{2+} As_4 S_{15}$ . Фазы Ч-992-1 и Ч-992-2, судя по составу, можно было бы принять за одну фазу состава  $Cu_8^+ (Cu^{2+}, Fe^{2+})_5 As_4 S_{15}$ , однако, они располагаются рядом и чётко видны их границы. К сожалению, их выделения очень мелкие и сделать рентгеновский анализ оказалось невозможно.

Фазы Ч-992-1, Ч-992-2 оптически похожи друг на друга и на теннантит.

Таким образом, кроме установленных оптически и подтверждённых микрорентгеноспектральными анализами минералов — энаргита, люцита, теннантита, пирита, халькопирита, борнита (анализы последних трёх обычные, поэтому не приведены), получены анализы ещё трёх фаз составов:  $Cu_2^+ Cu_3^{2+} As_2 S_7$ ,  $Cu_8^+ Cu_3^{2+} Fe_2^{2+} As_4 S_{15}$ ,  $Cu_8^+ Cu_2^{2+} Fe_3^{2+} As_4 S_{15}$ , очень похожих между собой по оптическим свойствам и похожих на блёклую руду.

В работе В.А. Коваленкера с соавторами (1986) приведено 18 анализов блёклых руд из месторождения Челопеч. Пересчет их на 29 атомов в элементарной ячейке показал, что среди блёклых руд халькопирит-теннантит-пиритовой зоны 4 анализа (табл. 4, ан. 3, 4, 5, 9) дают электронейтральные формулы. Формулы для анализов 1 и 2 (табл. 4) становятся электронейтральными при пересчете их на 33 атома в ячейке и при условии, если часть теллура считать входящим в позицию серы. Анализ 7 (табл. 4) пересчитывается на формулу с 32 атомами в ячейке.

Необходимо отметить, что при пересчете анализов 1 и 2 (табл. 4) на формулу с 33 атомами в элементарной ячейке теллур принимался не только как  $Te^{4+}$  в позиции ПМе, но и как  $Te^{2+}$ , входящий в позицию S. Основанием для этого является тот факт, что количество ато-

Некоторые особенности минералогии месторождений  
центральной части структурно-металлогенической зоны Средна-Гора Болгарии

27

Таблица 3. Пересчет анализов образцов из месторождения Челопеч

№ анализа		Cu	Fe	Zn	As	Sb	S	Σ	Минерал
минеральной фазы									
Ч-1-1	мас.%	47.43	0.36	—	18.63	—	32.31	98.72	Энаргит
	а.ф.	2.97	0.03	—	0.99	—	4.01	8.00	
Ч-1-2	мас.%	49.16	0.76	—	20.39	—	33.60	103.92	Люционит
	а.ф.	2.94	0.05	—	1.03	—	3.98	8.00	
Ч-1-3	мас.%	47.67	0.46	—	20.03	—	31.84	100	?
	а.ф.	5.20	0.06	—	1.85	—	6.89	14.00	
Ч-1-4	мас.%	47.14	0.91	—	19.47	—	32.52	100.04	?
	а.ф.	5.11	0.11	—	1.79	—	6.99	14.00	
Ч-1-5	мас.%	46.82	0.85	—	19.99	—	32.34	100	?
	а.ф.	5.09	0.10	—	1.84	—	6.96	13.99	
Средний из 3-х пре- дыдущих анализов	мас.%	47.21	0.74	—	19.83	—	32.23	100.01	?
	а.ф.	5.13	0.09	—	1.83	—	6.95	14.00	
Ч-992-1	мас.%	43.57	6.94	—	18.95	0.76	29.66	99.88	Голубоватая, изотропная
	а.ф.	11.00	2.00	—	4.06	0.10	14.84	32.00	
Ч-992-2	мас.%	41.48	7.79	0.53	17.89	1.38	30.46	99.51	?
	а.ф.	10.44	2.23	0.13	3.81	0.18	15.20	31.99	
Ч-992-3	мас.%	38.16	10.88	—	17.50	0.83	32.91	100.28	?
	а.ф.	9.32	3.02	—	3.62	0.11	15.93	32.00	
Ч-992-4	мас.%	47.80	1.48	—	18.36	1.49	32.38	101.52	Люционит
	а.ф.	2.94	0.10	—	0.96	0.05	3.95	8.00	
Ч-992-5	мас.%	46.34	2.21	0.46	19.92	—	32.37	101.31	Энаргит
	а.ф.	2.84	0.15	0.03	1.04	—	3.94	8.00	
Ч-998-1	мас.%	46.25	2.62	3.25	20.60	—	27.57	100.29	Теннантит
	а.ф.	10.77	0.70	0.74	4.07	—	12.73	29.01	
Ч-998-2	мас.%	46.09	0.51	0.46	18.45	—	31.59	97.09	Энаргит
	а.ф.	2.94	0.04	0.03	1.00	—	4.00	8.01	
№ анализа мине- ральной фазы		Формула				Баланс валентности, Δ		Δ, %	
Ч-1-1		$Cu^+ Cu_{1,97}^{2+} Fe_{0,03}^{2+} As_{0,99} S_{4,01}$				+7.97 - 8.02 = -0.05		0.6	
Ч-1-2		$Cu^+ Cu_{1,94}^{2+} Fe_{0,05}^{2+} As_{1,03} S_{3,98}$				+8.07 - 7.96 = +0.11		1.4	
Ч-1-3		$Cu^+ Cu_{3,20}^{2+} Fe_{0,06}^{2+} As_{1,85} S_{6,89}$				+14.07 - 13.78 = +0.29		2.0	
Ч-1-4		$Cu^+ Cu_{3,11}^{2+} Fe_{0,11}^{2+} As_{1,79} S_{6,99}$				+13.81 - 13.98 = -0.17		1.2	
Ч-1-5		$Cu^+ Cu_{3,09}^{2+} Fe_{0,10}^{2+} As_{1,84} S_{6,96}$				+13.90 - 13.92 = -0.02		0.1	
Средний из 3-х пре- дыдущих анализов		$Cu^+ Cu_{3,13}^{2+} Fe_{0,09}^{2+} As_{1,83} S_{6,95}$				+13.93 - 13.9 = +0.03		0.2	
Ч-992-1		$Cu_{8,00}^+ Cu_{3,00}^{2+} Fe_{2,00}^{2+} (As_{4,06} Sb_{0,10})_{3,16} S_{14,84}$				+30.48 - 29.68 = +0.80		2.6	
Ч-992-2		$Cu_{8,00}^+ Cu_{2,44}^{2+} (Zn_{0,53} Fe_{2,23})_{2,76} (As_{3,81} Sb_{0,18})_{3,99} S_{13,20}$				+30.37 - 30.40 = -0.03		0.1	
Ч-992-3		$Cu_{8,00}^+ Cu_{1,32}^{2+} Fe_{3,02}^{2+} (As_{3,62} Sb_{0,11})_{3,73} S_{15,93}$				+30.89 - 31.86 = -0.97		3.0	
Ч-992-4		$Cu^+ Cu_{1,94}^{2+} Fe_{0,10}^{2+} (As_{0,96} Sb_{0,05})_{1,01} S_{3,95}$				+8.11 - 7.90 = +0.21		2.6	
Ч-992-5		$Cu^+ Cu_{1,84}^{2+} (Fe_{0,15} Zn_{0,03})_{0,18} As_{1,04} S_{3,94}$				+8.16 - 7.88 = +0.28		3.4	
Ч-998-1		$Cu_{10,77}^+ (Fe_{0,70}^{2+} Zn_{0,74})_{1,44} As_{4,07} S_{12,73}$				+25.86 - 25.46 = +0.40		1.5	
Ч-998-2		$Cu^+ Cu_{1,94}^{2+} Fe_{0,04}^{2+} Zn_{0,03} As_{1,00} S_{4,00}$				+8.02 - 8.00 = +0.02		0.0	

Примечание: а.ф. — число атомов в персчете на формулу минерала

Таблица 4. Пересчет анализов блёклых руд месторождения Челопеч, приведенных в работе В.А. Коваленкера с соавторами (1986)

Зона	№ ан.	Cu	Fe	Zn	Sb	As	Te	Bi	Se	S	Σ	
Chp-ten-py	1	39.64	4.06	н.об.	2.01	2.48	26.16	0.34	н.об.	24.79	99.48	
	2	40.30	3.87	н.об.	1.45	4.29	24.38	0.21	н.об.	24.90	99.40	
	3	43.19	0.41	н.об.	7.50	2.73	17.64	н.об.	1.89	24.91	99.27	
	4	45.34	0.51	0.45	2.26	6.42	17.64	0.69	0.19	25.82	99.32	
	5	43.67	1.35	5.59	1.95	17.38	1.81	н.об.	н.об.	27.49	99.24	
	7	42.08	1.98	6.19	4.52	16.79	н.об.	н.об.	н.об.	29.26	100.82	
	9	42.73	1.83	6.21	3.98	17.81	н.об.	н.об.	н.об.	28.52	101.08	
Chp-ten	17	42.79	4.87	1.51	9.15	13.87	н.об.	0.53	н.об.	27.67	100.30	
	18	42.15	4.66	1.66	11.42	12.14	н.об.	0.44	н.об.	27.56	100.03	
Lu-en-py	6	45.18	3.53	0.30	0.43	15.03	н.об.	7.30	0.11	27.40	99.28	
	8	47.82	2.83	н.об.	1.77	17.63	н.об.	н.об.	1.74	28.43	100.22	
	10	47.90	3.10	0.32	2.16	18.30	н.об.	0,17	0.23	27.94	100.12	
	11	47.16	3.70	0.41	0.39	18.79	н.об.	0.64	0.20	29.44	100.73	
	12	47.46	3.22	0.32	0.42	18.98	н.об.	н.об.	0.26	28.57	99.23	
	13	46.58	3.08	0.11	3.19	19.03	н.об.	н.об.	1.02	27.47	100.48	
Vn-py	14	48.04	2.28	1.36	0.47	20.27	н.об.	н.об.	н.об.	29.65	102.07	
	15	44.23	3.55	2.30	2.19	17.92	н.об.	1.61	н.об.	28.15	99.95	
	16	48.71	1.89	1.04	1.08	20.08	н.об.	н.об.	н.об.	28.54	101.34	
Зона	№ ан.	n	Формула								Δ, %	
Chp-ten-py	1	33	$Cu_{10}^{+}(Cu_{1,93}^{2+}Fe_{1,39})_{3,32}(Sb_{0,32}As_{0,63}Bi_{0,03}Te_{3,02}^{4+})_{4,00}(S_{14,78}Te_{0,9}^{2-})_{15,68}$								0.9	
	2	33	$Cu_{10}^{+}(Cu_{2,02}^{2+}Fe_{1,31})_{3,33}(Sb_{0,22}As_{1,08}Bi_{0,02}Te_{2,68}^{4+})_{4,00}(S_{14,72}Te_{0,9}^{2-})_{15,66}$								0.0	
	3	29	$Cu_{10}^{+}(Cu_{1,43}^{2+}Fe_{0,12})_{1,55}(Sb_{1,04}As_{0,61}Te_{2,32}^{4+})_{3,97}(S_{13,07}Se_{0,40})_{13,47}$								1.4	
	4	29	$Cu_{11,60}^{+}(Fe_{0,15}Zn_{0,11})_{0,26}(Sb_{0,30}As_{1,39}Bi_{0,05}Te_{2,25}^{4+})_{3,99}(S_{13,10}Se_{0,04})_{13,14}$								0.2	
	5	29	$Cu_{10}^{+}(Cu_{0,40}^{2+}Fe_{0,35}Zn_{1,29})_{2,05}(Sb_{0,24}As_{3,51}Te_{0,21}^{4+})_{3,96}S_{12,97}$								1.0	
	7	32	$Cu_{8}^{+}Cu_{2,80}^{2+}(Zn_{1,54}Fe_{0,52}^{2+})_{2,06}(Sb_{0,60}As_{3,65})_{4,25}S_{14,88}$								2.3	
	9	29	$Cu_{9,96}^{+}(Fe_{0,48}Zn_{1,41})_{1,89}(Sb_{0,46}As_{3,52})_{3,98}S_{13,17}$								2.5	
	Chp-ten	17	29	$Cu_{10}^{+}(Cu_{0,23}^{2+}Fe_{1,32}Zn_{0,35})_{1,90}(Sb_{1,14}As_{2,81}Bi_{0,04})_{3,99}S_{13,11}$								1.7
		18	29	$Cu_{10}^{+}(Cu_{0,18}^{2+}Fe_{1,28}Zn_{0,39})_{1,85}(Sb_{1,44}As_{2,49}Bi_{0,03})_{3,96}S_{13,19}$								3.0
Lu-en-py	6	33	$Cu_{11}^{+}(Cu_{1,52}^{2+}Fe_{0,11}Zn_{0,08})_{1,71}Fe_{1,00}^{3+}(Sb_{0,06}As_{3,53}Bi_{0,62})_{4,21}(S_{15,05}Se_{0,02})_{15,07}$								0.2	
	8	32	$Cu_{8}^{+}Cu_{3}^{2+}(Cu_{1,28}^{2+}Fe_{0,83})_{2,11}(Sb_{0,24}As_{3,84})_{4,08}(S_{14,46}Se_{0,36})_{14,82}$								2.8	
	10	29	$Cu_{10}^{+}(Cu_{1,20}^{2+}Fe_{0,82}Zn_{0,07})_{2,09}(Sb_{0,26}As_{3,63}Bi_{0,01})_{3,90}(S_{12,95}Se_{0,04})_{12,99}$								0.4	
	11	32	$Cu_{8}^{+}Cu_{3}^{2+}(Cu_{0,92}^{2+}Fe_{1,06}Zn_{0,10})_{2,08}(Sb_{0,05}As_{4,03}Bi_{0,05})_{4,13}(S_{14,75}Se_{0,04})_{14,79}$								3.2	
	12	33	$Cu_{11}^{+}(Cu_{1,57}^{2+}Fe_{0,35}Zn_{0,08})_{2,00}Fe_{0,62}^{3+}(Sb_{0,06}As_{4,26})_{4,32}(S_{15,00}Se_{0,06})_{15,06}$								1.0	
	13	29	$Cu_{10}^{+}(Cu_{0,96}^{2+}Fe_{0,82}Zn_{0,02})_{1,80}(Sb_{0,39}As_{3,80})_{4,19}(S_{12,81}Se_{0,19})_{13,00}$								0.6	
Vn-py	14	33	$Cu_{11}^{+}(Cu_{1,37}^{2+}Zn_{0,34})_{1,71}Fe_{0,67}(Sb_{0,06}As_{4,43})_{4,49}S_{15,13}$								1.2	
	15	29	$Cu_{10}^{+}(Cu_{0,42}^{2+}Fe_{0,95}Zn_{0,53})_{1,90}(Sb_{0,27}As_{3,58}Bi_{0,12})_{3,97}S_{13,14}$								2.2	
	16	29	$Cu_{10}^{+}(Cu_{1,21}^{2+}Fe_{0,49}Zn_{0,23})_{1,93}(Sb_{0,13}As_{3,92})_{4,05}S_{13,02}$								0.1	

Примечание: здесь и в табл. 5, 6 нумерация анализов сохранена такая же как в работе В.А. Коваленкера с соавторами (1986); n – число атомов в элементарной ячейке; chp – халькопирит, ten – теннантит, py – пирит, bn – борнит, lu – люционит, en – энаргит

мов в позиции ПМe значительно превышает 4, а количество S очень низкое по сравнению с формулами сложных сульфидов германия, сурьмяно-мышьяковыми аналогами которых, предположительно, они являются. Подобное распределение теллура по разным позициям не противоречит кристаллохимическим особенностям теллура. В минералогии известны минералы, содержащие  $\text{Te}^{2-}$  в позиции серы, например, кервеллит —  $\text{Ag}_4^+\text{Te}_2^2\text{S}$ , алексит —  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2(\text{Te}_2\text{S}_2)_{\Sigma 4}$ , седлебакит —  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}_3$ , побайт —  $\text{Pb}_3\text{Bi}_6(\text{Te}_4\text{Se}_6\text{S}_2)_{\Sigma 12}$  и минералы, в которых теллур входит в позицию как катионов, так и анионов, например, нагиагит- $(\text{Te}^{4+})$  —  $\text{Au}_{2,5+x}\text{Pb}_{22+y}\text{Te}_6^{4+}\text{P}_2(\text{S},\text{Te}^{2-})_{35,25+0,5x+y}$  (Годовиков, 1997, Годовиков, Ненашева, 2007).

Два анализа блёклых руд из халькопирит-теннантитовой зоны (табл. 4, ан. 17, 18) и два анализа из люционит-энаргит-пиритовой зоны (табл. 4, ан. 10 и 13) пересчитываются на электронейтральные формулы с 29 атомами в элементарной ячейке, анализы 8 и 11 (табл. 4) — с 32 атомами. Формулы близки к формуле фазы  $\text{Cu}_8^+\text{Cu}_3^2+\text{Fe}_2^2+\text{As}_4^3+\text{S}_{15}$ . Анализы 6, 12 (табл. 4) — с 33 атомами в ячейке, на формулу, близкую к  $\text{Cu}_{11}^+\text{Me}_2^2+\text{Fe}^3+\text{As}_3^3+\text{S}_{15}$ . На эту же формулу лучше всего пересчитывается анализ 14 (табл. 4) минерала из борнит-пиритовой зоны, формулы анализов 15 и 16 (табл. 4) минералов из этой же зоны электронейтральны при пересчете на 29 атомов.

### Блёклые руды месторождений Радка и Елшица

На месторождении Радка блёклые руды обнаружены в трёх ассоциациях (тетраэдрит-теннантитовой, бетехтенит-борнит-сфалерит-галенитовой, реньерит-сфалерит-галитовой) в рудных телах, соответствующих зоне борнит-пиритовых руд, развитых также на глубоких горизонтах месторождения Челопеч. Другие зоны, развитые на месторождении Челопеч, на месторождении Радка либо эродированы, либо отработаны. Девять анализов блёклых руд (табл. 5, ан. 1, 2, 5, 8, 9, 10, 13, 14, 15) из 15 пересчитываются на формулы с 29 атомами в элементарной ячейке, анализы 4, 7 (табл. 5) — с 32 атомами, по 1 анализу — с 33 и 34 атомами (табл. 5, ан. 11, 12). Формулы анализов 3 и 6 (табл. 5) неэлектронейтральные, поскольку в них завышено число катионов.

Особенное положение занимают 17 анализов блёклых руд из месторождения Елшица, содержащих большое количество теллура. Формулы двух анализов (табл. 6, ан. 14, 15) электронейтральны при пересчете на формулу блёклой руды, т.е. на 29 атомов в элемен-

тарной ячейке, 7 анализов (табл. 6, ан. 1 — 6, 9) хорошо пересчитываются на формулу голдфилдита только при исключении из анализов количества атомов самородного теллура, на которые сумма ПМe в формуле превышает 4 атома. Предположение, что в образцах присутствуют мельчайшие включения самородного теллура, основано на указаниях В.А. Коваленкера с соавторами (1986), что теннантит в этом месторождении замещает голдфилдит, при этом появляется самородный теллур. Э.М. Спиридонов приходит к такому же выводу на основе изучения блёклых руд некоторых вулканогенных месторождений Казахстана, отмечая, что голдфилдит замещается тетраэдритом, самородным теллуrom, халькопиритом (Спиридонов, 1987). Формулы для шести анализов (табл. 6, ан. 7, 8, 10 — 13) становятся электронейтральными либо при исключении из них теллура самородного и при условии, что вся медь одновалентная, либо только при условии, что  $\text{Cu}^+$ . Предположение, что вся медь в теллурсодержащих блёклых рудах одновалентная основано на указаниях М.И. Новгородовой с соавторами (1978), полагавшим, что в теллурсодержащих блёклых рудах компенсация избыточного заряда, возникающего при замещении  $(\text{As},\text{Sb})^{3+} \rightarrow \text{Te}^{4+}$ , происходит путём образования вакансий, по которым мигрирует  $\text{Cu}^+$ . Н.Н. Мозгова и А.И. Цепин (1983) считают более вероятным объяснением компенсации избыточного заряда в теллурсодержащих блёклых рудах «деполяризация за счёт восстановления  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^+$ , что и ограничивает вхождение двухвалентных металлов в них». Так как формулы для указанных анализов электронейтральны как при одном, так и при другом условии, можно сделать вывод, что в высокотеллуристых блёклых рудах вся медь одновалентная. При пересчете количества Te, исключенного из каждого анализа, на мас.% и вычитании этого количества из общего содержания Te оказалось, что в позицию полуметаллов входит от 18.8 до 23.13 мас.% Te, в среднем 21.03 мас.%, т.е. изоморфно в блёклые руды может входить не более 21 мас.% теллура. Формулы для двух оставшихся анализов (табл. 6, ан. 16, 17) становятся электронейтральными только при пересчете их на 33 атома в элементарной ячейке.

Таким образом, 34 из 50 анализов блёклых руд из месторождений Челопеч, Радка и Елшица пересчитываются на формулы с 29 атомами в элементарной ячейке (на формулу блёклой руды), два анализа — на неэлектронейтральные формулы. 14 анализов могут быть представлены в виде электронейтраль-

Таблица 5. Пересчет анализов блёклых руд месторождения Радка, приведенных в работе В.А. Коваленкера с соавторами (1986)

Ассоциация	№ ан.	Cu	Ag	Fe	Zn	Sb	As	Te	Bi	S	Σ
Tetr-ten	1	41.06	0.70	0.57	6.15	16.26	8.65	0.22	1.35	25.99	100.95
	2	41.00	1.27	1.20	5.97	14.80	9.05	0.57	1.25	26.46	101.57
	3	44.76	0.45	9.61	6.05	11.10	10.48	0.36	0.50	25.40	99.71
	15	42.77	0.45	1.66	6.62	10.84	11.77	н.об.	0.65	26.42	101.18
Bet-bn-sph-ga	4	41.71	н.об.	1.09	7.90	2.09	16.75	н.об.	0.96	29.53	100.03
	5	42.88	0.12	0.51	8.15	2.41	17.58	н.об.	н.об.	27.75	99.40
	6	44.18	н.об.	0.30	8.52	3.00	17.61	н.об.	н.об.	26.62	100.23
	7	41.68	н.об.	1.06	8.10	1.50	18.24	н.об.	0.74	29.72	101.04
	8	43.62	н.об.	0.27	8.35	2.74	18.51	н.об.	н.об.	28.28	101.77
	9	44.47	н.об.	0.28	8.41	2.25	18.77	н.об.	н.об.	28.06	102.24
	10	43.45	н.об.	0.11	7.63	2.98	18.85	н.об.	н.об.	27.98	101.00
	11	43.63	0.14	0.60	7.88	0.80	19.33	н.об.	н.об.	29.43	101.81
	12	42.98	0.13	0.13	8.40	2.45	19.45	н.об.	н.об.	29.09	102.63
	14	43.20	0.18	0.09	8.34	1.38	19.70	н.об.	н.об.	28.47	101.36
	Re-sph-gall	13	42.51	0.10	4.06	4.15	0.80	19.60	н.об.	н.об.	28.21
Ассоциация	№ ан.	n	Формула								Δ, %
Tetr-ten	1	29	$(\text{Cu}_{9.90}^+ \text{Ag}_{0.10})_{10.00} (\text{Cu}_{0.38}^{2+} \text{Fe}_{0.16} \text{Zn}_{1.47} \text{Cd}_{0.03})_{2.04} (\text{Sb}_{2.12} \text{As}_{1.83} \text{Te}_{0.03}^{4+} \text{Bi}_{0.10} \text{Sn}_{0.03})_{4.11} \text{S}_{12.85}$								2.9
	2	29	$(\text{Cu}_{9.82}^+ \text{Ag}_{0.18})_{10.00} (\text{Cu}_{0.29}^{2+} \text{Fe}_{0.34} \text{Zn}_{1.43} \text{Cd}_{0.02})_{2.06} (\text{Sb}_{1.90} \text{As}_{1.89} \text{Te}_{0.07}^{4+} \text{Bi}_{0.09} \text{Sn}_{0.03})_{3.98} \text{S}_{12.95}$								1.3
	3	29	$(\text{Cu}_{9.94}^+ \text{Ag}_{0.06})_{10.00} (\text{Cu}_{1.14}^{2+} \text{Fe}_{0.17} \text{Zn}_{1.46} \text{Cd}_{0.03} \text{Hg}_{0.01})_{2.81} (\text{Sb}_{1.43} \text{As}_{2.19} \text{Te}_{0.04}^{4+} \text{Bi}_{0.04} \text{Sn}_{0.02})_{3.72} \text{S}_{12.46}$								7.0
	15	29	$(\text{Cu}_{10.37}^+ \text{Ag}_{0.06})_{10.42} (\text{Fe}_{0.46} \text{Zn}_{1.56})_{2.02} (\text{Sb}_{1.37} \text{As}_{2.42} \text{Bi}_{0.05})_{3.84} \text{S}_{12.70}$								2.2
Bet-bn-sph-ga	4	32	$\text{Cu}_8^+ \text{Cu}_{2.70}^{2+} (\text{Zn}_{1.97} \text{Fe}_{0.32})_{2.29} (\text{Sb}_{0.28} \text{As}_{3.64} \text{Bi}_{0.07})_{3.99} \text{S}_{15.01}$								0.2
	5	29	$(\text{Cu}_{9.98}^+ \text{Ag}_{0.02})_{10.00} (\text{Cu}_{0.16}^{2+} \text{Fe}_{0.11} \text{Zn}_{1.87})_{2.17} (\text{Sb}_{0.36} \text{As}_{3.53})_{3.83} \text{S}_{13.00}$								0.6
	6	29	$\text{Cu}_{10.00}^+ (\text{Cu}_{0.50}^{2+} \text{Fe}_{0.08} \text{Zn}_{1.97})_{2.55} (\text{Sb}_{0.37} \text{As}_{3.53})_{3.92} \text{S}_{12.53}$								6.7
	7	32	$\text{Cu}_{8.00}^+ \text{Cu}_{2.59}^{2+} (\text{Zn}_{2.00} \text{Fe}_{0.31})_{2.31} (\text{Sb}_{0.20} \text{As}_{3.93})_{4.13} \text{S}_{14.97}$								0.8
	8	29	$\text{Cu}_{10.00}^+ (\text{Fe}_{0.07} \text{Zn}_{1.88})_{1.95} (\text{Sb}_{0.33} \text{As}_{3.64})_{3.97} \text{S}_{12.98}$								0.2
	9	29	$\text{Cu}_{10.26}^+ (\text{Fe}_{0.07} \text{Zn}_{1.89})_{1.96} (\text{Sb}_{0.27} \text{As}_{3.67})_{3.94} \text{S}_{12.83}$								1.3
	10	29	$\text{Cu}_{10.16}^+ (\text{Fe}_{0.03} \text{Zn}_{1.73})_{1.76} (\text{Sb}_{0.36} \text{As}_{3.74})_{4.10} \text{S}_{12.96}$								0.1
	11	33	$(\text{Cu}_{11}^+ \text{Ag}_{0.02})_{11.02} (\text{Cu}_{0.32}^{2+} \text{Zn}_{1.99})_{2.31} \text{Fe}_{0.18}^{3+} (\text{Sb}_{0.11} \text{As}_{4.25})_{4.36} \text{S}_{15.13}$								3.3
	12	34	$(\text{Cu}_{10.96}^+ \text{Ag}_{0.02})_{11.00} (\text{Cu}_{0.54}^{2+} \text{Fe}_{0.04}^{2+} \text{Zn}_{2.19})_{2.77} (\text{Sb}_{0.34} \text{As}_{4.42})_{4.76} \text{S}_{15.46}$								0.3
	14	29	$(\text{Cu}_{9.99}^+ \text{Ag}_{0.02})_{10.01} (\text{Fe}_{0.02} \text{Zn}_{1.88})_{1.90} (\text{Sb}_{0.17} \text{As}_{3.86})_{4.03} \text{S}_{13.05}$								0.8
	Re-sph-gall	13	29	$(\text{Cu}_{9.93}^+ \text{Ag}_{0.01})_{9.94} (\text{Fe}_{1.08} \text{Zn}_{0.94})_{2.02} (\text{Sb}_{0.10} \text{As}_{3.88})_{3.98} \text{S}_{13.05}$							

Примечание: Tetr – тетраэдрит, ten – теннантит, bn – борнит, bet – бетехтинит, sph – сфалерит, ga – галенит, re – реньерит, gall – галлит. Кроме того, в ан. 1 – Cd 0.20, Sn 0.22, в ан. 2 – Cd 0.14, Sn 0.22, в ан. 3 – Cd 0.19, Sn 0.17, Hg 0.14, в ан. 10 – Cd 0.14

ных формул с большим количеством атомов в элементарной ячейке (табл. 7). Из них: пять анализов пересчитываются на 32 атома; восемь – на 33 атома, 1 анализ – на 34 атома. Идеализированные формулы для пяти анализов –  $\text{Cu}_8^+ (\text{Cu}_3^{2+} \text{Me}_2^{2+})_5 \text{PMe}_4^{3+} \text{S}_{15}$ , для двух –  $\text{Cu}_{10}^+ \text{Me}_3^{2+} (\text{Te}^{4+}, \text{PMe}^{3+})_4 \text{S}_{16}$ , для шести –  $\text{Cu}_{11}^+ \text{Me}_2^{2+} \text{Me}^{3+} \text{PMe}_4^{3+} \text{S}_{15}$ , для одного анализа –  $\text{Cu}_{11}^+ \text{Me}_3^+ (\text{PMe}^{3+}, \text{Te}^{4+})_4 \text{S}_{16}$  с 34 атомами в элементарной ячейке (табл. 8).

## Результаты исследований

Проведено сопоставление формул фаз из месторождения Челопеч, изученных нами, с неэлектронейтральными формулами анализов блёклых руд, приведенных в работе В.А. Коваленкера с соавторами (1986) и пересчитанных нами на электронейтральные формулы, содержащие в элементарной ячейке 32, 33 или 34 атома (табл. 8). Оказалось, что на

Некоторые особенности минералогии месторождений  
центральной части структурно-металлогенической зоны Средна-Гора Болгарии

31

Таблица 6. Пересчет анализов блёклых руд месторождения Елшица, приведенных в работе  
В.А. Коваленкера с соавторами (1986)

Зона	№ ан.	Cu	Fe	Zn	Sb	As	Te	Bi	S	Σ
Чп-тен-пу	1	42.48	0.27	н.об.	0.23	4.05	26.44	2.62	25.68	101.77
	2	44.95	0.16	н.об.	0.27	4.32	25.85	0.47	25.43	101.45
	3	43.38	0.39	н.об.	0.23	5.30	25.74	0.10	25.55	100.69
	4	43.62	0.42	н.об.	0.31	5.33	25.64	0.31	25.69	100.32
	5	42.71	0.64	н.об.	0.15	4.75	24.52	3.38	25.25	101.40
	6	42.49	0.55	н.об.	0.38	5.66	24.38	1.38	25.51	100.35
	7	44.72	0.15	н.об.	0.20	5.23	23.97	0.17	26.43	100.87
	8	43.35	0.20	н.об.	0.39	5.04	23.75	0.23	26.13	99.09
	9	43.07	1.03	н.об.	0.16	5.26	23.01	1.30	25.71	99.74
	10	45.15	0.63	0.04	0.20	6.39	22.31	0.14	26.72	101.58
	11	43.83	0.74	н.об.	0.16	6.44	22.07	н.об.	26.14	99.38
	12	44.83	0.13	н.об.	0.36	6.84	21.26	1.49	26.51	101.42
	13	44.47	0.26	н.об.	0.18	5.47	21.24	2.96	26.52	101.40
	14	46.56	0.20	н.об.	0.14	6.84	19.83	0.27	26.35	100.19
	15	46.33	4.76	0.25	н.об.	20.11	1.39	н.об.	29.00	101.84
	16	46.07	4.56	0.26	н.об.	20.04	0.13	н.об.	29.26	100.32
	17	46.17	4.61	0.23	н.об.	20.35	0.23	0.34	30.34	102.27
Зона	№ ан.	n	Формула					Te <sub>сам.</sub> *	Δ, %	
Чп-тен-пу	1	29	Cu <sup>+</sup> <sub>11,30</sub> Fe <sub>0,08</sub> [(Sb <sub>0,03</sub> As <sub>0,91</sub> Bi <sub>0,21</sub> ) <sub>1,13</sub> Te <sup>4+</sup> <sub>2,92</sub> ] <sub>4,05</sub> S <sub>13,54</sub>					0.57	2.0	
	2	29	Cu <sup>+</sup> <sub>11,74</sub> Fe <sub>0,05</sub> [(Sb <sub>0,04</sub> As <sub>0,96</sub> Bi <sub>0,04</sub> ) <sub>1,04</sub> Te <sup>4+</sup> <sub>3,01</sub> ] <sub>4,05</sub> S <sub>13,17</sub>					0.35	2.4	
	3	29	Cu <sup>+</sup> <sub>11,44</sub> Fe <sub>0,12</sub> [(Sb <sub>0,03</sub> As <sub>1,19</sub> Bi <sub>0,01</sub> ) <sub>1,23</sub> Te <sup>4+</sup> <sub>2,85</sub> ] <sub>4,06</sub> S <sub>13,36</sub>					0.52	0.2	
	4	29	Cu <sup>+</sup> <sub>11,44</sub> Fe <sub>0,12</sub> [(Sb <sub>0,06</sub> As <sub>1,19</sub> Bi <sub>0,02</sub> ) <sub>1,27</sub> Te <sup>4+</sup> <sub>2,81</sub> ] <sub>4,06</sub> S <sub>13,35</sub>					0.53	0.1	
	5	29	Cu <sup>+</sup> <sub>11,39</sub> Fe <sub>0,19</sub> [(Sb <sub>0,02</sub> As <sub>1,07</sub> Bi <sub>0,27</sub> ) <sub>1,36</sub> Te <sup>4+</sup> <sub>2,71</sub> ] <sub>4,07</sub> S <sub>13,34</sub>					0.54	0.3	
	6	29	Cu <sup>+</sup> <sub>11,30</sub> Fe <sub>0,17</sub> [(Sb <sub>0,05</sub> As <sub>1,28</sub> Bi <sub>0,11</sub> ) <sub>1,44</sub> Te <sup>4+</sup> <sub>2,65</sub> ] <sub>4,09</sub> S <sub>13,44</sub>					0.57	1.2	
	7	29	Cu <sup>+</sup> <sub>11,40</sub> Fe <sub>0,04</sub> [(Sb <sub>0,03</sub> As <sub>1,13</sub> Bi <sub>0,01</sub> ) <sub>1,17</sub> Te <sup>4+</sup> <sub>3,04</sub> ] <sub>4,21</sub> S <sub>13,35</sub>					0.00	1.6	
			Cu <sup>+</sup> <sub>11,48</sub> Fe <sub>0,04</sub> [(Sb <sub>0,03</sub> As <sub>1,14</sub> Bi <sub>0,01</sub> ) <sub>1,18</sub> Te <sup>4+</sup> <sub>2,85</sub> ] <sub>4,03</sub> S <sub>13,44</sub>					0.21	1.4	
	8	29	Cu <sup>+</sup> <sub>11,25</sub> Fe <sub>0,06</sub> [(Sb <sub>0,05</sub> As <sub>1,11</sub> Bi <sub>0,02</sub> ) <sub>1,18</sub> Te <sup>4+</sup> <sub>3,07</sub> ] <sub>4,25</sub> S <sub>13,44</sub>					0.00	1.1	
			Cu <sup>+</sup> <sub>11,35</sub> Fe <sub>0,06</sub> [(Sb <sub>0,05</sub> As <sub>1,12</sub> Bi <sub>0,02</sub> ) <sub>1,19</sub> Te <sup>4+</sup> <sub>2,84</sub> ] <sub>4,03</sub> S <sub>13,56</sub>					0.25	2.6	
	9	29	Cu <sup>+</sup> <sub>11,29</sub> Fe <sub>0,31</sub> [(Sb <sub>0,02</sub> As <sub>1,17</sub> Bi <sub>0,10</sub> ) <sub>1,29</sub> Te <sup>4+</sup> <sub>2,75</sub> ] <sub>4,04</sub> S <sub>13,36</sub>					0.26	0.9	
	10	29	Cu <sup>+</sup> <sub>11,33</sub> Fe <sub>0,18</sub> Zn <sub>0,01</sub> [(Sb <sub>0,03</sub> As <sub>1,36</sub> Bi <sub>0,01</sub> ) <sub>1,40</sub> Te <sup>4+</sup> <sub>2,79</sub> ] <sub>4,19</sub> S <sub>13,29</sub>					0.00	1.8	
			Cu <sup>+</sup> <sub>11,41</sub> Fe <sub>0,18</sub> Zn <sub>0,01</sub> [(Sb <sub>0,03</sub> As <sub>1,37</sub> Bi <sub>0,01</sub> ) <sub>1,41</sub> Te <sup>4+</sup> <sub>2,62</sub> ] <sub>4,03</sub> S <sub>13,38</sub>					0.19	0.9	
	11	29	Cu <sup>+</sup> <sub>11,24</sub> Fe <sub>0,22</sub> [(Sb <sub>0,02</sub> As <sub>1,40</sub> ) <sub>1,42</sub> Te <sup>4+</sup> <sub>2,62</sub> ] <sub>4,24</sub> S <sub>13,29</sub>					0.00	2.4	
			Cu <sup>+</sup> <sub>11,34</sub> Fe <sub>0,22</sub> [(Sb <sub>0,02</sub> As <sub>1,41</sub> ) <sub>1,43</sub> Te <sup>4+</sup> <sub>2,66</sub> ] <sub>4,03</sub> S <sub>13,40</sub>					0.24	1.2	
	12	29	Cu <sup>+</sup> <sub>11,35</sub> Fe <sub>0,04</sub> [(Sb <sub>0,05</sub> As <sub>1,47</sub> Bi <sub>0,11</sub> ) <sub>1,63</sub> Te <sup>4+</sup> <sub>2,68</sub> ] <sub>4,31</sub> S <sub>13,30</sub>					0.00	1.6	
			Cu <sup>+</sup> <sub>11,47</sub> Fe <sub>0,04</sub> [(Sb <sub>0,05</sub> As <sub>1,48</sub> Bi <sub>0,12</sub> ) <sub>1,65</sub> Te <sup>4+</sup> <sub>2,40</sub> ] <sub>4,05</sub> S <sub>13,44</sub>					0.31	2.9	
13	29	Cu <sup>+</sup> <sub>11,36</sub> Fe <sub>0,08</sub> [(Sb <sub>0,02</sub> As <sub>1,18</sub> Bi <sub>0,23</sub> ) <sub>1,43</sub> Te <sup>4+</sup> <sub>2,70</sub> ] <sub>4,13</sub> S <sub>13,42</sub>					0.00	0.8		
		Cu <sup>+</sup> <sub>11,41</sub> Fe <sub>0,08</sub> [(Sb <sub>0,02</sub> As <sub>1,19</sub> Bi <sub>0,23</sub> ) <sub>1,44</sub> Te <sup>4+</sup> <sub>2,38</sub> ] <sub>4,02</sub> S <sub>13,48</sub>					0.13	2.0		
14	29	Cu <sup>+</sup> <sub>11,76</sub> Fe <sub>0,06</sub> [(Sb <sub>0,02</sub> As <sub>1,46</sub> Bi <sub>0,02</sub> ) <sub>1,50</sub> Te <sup>4+</sup> <sub>2,49</sub> ] <sub>3,99</sub> S <sub>13,19</sub>					0.00	0.15		
15	29	Cu <sup>+</sup> <sub>10</sub> (Cu <sup>2+</sup> <sub>0,56</sub> Fe <sub>1,23</sub> Zn <sub>0,06</sub> ) <sub>1,85</sub> (As <sub>3,89</sub> Te <sup>4+</sup> <sub>0,16</sub> ) <sub>4,05</sub> S <sub>13,10</sub>					0.00	0.7		
16	33	Cu <sup>+</sup> <sub>11</sub> (Cu <sup>2+</sup> <sub>1,01</sub> Fe <sub>0,35</sub> Zn <sub>0,07</sub> ) <sub>1,43</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>1,00</sub> (As <sub>4,43</sub> Te <sup>4+</sup> <sub>0,02</sub> ) <sub>4,45</sub> S <sub>15,12</sub>					0.00	0.0		
17	33	Cu <sup>+</sup> <sub>11</sub> (Cu <sup>2+</sup> <sub>0,79</sub> Fe <sub>0,34</sub> Zn <sub>0,05</sub> ) <sub>1,18</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>1,00</sub> (As <sub>4,41</sub> Bi <sub>0,03</sub> Te <sup>4+</sup> <sub>0,03</sub> ) <sub>4,47</sub> S <sub>13,35</sub>					0.00	2.9		

Примечание: \* - Te<sub>сам.</sub> - количество атомов Te в формуле, исключенное из анализа, после чего анализ пересчитан. Результат пересчета представлен в графе «формула»

Таблица 7. Сопоставление формул анализов минеральных фаз из разных месторождений, пересчитывающихся на 32, 33 и 34 атома

№ табл.	№ ан.	n	Формула	Δ, %
4	8	32	$\text{Cu}_8^+ \text{Cu}^{2+}_3 (\text{Cu}_{1,28}^{2+} \text{Fe}_{0,83})_{2,11} (\text{Sb}_{0,24} \text{As}_{3,84})_{4,08} (\text{S}_{14,46} \text{Se}_{0,36})_{14,82}$	2.8
4	7	32	$\text{Cu}_8^+ \text{Cu}_{2,80}^{2+} (\text{Zn}_{1,54} \text{Fe}_{0,52}^{2+})_{2,06} (\text{Sb}_{0,60} \text{As}_{3,63})_{4,23} \text{S}_{14,88}$	2.3
4	11	32	$\text{Cu}_8^+ \text{Cu}^{2+}_3 (\text{Cu}_{0,92}^{2+} \text{Fe}_{1,06} \text{Zn}_{0,10})_{2,08} (\text{Sb}_{0,05} \text{As}_{4,03} \text{Bi}_{0,03})_{4,13} (\text{S}_{14,75} \text{Se}_{0,04})_{14,79}$	3.2
5	4	32	$\text{Cu}_8^+ \text{Cu}_{2,70}^{2+} (\text{Zn}_{1,97} \text{Fe}_{0,32})_{2,29} (\text{Sb}_{0,28} \text{As}_{3,64} \text{Bi}_{0,07})_{3,99} \text{S}_{15,01}$	0.2
5	7	32	$\text{Cu}_8^+ \text{Cu}_{2,59}^{2+} (\text{Zn}_{2,00} \text{Fe}_{0,31})_{2,31} (\text{Sb}_{0,20} \text{As}_{3,93})_{4,13} \text{S}_{14,97}$	0.8
4	1	33	$\text{Cu}_{10}^+ (\text{Cu}_{1,93}^{2+} \text{Fe}_{1,39})_{3,32} (\text{Sb}_{0,32} \text{As}_{0,63} \text{Bi}_{0,03} \text{Te}_{3,02}^{4+})_{4,00} (\text{S}_{14,78} \text{Te}_{0,90}^{2-})_{15,68}$	1.0
4	2	33	$\text{Cu}_{10}^+ (\text{Cu}_{2,02}^{2+} \text{Fe}_{1,31})_{3,33} (\text{Sb}_{0,22} \text{As}_{1,08} \text{Bi}_{0,02} \text{Te}_{2,68}^{4+})_{4,00} (\text{S}_{14,72} \text{Te}_{0,94}^{2-})_{15,66}$	0.0
4	6	33	$\text{Cu}_{11}^+ (\text{Cu}_{1,52}^{2+} \text{Fe}_{0,11} \text{Zn}_{0,08})_{1,71} \text{Fe}_{1,00}^{3+} (\text{Sb}_{0,06} \text{As}_{3,33} \text{Bi}_{0,62})_{4,21} (\text{S}_{15,05} \text{Se}_{0,02})_{15,07}$	0.2
4	12	33	$\text{Cu}_{11}^+ (\text{Cu}_{1,57}^{2+} \text{Fe}_{0,35} \text{Zn}_{0,08})_{2,00} \text{Fe}_{0,63}^{3+} (\text{Sb}_{0,06} \text{As}_{4,26})_{4,32} (\text{S}_{15,00} \text{Se}_{0,06})_{15,06}$	1.0
4	14	33	$\text{Cu}_{11}^+ (\text{Cu}_{1,37}^{2+} \text{Zn}_{0,34})_{1,71} \text{Fe}_{0,67}^{3+} (\text{Sb}_{0,06} \text{As}_{4,43})_{4,49} \text{S}_{15,13}$	1.2
5	11	33	$(\text{Cu}_{11}^+ \text{Ag}_{0,02})_{11,02} (\text{Cu}_{0,32}^{2+} \text{Zn}_{1,99})_{2,31} \text{Fe}_{0,18}^{3+} (\text{Sb}_{0,11} \text{As}_{4,25})_{4,36} \text{S}_{15,13}$	3.3
6	16	33	$\text{Cu}_{11}^+ (\text{Cu}_{1,01}^{2+} \text{Fe}_{0,35} \text{Zn}_{0,07})_{1,43} \text{Fe}_{1,00}^{3+} (\text{As}_{4,43} \text{Te}_{0,02}^{4+})_{4,45} \text{S}_{15,12}$	0.0
6	17	33	$\text{Cu}_{11}^+ (\text{Cu}_{0,79}^{2+} \text{Fe}_{0,34} \text{Zn}_{0,05})_{1,18} \text{Fe}_{1,00}^{3+} (\text{As}_{4,41} \text{Bi}_{0,03} \text{Te}_{0,03}^{4+})_{4,47} \text{S}_{15,35}$	2.9
5	12	34	$(\text{Cu}_{10,98}^+ \text{Ag}_{0,02})_{11,00} (\text{Cu}_{0,54}^{2+} \text{Fe}_{0,04} \text{Zn}_{2,19})_{2,77} (\text{Sb}_{0,34} \text{As}_{4,42})_{4,76} \text{S}_{15,46}$	0.3

Таблица 8. Сопоставление формул фаз, полученных при изучении минералов месторождения Челопеч, с неэлектронейтральными формулами анализов блёклых руд, приведенных В.А. Коваленкером с соавторами (1986) и пересчитанных на электронейтральные формулы, содержащие в элементарной ячейке 32, 33 и 34 атома

Формула	Количество атомов в ячейке	Количество анализов	Минералы, минеральные фазы
$\text{Cu}_8^+ (\text{Cu}_3^{2+} \text{Me}_2^{2+})_5 \text{PMe}_4^+ \text{S}_{15}$	32	5	Блёклые руды, по данным В.А. Коваленкера с соавторами (1986)
$\text{Cu}_{10}^+ \text{Me}_3^{2+} (\text{Te}^{4+}, \text{PMe}^{3+})_4 \text{S}_{16}$	33	2	_____ " " _____
$\text{Cu}_{11}^+ \text{Me}_2^{2+} \text{Me}^{3+} \text{PMe}_4^+ \text{S}_{15}$	33	6	_____ " " _____
$\text{Cu}_{11}^+ \text{Me}_3^{2+} (\text{Te}^{4+}, \text{PMe}^{3+})_4 \text{S}_{16}$	34	1	_____ " " _____
$\text{Cu}_8^+ (\text{Cu}_3^{2+} \text{Fe}_2^{2+})_5 \text{As}_4 \text{S}_{15}$	32	1	Ч-992-1
$\text{Cu}_8^+ (\text{Cu}_2^{2+} \text{Fe}_3^{2+})_5 \text{As}_4 \text{S}_{15}$	32	1	Ч-992-2
$\text{Cu}_2^+ \text{Cu}_3^{2+} \text{As}_2 \text{S}_7$	14	3	Ч-1-3, Ч-1-4, Ч-1-5

одинаковые формулы с 32 атомами —  $\text{Cu}_8^+ (\text{Cu}_3^{2+} \text{Me}_2^{2+})_5 \text{PMe}_4^+ \text{S}_{15}$ , пересчитываются электронейтрально анализ фазы Ч-992-1 и пять анализов блёклых руд (три из месторождения Челопеч и два из Радки). Это говорит о том, что одинаковые анализы, полученные разными авторами, на разном материале не могут быть случайными, а являются, вероятно, анализами какого-то нового минерала. Два анализа минералов из месторождения Челопеч (табл. 4, ан.1 и 2) при пересчете на формулу с 29 атомами в элементарной ячейке имеют баланс валентности 12.7% (ан. 1) и 6.0% (ан. 2). При пересчете на формулу, содержащую 33 атома в ячейке,  $\text{Cu}_{10}^+ \text{Me}_3^{2+} (\text{Te}^{4+}, \text{Sb}, \text{As})_4 \text{S}_{16}$ , которую можно сопоставить с формулой германита II —  $\text{Cu}_{10}^+ \text{Me}_{3,0}^{2+} (\text{Fe}_{1,0}^{3+} \text{Ge}_{2,0}^{4+} \text{As}_{1,0}^{5+})_4 \text{S}_{16}$  (Ненашева, 2003),

содержащей также 33 атома в элементарной ячейке, баланс валентности оказывается 1.9% и 1.1% соответственно. Нетрудно увидеть, что формулы близки и что  $\text{Cu}_{10}^+ \text{Me}_{3,0}^{2+} (\text{Te}^{4+}, \text{PMe}^{3+})_4 \text{S}_{16}$ , возможно, является теллурическим аналогом германита II. Теллуросодержащие блёклые руды в полированных шифах имеют розовый оттенок. Розовый же цвет имеет и германит, поэтому неудивительно, что 2 анализа теллуросодержащего минерала из месторождения Челопеч пересчитали на формулу блёклой руды. Остальные анализы, пересчитывающиеся на формулы  $\text{Cu}_{11}^+ \text{Me}_2^{2+} \text{Me}^{3+} (\text{PMe}^{3+})_4 \text{S}_{15}$  (6 анализов),  $\text{Cu}_{11}^+ \text{Me}_3^{2+} (\text{Te}^{4+}, \text{PMe}^{3+})_4 \text{S}_{16}$ ,  $\text{Cu}_8^+ \text{Cu}_2^{2+} \text{Fe}_3^{2+} \text{As}_4 \text{S}_{15}$  и  $\text{Cu}_2^+ \text{Cu}_3^{2+} \text{As}_2 \text{S}_7$  (3 анализа), возможно, также являются анализами новых минералов.

## Выводы

1. В месторождениях центральной части структурно-металлогенической зоны Средна-Гора Болгарии (Радка, Челопеч и Елшица) обнаружены минералы по оптическим свойствам и элементному составу очень похожие на блёклые руды, энаргит и люционит. Однако, их формулы неэлектронейтральны при пересчете анализов на 29 атомов в элементарной ячейке — формулу блёклой руды. Они становятся электронейтральными только при пересчете на большее количество атомов в элементарной ячейке (32, 33, 34 атома). Это говорит о том, что, вероятно, существуют новые минеральные виды, оптически и химически близкие к блёклым рудам, энаргиту и люциониту с идеализированными формулами:  $\text{Cu}_{10}^+ \text{Me}_3^{2+} (\text{Te}^{4+}, \text{PMe}^{3+})_4 \text{S}_{16}$ ,  $\text{Cu}_8^+ \text{Cu}_2^{2+} \text{Fe}_3^{2+} \text{As}_4 \text{S}_{15}$ ,  $\text{Cu}_8^+ \text{Cu}_3^{2+} \text{Fe}_2^{2+} \text{As}_4 \text{S}_{15}$ ,  $\text{Cu}_{11}^+ \text{Me}_2^{2+} \text{Me}^{3+} \text{PMe}^{3+} \text{S}_{15}$ ,  $\text{Cu}_{11}^+ \text{Me}_3^{2+} (\text{PMe}^{3+}, \text{Te}^{4+})_4 \text{S}_{16}$ ,  $\text{Cu}_2^+ \text{Cu}_3^{2+} \text{As}_2 \text{S}_7$ .

2. Обнаружен, возможно, теллуровый аналог германита II —  $\text{Cu}_{10}^+ \text{Me}_3^{2+} (\text{Te}^{4+}, \text{Sb}, \text{As})_4 \text{S}_{16}$ .

3. Годфилдиты, содержащие больше 24 мас.% теллура, как правило, неоднородны. Они содержат самородный теллур в виде очень тонкой механической примеси. Об этом свидетельствует тот факт, что формулы анализов становятся электронейтральными только при исключении из них самородного теллура в количестве, превышающем 4 формульные единицы, которые занимают атомы полуметаллов в формуле.

4. В теллуросодержащих блёклых рудах: годфилдите и Те-тетраэдрите теллур может входить как в позицию катионов  $\text{Te}^{4+}$ , так и в позицию серы  $\text{Te}^{2-}$ .

Автор благодарен Л.А. Паутову, А.А. Агаханову и В.Ю. Карпенко за предоставленные образцы из месторождения Челопеч, а также Л.А. Паутову и А.А. Агаханову за выполнение микрорентгеноспектральных анализов.

## Литература

- Богданов Б.* Болгария // Минеральные месторождения Европы. Юго-Восточная Европа. М.: Мир. **1984**. Т. 2. С. 294—318.
- Гоговиков А.А.* Структурно-химическая систематика минералов // М.: Издание Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана. **1997**. 247 с.
- Гоговиков А.А., Ненашева С.Н.* Структурно-химическая систематика минералов // М.: ЭКОСТ. **2007**. 295 с.
- Коваленкер В.А., Цонев Д., Бресковска В.В., Малов В.С., Тронева Н.В.* Новые данные по минералогии медноколчеданных месторождений Центрального Среднегорья Болгарии // Метасоматизм, минералогия и вопросы генезиса золотых и серебряных месторождений. М.: Наука. **1986**. С. 91—110.
- Мозгова Н.Н., Цепин А.И.* Блёклые руды // М.: Наука. **1983**. 279 с.
- Ненашева С.Н.* О составе германита // Новые данные о минералах. М.: ЭКОСТ. **2003**, Вып. 38. С. 34—40.
- Ненашева С.Н.* Сложные сульфиды германия и их взаимоотношения // ЗВМО. **2003**, Ч. СXXXII. № 5. С. 59—65.
- Новгородова М.И., Цепин А.И., Дмитриева М.Т.* Новый изоморфный ряд в группе блёклых руд // ЗВМО. **1978**. Ч. 107. № 1. С. 100—110.
- Спиридонов Э. М.* Типоморфные особенности блёклых руд некоторых плутонических, вулканогенных, телетермальных месторождений золота // Геология рудных месторождений. **1987**. № 6. С. 83—91.
- Bernstein L.R.* Renierite,  $\text{Cu}_{10}^+ \text{ZnFe}_4^{3+} \text{Ge}_2 \text{S}_{16}$  —  $\text{Cu}_{11}^+ \text{Fe}_4^{3+} \text{Ge}^{4+} \text{As}^{5+} \text{S}_{16}$  a coupled solid solutions series // Amer. Mineral. **1986**. V. 71. P. 210—221.

## ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ТЕЛЛУРСОДЕРЖАЩИХ БЛЁКЛЫХ РУД

С.Н. Ненашева

Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, [nenashevasn@mail.ru](mailto:nenashevasn@mail.ru)

В статье обосновывается возможность существования новых минеральных видов оптически и химически близких к блёклым рудам, анализы которых пересчитываются на формулы с 32, 33 атомами в элементарной ячейке. Их идеализированные формулы:  $\text{Cu}_{11}^+\text{Me}_{1,00}^{2+}\text{Me}_{1,00}^{3+}\text{PMe}_{4,00}\text{S}_{15}$  и  $\text{Cu}_{10}^+\text{Me}_{3,00}^{2+}\text{PMe}_{4,00}\text{S}_{16}$ . Предполагается, что это не содержащие германия аналоги сложных сульфидов германия (германита, реньерита, бриаррита). Кроме того, рассматривается характер примесей теллура в теллурсодержащих блёклых рудах вулканогенных и гидротермальных кварцево-сульфидных жильных месторождений золото-сульфидной формации. Показывается, что в голдфилдите и Те-содержащем тетраэдрите теллур может входить как в позицию катионов ( $\text{Te}^{4+}$ ), так и в позицию серы ( $\text{Te}^{2-}$ ). Кроме того, голдфилдиты, содержащие больше 24 мас.% теллура, как правило, неоднородны. Они содержат самородный теллур в виде очень тонкой механической примеси. В теллурсодержащих блёклых рудах с большим содержанием серебра (7–13 мас.%) могут быть механические примеси тонкозернистого кервеллита  $\text{Ag}_4\text{TeS}$ .

В статье 7 таблиц, список литературы из 12 наименований.

Ключевые слова: блёклые руды, изоморфизм, голдфилдит, тетраэдрит, сложные сульфиды германия, кервеллит.

Теллурсодержащие блёклые руды характерны для многих вулканогенных и гидротермальных кварцево-сульфидных жильных месторождений золото-сульфидной формации. Образцы из таких месторождений изучались многими исследователями: Ф.Л. Рансомом с соавторами (Ransome *et al.*, 1909), Г. Френцелем с соавторами (Frenzel *et al.*, 1975), М.И. Новгородовой с соавторами (1978), Н.Н. Мозговой и А.И. Цепиным (1983), Э.М. Спиридоновым (1987), Э.М. Спиридоновым и А.С. Бадаловым (1983), М.С. Сахаровой с соавторами (1984), В.А. Коваленкером с соавторами (1980, 1986), Е.А. Борисовой с соавторами (1986). Это месторождения: Голфилд (Невада, США), Калабона (о. Сардиния, Италия), Бьют (США), Кочбулак (Кураминский хр., Узбекистан), Кунашир (Курильские о-ва, Россия), месторождения Камчатки (Россия), Болгарии — Челопеч, Радка, Елшица. Схожесть геологической позиции и строения рудных тел некоторых из перечисленных месторождений показаны в таблице 1.

При исследовании образцов руд из медноколчеданного месторождения Челопеч (см. статью С.Н. Ненашевой в этом же выпуске) оказалось, что микрорентгеноспектральные анализы оптически идентифицированных блёклых руд дают неэлектронейтральные формулы при пересчете их на 29 атомов в элементарной ячейке. Среднестатистической формулой блёклой руды считается формула  $\text{Cu}_{12}\text{PMe}_4\text{S}_{13}$ , общепринятой —  $\text{Cu}_{10}^+\text{Me}_2^{2+}\text{PMe}_4\text{S}_{13}$  (Мозгова, Цепин, 1983). Электронейтральной считалась формула с балансом валентности ( $\Delta$  — абсолютная ве-

личина отклонения от нуля) не выше 3%. Электронейтральность была достигнута только при пересчете на большее количество атомов в элементарной ячейке, а именно на: 32, 33, 34 (см. табл. 8 статье С.Н. Ненашевой в этом же выпуске), т.е. на формулы:  $\text{Cu}_8^+\text{Cu}_2^{2+}\text{Fe}_3^{2+}\text{As}_4\text{S}_{15}$ ,  $\text{Cu}_8^+\text{Cu}_3^{2+}\text{Fe}_2^{2+}\text{As}_4\text{S}_{15}$ ,  $\text{Cu}_{11}^+\text{Me}_2^{2+}\text{Me}^{3+}\text{PMe}_3^+\text{S}_{15}$ ,  $\text{Cu}_{11}^+\text{Me}_3^{2+}(\text{PMe}^{3+}, \text{Te}^{4+})_4\text{S}_{16}$ . Возможно, что это новые минеральные виды. В связи с этим были пересчитаны имеющиеся в литературе анализы теллурсодержащих блёклых руд из других месторождений (всего 102 анализа). Выяснилось, что некоторые из них также пересчитываются на неэлектронейтральные формулы. К сожалению, авторы не приводят результатов расчета баланса валентности. Этому может быть два объяснения: либо на баланс валентности не обращалось внимания и, следовательно, он не считался; либо пренебрегали этими данными. На мой взгляд, могут быть опубликованы только анализы, формулы которых электронейтральны. Если формула неэлектронейтральна, необходимо объяснение этого явления. Поскольку почти все пересчитанные анализы приведены без сопровождения рентгеновских характеристик, возникло сомнение либо в их принадлежности к блёклым рудам, либо в однородности анализируемого материала. В некоторых случаях при пересчете формул и расчете баланса валентности теллур принимался не только как  $\text{Te}^{4+}$  в позиции  $\text{PMe}$ , но и как  $\text{Te}^{2-}$ , входящий в позицию серы. Основанием для этого является тот факт, что количество атомов в позиции  $\text{PMe}$  в этих ана-

Таблица 1. Краткая характеристика месторождений, в которых обнаружены теллуросодержащие блёклые руды

Месторождение	Геологическая позиция месторождения	Характеристика рудных тел
Голдфилд, Невада, США	Руды расположены в пределах раннетретичной вулканической постройки центрального типа среди окварцованных дацитов	Обилие сульфидов, самородное золото, теллуриды. Блёклые руды ряда тетраэдрит-голдфилдит характерны для поздней минеральной ассоциации
Калабона, Италия о. Сардиния,	Месторождение медно-порфиоровое, связанное с посттриасовым доолигоценым диоритовым штоком, расположенным среди окварцованных известняков триаса	Субвертикальные интенсивно выветрелые линзы медных руд
Бьют, Монтана, США	Гидротермальное кварцево-сульфидное жильное месторождение	Сульфидные руды содержат минералы: пирит, халькопирит, халькозин, блёклые руды, борнит, энаргит и др.
Кайрагач, Кураминский хр., Восточный Узбекистан	Месторождение приурочено к карбоновой кальдере, выполненной вулканитами, с которыми связаны вторичные кварциты (Спиридонов и др., 1983)	Рудные тела представлены секущими кальцит-кварцевыми с баритом умеренно сульфидными жилами среди вторичных кварцитов
Коч-Булак, Кураминский хр., Узбекистан	Рудное поле располагается в пределах одного из сателлитов многоканального палеовулкана центрального типа, сложенного вулканогенными породами андезитового и фельзитового состава	Золото-сульфидно-кварцевая минерализация связана с заключительной стадией нижнетриасового кислого вулканизма, протекавшего после формирования крупных батолитоподобных интрузий средне- и верхнекарбонового возраста
Месторождения вулканического пояса Центр. Камчатки	Жилы и минерализованные зоны дробления приурочены к вулканической структуре неогенового возраста (Сахарова и др., 1984)	Золотоносные кварцевые жилы с сульфидами и теллуридами. Голдфилдит встречается в ассоциации с халькопиритом, пиритом, самородным теллуридом
Челопеч, Радка, Елшица, Болгария	Медноколчеданные месторождения расположены в центральной части структурно-металлогенической зоны Средна-Гора. Они формировались в позднем мелу в тесной связи с андезит-дацитовым вулканизмом и относятся к вулcano-гидротермальному типу (Богданов, 1984)	Рудные тела лентовидной и штокообразной формы пространственно круто погружаются и приурочены к дацитовым и андезитовым агломератовым туфам, содержат около 50 гипогенных рудных минералов, среди которых, кроме обычных сульфидов есть блёклые руды, редкие минералы германия, теллуриды
Озёрное, Камчатка	Вулканогенное месторождение (Спиридонов, Округин, 1985)	Селенисто-теллуристая блёклая руда образует метасоматические вроски размером до 0.1 мм в кварце в ассоциации с теллуроселенидами и селенидами Bi, Ag
Золоторудное месторождение Востока СССР	Рудовмещающие породы – олигоцен-миоценовые туфы андезитов и андезито-базальтов и руды их раннемиоценовые габбро-диориты субвулканического массива (Борисова и др., 1986)	Гидротермальные кварцевые и кварц-сульфидные жилы и прожилки с сульфидами: сфалеритом, галенитом, блёклыми рудами, халькопиритом

лиза значительно превышает 4, а количество S очень низкое.

В блёклые руды – голдфилдите и высокотеллуристом тетраэдрите, содержащих более 20 мас.% теллура, распределение теллура в разные позиции не противоречит кристаллохимическим особенностям теллура. Известны минералы, содержащие  $Te^{2-}$  в позиции серы, например, кервеллит –  $Ag_4^+Te^{2-}S$ , алексит –  $PbBi_2(Te_2S_2)_{\Sigma 4}$ , седлебакит –  $Pb_2Bi_2Te_2S_3$ , поубаит –  $Pb_3Bi_6(Te_4Se_6S_2)_{\Sigma 12}$  и минералы, в которых теллур входит в пози-

цию и катионов, и анионов, например, наигитит- $(Te^{4+}) - Au_{2.5+x}Pb_{22+y}Te_6^{4+} \square_2(S,Te^{2-})_{35.25+0.5x+y}$

## Результаты пересчетов

В таблице 2 приведены пересчеты анализов и результаты подсчета баланса валентности формул Te-содержащих блёклых руд месторождения Кочбулак, приведенных М.И. Новгородовой с соавторами (1978). Оказалось, что 15 анализов из 32 приведенных в таблице 2 (ан. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 12, 14,

Таблица 2. Пересчет анализов блёклых руд месторождения Кочбулак, приведенных в работе М.И. Новгородовой с соавторами (1978), на формулы и расчет их баланса валентности

№ ан.	Cu	Fe	Zn	Sn	Ag	Sb	As	Te	S	Σ
1	42.99	4.01	0.23	1.58	0.20	19.95	7.24	0.07	26.12	102.40
2	38.93	1.13	6.39	0.00	0.28	25.03	3.50	0.11	25.21	100.59
3	43.08	2.95	0.19.	2.42	0.23	20.77	6.68	0.19	25.70	102.21
4	41.13	5.76	0.70	0.43	0.08	19.70	7.66	0.19	26.29	101.94
5	42.79	2.56	0.15	2.81	0.26	21.13	6.52	0.21	25.46	101.88
6	41.13	0.38	6.99	0.00	0.16	16.83	9.19	0.22	26.85	101.86
7	40.17	2.29	4.41	0.00	0.37	25.02	3.50	0.42	25.43	101.61
8	43.65	2.39	0.13	2.95	0.18	19.25	7.43	0.69	25.72	102.38
9	40.46	0.60	5.71	0.00	0.14	25.57	2.69	1.45	24.33	100.95
10	40.84	0.55	5.56	0.00	0.15	24.84	2.75	1.87	24.17	100.73
11	43.48	0.32	4.23	0.00	0.25	15.85	5.30	6.83	25.44	101.70
12	42.59	1.35	1.64	0.00	0.09	17.86	2.76	7.49	24.56	98.34
13	43.02	1.47	1.50	0.00	0.21	17.55	3.56	7.61	24.32	99.24
14	43.91	0.65	3.37	0.00	0.25	12.58	6.44	8.41	26.72	102.23
15	44.46	1.25	1.05	0.00	0.26	16.35	3.15	9.41	25.44	101.37
16	45.41	0.37	1.62	0.00	0.15	15.29	2.64	11.48	25.39	102.35
17	41.80	0.25	1.12	0.00	0.26	14.26	2.53	12.49	23.79	96.50
18	36.53	5.44	1.28	0.00	7.81	10.66	3.23	12.55	22.19	99.69
	36.53	5.44	1.28	0.00	0.00	10.66	3.23	10.24	21.61 + Te <sub>сам.</sub>	88.99
19	37.49	5.40	1.05	0.00	6.34	10.40	3.01	12.81	22.15	98.65
	37.49	5.40	1.05	0.00	0.00	10.40	3.01	10.94	21.68 + Te <sub>сам.</sub>	89.97
20	44.94	0.33	0.29	0.00	0.18	12.88	2.80	14.04	25.57	101.03
21	47.04	0.65	0.00	0.00	0.21	10.99	3.96	14.51	24.52	101.88
22	45.96	0.05	0.11	0.00	0.00	11.63	1.63	14.98	26.03	100.42
23	44.63	2.22	0.15	0.00	0.52	9.06	2.93	15.50	25.70	100.71
24	46.68	0.10	0.16	0.00	0.09	11.00	2.90	15.57	24.98	101.48
25	47.68	0.04	0.00	0.00	0.06	7.76	4.90	16.32	24.54	101.29
26	45.98	0.06	0.05	0.01	0.86	7.93	4.65	16.79	25.36	101.69
27	44.82	0.82	0.00	0.00	0.20	7.97	2.54	19.11	25.63	101.09
28	44.93	0.17	0.00	0.04	0.60	6.87	2.88	21.76	25.32	102.57
29	42.98	0.39	0.06	0.00	1.03	7.15	1.28	22.21	24.52	99.62
30	44.49	0.31	0.00	0.00	0.71	5.23	2.60	23.06	24.34	100.74
31	44.36	0.29	0.00	0.03	0.94	6.32	2.31	23.69	25.25	103.20
32	44.51	0.45	0.00	0.00	1.49	5.40	2.21	24.09	24.41	102.55

№ ан	Формула	Te <sub>сам.</sub> а.ф.	Δ, %
1	(Cu <sub>10.65</sub> Ag <sub>0.03</sub> ) <sub>10.68</sub> (Fe <sub>1.13</sub> Zn <sub>0.05</sub> Sn <sub>0.21</sub> ) <sub>1.36</sub> (Sb <sub>2.58</sub> As <sub>1.52</sub> Te <sub>0.01</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>4.11</sub> S <sub>12.82</sub>	0.00	0.6
2	(Cu <sub>10.02</sub> Ag <sub>0.04</sub> ) <sub>10.06</sub> (Fe <sub>0.33</sub> Zn <sub>1.60</sub> ) <sub>1.93</sub> (Sb <sub>3.36</sub> As <sub>0.76</sub> Te <sub>0.01</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>4.13</sub> S <sub>12.86</sub>	0.00	2.3
3	(Cu <sub>10.81</sub> Ag <sub>0.03</sub> ) <sub>10.84</sub> (Fe <sub>0.84</sub> Zn <sub>0.05</sub> Sn <sub>0.32</sub> ) <sub>1.21</sub> (Sb <sub>2.72</sub> As <sub>1.42</sub> Te <sub>0.02</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>4.16</sub> S <sub>12.78</sub>	0.00	0.5
4	(Cu <sub>10.14</sub> Ag <sub>0.01</sub> ) <sub>10.15</sub> (Fe <sub>1.62</sub> Zn <sub>0.17</sub> Sn <sub>0.06</sub> ) <sub>1.85</sub> (Sb <sub>2.54</sub> As <sub>1.60</sub> Te <sub>0.02</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>4.16</sub> S <sub>12.85</sub>	0.00	2.4
5	(Cu <sub>10.83</sub> Ag <sub>0.04</sub> ) <sub>10.87</sub> (Fe <sub>0.74</sub> Zn <sub>0.04</sub> Sn <sub>0.38</sub> ) <sub>1.16</sub> (Sb <sub>2.79</sub> As <sub>1.40</sub> Te <sub>0.03</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>4.22</sub> S <sub>12.77</sub>	0.00	1.3
6	(Cu <sub>10.07</sub> Ag <sub>0.02</sub> ) <sub>10.09</sub> (Fe <sub>0.11</sub> Zn <sub>1.66</sub> ) <sub>1.77</sub> (Sb <sub>2.15</sub> As <sub>1.91</sub> Te <sub>0.04</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>4.10</sub> S <sub>13.03</sub>	0.00	0.3
7	(Cu <sub>10.23</sub> Ag <sub>0.06</sub> ) <sub>10.29</sub> (Fe <sub>0.66</sub> Zn <sub>1.09</sub> ) <sub>1.75</sub> (Sb <sub>3.32</sub> As <sub>0.76</sub> Te <sub>0.05</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>4.13</sub> S <sub>12.83</sub>	0.00	2.2
8	(Cu <sub>10.93</sub> Ag <sub>0.03</sub> ) <sub>10.96</sub> (Fe <sub>0.68</sub> Zn <sub>0.03</sub> Sn <sub>0.40</sub> ) <sub>1.11</sub> (Sb <sub>2.52</sub> As <sub>1.58</sub> Te <sub>0.09</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>4.19</sub> S <sub>12.76</sub>	0.00	1.2
9	(Cu <sub>10.54</sub> Ag <sub>0.02</sub> ) <sub>10.56</sub> (Fe <sub>0.18</sub> Zn <sub>1.45</sub> ) <sub>1.63</sub> (Sb <sub>3.48</sub> As <sub>0.59</sub> ) <sub>4.07</sub> (S <sub>12.56</sub> Te <sub>0.19</sub> <sup>2+</sup> ) <sub>12.75</sub>	0.00	2.0
10	(Cu <sub>10.66</sub> Ag <sub>0.02</sub> ) <sub>10.68</sub> (Fe <sub>0.16</sub> Zn <sub>1.41</sub> ) <sub>1.57</sub> (Sb <sub>3.38</sub> As <sub>0.61</sub> Te <sub>0.01</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>4.00</sub> (S <sub>12.51</sub> Te <sub>0.23</sub> <sup>2+</sup> ) <sub>12.74</sub>	0.00	1.4
11	(Cu <sub>10.99</sub> Ag <sub>0.04</sub> ) <sub>11.03</sub> (Fe <sub>0.09</sub> Zn <sub>1.04</sub> ) <sub>1.13</sub> (Sb <sub>2.09</sub> As <sub>1.14</sub> Te <sub>0.86</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>4.09</sub> S <sub>12.75</sub>	0.00	3.5
	(Cu <sub>10.99</sub> Ag <sub>0.04</sub> ) <sub>11.03</sub> (Fe <sub>0.09</sub> Zn <sub>1.04</sub> ) <sub>1.13</sub> (Sb <sub>2.09</sub> As <sub>1.14</sub> Te <sub>0.77</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>4.00</sub> (S <sub>12.75</sub> Te <sub>0.09</sub> <sup>2+</sup> ) <sub>12.84</sub>	0.00	1.5
12	(Cu <sub>11.25</sub> Ag <sub>0.01</sub> ) <sub>11.26</sub> (Fe <sub>0.42</sub> Zn <sub>0.41</sub> ) <sub>0.83</sub> (Sb <sub>2.46</sub> As <sub>0.62</sub> Te <sub>0.99</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>4.07</sub> S <sub>12.85</sub>	0.00	1.6
13	(Cu <sub>11.30</sub> Ag <sub>0.03</sub> ) <sub>11.33</sub> (Fe <sub>0.44</sub> Zn <sub>0.38</sub> ) <sub>0.82</sub> (Sb <sub>2.41</sub> As <sub>0.75</sub> Te <sub>0.80</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>4.07</sub> (S <sub>12.66</sub> Te <sub>0.2</sub> <sup>2+</sup> ) <sub>12.86</sub>	0.00	0.2

Особенности состава теллурсодержащих блёклых руд

14	$(\text{Cu}_{10,86}^+\text{Ag}_{0,04})_{10,90}(\text{Fe}_{0,81}\text{Zn}_{0,19})(\text{Sb}_{1,62}\text{As}_{1,35}\text{Te}_{1,01}^{4+})_{4,01}\text{S}_{13,10}$	0.00	0.9
15	$(\text{Cu}_{11,37}^+\text{Ag}_{0,04})_{11,41}(\text{Fe}_{0,36}\text{Zn}_{0,26})_{0,62}(\text{Sb}_{2,18}\text{As}_{0,68}\text{Te}_{1,20}^{4+})_{4,06}\text{S}_{12,90}$	0.00	0.9
16	$(\text{Cu}_{11,58}^+\text{Ag}_{0,02})_{11,60}(\text{Fe}_{0,11}\text{Zn}_{0,40})_{0,51}(\text{Sb}_{2,03}\text{As}_{0,57}\text{Te}_{1,40}^{4+})_{4,00}(\text{S}_{12,83}\text{Te}_{0,06}^{2-})_{12,89}$	0.00	2.3
17	$(\text{Cu}_{11,41}^+\text{Ag}_{0,04})_{11,45}(\text{Fe}_{0,08}\text{Zn}_{0,30})_{0,38}(\text{Sb}_{2,03}\text{As}_{0,59}\text{Te}_{1,38}^{4+})_{4,00}(\text{S}_{12,87}\text{Te}_{0,32}^{2-})_{13,19}$	0.00	3.0
	$(\text{Cu}_{11,41}^+\text{Ag}_{0,04})_{11,45}(\text{Fe}_{0,08}\text{Zn}_{0,30})_{0,38}(\text{Sb}_{2,03}\text{As}_{0,59}\text{Te}_{1,57}^{4+})_{4,17}(\text{S}_{12,87}\text{Te}_{0,13}^{2-})_{13,00}$	0.00	1.1
18	$(\text{Cu}_{9,89}^+\text{Ag}_{1,25})_{11,14}(\text{Fe}_{1,68}\text{Zn}_{0,34})_{2,02}(\text{Sb}_{1,51}\text{As}_{0,74}\text{Te}_{1,69}^{4+})_{3,94}\text{S}_{11,91}$	0.00	17.0
	$\text{Cu}_{10,57}^+(\text{Fe}_{1,79}\text{Zn}_{0,36})_{2,15}(\text{Sb}_{1,61}\text{As}_{0,79}\text{Te}_{1,46}^{4+})_{3,88}\text{S}_{12,40} + 10.7 \text{ мас. \% Ag}_4\text{TeS}$	0.00	11.4
19	$(\text{Cu}_{10,20}^+\text{Ag}_{1,02})_{11,22}(\text{Fe}_{1,67}\text{Zn}_{0,28})_{1,95}(\text{Sb}_{1,48}\text{As}_{0,69}\text{Te}_{1,74}^{4+})_{3,91}\text{S}_{11,94}$	0.00	16.5
	$\text{Cu}_{10,76}^+(\text{Fe}_{1,76}\text{Zn}_{0,29})_{2,05}(\text{Sb}_{1,55}\text{As}_{0,73}\text{Te}_{1,56}^{4+})_{3,84}\text{S}_{12,33} + 8.68 \text{ мас. \% Ag}_4\text{TeS}$	0.00	11.7
20	$(\text{Cu}_{11,59}^+\text{Ag}_{0,03})_{11,62}(\text{Fe}_{0,10}\text{Zn}_{0,07})_{0,17}(\text{Sb}_{1,73}\text{As}_{0,61}\text{Te}_{1,80}^{4+})_{4,14}\text{S}_{13,07}$	0.00	0.08
21	$(\text{Cu}_{12,09}^+\text{Ag}_{0,03})_{12,12}\text{Fe}_{0,19}(\text{Sb}_{1,47}\text{As}_{0,86}\text{Te}_{1,67}^{4+})_{4,00}(\text{S}_{12,49}\text{Te}_{0,19}^{2-})_{12,68}$	0.00	3.1
22	$\text{Cu}_{11,83}^+(\text{Fe}_{0,01}\text{Zn}_{0,03})_{0,04}(\text{Sb}_{1,56}\text{As}_{0,36}\text{Te}_{1,92}^{4+})_{3,84}\text{S}_{13,28}$	0.00	4.6
	$\text{Cu}_{10,00}^+(\text{Cu}_{1,83}^{2+}\text{Fe}_{0,01}\text{Zn}_{0,03})_{1,87}(\text{Sb}_{1,56}\text{As}_{0,36}\text{Te}_{1,92}^{4+})_{3,84}\text{S}_{13,28}$	0.00	2.3
23	$(\text{Cu}_{11,47}^+\text{Ag}_{0,08})_{11,55}(\text{Fe}_{0,65}\text{Zn}_{0,04})_{0,69}(\text{Sb}_{1,21}\text{As}_{0,64}\text{Te}_{1,57}^{4+})_{3,82}\text{S}_{13,02}$	0.00	0.9
24	$(\text{Cu}_{12,04}^+\text{Ag}_{0,01})_{12,05}(\text{Fe}_{0,03}\text{Zn}_{0,04})_{0,07}(\text{Sb}_{1,48}\text{As}_{0,63}\text{Te}_{1,89}^{4+})_{4,00}(\text{S}_{12,77}\text{Te}_{0,11}^{2-})_{12,88}$	0.00	1.2
	$(\text{Cu}_{12,08}^+\text{Ag}_{0,01})_{12,09}(\text{Fe}_{0,03}\text{Zn}_{0,04})_{0,07}(\text{Sb}_{1,49}\text{As}_{0,64}\text{Te}_{1,89}^{4+})_{4,02}\text{S}_{12,81} + \text{Te}_{\text{сам}}$	0.11	2.1
25	$(\text{Cu}_{12,27}^+\text{Ag}_{0,01})_{12,28}\text{Fe}_{0,01}(\text{Sb}_{1,04}\text{As}_{1,07}\text{Te}_{1,89}^{4+})_{4,00}(\text{S}_{12,51}\text{Te}_{0,20}^{2-})_{12,71}$	0.00	2.9
26	$(\text{Cu}_{11,77}^+\text{Ag}_{0,13})_{11,90}(\text{Fe}_{0,02}\text{Zn}_{0,01})_{0,03}(\text{Sb}_{1,06}\text{As}_{1,01}\text{Te}_{1,93}^{4+})_{4,00}(\text{Te}_{0,21}^{2-}\text{S}_{12,86})_{13,07}$	0.00	1.0
	$(\text{Cu}_{11,85}^+\text{Ag}_{0,13})_{11,98}(\text{Fe}_{0,02}\text{Zn}_{0,01})_{0,03}(\text{Sb}_{1,07}\text{As}_{1,02}\text{Te}_{1,94}^{4+})_{4,03}\text{S}_{12,95} + \text{Te}_{\text{сам}}$	0.21	0.6
27	$(\text{Cu}_{11,55}^+\text{Ag}_{0,03})_{11,58}\text{Fe}_{0,24}(\text{Sb}_{1,07}\text{As}_{0,56}\text{Te}_{2,45}^{4+})_{4,06}\text{S}_{13,10}$	0.00	2.0
28	$(\text{Cu}_{11,38}^+\text{Ag}_{0,09})_{11,67}(\text{Fe}_{0,05}\text{Sn}_{0,01})_{0,06}(\text{Sb}_{0,92}\text{As}_{0,63}\text{Te}_{2,45}^{4+})_{4,00}(\text{S}_{12,93}\text{Te}_{0,34}^{2-})_{13,27}$	0.00	1.1
	$(\text{Cu}_{11,72}^+\text{Ag}_{0,09})_{11,81}(\text{Fe}_{0,05}\text{Sn}_{0,01})_{0,06}(\text{Sb}_{0,94}\text{As}_{0,64}\text{Te}_{2,48}^{4+})_{4,06}\text{S}_{13,08} + \text{Te}_{\text{сам}}$	0.34	1.6
29	$(\text{Cu}_{11,48}^+\text{Ag}_{0,16})_{11,64}(\text{Fe}_{0,12}\text{Zn}_{0,02})_{0,14}(\text{Sb}_{1,00}\text{As}_{0,29}\text{Te}_{2,71}^{4+})_{4,00}(\text{S}_{12,98}\text{Te}_{0,24}^{2-})_{13,22}$	0.00	0.7
	$(\text{Cu}_{11,38}^+\text{Ag}_{0,16})_{11,74}(\text{Fe}_{0,12}\text{Zn}_{0,02})_{0,14}(\text{Sb}_{1,00}\text{As}_{0,29}\text{Te}_{2,71}^{4+})_{4,03}\text{S}_{13,09} + \text{Te}_{\text{сам}}$	0.24	2.5
30	$(\text{Cu}_{11,87}^+\text{Ag}_{0,11})_{11,98}\text{Fe}_{0,09}(\text{Sb}_{0,73}\text{As}_{0,59}\text{Te}_{2,60}^{4+})_{3,92}(\text{S}_{12,87}\text{Te}_{0,13}^{2-})_{13,00} + \text{Te}_{\text{сам}}$	0.33	2.0
31	$(\text{Cu}_{11,45}^+\text{Ag}_{0,14})_{11,59}\text{Fe}_{0,08}(\text{Sb}_{0,85}\text{As}_{0,51}\text{Te}_{2,64}^{4+})_{4,00}(\text{S}_{12,92}\text{Te}_{0,40}^{2-})_{13,32}$	0.00	0.9
	$(\text{Cu}_{11,61}^+\text{Ag}_{0,14})_{11,75}\text{Fe}_{0,09}(\text{Sb}_{0,86}\text{As}_{0,51}\text{Te}_{2,69}^{4+})_{4,06}\text{S}_{13,09} + \text{Te}_{\text{сам}}$	0.40	2.3
32	$(\text{Cu}_{11,63}^+\text{Ag}_{0,23})_{11,86}\text{Fe}_{0,13}(\text{Sb}_{0,74}\text{As}_{0,49}\text{Te}_{2,77}^{4+})_{4,00}(\text{S}_{12,64}\text{Te}_{0,37}^{2-})_{13,01}$	0.00	3.2

Примечание: здесь и далее в таблицах  $\text{Te}_{\text{сам}}$ , а.ф. — количество атомов  $\text{Te}$  в формуле, исключенное из анализа, после чего анализ пересчитан. Результат пересчета представлен в графе «формула».  $\Delta$ , % — баланс валентности

15, 20, 22, 23, 27) пересчитываются на электронейтральную общепринятую формулу —  $\text{Cu}_{10}^+\text{Me}_2^+\text{PMe}_4\text{S}_{13}$ , Формулы 5 анализов (ан. 11, 18, 19, 21, 32) неэлектронейтральные. Из них формулы анализов (11, 21 и 32) имеют баланс валентности 3.5, 3.1 и 3.2% , а анализов (18 и 19) — 17 и 16.5% соответственно. В них большой недостаток серы (менее 12 а.ф.) и много Ag. Попытка представить серебро в виде квервеллита —  $\text{Ag}_4\text{TeS}$  и пересчитать анализы была безуспешной. Баланс валентности стал немного лучше, но был соответственно 11.4 и 11.7%, т.е. за пределами нормы — 3.0%. Остальные анализы пересчитываются на электронейтральные формулы при разных условиях: 1) при учете части теллура в виде  $\text{Te}^{2-}$  в позиции серы (ан. 9, 10, 13, 16, 17, 25), причем, 17 анализ пересчитывался двойко. В одном случае за  $\text{Te}^{2-}$  принималось то количество  $\text{Te}$ , на которое превышает 4 атома в формуле в позиции  $\text{PMe}$ , в другом — недостающее до 13 атомов в формуле в позиции анионов.; 2) при вычете части теллура, превышающей 4 а.ф. в позиции  $\text{PMe}$ , считая его механической примесью самородного теллура, и пересчете ана-

лиза (ан. 30). Формулы для анализов 24, 26, 28, 29, 31 электронейтральны при том и при другом условии.

В таблице 3 представлены анализы теллурсодержащих блёклых руд из разных месторождений. Кроме обычно встречающихся в блёклых рудах элементов, здесь есть анализы, содержащие Au, Bi, Pb. Свинец, по данным Н.Н. Мозговой и А.И. Цепина (1983), входит в положение полуметаллов. Анализы 1, 3, 6, 7, 9, 14 хорошо рассчитываются на формулу блёклой руды. Формулы для анализов 5, 8, 10, 11 становятся электронейтральными, если предположить, что часть теллура входит в позицию серы, двух анализов (ан. 2 и 4) — при условии исключения из них самородного теллура в количестве, превышающем 4 а.ф. В анализах 12, 13 и 15 много Ag, что не характерно для голдфилдита. Формулы становятся электронейтральными, если посчитать, что всё серебро присутствует в виде включений квервеллита —  $\text{Ag}_4\text{TeS}$ , который плохо диагностируется в шлифах и по отражению очень похож на блёклую руду (голубовато-белый с зеленоватым оттенком, изотропный).

Таблица 3. Пересчет анализов блёклых руд из разных месторождений, приведенных в работах Н.Н. Мозговой, А.И. Цепина (1983) и В.А. Коваленкера с соавторами (1980), на формулы и расчет их баланса валентности

№ ан.	Cu	Fe	Zn	Sn	Ag	Sb	As	Te	S	Σ	Автор, месторождение	
1	47.60	—	—	—	—	1.30	8.10	17.00	26.00	100.00	Springer, Бьют.	
2	46.54	0.04	0.76	—	0.30	5.08	7.09	15.59	25.13	100.53	Мозгова и др., 1983. Кунашир	
3*	45.39	0.20	0.20	—	0.02	9.44	3.25	15.48	25.52	100.30	Коваленкер, 1980. Кочбулак	
4 <sup>2</sup> *	43.15	1.06	0.24	—	0.03	11.66	2.27	15.47	24.39	100.32	— / —	
5	46.41	0.13	0.58	—	0.56	6.71	5.38	15.45	24.62	99.84	Мозгова и др., 1983. Кунашир	
6	47.1	0.3	—	—	—	9.90	3.0	15.2	25.9	101.4	Frenzel <i>et al.</i> , 1975	
7 <sup>3</sup> *	44.85	1.18	0.22	0.04	0.52	13.46	1.67	14.77	25.57	102.14	Коваленкер, 1980. Кочбулак	
8 <sup>4</sup> *	42.55	1.08	0.64	0.04	—	11.98	3.10	14.71	24.91	100.70	— / —	
9 <sup>5</sup> *	43.94	0.45	0.37	0.04	—	11.35	2.43	14.71	24.90	98.91	— / —	
10 <sup>6</sup> *	42.53	2.60	0.78	0.03	0.05	10.22	3.59	14.62	24.90	101.57	— / —	
11	46.06	0.04	1.02	—	0.09	7.80	5.41	14.04	24.86	99.32	Мозгова и др., 1983; Кунашир	
12 <sup>7</sup> *	36.59	4.68	1.14	—	7.76	11.40	2.71	13.48	23.32	101.26	Коваленкер, 1980. Кочбулак	
13 <sup>8</sup> *	34.91	6.63	1.09	0.27	8.14	9.73	3.35	13.03	22.90	100.63	— / —	
14	44.17	0.98	1.00	—	0.48	17.00	—	12.10	25.06	100.86	— / —	
15 <sup>9</sup> *	30.05	7.24	1.64	0.11	12.92	11.70	2.46	11.17	20.08	98.96	— / —	
№	Формула										Te <sub>сам.</sub> а.ф.	Δ, %
1	Cu <sub>11.99</sub> <sup>+</sup> (Sb <sub>0.17</sub> As <sub>1.73</sub> Te <sub>2.13</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>4.03</sub> S <sub>12.98</sub>										0.00	0.9
2	(Cu <sub>11.87</sub> Ag <sub>0.04</sub> ) <sub>11.93</sub> (Fe <sub>0.01</sub> Zn <sub>0.19</sub> ) <sub>0.20</sub> (Sb <sub>0.68</sub> As <sub>1.53</sub> Te <sub>1.98</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>4.19</sub> S <sub>12.70</sub>										0.00	4.4
	(Cu <sub>11.95</sub> <sup>+</sup> Ag <sub>0.04</sub> ) <sub>11.99</sub> (Fe <sub>0.01</sub> Zn <sub>0.19</sub> ) <sub>0.20</sub> (Sb <sub>0.68</sub> As <sub>1.54</sub> Te <sub>1.79</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>4.01</sub> S <sub>12.79</sub> + Te <sub>сам.</sub>										0.20	2.4
3	Cu <sub>11.75</sub> <sup>+</sup> (Fe <sub>0.06</sub> Zn <sub>0.03</sub> ) <sub>0.11</sub> (Sb <sub>1.28</sub> As <sub>0.71</sub> Bi <sub>0.06</sub> Te <sub>2.00</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>4.05</sub> S <sub>13.09</sub>										0.00	0.2
4	(Cu <sub>11.45</sub> Au <sub>0.09</sub> ) <sub>11.54</sub> (Fe <sub>0.32</sub> Zn <sub>0.06</sub> ) <sub>0.38</sub> (Pb <sub>0.02</sub> Sb <sub>1.61</sub> As <sub>0.51</sub> Bi <sub>0.06</sub> Te <sub>2.04</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>4.22</sub> S <sub>12.82</sub>										0.00	5.2
	(Cu <sub>11.54</sub> Au <sub>0.09</sub> ) <sub>11.63</sub> (Fe <sub>0.32</sub> Zn <sub>0.06</sub> ) <sub>0.38</sub> (Pb <sub>0.02</sub> Sb <sub>1.63</sub> As <sub>0.51</sub> Bi <sub>0.06</sub> Te <sub>1.84</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>4.06</sub> S <sub>12.92</sub> + Te <sub>сам.</sub>										0.22	2.2
5	(Cu <sub>12.02</sub> Ag <sub>0.08</sub> ) <sub>12.10</sub> (Fe <sub>0.04</sub> Zn <sub>0.14</sub> ) <sub>0.18</sub> (Sb <sub>0.91</sub> As <sub>1.18</sub> Te <sub>1.99</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>4.08</sub> S <sub>12.63</sub>										0.00	5.4
	(Cu <sub>12.02</sub> Ag <sub>0.08</sub> ) <sub>12.10</sub> (Fe <sub>0.04</sub> Zn <sub>0.14</sub> ) <sub>0.18</sub> (Sb <sub>0.91</sub> As <sub>1.18</sub> Te <sub>1.81</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>3.90</sub> (S <sub>12.63</sub> Te <sub>0.18</sub> ) <sub>12.81</sub>										0.00	1.3
6	Cu <sub>11.98</sub> Fe <sub>0.09</sub> (Sb <sub>1.31</sub> As <sub>0.65</sub> Te <sub>1.92</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>3.88</sub> S <sub>13.05</sub>										0.00	1.4
7	(Cu <sub>11.48</sub> Ag <sub>0.08</sub> Au <sub>0.01</sub> ) <sub>11.57</sub> (Fe <sub>0.34</sub> Zn <sub>0.05</sub> Sn <sub>0.01</sub> ) <sub>0.40</sub> (Sb <sub>1.80</sub> As <sub>0.36</sub> Te <sub>1.88</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>4.04</sub> S <sub>12.98</sub>										0.00	1.6
8	(Cu <sub>11.16</sub> Au <sub>0.14</sub> ) <sub>11.30</sub> (Fe <sub>0.32</sub> Zn <sub>0.16</sub> Sn <sub>0.01</sub> ) <sub>0.49</sub> (Sb <sub>1.64</sub> As <sub>0.66</sub> Te <sub>1.82</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>4.25</sub> S <sub>12.95</sub>										0.00	3.9
	(Cu <sub>11.16</sub> Au <sub>0.14</sub> ) <sub>11.30</sub> (Fe <sub>0.32</sub> Zn <sub>0.16</sub> Sn <sub>0.01</sub> ) <sub>0.49</sub> (Sb <sub>1.64</sub> As <sub>0.66</sub> Te <sub>1.87</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>4.20</sub> (S <sub>12.95</sub> Te <sub>0.05</sub> ) <sub>13.00</sub>										0.00	2.2
9	(Cu <sub>11.67</sub> Au <sub>0.06</sub> ) <sub>11.73</sub> (Fe <sub>0.14</sub> Zn <sub>0.10</sub> Sn <sub>0.01</sub> ) <sub>0.25</sub> (Sb <sub>1.56</sub> As <sub>0.54</sub> Te <sub>1.94</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>4.01</sub> S <sub>13.04</sub>										0.00	0.8
10	(Cu <sub>11.01</sub> Ag <sub>0.01</sub> Au <sub>0.19</sub> ) <sub>11.21</sub> (Fe <sub>0.76</sub> Zn <sub>0.20</sub> ) <sub>0.96</sub> (Sb <sub>1.38</sub> As <sub>0.79</sub> Te <sub>1.88</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>4.05</sub> S <sub>12.77</sub>										0.00	6.0
	(Cu <sub>11.01</sub> Ag <sub>0.01</sub> Au <sub>0.19</sub> ) <sub>11.21</sub> (Fe <sub>0.76</sub> Zn <sub>0.20</sub> ) <sub>0.96</sub> (Sb <sub>1.38</sub> As <sub>0.79</sub> Te <sub>1.65</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>3.82</sub> (S <sub>12.77</sub> Te <sub>0.23</sub> ) <sub>13.0</sub>										0.00	0.9
11	(Cu <sub>11.92</sub> Ag <sub>0.01</sub> ) <sub>11.93</sub> (Fe <sub>0.01</sub> Zn <sub>0.26</sub> ) <sub>0.27</sub> (Sb <sub>1.05</sub> As <sub>1.19</sub> Te <sub>1.81</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>4.05</sub> S <sub>12.75</sub>										0.00	3.5
	(Cu <sub>11.92</sub> Ag <sub>0.01</sub> ) <sub>11.93</sub> (Fe <sub>0.01</sub> Zn <sub>0.26</sub> ) <sub>0.27</sub> (Sb <sub>1.05</sub> As <sub>1.19</sub> Te <sub>1.76</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>4.00</sub> (S <sub>12.75</sub> Te <sub>0.05</sub> ) <sub>12.80</sub>										0.00	2.4
12	(Cu <sub>10.40</sub> Ag <sub>1.22</sub> Au <sub>0.01</sub> ) <sub>10.98</sub> (Fe <sub>1.42</sub> Zn <sub>0.30</sub> ) <sub>1.72</sub> (Sb <sub>1.58</sub> As <sub>0.61</sub> Te <sub>1.79</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>3.98</sub> S <sub>12.32</sub>										0.00	12.5
	(Cu <sub>10.40</sub> Au <sub>0.01</sub> ) <sub>10.41</sub> (Fe <sub>1.51</sub> Zn <sub>0.32</sub> ) <sub>1.83</sub> (Sb <sub>1.69</sub> As <sub>0.66</sub> Te <sub>1.49</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>3.74</sub> (S <sub>12.81</sub> Te <sub>0.19</sub> ) <sub>13.00</sub> + 10.57 мас.% Ag <sub>4</sub> TeS										0.00	2.9
13	(Cu <sub>9.34</sub> Ag <sub>1.28</sub> Au <sub>0.03</sub> ) <sub>10.67</sub> (Fe <sub>2.02</sub> Zn <sub>0.28</sub> Sn <sub>0.04</sub> ) <sub>2.34</sub> (Sb <sub>1.36</sub> As <sub>0.76</sub> Te <sub>1.74</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>3.86</sub> S <sub>12.14</sub>										0.00	15.3
	Cu <sub>10.00</sub> <sup>+</sup> (Fe <sub>2.16</sub> Zn <sub>0.30</sub> ) <sub>2.46</sub> (Sb <sub>1.45</sub> As <sub>0.81</sub> Te <sub>1.17</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>3.43</sub> (S <sub>12.66</sub> Te <sub>0.34</sub> ) <sub>13.00</sub> + 11.15 мас.% Ag <sub>4</sub> TeS										0.00	1.4
14	(Cu <sub>11.53</sub> Ag <sub>0.07</sub> ) <sub>11.60</sub> (Fe <sub>0.29</sub> Zn <sub>0.25</sub> ) <sub>0.54</sub> (Sb <sub>2.32</sub> Te <sub>1.57</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>3.89</sub> S <sub>12.96</sub>										0.00	0.0
15	(Cu <sub>8.58</sub> Ag <sub>2.17</sub> Au <sub>0.07</sub> ) <sub>10.82</sub> (Fe <sub>2.35</sub> Zn <sub>0.45</sub> Sn <sub>0.02</sub> ) <sub>2.82</sub> (Sb <sub>1.74</sub> As <sub>0.60</sub> Bi <sub>0.08</sub> Te <sub>1.50</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>4.01</sub> S <sub>11.35</sub>										0.00	24.5
	(Cu <sub>8.68</sub> Au <sub>0.07</sub> ) <sub>9.75</sub> (Fe <sub>2.63</sub> Zn <sub>0.51</sub> Sn <sub>0.02</sub> ) <sub>3.18</sub> (Sb <sub>1.97</sub> As <sub>0.67</sub> Bi <sub>0.08</sub> Te <sub>1.44</sub> <sup>4+</sup> ) <sub>3.06</sub> (S <sub>12.16</sub> Te <sub>0.84</sub> ) <sub>13.0</sub> + 17.32 мас.% Ag <sub>4</sub> TeS										0.00	1.4

Примечание: в том числе в \* ) Bi 0.80; <sup>2</sup>) Bi 0.81, Au 1.03, Pb 0.21; <sup>3</sup>) Au 0.12; <sup>4</sup>) Au 1.69; <sup>5</sup>) Au 0.72; <sup>6</sup>) Au 2.26; <sup>7</sup>) Au 0.15; <sup>8</sup>) Au 0.58; <sup>9</sup>) Au 0.72, Bi 0.87

Открыт он в 1990 году в виде тончайших ~30 мкм каёмок вокруг акантита в гессите, от которых микроскопически отличается с трудом. Конечно, однозначно нельзя говорить о том, что всё серебро в теллурсодержащих блёклых рудах присутствует в виде кервеллита, но некоторые основания для этого есть: 1) в анализах 12, 13 и 15, содержащих теллур более 10 мас.%, много меди и серебра, много  $Me^{2+}$  и мало серы; 2) трудная диагностика кервеллита, его сходство по оптике с блёклой рудой. Это позволяет предположить, что анализы 12, 13, 15 сделаны на материале с мельчайшими включениями какого-то минерала, возможно, кервеллита.

Анализы теллурсодержащих блёклых руд (табл. 4) из месторождений Кайрагач (ан. 1–7, Спиридонов, Бадалов, 1983) и Озёрное

(ан. 8–11, Спиридонов, Окрутин, 1985), кроме обычно встречающихся в блёклых рудах элементов, содержат Bi, Sn и Se. Если их пере- считать так, как предлагает Э.М. Спиридо- нов, т.е. на формулу  $(Cu,Ag)_{10,00}(Cu^{2+},Fe,Zn)_{2,00}(Sb,As,Te^{4+},Bi,Sn)_{4,00}S_{13,00}$ , то только для двух анализов (ан. 1 и 7) формулы электронейтральные. Баланс валентности остальных пре- вышает 3%. Восемь анализов (ан. 3–6, 8–11) приводят к электронейтральным формулам, если считать всю медь одновалентной. Фор- мула для анализа 2 неэлектронейтральная, в нем большой недостаток серы. По мнению Э.М. Спиридонова и А.С. Бадалова (1983), вы- сокомышьяковистые и высоковисмутистые теллуристые руды Кайрагача возникли в «специфических условиях из гидротермаль- ных растворов, обогащенных как теллуrom,

Таблица 4. Пересчет анализов блёклых руд из месторождений Кайрагач (ан. 1–7, Спиридонов и др., 1983) и Озерное (ан. 8–11, Спиридонов и др., 1985) на формулы и расчет их баланса валентности

№ ан.	Cu	Fe	Zn	Sn	Ag	Sb	As	Te	Bi	Ge	S	Σ
1	43.86	4.77	0.62	0.04	0.16	14.14	6.91	2.58	1.58	0.13	27.00	101.79
2	40.73	5.01	0.57	0.07	0.17	14.76	6.85	2.73	1.61	0.06	24.95	97.51
3	42.84	3.73	0.71	0.11	1.12	14.63	4.89	5.02	1.74	0.14	25.21	100.24
4	42.13	3.77	0.72	0.15	1.32	13.94	5.33	5.39	3.96	0.14	25.64	102.69
5	41.25	3.82	0.67	0.12	1.27	14.47	5.74	5.59	3.18	0.15	25.76	102.02
6	41.94	3.86	0.50	0.15	2.11	12.88	4.50	6.38	5.78	0.17	25.24	102.50
7	42.18	2.04	0.49	0.16	1.90	12.39	4.12	7.27	5.24	0.18	25.51	101.48
8	44.6	—	—	—	0.1	2.7	6.2	16.2	0.2	—	20.7	101.0
9	43.6	0.1	0.8	—	0.2	2.9	6.1	16.0	1.2	12.2	20.0	103.1
10	44.4	—	—	—	0.1	3.5	6.0	15.9	0.1	11.5	19.5	101.1
11	44.1	0.1	—	—	—	2.7	7.5	14.7	0.3	9.9	20.1	99.4
№ ан.	Формула											Δ, %
1	$(Cu_{9,98}^{+}Ag_{0,02})_{10,00}(Cu_{0,74}^{2+}Fe_{1,33}Zn_{0,15})_{2,22}(Sb_{1,80}As_{1,43}Bi_{0,12}Te_{0,31}^{4+}Ge_{0,03}Sn_{0,01})_{3,70}S_{13,08}$											1.0
2	$(Cu_{9,97}^{+}Ag_{0,03})_{10,00}(Cu_{0,66}^{2+}Fe_{1,49}Zn_{0,14})_{2,22}(Sb_{2,01}As_{1,52}Bi_{0,13}Te_{0,35}^{4+}Ge_{0,01}Sn_{0,01})_{4,03}S_{12,68}$											6.2
	$(Cu_{10,63}^{+}Ag_{0,03})_{10,66}(Fe_{1,49}Zn_{0,14})_{1,63}(Sb_{2,01}As_{1,52}Bi_{0,13}Te_{0,35}^{4+}Ge_{0,01}Sn_{0,01})_{4,03}S_{12,68}$											3.9
3	$(Cu_{9,83}^{+}Ag_{0,17})_{10,00}(Cu_{1,13}^{2+}Fe_{1,08}Zn_{0,18})_{2,39}(Sb_{1,95}As_{1,06}Bi_{0,14}Te_{0,64}^{4+}Ge_{0,03}Sn_{0,01})_{3,83}S_{12,78}$											5.2
	$(Cu_{10,96}^{+}Ag_{0,17})_{11,13}(Fe_{1,08}Zn_{0,18})_{1,26}(Sb_{1,95}As_{1,06}Bi_{0,14}Te_{0,64}^{4+}Ge_{0,03}Sn_{0,01})_{3,83}S_{12,78}$											1.0
4	$(Cu_{9,80}^{+}Ag_{0,20})_{10,00}(Cu_{0,84}^{2+}Fe_{1,08}Zn_{0,18})_{2,10}(Sb_{1,84}As_{1,18}Bi_{0,30}Te_{0,68}^{4+}Ge_{0,03}Sn_{0,02})_{4,05}S_{12,84}$											5.2
	$(Cu_{10,64}^{+}Ag_{0,20})_{10,84}(Fe_{1,08}Zn_{0,18})_{1,26}(Sb_{1,84}As_{1,18}Bi_{0,30}Te_{0,68}^{4+}Ge_{0,03}Sn_{0,02})_{4,05}S_{12,84}$											2.1
5	$(Cu_{9,81}^{+}Ag_{0,19})_{10,00}(Cu_{0,65}^{2+}Fe_{1,10}Zn_{0,16})_{1,91}(Sb_{1,91}As_{1,23}Bi_{0,24}Te_{0,70}^{4+}Ge_{0,03}Sn_{0,02})_{4,13}S_{12,94}$											4.0
	$(Cu_{10,46}^{+}Ag_{0,19})_{10,65}(Fe_{1,10}Zn_{0,16})_{1,26}(Sb_{1,91}As_{1,23}Bi_{0,24}Te_{0,70}^{4+}Ge_{0,03}Sn_{0,02})_{4,13}S_{12,94}$											1.6
6	$(Cu_{9,68}^{+}Ag_{0,32})_{10,00}(Cu_{1,12}^{2+}Fe_{0,84}Zn_{0,12})_{2,08}(Sb_{1,73}As_{0,98}Bi_{0,45}Te_{0,82}^{4+}Ge_{0,04}Sn_{0,02})_{4,04}S_{12,88}$											5.2
	$(Cu_{10,80}^{+}Ag_{0,32})_{11,12}(Fe_{0,84}Zn_{0,12})_{0,96}(Sb_{1,73}As_{0,98}Bi_{0,45}Te_{0,82}^{4+}Ge_{0,04}Sn_{0,02})_{4,04}S_{12,88}$											1.1
7	$(Cu_{9,71}^{+}Ag_{0,29})_{10,00}(Cu_{1,20}^{2+}Fe_{0,66}Zn_{0,12})_{1,82}(Sb_{1,67}As_{0,90}Bi_{0,41}Te_{0,94}^{4+}Ge_{0,04}Sn_{0,02})_{3,98}S_{13,08}$											2.2
8	$(Cu_{11,89}^{+}Ag_{0,02})_{11,91}(Sb_{0,38}As_{1,40}Bi_{0,02}Te_{2,15}^{4+})_{3,95}(S_{0,94}Se_{2,20})_{13,14}$											1.4
9	$(Cu_{11,59}^{+}Ag_{0,03})_{11,62}(Fe_{0,03}Zn_{0,21})_{0,26}(Sb_{0,40}As_{1,38}Bi_{0,10}Te_{2,12}^{4+})_{4,00}(S_{10,53}Se_{2,61})_{13,14}$											0.7
10	$(Cu_{12,00}^{+}Ag_{0,02}Au_{0,01})_{12,03}(Sb_{0,50}As_{1,38}Bi_{0,01}Te_{2,13}^{4+})_{4,02}(S_{10,45}Se_{2,50})_{12,95}$											1.2
11	$Cu_{11,93}^{+}Fe_{0,03}(Sb_{0,38}As_{1,72}Bi_{0,02}Te_{1,98}^{4+})_{4,02}(S_{10,79}Se_{2,15})_{12,94}$											1.6

Примечание: ан. 1, 2 – центральная часть зерна, ан. 3–5 – внешняя часть зерна, ан. 6, 7 – самая внешняя часть зерна. В том числе в ан. 3: Mn 0.02, Cd 0.03, Co 0.03, V 0.02 мас. %, в ан. 8 – 10.3 мас. % Se, в ан. 9 – 12.2 мас. % Se, и ан. 10 – 11.5 мас. % Se, в ан. 11 – 9.9 мас. % Se, в ан. 10 Au 0.1 мас. %, в ан. 8–11 Hg, Cd, Pb, Sn, Ge не обнаружены

так и висмутом, с очень высокой активностью серы и одновременно при повышенном окислительном потенциале».

Пересчет анализов блёклых руд из месторождений вулканического пояса Центральной Камчатки, приведенных в работе М.С. Сахаровой с соавторами (1983) (табл. 5), и расчет баланса валентности показал, что электронейтральными являются формулы для четырех анализов из шести (ан 1, 4, 5, 6). Формула для анализа 2 становится электронейтральной при условии исключения из него 0.14 а.ф. самородного теллура. Это составляет 1.06 мас.%. Формула для анализа 3 неэлектронейтральна из-за избытка катионов и становится электронейтральной после вычета 0.05 а.ф. самородного теллура и пересчета анализа с учетом  $Te^{2-}$  в позиции серы, добавленного до 13 атомов. Голдфилдит в этом месторождении встречается в кварцевых жилах, в виде мелких ксеноморфных обособлений в ассоциации с халькопиритом, пиритом и самородным теллуrom, образующем ксеноморфные каплевидные и прожилковые выде-

ления в халькопирите и голдфилдите. Наличие голдфилдита в составе золотоносных кварц-сульфидно-теллуридных жил вулканогенного пояса Центральной Камчатки и сходство минеральных ассоциаций с таковыми месторождений Восточного Узбекистана и Голдфилд (Невада) свидетельствуют о том, что голдфилдит типоморфный минерал месторождений золото-теллуридного типа в вулканогенных областях. Об этом же говорят результаты изучения блёклых руд одного из золоторудных месторождений Востока СССР Е.А. Борисовой с соавторами (1986), которые обнаружили теллурсодержащие блёклые руды, оказавшиеся голдфилдит-теннантитом и голдфилдит-тетраэдритом. Их анализы (табл. 5, ан. 7–10,) хорошо рассчитываются на формулу с 29 атомами.

Интересны результаты исследований В.А. Коваленкера с соавторами (1986) теллурсодержащих блёклых руд (табл. 6) месторождений Центрального Среднегорья Болгарии (Челопеч и Елшица), являющихся месторождениями этого же типа, что и приведенные

Таблица 5. Пересчет анализов блёклых руд из вулканического пояса Центральной Камчатки (ан. 1–6) (Сахарова и др., 1983) и одного из месторождений Востока СССР (ан. 7–10) (Борисова и др., 1986) на формулы и расчет их баланса валентности

№ ан.	Cu	Ag	Fe	Au	Sb	As	Bi	Te	S	Se	Σ
1	43.0	0.1	0.7	0.3	6.5	0.2	7.0	15.2	23.3	1.9	98.2
2	45.3	—	0.1	0.2	6.6	4.4	1.5	16.1	24.5	—	98.7
3	42.9	0.9	2.0	0.9	7.7	2.9	0.8	17.4	24.5	—	100.00
4	45.0	2.3	0.3	0.2	6.8	0.9	0.8	17.6	25.0	—	98.9
5	46.5	—	0.1	0.4	5.4	4.1	0.9	18.2	26.1	—	101.7
6	44.4	0.4	0.1	0.4	5.3	2.3	0.5	20.2	25.3	—	98.9
7	45.8	—	—	Zn	3.8	6.7	1.2	18.0	26.2	—	101.2
8	44.0	3.0	0.5	0.2	5.6	1.3	0.5	16.6	26.2	0.3	97.3
9	46.4	1.0	0.2	0.5	6.0	3.5	0.3	15.6	25.7	0.3	99.5
10	45.6	1.4	0.1	0.2	6.3	1.3	0.1	17.6	25.5	0.1	98.3
№ ан.	Формула									Te <sub>сам.</sub> а.ф.	Δ, %
1	$(Cu_{11.91}^{+}Ag_{0.01})_{11.92}(Fe_{0.20}Au_{0.03})_{0.23}(Sb_{0.94}As_{0.05}Te_{2.10}Bi_{0.59})_{3.68}(S_{12.73}Se_{0.42})_{13.15}$									0.00	2.8
2	$Cu_{11.98}^{+}(Fe_{0.03}Au_{0.02})_{0.05}(Sb_{0.91}As_{0.99}Te_{2.12}Bi_{0.12})_{4.14}S_{12.83}$									0.00	3.6
	$Cu_{12.03}^{+}(Fe_{0.03}Au_{0.02})_{0.05}(Sb_{0.92}As_{0.99}Te_{2.28}Bi_{0.12})_{4.02}S_{12.90} + Te_{сам.}$									0.14	1.4
3	$(Cu_{11.32}^{+}Ag_{0.14})_{11.46}(Fe_{0.60}Au_{0.08})_{0.68}(Sb_{1.06}As_{0.65}Te_{2.28}Bi_{0.06})_{4.05}S_{12.81}$									0.00	6.0
	$(Cu_{11.34}^{+}Ag_{0.14})_{11.48}(Fe_{0.60}Au_{0.08})_{0.68}(Sb_{1.06}As_{0.65}Te_{2.23}Bi_{0.06})_{4.00}S_{12.81} + Te_{сам.}$									0.05	5.3
	$(Cu_{11.34}^{+}Ag_{0.14})_{11.48}(Fe_{0.60}Au_{0.08})_{0.68}(Sb_{1.06}As_{0.65}Te_{2.06}Bi_{0.06})_{3.83}(S_{12.83}Te_{0.17})_{13.0} + Te_{сам.}$									0.05	1.5
4	$(Cu_{11.64}^{+}Ag_{0.14})_{12.00}(Cu_{0.26}^{2+}Fe_{0.09}Au_{0.02})_{0.37}(Sb_{0.94}As_{0.20}Te_{2.32}Bi_{0.06})_{3.52}S_{13.11}$									0.00	1.3
5	$(Cu_{11.82}^{+}Ag_{0.03})_{11.85}(Fe_{0.03}Au_{0.03})_{0.06}(Sb_{0.72}As_{0.88}Te_{2.30}Bi_{0.07})_{3.97}S_{13.15}$									0.00	0.4
6	$(Cu_{11.69}^{+}Ag_{0.06})_{11.75}(Fe_{0.09}Au_{0.03})_{0.12}(Sb_{0.73}As_{0.51}Te_{2.65}Bi_{0.04})_{3.93}S_{13.20}$									0.00	0.1
7	$Cu_{11.57}^{+}(Sb_{0.50}As_{1.44}Te_{2.27}Bi_{0.09})_{4.30}S_{13.13}$									0.00	1.8
8	$(Cu_{9.54}^{+}Ag_{0.46})_{10.00}(Cu_{2.15}^{2+}Fe_{0.17}Zn_{0.06})_{2.36}(Sb_{0.78}As_{0.29}Te_{2.20}Bi_{0.03})_{3.30}(S_{13.25}Se_{0.06})_{13.31}$									0.00	0.8
9	$(Cu_{10.10}^{+}Ag_{0.15})_{10.25}(Cu_{1.82}^{2+}Fe_{0.06}Zn_{0.12})_{2.00}(Sb_{0.81}As_{0.76}Te_{2.00}Bi_{0.03})_{3.60}(S_{13.08}Se_{0.06})_{13.14}$									0.00	2.8
10	$(Cu_{10.10}^{+}Ag_{0.20})_{10.30}(Cu_{1.85}^{2+}Zn_{0.07}Fe_{0.03}Cd_{0.03})_{2.00}(Sb_{0.87}As_{0.29}Te_{2.26}Bi_{0.03})_{3.45}(S_{13.25}Se_{0.03})_{13.28}$									0.00	1.4

Примечание: в ан. 10 — Au 0.1 мас. %, Cd 0.1 мас. %

выше. Анализы 1, 2 образцов из месторождения Челопеч и 21, 22, из месторождения Елшица, принятых В.А. Коваленкером за блёклые руды, пересчитываются на электронейтральную формулу, содержащую 33 атома в элементарной ячейке. Только анализы 3–5 и 19, 20 пересчитываются на электронейтральную формулу с 29 атомами в элементарной ячейке. Особенности положения занимают анализы блёклых руд из месторождения Елшица, содержащие большое количество теллура (ан. 6–18). Семь анализов (ан. 6–11, 14) хорошо пересчитываются на 29 атомов в формуле только при исключении из анализов самородного теллура в количестве, превышающем 4 атома в формуле. Предположение, что в образцах присутствуют мельчайшие включения самородного теллура, основано на указаниях В.А. Коваленкера с соавторами (1986) о том, что теннантит в этом месторождении замещает голдфилдит, при этом появляется самородный теллур. К такому же выводу приходит и Э.М. Спиридонов (1987) на основе изучения блёклых руд некоторых вулкано-генных месторождений Казахстана. Автор отмечал, что голдфилдит замещается тетраэдритом, самородным теллуром, халькопиритом. Формулы для шести анализов (ан. 12, 13, 15–18) становятся электронейтральными после исключения из них теллура самородного, а также при условии, что вся медь одновалентная. Однако, как видно из таблицы 6, формулы для четырёх анализов (ан. 12, 13, 15, 16), пересчитанных после вычета самородного теллура, имеют лучший баланс валентности. Предположение, что вся медь в анализах (ан. 12, 13, 15–18) одновалентная основано на указаниях М.И. Новгородовой с соавторами (1978), что в теллурсодержащих блёклых рудах компенсация избыточного заряда, возникающего при замещении  $(As, Sb)^{3+} \rightarrow Te^{4+}$ , происходит путём образования вакансий. Н.Н. Мозгова и А.И. Цепин (1983) считают, что более вероятно объяснение компенсации избыточного заряда «деполяризацией за счёт восстановления меди до  $Cu^+$ , что и ограничивает вхождение двухвалентных металлов в них». Так как формулы для указанных анализов электронейтральны как при одном, так и при другом условии, можно сделать вывод, что при больших содержаниях теллура –10–24 мас.% в формуле блёклых руд вся медь одновалентная. На эту же формулу можно пересчитывать блёклые руды, содержащие более 24 мас.% теллура при условии исключения из анализа теллура самородного, т.е. не более 24 мас.% теллура может входить изоморфно в блёклые руды. Формулы для

двух оставшихся анализов (ан. 21, 22) становятся электронейтральными только при пересчете их на 33 атома в элементарной ячейке. Итак, из 22 анализов теллурсодержащих блёклых руд месторождений Челопеч и Елшица 18 анализов (табл. 6, ан 3–20) пересчитываются на формулу с 29 атомами в элементарной ячейке, 4 анализа (табл. 6, ан 1, 2, 21, 22) – с 32 и 33 атомами в элементарной ячейке. Их идеализированные формулы –  $Cu_{11}^+Me_{1,00}^{2+}Me_{1,00}^{3+}PMe_{4,00}S_{15}$  и  $Cu_{10}^+Me_{3,00}^{2+}PMe_{4,00}S_{16}$ .

В теллурсодержащих блёклых рудах встречаются зональные кристаллы. Зональность кристаллов говорит об изменении физико-химических условий (концентрации растворённых компонентов, температуры, давления, окислительно-восстановительного потенциала) во время их роста. Зоны хорошо видны в отраженном свете. Как правило, ядра тетраэдритового состава имеют зеленоватый оттенок, внешняя розовая зона голдфилдитового состава иногда имеет также тонкозональное строение. Бледно-розовые тончайшие зоны сменяются зонами розового цвета и наоборот. Вероятно, интенсивность розового оттенка в блёклых рудах обусловлена увеличением количества теллура в составе. Исследование такого зонального кристалла проведено Э.М. Спиридоновым (1987). Пересчет 13 анализов, представленных в этой работе (табл. 7), показал, что формулы для девяти анализов (ан. 1–7, 11, 13) из разных зон кристалла блёклой руды вулкано-генного золото-кварцевого месторождения Дальнего Востока России электронейтральные, для двух (ан. 6 и 10) – становятся электронейтральными, если часть  $Te^{2+}$  поместить в позицию серы. Формула для одного анализа (ан. 8) неэлектронейтральная. Сумма в анализе 12 сильно превышает 100% (104.36%) и при этом его формула неэлектронейтральная (баланс валентности 3.3%). Если отнести всё серебро за счёт квервеллита, то сумма и баланс валентности становятся значительно лучше (98.34% и 0.4%) соответственно. Блёклые руды с высоким содержанием  $Te$  и  $Ag$ , как отмечал Э.М. Спиридонов (1987), представляют поздние генерации. Квервеллит образуется также на поздней стадии формирования оруденения.

Сопоставление неэлектронейтральных формул, полученных при пересчете анализов на общепринятую для блёклых руд формулу –  $Cu_{10}^+Me_2^{2+}PMe_5S_{13}$ , а затем пересчитанных на электронейтральные формулы (табл. 2, ан. 11, 18, 19, 21, 32; табл. 4, ан. 2; табл. 5, ан. 3; табл. 6, ан. 1, 2, 21, 22 и табл. 7, ан. 8), показало, что пять формул из двенадцати стано-

Таблица 6. Пересчет анализов блёклых руд из месторождений Челопеч (ан. 1–5) и Елшица (ан. 6–22), приведенных в работе В.А. Коваленкера с соавторами (1986) на формулы и расчет их баланса валентности

№ ан.	Cu	Fe	Zn	Sb	As	Te	Bi	Se	S	Σ
1	39.64	4.06	н.об.	2.01	2.48	26.16	0.34	н.об.	24.79	99.48
2	40.30	3.87	н.об.	1.45	4.29	24.38	0.21	н.об.	24.90	99.40
3	43.19	0.41	н.об.	7.50	2.73	17.64	н.об.	н.об.	24.91	99.27
4	45.34	0.51	0.45	2.26	6.42	17.64	0.69	0.19	25.82	99.32
5	43.67	1.35	5.59	1.95	17.38	1.81	н.об.	н.об.	27.49	99.24
6	42.48	0.27	н.об.	0.23	4.05	26.44	2.62	н.об.	25.68	101.77
7	44.95	0.16	н.об.	0.27	4.32	25.85	0.47	н.об.	25.43	101.45
8	43.38	0.39	н.об.	0.23	5.30	25.74	0.10	н.об.	25.55	100.69
9	43.62	0.42	н.об.	0.31	5.33	25.64	0.31	н.об.	25.69	100.32
10	42.71	0.64	н.об.	0.15	4.75	24.52	3.38	н.об.	25.25	101.40
11	42.49	0.55	н.об.	0.38	5.66	24.38	1.38	н.об.	25.51	100.35
12	44.72	0.15	н.об.	0.20	5.23	23.97	0.17	н.об.	26.43	100.87
13	43.35	0.20	н.об.	0.39	5.04	23.75	0.23	н.об.	26.13	99.09
14	43.07	1.03	н.об.	0.16	5.26	23.01	1.30	н.об.	25.71	99.74
15	45.15	0.63	0.04	0.20	6.39	22.31	0.14	н.об.	26.72	101.58
16	43.83	0.74	н.об.	0.16	6.44	22.07	н.об.	н.об.	26.14	99.38
17	44.83	0.13	н.об.	0.36	6.84	21.26	1.49	н.об.	26.51	101.42
18	44.47	0.26	н.об.	0.18	5.47	21.24	2.96	н.об.	26.52	101.40
19	46.56	0.20	н.об.	0.14	6.84	19.83	0.27	н.об.	26.35	100.19
20	46.33	4.76	0.25	н.об.	20.11	1.39	н.об.	н.об.	29.00	101.84
21	46.07	4.56	0.26	н.об.	20.04	0.13	н.об.	н.об.	29.26	100.32
22	46.17	4.61	0.23	н.об.	20.35	0.23	н.об.	н.об.	30.34	102.27

№ ан.	Формула	Te <sub>сам.</sub> а.ф.	Δ, %
1	$Cu_{10.48}^{+}Fe_{1.22}^{2+}(Sb_{0.28}As_{0.36}Bi_{0.03}Te_{3.44}^{4+})_{4.31}S_{12.99}$	0.00	11.3
1	$Cu_{10.48}^{+}Fe_{1.22}^{2+}(Sb_{0.28}As_{0.36}Bi_{0.03}Te_{3.13}^{4+})_{4.00}(S_{12.99}Te_{0.31}^{2-})_{13.30}$	0.00	5.2
1*	$Cu_{10}^{+}(Cu_{1.93}^{2+}Fe_{1.07}^{3+})_{3.00}Fe_{0.32}^{3+}(Sb_{0.32}As_{0.63}Bi_{0.03}Te_{4.00}^{4+})(S_{14.78}Te_{0.9}^{2-})_{15.68}$	0.00	1.9
2	$Cu_{10.96}^{+}Fe_{1.15}^{2+}(Sb_{0.20}As_{0.95}Bi_{0.02}Te_{2.8}^{4+})_{4.00}(S_{12.93}Te_{0.35}^{2-})_{13.28}$	0.00	4.1
2*	$Cu_{10}^{+}(Cu_{2.02}^{2+}Fe_{0.98}^{3+})_{3.00}Fe_{0.33}^{3+}(Sb_{0.22}As_{1.08}Bi_{0.02}Te_{2.68}^{4+})_{4.00}(S_{14.72}Te_{0.94}^{2-})_{15.66}$	0.00	1.1
3	$Cu_{10}^{+}(Cu_{1.43}^{2+}Fe_{0.12}^{3+})_{1.55}(Sb_{1.04}As_{0.61}Te_{2.32}^{4+})_{3.97}(S_{13.07}Se_{0.40})_{13.47}$	0.00	1.4
4	$Cu_{11.60}^{+}(Fe_{0.15}Zn_{0.11})_{0.26}(Sb_{0.30}As_{1.39}Bi_{0.05}Te_{2.25}^{4+})_{3.99}(S_{13.10}Se_{0.04})_{13.14}$	0.00	0.2
5	$Cu_{10}^{+}(Cu_{2.0}^{2+}Fe_{0.35}^{3+}Zn_{1.29})_{2.05}(Sb_{0.24}As_{3.51}Te_{4.0}^{4+})_{0.21}S_{13.54} + Te_{сам.}$	0.00	1.0
6	$Cu_{11.30}^{+}Fe_{0.08}^{2+}(Sb_{0.03}As_{0.91}Bi_{0.21}Te_{2.92}^{4+})_{4.05}S_{13.54} + Te_{сам.}$	0.57	2.0
7	$Cu_{11.74}^{+}Fe_{0.05}^{2+}(Sb_{0.04}As_{0.96}Bi_{0.04}Te_{3.01}^{4+})_{4.05}S_{13.17} + Te_{сам.}$	0.35	2.4
8	$Cu_{11.44}^{+}Fe_{0.12}^{2+}(Sb_{0.03}As_{1.19}Bi_{0.01}Te_{2.85}^{4+})_{4.08}S_{13.36} + Te_{сам.}$	0.52	0.2
9	$Cu_{11.44}^{+}Fe_{0.12}^{2+}(Sb_{0.06}As_{1.19}Bi_{0.02}Te_{2.81}^{4+})_{4.08}S_{13.35} + Te_{сам.}$	0.53	0.1
10	$Cu_{11.30}^{+}Fe_{0.19}^{2+}(Sb_{0.02}As_{1.07}Bi_{0.27}Te_{2.71}^{4+})_{4.07}S_{13.34} + Te_{сам.}$	0.54	0.3
11	$Cu_{11.30}^{+}Fe_{0.17}^{2+}(Sb_{0.05}As_{1.28}Bi_{0.11}Te_{2.65}^{4+})_{4.09}S_{13.44} + Te_{сам.}$	0.57	1.2
12	$Cu_{11.40}^{+}Fe_{0.04}^{2+}(Sb_{0.03}As_{1.13}Bi_{0.01}Te_{2.84}^{4+})_{4.21}S_{13.35}$	0.00	1.6
	$Cu_{11.48}^{+}Fe_{0.04}^{2+}(Sb_{0.03}As_{1.14}Bi_{0.01}Te_{2.85}^{4+})_{4.03}S_{13.44} + Te_{сам.}$	0.21	1.4
13	$Cu_{11.35}^{+}Fe_{0.06}^{2+}(Sb_{0.05}As_{1.12}Bi_{0.02}Te_{2.84}^{4+})_{4.03}S_{13.56}$	0.25	2.6
	$Cu_{11.25}^{+}Fe_{0.06}^{2+}(Sb_{0.05}As_{1.11}Bi_{0.02}Te_{3.07}^{4+})_{4.25}S_{13.44} + Te_{сам.}$	0.00	1.1
14	$Cu_{11.29}^{+}Fe_{0.31}^{2+}(Sb_{0.02}As_{1.17}Bi_{0.10}Te_{2.75}^{4+})_{4.04}S_{13.36} + Te_{сам.}$	0.26	0.9
15	$Cu_{11.33}^{+}Fe_{0.18}Zn_{0.01}(Sb_{0.03}As_{1.36}Bi_{0.01}Te_{2.79}^{4+})_{4.19}S_{13.29}$	0.00	1.8
	$Cu_{11.41}^{+}Fe_{0.18}Zn_{0.01}(Sb_{0.03}As_{1.37}Bi_{0.01}Te_{2.62}^{4+})_{4.03}S_{13.38} + Te_{сам.}$	0.19	0.9
16	$Cu_{11.24}^{+}Fe_{0.22}^{2+}(Sb_{0.02}As_{1.40}Te_{2.82}^{4+})_{4.24}S_{13.29}$	0.00	2.4
	$Cu_{11.34}^{+}Fe_{0.22}^{2+}(Sb_{0.02}As_{1.41}Te_{2.60}^{4+})_{4.03}S_{13.40} + Te_{сам.}$	0.24	1.2
17	$Cu_{11.35}^{+}Fe_{0.04}^{2+}(Sb_{0.05}As_{1.47}Bi_{0.11}Te_{2.68}^{4+})_{4.31}S_{13.30}$	0.00	1.6
	$Cu_{11.47}^{+}Fe_{0.04}^{2+}(Sb_{0.05}As_{1.48}Bi_{0.12}Te_{2.40}^{4+})_{4.05}S_{13.44} + Te_{сам.}$	0.31	2.9
18	$Cu_{11.36}^{+}Fe_{0.06}^{2+}(Sb_{0.02}As_{1.18}Bi_{0.23}Te_{2.58}^{4+})_{4.13}S_{13.42}$	0.00	0.8
	$Cu_{11.41}^{+}Fe_{0.06}^{2+}(Sb_{0.02}As_{1.19}Bi_{0.23}Te_{2.58}^{4+})_{4.02}S_{13.48} + Te_{сам.}$	0.13	2.0
19	$Cu_{11.26}^{+}Fe_{0.06}^{2+}(Sb_{0.02}As_{1.46}Bi_{0.02}Te_{2.99}^{4+})_{3.99}S_{13.19}$	0.00	0.15
20	$Cu_{10}^{+}(Cu_{0.56}^{2+}Fe_{1.23}Zn_{0.06})_{1.85}(As_{3.89}Te_{0.16}^{4+})_{4.05}S_{13.10}$	0.00	0.7
21	$Cu_{10}^{+}(Cu_{2.36}^{2+}Fe_{1.10}Zn_{0.06})_{1.81}(As_{3.89}Te_{0.01}^{4+})_{3.99}S_{13.29}$	0.00	4.7
21*	$Cu_{11}^{+}(Cu_{2.01}^{2+}Fe_{0.35}Zn_{0.07})_{1.43}Fe_{1.00}^{3+}(As_{4.43}Te_{0.02}^{4+})_{4.45}S_{15.12}$	0.00	0.0
22	$Cu_{10}^{+}(Cu_{0.36}^{2+}Fe_{1.10}Zn_{0.05})_{1.39}(As_{3.90}Bi_{0.02}Te_{0.01}^{4+})_{3.89}S_{13.49}$	0.00	7.4
22*	$Cu_{11}^{+}(Cu_{0.79}^{2+}Fe_{0.34}Zn_{0.05})_{1.18}Fe_{1.00}^{3+}(As_{4.41}Bi_{0.05}Te_{0.03}^{4+})_{4.47}S_{15.35}$	0.00	2.9

Примечание: анализы 1\* и 2\*, 21\*, 22\* пересчитаны на формулу с 33 атомами в элементарной ячейке, остальные с 29 атомами

вяться электронейтральными, при пересчете с учетом возможного  $\text{Te}^{2-}$  в позиции серы (табл. 2, ан. 11) и при их пересчете на 33 атома в элементарной ячейке (табл. 6, ан. 1, 2, 21, 22). Одна формула для анализа образца из месторождения вулканического пояса Центральной Камчатки (табл. 5, ан. 3) становится электронейтральной после вычета 0.05 а.ф. самородного теллура и пересчета с учетом  $\text{Te}^{2-}$  в позиции серы, добавленного до 13 атомов. Три формулы для анализов (табл. 2, ан.

21, 32 и табл. 4, ан. 2) почти электронейтральные, их баланс валентности 3.1, 3.2 и 3.2% соответственно. Неэлектронейтральными остаются три формулы соответствующие двум анализам из Кочбулака (табл. 2, ан. 18, 19) и одному анализу из вулканогенного золото-кварцевого месторождения Дальнего Востока (табл. 7, ан. 8).

Читатель может возмутиться столь, казалось бы, вольным, пересчетом анализов. Но если внимательнее отнестись к этому, то

Таблица 7. Пересчет анализов зонального кристалла блёклой руды из золото-кварцевого вулканогенного месторождения Дальнего Востока (Спиридонов, 1987) на формулы и расчет их баланса валентности

№ ан.	Cu	Ag	Zn	Fe	Cd	As	Sb	Te	S	Se	Σ
1	38.17	0.99	6.32	1.66	0.07	4.20	23.13	Сл.	25.33	0.04	99.91
2	39.22	0.90	6.58	0.08	0.33	3.96	23.48	Сл.	25.52	0.32	100.39
3	39.46	0.66	6.55	0.07	0.46	3.70	24.09	0.01	25.08	0.35	100.45
4	43.27	1.39	0.84	0.05	0.35	3.28	9.98	14.52	22.89	4.90	101.48
5	42.70	0.94	2.27	0.02	Сл.	3.87	15.99	6.77	24.17	2.04	98.78
6	43.46	0.66	0.62	0.07	0.03	1.73	6.39	20.88	22.82	4.14	100.81
7	43.07	1.50	0.99	0.01	0.08	2.97	9.92	14.15	23.49	2.44	98.63
8	43.23	1.85	0.21	0.05	0.36	1.14	4.87	23.08	22.60	3.92	101.36
9	42.94	0.96	2.25	Сл.	0.30	3.92	13.32	9.77	23.73	2.44	99.67
10	45.19	0.73	0.65	0.05	0.09	1.28	6.20	21.23	22.70	4.70	102.22
11	42.57	0.92	2.18	0.02	0.05	2.43	12.18	13.35	22.64	4.54	100.90
12	43.32	4.37	0.18	0.15	Сл.	2.59	3.15	22.63	23.27	4.66	104.36
12*	43.32	0.00	0.18	0.15	Сл.	2.59	3.15	21.34	22.95	4.66	98.34
13	40.79	2.72	2.60	0.39	Сл.	2.61	11.63	13.37	23.52	2.54	100.17
№ ан.	Формула										Δ, %
1	$(\text{Cu}_{9.82}^+ \text{Ag}_{0.15})_{9.97} (\text{Zn}_{1.58} \text{Fe}_{0.49} \text{Cd}_{0.01})_{2.08} (\text{Sb}_{3.11} \text{As}_{0.92})_{4.03} (\text{S}_{12.92} \text{Se}_{0.01})_{12.93}$										1.4
2	$(\text{Cu}_{9.79}^+ \text{Ag}_{0.14})_{9.93} (\text{Cu}_{0.29}^{2+} \text{Fe}_{0.02} \text{Zn}_{1.64} \text{Cd}_{0.05})_{2.00} (\text{Sb}_{3.15} \text{As}_{0.86})_{4.01} (\text{S}_{12.99} \text{Se}_{0.07})_{13.06}$										1.7
3	$(\text{Cu}_{9.90}^+ \text{Ag}_{0.10})_{10.00} (\text{Cu}_{0.29}^{2+} \text{Fe}_{0.02} \text{Zn}_{1.64} \text{Cd}_{0.07})_{2.02} (\text{Sb}_{3.25} \text{As}_{0.81})_{4.06} (\text{S}_{12.84} \text{Se}_{0.07})_{12.91}$										1.4
4	$(\text{Cu}_{10.43}^+ \text{Ag}_{0.22})_{10.65} (\text{Fe}_{0.02} \text{Zn}_{0.22} \text{Cd}_{0.05})_{0.29} (\text{Sb}_{1.38} \text{As}_{0.74} \text{Te}_{1.91}^{4+})_{4.03} (\text{S}_{11.99} \text{Se}_{1.04})_{13.03}$										0.6
5	$(\text{Cu}_{11.26}^+ \text{Ag}_{0.14})_{11.40} (\text{Fe}_{0.01} \text{Zn}_{0.58})_{0.59} (\text{Sb}_{2.20} \text{As}_{0.86} \text{Te}_{0.89}^{4+})_{3.95} (\text{S}_{12.62} \text{Se}_{0.43})_{13.05}$										3.0
	$(\text{Cu}_{9.86}^+ \text{Ag}_{0.14})_{10.00} (\text{Cu}_{1.40}^{2+} \text{Fe}_{0.01} \text{Zn}_{0.58})_{1.99} (\text{Sb}_{2.20} \text{As}_{0.86} \text{Te}_{0.89}^{4+})_{3.95} (\text{S}_{12.62} \text{Se}_{0.43})_{13.05}$										2.3
6	$(\text{Cu}_{11.64}^+ \text{Ag}_{0.10})_{11.74} (\text{Fe}_{0.02} \text{Zn}_{0.16})_{0.18} (\text{Sb}_{0.89} \text{As}_{0.39} \text{Te}_{2.78}^{4+})_{4.06} (\text{S}_{12.10} \text{Se}_{0.89})_{12.99}$										4.0
	$(\text{Cu}_{11.64}^+ \text{Ag}_{0.10})_{11.74} (\text{Fe}_{0.02} \text{Zn}_{0.16})_{0.18} (\text{Sb}_{0.89} \text{As}_{0.39} \text{Te}_{2.72}^{4+})_{4.0} (\text{S}_{12.10} \text{Se}_{0.89} \text{Te}_{0.06}^{2-})_{13.05}$										2.7
7	$(\text{Cu}_{11.54}^+ \text{Ag}_{0.24})_{11.78} (\text{Zn}_{0.26} \text{Cd}_{0.01})_{0.27} (\text{Sb}_{1.39} \text{As}_{0.67} \text{Te}_{1.89}^{4+})_{3.95} (\text{S}_{12.47} \text{Se}_{0.53})_{13.00}$										0.2
8	$(\text{Cu}_{11.64}^+ \text{Ag}_{0.29})_{11.93} (\text{Fe}_{0.02} \text{Zn}_{0.05} \text{Cd}_{0.05}^{2+})_{0.12} (\text{Sb}_{0.68} \text{As}_{0.26} \text{Te}_{3.00}^{4+})_{3.94} (\text{S}_{12.06} \text{Se}_{0.85} \text{Te}_{0.09}^{2-})_{13.00}$										3.7
9	$(\text{Cu}_{11.32}^+ \text{Ag}_{0.15})_{11.47} (\text{Zn}_{0.58} \text{Cd}_{0.04})_{0.62} (\text{Sb}_{1.83} \text{As}_{0.88} \text{Te}_{1.28}^{4+})_{3.99} (\text{S}_{12.40} \text{Se}_{0.52})_{12.92}$										0.8
10	$(\text{Cu}_{11.91}^+ \text{Ag}_{0.11})_{12.02} (\text{Fe}_{0.01} \text{Zn}_{0.17} \text{Cd}_{0.01}^{2+})_{0.19} (\text{Sb}_{0.85} \text{As}_{0.29} \text{Te}_{2.79}^{4+})_{3.93} (\text{S}_{11.86} \text{Se}_{1.00})_{12.86}$										4.7
	$(\text{Cu}_{11.91}^+ \text{Ag}_{0.11})_{12.02} (\text{Fe}_{0.01} \text{Zn}_{0.17} \text{Cd}_{0.01}^{2+})_{0.19} (\text{Sb}_{0.85} \text{As}_{0.29} \text{Te}_{2.65}^{4+})_{3.79} (\text{S}_{11.86} \text{Se}_{1.00} \text{Te}_{0.14}^{2-})_{13.00}$										1.6
11	$(\text{Cu}_{11.34}^+ \text{Ag}_{0.14})_{11.48} (\text{Cd}_{0.01} \text{Zn}_{0.56} \text{Fe}_{0.01})_{0.58} (\text{Sb}_{1.69} \text{As}_{0.55} \text{Te}_{1.77}^{4+})_{4.01} (\text{S}_{11.95} \text{Se}_{0.97})_{12.92}$										2.3
12	$(\text{Cu}_{11.36}^+ \text{Ag}_{0.67})_{11.97} (\text{Zn}_{0.04} \text{Fe}_{0.04})_{0.06} (\text{Sb}_{0.43} \text{As}_{0.57} \text{Te}_{2.94}^{4+})_{3.94} (\text{S}_{12.02} \text{Se}_{0.99})_{13.00}$										3.3
12*	$\text{Cu}_{11.70}^+ (\text{Zn}_{0.05} \text{Fe}_{0.05})_{0.10} (\text{Sb}_{0.44} \text{As}_{0.59} \text{Te}_{2.87}^{4+})_{3.90} (\text{S}_{12.26} \text{Se}_{1.01})_{13.29} + 5.99\% \text{Ag}_4\text{TeS}$										0.4
13	$(\text{Cu}_{10.86}^+ \text{Ag}_{0.43})_{11.29} (\text{Zn}_{0.67} \text{Fe}_{0.12})_{0.79} (\text{Sb}_{1.62} \text{As}_{0.59} \text{Te}_{1.77}^{4+})_{3.96} (\text{S}_{12.40} \text{Se}_{0.54})_{12.94}$										2.6

Примечание: в том числе Мп: в ан. 1, 2, 10, 12 – сл., в ан. 3 и 11 – 0.02, в ан. 4, 5, 6, 7 – 0.01, в ан. 8 – 0.05, в ан. 9 – 0.04 мас. %. \*Анализ рассчитан при условии отнесения всего Ag за счёт квервеллита –  $\text{Ag}_4\text{TeS}$ . Соответственно уменьшено количество Te на 1.29% и Sn на 0.32%

можно понять, что всё достаточно надежно обусловлено широкими возможностями изоморфизма блёклых руд и сложными, часто изменяющимися условиями кристаллизации, что ведёт к появлению зональных кристаллов с разным содержанием элементов в зонах.

## Выводы

1. Теллурсодержащие блёклые руды по элементному составу и физическим свойствам очень похожи на блёклые руды другого состава. В отраженном свете они имеют розовый оттенок, т.е. оптически похожи на сложный сульфид германия — германит. В вулканогенных и гидротермальных кварцево-сульфидных жильных месторождениях золото-сульфидной формации Кочбулак, Челопеч, Елшица обнаружены изотропные минералы, по окраске похожие на германит, анализы которых не содержат германия. Их формулы незлектронейтральны при пересчете на 29 атомов в элементарной ячейке, т.е. на формулу блёклой руды. Формулы становятся электронейтральными только при пересчете на 32 или 33 атома в элементарной ячейке. Такое же количество атомов содержится в формулах сложных сульфидов германия. Это говорит о том, что существуют новые минеральные виды оптически и химически близкие к блёклым рудам с идеализированными формулами:  $\text{Cu}_{11}^+\text{Me}_{1,00}^{2+}\text{Me}_{1,00}^{3+}\text{PMe}_{4,00}\text{S}_{15}$  и  $\text{Cu}_{10}^+\text{Me}_{3,00}^{2+}\text{PMe}_{4,00}\text{S}_{16}$ . Возможно, это не содержащие германия аналоги сложных сульфидов германия (германита и реньерита).

2. В теллурсодержащих блёклых рудах: голдфилдите и высокотеллуристом тетраэдрите теллур может входить как в позицию катионов  $\text{Te}^{4+}$ , так и в позицию серы  $\text{Te}^{2-}$ .

3. Голдфилдиты, с содержанием теллура более 24 мас.%, как правило, неоднородные. Они содержат самородный теллур в виде очень тонкой механической примеси. Об этом свидетельствует тот факт, что анализы становятся электронейтральными только при исключении из них самородного теллура в количестве, превышающем 4 атома, которые занимают атомы полуметаллов в формуле.

4. В теллурсодержащих блёклых рудах с большим содержанием серебра (7–13 мас.%) могут быть механические примеси тонкозернистого кервелеита —  $\text{Ag}_4\text{TeS}$ .

## Литература

- Богданов Б.* Болгария // Минеральные месторождения Европы. Юго-Восточная Европа. М.: Мир. **1984**. Т. 2. С. 294–318.
- Борисова Е.А., Борогаев Ю.С., Бочарова Г.И.* Редкие разновидности блёклых руд одного из золотых месторождений // ЗВМО. **1986**. № 3. С. 85–94.
- Коваленкер В.А., Тронева Н.В., Доброниченко В.В.* Особенности состава главных рудообразующих минералов трубообразных рудных тел Кочбулакского месторождения // Методы исследования рудообразующих сульфидов и их парагенезисов. М.: Наука. **1980**. С. 140–164.
- Коваленкер В.А., Цонев Д., Бресковска В.В., Малов В.С., Тронева Н.В.* Новые данные по минералогии медноколчеданных месторождений Центрального Среднегорья Болгарии // Метасоматизм, минералогия и вопросы генезиса золотых и серебряных месторождений. М.: Наука. **1986**. С. 91–110.
- Мозгова Н.Н., Цепин А.И.* Блёклые руды // М.: Наука. **1983**. 279 с.
- Новгородова М.И., Цепин А.И., Дмитриева М.Т.* Новый изоморфный ряд в группе блёклых руд // ЗВМО. **1978**. № 1. С. 100–110.
- Сахарова М.С., Лебедева Н.В., Чубаров В.М.* Первая находка редких минералов теллура — голдфилдита, раклиджита, самородного теллура // ДАН СССР. **1984**. Т. 278. № 5. С. 1217–1220.
- Спиригонов Э.М.* Типоморфные особенности блёклых руд некоторых плутогенных, вулканогенных, телетермальных месторождений золота // Геология рудных месторождений. **1987**. № 6. С. 83–92.
- Спиригонов Э.М., Багалов А.С.* Эволюция состава блёклых руд вулканогенного месторождения Кайрагач в Восточном Узбекистане // Геология рудных месторождений. **1983**. № 4. С. 108–114.
- Спиригонов Э.М., Округин В.М.* Селенистый голдфилдит — новая разновидность блёклых руд // ДАН СССР. **1985**. Т. 280. № 2. С. 476–478.
- Frenzel G., Ottemann J., Manhal Al-Tabaqchali, Huber B.* The Calabona copper ore deposit of Alghero, Sardinia // N. Jb. Miner. **1975**. H. 2. S. 107–155.
- Ransome F.L., Emmons W. H., Carrey G.H.* The geology and ore deposits of Goldfield, Nevada // Geol. Surv. Prof. Paper. **1909**. № 66.

УДК 553.25:553.2.29

## МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НЕКОТОРЫХ МНОГОМЕТАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РОССИИ, СРЕДНЕЙ АЗИИ, КАЗАХСТАНА И РОЛЬ МИНЕРАЛОВ-СОРБЕНТОВ ПРИ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТАЛЛОВ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

А.А. Черников

*Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, cher@fmm.ru*

В.Т. Дубинчук, Д.О. Ожогин, Н.И. Чистякова

*Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья (ФГУП ВИМС), Москва, vims@df.ru*

Установленное сходство в распределении минеральных ассоциаций в геологическом разрезе Онежских месторождений Карелии и экзогенных инфильтрационных урановых месторождений Средней Азии и Казахстана свидетельствует об их генетической близости. Минеральные комплексы пород севера Урала, Кадаро-Удоканского прогиба С-З Забайкалья, где перспективы обнаружения крупных запасов благородных металлов весьма велики, также имеют много общих черт с минерализацией пород Онежского прогиба. Приведенные данные являются дополнительным критерием в пользу неоднократно высказанного утверждения (Черников, 1997, 2001; Черников и др., 2000, 2005, 2007) о возможности наличия крупных или уникальных запасов благородных металлов в первую очередь в районе разведанных уран-ванадиевых месторождений онежского типа. Рассматривается роль минералов-сорбентов при концентрации благородных и других металлов в зоне гипергенеза месторождений изучаемых районов.

В статье 1 таблица, 6 рисунков, список литературы из 56 названий.

Ключевые слова: многометальные месторождения, минералы урана, минералы благородных металлов, минералы ванадия и молибдена, минералы-сорбенты, рентгеноаморфное вещество, зона гипергенеза.

Онежские месторождения в Карелии (Средняя Падма, Царевское, Космозеро и др.) — крупные по запасам ванадия комплексные руды с большим набором химических элементов: V, U, Pd, Pt, Au, Ag, Mo, Cu и другие (Билибина и др., 1991; Мельников и Шумилин, 1995). По ряду геологических особенностей они напоминают месторождения типа несогласия (Лаверов и др., 1992). В то же время по ассоциации с углеродистым веществом, по количеству металлов в рудах и по приуроченности к рассланцеванным алевролитам — это типичные месторождения черносланцевых толщ, Онежские месторождения сложены различными минеральными ассоциациями, которые располагаются зонально в геологическом разрезе (Мельников и Шумилин, 1995; Черников, 1997, 2001). Медные и молибденовые минералы развиты по периферии уран-ванадиевых минеральных ассоциаций, образующих рудные залежи, сменяясь далее от них альбитизацией и рассеянной пиритизацией пород. Сульфоселениды и селениды распространены во фронтальной части уран-ванадиевых залежей, сменяемых зоной гематитизированных пород (глубинной зоной окисления). Современная приповерхностная зона окисления, выразившаяся в осветлении пород, развитии лимонитов и оксидов марганца, прослеживается от поверхности до глубин 60—150 м, реже — до 250 м, ограничивая уран-ванадиевые залежи свер-

ху. Нижняя часть ее, верхние горизонты зоны цементации уран-ванадиевых руд и глубинная зона окисления значительно обогащены благородными металлами.

Такое расположение минеральных ассоциаций в геологическом разрезе Онежских месторождений и их характер имеют черты сходства с зональностью, наблюдаемой на экзогенных инфильтрационных урановых месторождениях Средней Азии и Казахстана. Различия заключаются, главным образом, в физико-химических особенностях минералообразования при глубинном и околоповерхностном гипергенезе. В пластовых околоповерхностных инфильтрационных урановых месторождениях Средней Азии и Казахстана отсутствуют альбитизация и гематитизация пород, характерные для месторождений онежского типа. Но в них проявлена лимонитизация проницаемых пород, образуя пластовую приповерхностную зону окисления, которая, как и глубинная зона окисления на месторождениях онежского типа, сменяется по падению пласта урановой минерализацией, иногда с ванадиевыми и селеновыми минералами. Уран-ванадиевые, уран-селеновые или урановые руды, как и на месторождениях онежского типа, часто переходят на периферии в зону развития минералов молибдена (иордзита и молибденита), иногда с медью (халькопирит). Молибденовая минерализация, как и на месторождении-

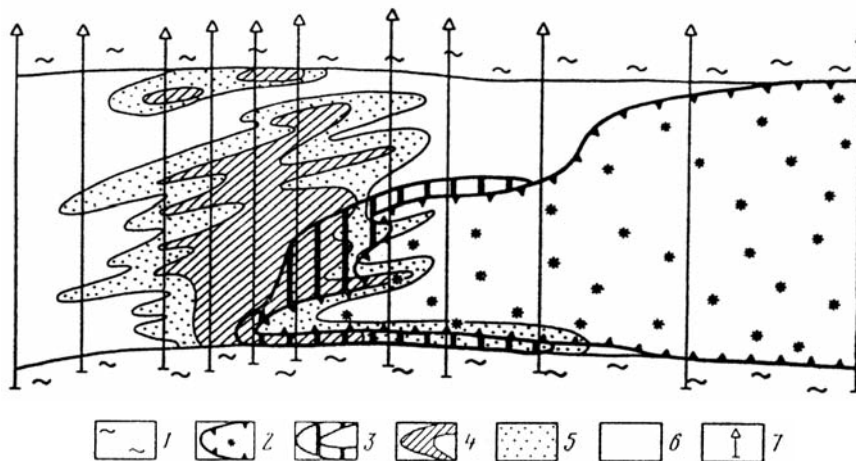


Рис. 1. Распределение золота в профилях рудоконтролирующей зональности в гелтовых отложениях коньяк-сантона пластово-инфильтрационного уранового месторождения Учкудук. 1 – водоупорные алевритоглинистые породы (между ними водопроницаемые песчаные породы); 2 – зона пластового окисления и перегородка ее распространения, 3 – урановые руды; 4–6 – концентрация золота, мг/т: 4 – от 30 до 60, 5 – от 10 до 30, 6 – < 10; 7 – буровые скважины.

ях онежского типа, сменяется по падению пластов зоной рассеянного пирита. Такое совпадение в геохимической и минералогической зональности руд двух типов месторождений свидетельствует об их генетическом сходстве.

Наивысшие содержания благородных металлов в нижних частях приповерхностной зоны окисления месторождений онежского типа составляют для Pd сотни грамм на тонну, для Au (реже для Pt) – десятки грамм на тонну, для Ag – тысячи грамм на тонну. В глубокой зоне окисления (в гематитизированных доломитах), за пределами уран-ванадиевых руд, наибольшие концентрации Pd достигают 22 г/т; Au – 2.5 г/т; Pt – 1.1 г/т и Ag – 330 г/т. В инфильтрационных месторождениях наиболее высокие величины благородных металлов характерны для уран-угольных руд (Кальджат и др., Казахстан), где наибольшие концентрации Ag отмечаются на границе с окисленными породами и составляют в среднем 12 г/т. Содержания золота имеют меньшие значения, но в богатых по урану углях (с Mo, Re, Ge, V, Sc, Y и др.) они достигают 900 мг/т, редко – 1 г/т. В рядовых и бедных урановых рудах содержание золота снижается до 60 мг/т, а металлов платиновой группы еще ниже. Постоянно отмечаются благородные металлы и в других месторождениях пластового окисления. Особенно это характерно для золота, гипергенное образование которого убедительно было установлено еще Ф.В. Чухровым (1950).

Золото отчетливо проявляет себя как спутник урана при экзогенном рудном про-

цессе, хотя максимумы накопления этих металлов не всегда совпадают (Шмариович и др., 1992). Повышенные концентрации Au, от 10 до 30 мг/т, иногда до 60 мг/т, отмечаются уже в зоне пластового окисления (рис. 1). Однако, наибольшие содержания золота, до 60 мг/т, чаще наблюдаются в урановых рудах. Колебание его содержаний от 10 до 30 мг/т прослеживается в последующих зонах молибденовой минерализации и рассеянной пиритизации пород, а также в зоне приповерхностного окисления.

Концентрации металлов платиновой группы в данных месторождениях еще ниже. Следовательно, содержания благородных металлов в пластовых инфильтрационных залежах значительно ниже концентраций их в онежских рудах, на несколько порядков. Тем не менее, при подземном выщелачивании урана в месторождениях учкудукского типа (Узбекистан) золото попутно извлекается в течение десятилетий. Выделения самородного золота из зоны окисления месторождения Учкудук, из приповерхностной зоны окисления онежского типа, и месторождений Южного Казахстана (рис. 2) имеют сходство в микродифракционных картинах, размере наночастиц и в очертании зерен.

Роль гипергенных процессов в концентрации благородных металлов на других месторождениях метаморфических толщ еще не оценена, и работы в этом направлении имеют большие перспективы. Так, В.Д. Тихомирова (2006, 2008) сообщает о находках самородных золота, серебра и меди в рудах медистых песчаников севера Урала. Притом, самородное

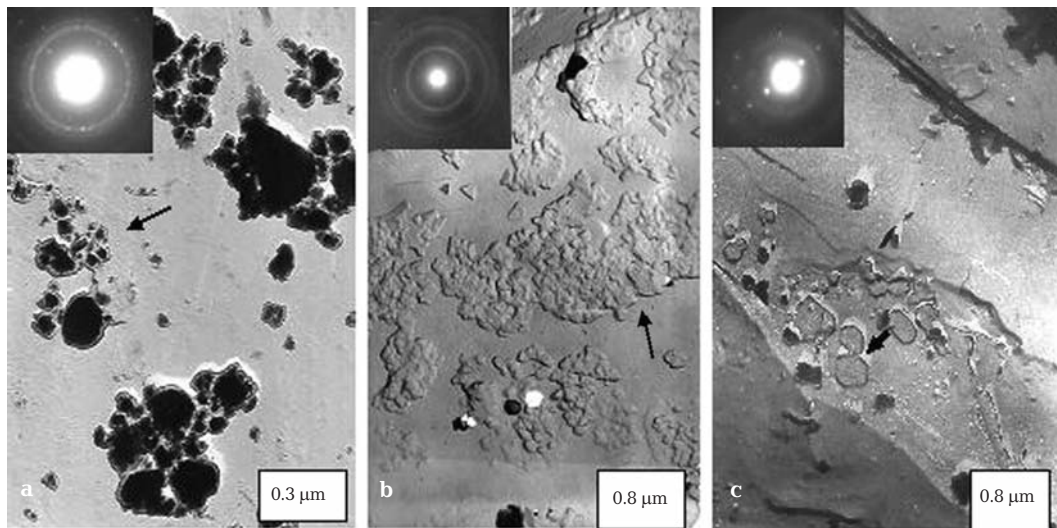


Рис. 2. Реплики с извлечением. Выделения самородного золота на зернах кварца в зоне окисления: а – Онежский тип; б – месторождение Учкудук; с – месторождения в Чу-Сорусуйской впадине (Ю. Казахстан). Стрелками показаны частицы, с которых получены микродифракции.

золото отмечается только в одном месторождении и одном рудопоявлении, тогда как самородная медь и серебро встречаются, хотя и редко, на всех изученных объектах. Самородная медь чаще всего обнаруживается в интенсивно выщелоченных рудах в ассоциации с купритом. Самородное серебро и другие его минералы размерностью в субмикронном диапазоне отмечаются в халькозине, борните и халькопирите. И только в малахите и хризокolle самородное серебро образует скопления до десяти микрон.

О медистых песчаниках месторождения Удокан (Кодаро-Удоканский прогиб С-З Забайкалья), где интенсивно проявлена приповерхностная и глубинная зоны окисления, имеется больше данных. Здесь широко развиты пестроцветные отложения с повышенным содержанием благородных металлов. В халькозин-борнитовых рудах и вмещающих песчаниках Удоканского месторождения содержания золота колеблются от 0.01 до 0.3 г/т, платины – от порога чувствительности анализа до 0.06 г/т, палладия – от порога чувствительности до 0.009 г/т (Гонгальский и др., 2006). Содержание благородных металлов в окисленных малахит-брошантитовых рудах немного выше (по результатам трех проб): Au – от 0.01 до 0.5 г/т; Pd – от порога чувствительности до 0.01 и Pt – от 0.01 до 0.05 г/т (аналитик Г.Е. Белоусов, ИГЕМ РАН, химико-спектральный метод). Наличие в разрезе удоканского комплекса альбититовых метасоматитов с оксидами, титанатами и

молибдатами урана – характерная черта Кодаро-Удоканского прогиба. Пробирным анализом в альбититах установлены повышенные содержания палладия (1.3 г/т) при концентрации золота 0.2 г/т и более (В.В. Кнауф и др., 2000; Татаринцев и др., 2000).

Приведенные данные показывают, что медистые песчаники севера Урала и, особенно, породы Кодаро-Удоканского прогиба, где перспективы обнаружения значительных запасов благородных металлов весьма велики, по своей минерализации в значительной степени сходны с породами Онежского прогиба. К сожалению, в Онежском прогибе детальные исследования проводились только для оценки уран-ванадиевых руд. Разведочных работ по выявлению характера распределения благородных металлов за пределами уран-ванадиевых руд на месторождениях онежского типа не было. В то же время применение комплекса современных высокоразрешающих методов исследования вещества позволило выявить в этих месторождениях практически важные минералогические особенности различных генетических образований.

1. В гидротермальных роскозлит-хромселадонит-доломитовых прожилках благородные металлы образуют селениды, селенид-сульфиды и соединения с висмутом, теллуром и др.

2. В приповерхностной и глубинной зонах окисления распространены присыпки самородных металлов (меди, золота, платины с

Таблица 1. Химический состав самородного золота месторождения Педролампи и из глубинной и приповерхностной зон гипергенеза Онежских месторождений, мас. %

Эл/№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Au	85.7	84.5	84.9	86.6	83.0	70.2	70.8	86.4	93.5	77.6	93.27	93.64	86.69	86.5	84.4
Ag	13.8	14.9	14.3	13.1	13.1	28.2	24.9	13.0	6.3	22.0	4.33	5.66	4.45	11.5	10.6
Fe	—	0.1	0.3	0.1	—	0.3	0.1	—	0.2	—	0.6	0.7	2.89	—	0.2
Hg	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	1.19	—	4.98	н.о.	н.о.
Pd	0.3	0.3	0.2	0.3	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	—	—	—	—	—
Cu	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.9	2.4
Σ	99.8	99.8	99.7	100.1	96.1	98.7	95.8	99.4	100.0	99.6	99.99	99.00	99.01	99.9	97.6

Примечание: анализы 1–10 из глубинной зоны гипергенеза Онежских месторождений (Средняя Пагма и Царевское); 11–13 из гидротермального золото-сульфидного месторождения Педролампи; анализы 14, 15 из приповерхностной зоны окисления Онежских месторождений. Данные микронзондового анализатора фирмы «Tescan», ИГ КарНЦ РАН (анализы 11–13). Все другие данные получены на электронном микроанализаторе УХА-8100 японской фирмы JEOL в ВИМСЕ

палладием), новой природной фазы — палладиевого аналога аурикуприда и др.

3. Самородное золото в гидротермальных прожилках Онежских месторождений не установлено. Поэтому в таблице 1 приведены три анализа (№№ 11–13; Кулешевич, 2008) такого самородного золота из месторождения Педролампи, расположенном на северо-западной границе Онежской впадины. Сравнение их с анализами самородного золота из глубинной (№№ 1–10) и приповерхностной (№№ 14, 15) зон окисления Онежских месторождений показало, что гидротермальное золото по составу заметно отличается от гипергенного. Оно характеризуется высокой чистотой. Содержание Au изменяется в нем от 93.64 до 86.69%, а в гипергенном — 86.6 до 70.2%. Больше в нем Fe — от 2.89 до 0.6% и Hg — от 4.98 до 1.19%, при отсутствии или 0.3% Fe — в гипергенном. Для серебра наблюдается обратная закономерность — от 5.66 до 4.33% его содержится в гидротермальном и от 28.2 до 6.3% — в гипергенном. Кроме того, в гипергенном самородном золоте отмечается иногда медь в количестве 1.9 и 2.45% и палладий — 0.2–0.3%.

4. Золото в приповерхностной зоне окисления с содержанием благородных металлов ниже 10 г/т имеет неправильную комковатую форму частиц, размером 0.1 мкм и менее.

5. В верхней части глубинной зоны окисления золото образует веретенообразные частицы, размером 2–3 мкм, которые подвергнуты разрушению. Ближе к средней части глубинной зоны окисления золото рассеяно в поликристаллических лейстах самородной меди, размером в десятки мкм. Здесь же установлены обособления самородной платины, содержащей палладий.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что процессы гипергенеза на Онежских месторождениях значительно

проявлены. При этом выщелачивание и перераспределение благородных металлов в зоне окисления уменьшаются с глубиной. Размер зерен самородных металлов в этом направлении увеличивается, что дает основание полагать наличие больших концентраций благородных металлов в нижних частях глубинной зоны окисления. Такой вывод является дополнительным критерием, как и ранее приведенные данные, в пользу неоднократно высказанного утверждения (Черников, 1997, 2001 и др.; Черников и др., 2000, 2005, 2007) о возможности наличия крупных или уникальных запасов благородных металлов, в первую очередь вблизи разведенных уран-ванадиевых месторождений.

### Роль минералов-сорбентов и рентгеноаморфного вещества в концентрации благородных и других металлов в зоне гипергенеза

Все образования зоны гипергенеза, как это было показано И.И. Гинзбургом и И.А. Руквишниковой (1951), Ф.В. Чухровым (1955), А.П. Никитиной (1968), А.А. Черниковым (1981; Chernikov, 1982; Chernikov *et al.*, 2006), И.В. Витовской и Ю.Ю. Бугельским (1982), Савко и другими (2007), содержат глинистые минералы, оксиды и гидроксиды Fe, Al, Mn, Si, плохо раскристаллизованные и рентгеноаморфные продукты, которые адсорбируют различные рудные элементы. Ранее было выделено (Черников, 1992) пять главных групп интенсивных природных сорбентов химических элементов и соединений, которые характерны для гипергенных образований Онежских и других месторождений. Природные сорбенты этих пяти групп объединяют большое количество минеральных и органических образований. Преобладающая часть

их имеет кристаллическое строение, меньшая — рентгеноаморфное: опал, аллофан, нераскristализованные или наноразмерные оксиды и гидроксиды алюминия, кремния, железа, марганца и другие широко распространены в коре выветривания различных кристаллических пород, а также в зоне гипергенеза выше рассмотренных и других рудных месторождений.

Среди кристаллических минералов-сорбентов, имеющих сложный, часто переменный состав, большинство обладает большой сорбционной емкостью. Прежде всего, это относится к монтмориллонит-сапонитам, в которых межпакетные катионы легко обмениваются, и их состав может изменяться от одновалентных простых —  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  или двухвалентных  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , до таких сложных, как  $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$  или  $\text{RNH}_3^+$ .

Минералы-сорбенты и плохо раскristализованное, нераскristализованное минеральное или органическое вещество выше упомянутых пяти групп являются главными компонентами таких распространенных гипергенных пород и полезных ископаемых, как бентониты, бокситы, латериты, цеолиты, перлиты, сапропель, уголь, торф, битумы и другие. Характеристика их дана в многочисленных публикациях на русском и иностранных языках. Необходимо еще раз подчеркнуть то, что природные сорбенты сложены несколькими, часто значительно различающимися минералами-сорбентами, нераскristализованным минеральным и органическим веществом, а во многих образованиях кор выветривания, в почве и торфе присутствует живое вещество в значительных количествах (Вернадский, 1926; Изучение..., 1970; Торфяные и сапропелевые месторождения, 1982; Школьник и др., 2004; Савко и др., 2007). В бокситах, фосфоритах, некоторых марганцевых, железных, золотых и других рудах присутствует биоморфное рудное вещество. Поэтому эти руды всегда обладают комплексом свойств, характеризующих их сорбцион-

ные особенности. В частности, большинство природных сорбентов, особенно таких, как лимониты, латериты, опоки и другие, имеют полимодальный характер распределения объема пор, трещин и каналов по размерам и относятся к смешаннопористым. В них различаются микропоры, мезопоры и макропоры. Макропоры являются наиболее крупными артериями, по которым осуществляется подвод сорбтива через мезопоры к микропорам. В микропорах происходит большая часть адсорбции вещества (Тарасевич и Овчаренко, 1975; Кельцев, 1984) в промышленных установках. Тогда как мезопоры и макропоры в естественном состоянии помимо транспортных функций играют значительную роль при хемсорбции, десорбции и трансформационных преобразованиях, так как это единственные каналы, по которым происходит циркуляция природных растворов, а просачивание подземных вод осуществляется несравненно медленнее в сравнении с циркуляцией жидкостей в экспериментальных установках. Поэтому именно макропоры, каналы и трещины в природных условиях содержат основную долю продуктов таких процессов (рис. 3). По ним происходит образование, в том числе прожилковое, рудных минералов, в данном случае  $\beta$ -уранофана, а сорбирующие минералы — цеолиты и глинистое вещество, судя по радиографии, также обогащены ураном.

Обогащение химическими элементами минералов-сорбентов, коллоидных частиц, органического вещества и микроорганизмов происходит: 1) благодаря соосаждению сорбента и адсорбирующего вещества; 2) обменным реакциям из растворов, просачивающихся через сорбент; 3) адсорбции, а также абсорбции, хемсорбции, биосорбции и капиллярной конденсации из растворов и газов, с которыми соприкасается сорбирующие минералы и вещество.

При соосаждении сорбция химических элементов коллоидными частицами и микроорганизмами начинается в растворе. Наибо-

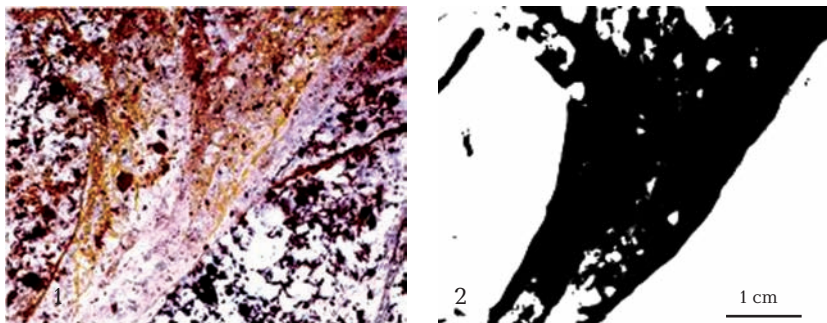


Рис. 3. Выделение  $\beta$ -уранофана в цеолит-глинистой брекчии и в цеолитизированном граните. Желтые выделения и прожилки —  $\beta$ -уранофан. Темно-коричневые пятна — гематизированные обломки гранита. 1 — полированный шиф, 2 — радиография шифа.

лее широко это явление проявляется при формировании осадков в океанической, озерной и речных средах. В осадках озер, рек, морей и океанов, в том числе в железо-марганцевых конкрециях, накопление Pb, Bi, Th, U, Au, Ag, Ta, Se, Ge, Tl и многих других химических элементов происходит главным образом или только в результате соосаждений. Это подтверждают экспериментальные данные и анализ фактических данных (Перельман, 1979; Bowen, 1979; Eislser, 1981; Батулин и др., 1989; Гордеев, Орешкин, 1990; Перцев и др., 1990).

Обменные реакции и другие сорбционные процессы (второй и третий способы извлечения химических элементов и соединений из подземных вод природными сорбентами) имеют сложные взаимоотношения. Разграничение собственно ионного обмена и других сорбционных процессов теряет всякий смысл, например, для таких минералов, как цеолиты и смектиты, которые сочетают разные способы извлечения ионов из растворов. Именно в результате ионного обмена и других сорбционных процессов изменяются с глубиной pH, Eh, минерализация и хими-

ческий состав трещинно-жильных вод складчатых областей и пластовых вод артезианских бассейнов и происходят последовательные трансформационные преобразования слоистых силикатов через разупорядоченные и упорядоченные смешанослойные минералы до хлоритов и слюд. Таким же образом в щелочных массивах формируются гипергенные карбонаты, сульфаты, воднорастворимые силикаты, фосфаты и другие минералы (Черников, 1992, 2001; Черников и др., 1994). Необходимо только подчеркнуть, что слабая устойчивость в гипергенных условиях нефелина — основного порообразующего минерала щелочных массивов, позволяет представить его легкий переход в гипергенные силикаты при выщелачивании просачивающимися от поверхности в глубинные горизонты массивов подземными водами калия и натрия из тетраэдрического алюмосиликатного каркаса, который трансформируется при этом в октаэдрически-тетраэдрические алюмосиликатные слои. При частичном выщелачивании натрия и калия из нефелина и вхождении  $H_3O^+$  в кристаллическую решетку формируется иллит или смешанослойные минералы; при полном выщелачивании щелочей из нефелина и насыщении OH решетки новообразуемого минерала образуется каолинит, пиррофиллит и другие глинистые минералы, содержащие из водородных оксидов только OH в своей структуре. Просачивающиеся от поверхности слабокислые воды, в связи с этим, уже на глубине нескольких метров становятся слабощелочными, а на глубине сотен метров — иногда фтор-силикатными сильнощелочными с pH = 12 (Крайнов и др., 1969). Благодаря сорбционным и трансформационным процессам, при взаимодействии щелочных подземных вод с вмещающими породами происходит формирование легко растворимых жильных минералов. Процессы образования таких минералов рассматривались неоднократно (Дорфман, 1962; Дорфман и др., 1981; Чесноков и др., 1982; Черников и др., 1994; Черников, 2001). Они являются типоморфными минералами, формирующимися при глубинном гипергенезе в щелочных породах.

Известное накопление золота и других металлов в зоне окисления и коре выветривания месторождений Урала, Алтая, Казахстана, Узбекистана и других стран (Шаддун, 1948; Чухров, 1950; Голованов, 1961; Петровская, 1973; Мурзин, Малогин, 1987; Черников, 1992) связано именно с этими процессами. На рисунке 4 показано выделение самородного золота в результате такого

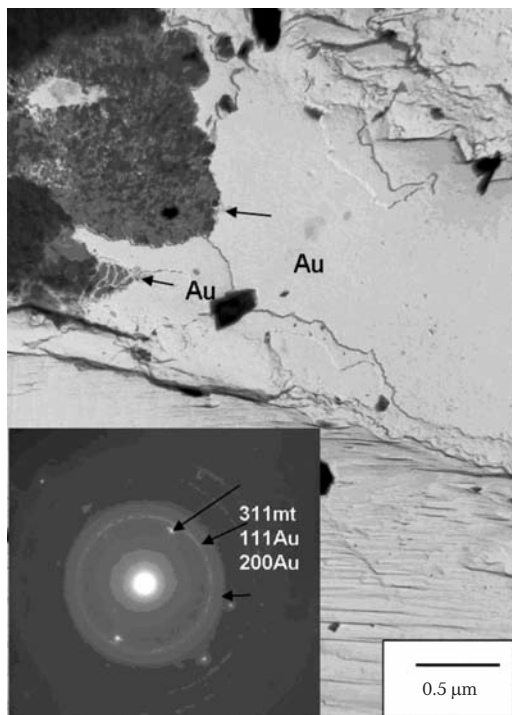


Рис. 4. На поверхности якобсита (Усинское м-ние, Кузнецкое Алатау) наблюдаются пленочные обособления самородного золота (показаны стрелками). Микродифракционная картина приведена рядом, на ней присутствуют кольцевые отражения самородного золота и якобсита (311 mt).

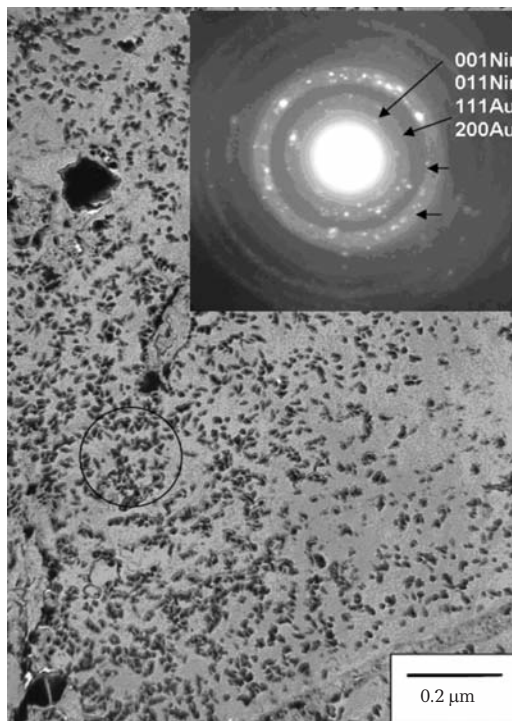


Рис. 5. На поверхности зерна кварца (поле рисунка) наблюдаются тонкодисперсные обособления ассоциаций самородного золота и нингиюита, месторождение Хиагда, Витимское плато. Микродифракционная картина приведена в правом верхнем углу рисунка, она получена с участка, показанного кружком. На ней присутствуют отражения (111), (200) самородного золота и (001), (011) нингиюита.

процесса на железо-марганцевом оксиде — якобсите.

На Олимпиадском месторождении (Енисейский Кряж), где основные крупные запасы золота и платиноидов связаны с корой выветривания, установлено развитие самородного золота в виде глобулярных выделений размером 0.3–4.0 мкм на поверхности метакolloидных почек вольфрамсодержащего трипугиита (Сергеев, Самогин, 1990). Наиболее часто самородное золото выделяется в виде тонкой присыпки в метакolloидных гидроксидах железа (Петровская, 1973). Для золотоносных кор выветривания обычна приуроченность золота к зональным конкрециям лимонита в зонах развития глинистых минералов. Это наблюдалось на месторождениях Голден-Гроув и Кульгарди в Австралии, Фазенда-Нова в Бразилии, Нуламбур в Индии и в профиле коры выветривания кварц-мусковитовых сланцев Светлинского и Катаблинского месторождений Урала (Wilson, 1984; Bhaskara *et al.*, 1983; Nair *et al.*, 1987; Кузнецова, 2000).

Комплекс сорбционных и ионообменных процессов может приводить к накоплению других химических элементов и соединений. Хемсорбционные, а также последующие трансформационные и десорбционные преобразования, ведут к формированию минеральных ассоциаций и руд настуран-цеолитовых,  $\beta$ -уранофан-цеолитовых (рис. 3), фосфатов уранила-глинистых, шрекингерит-глинистых (Бойцов, Легиерски, 1977; Черников и др., 1983; Черников, 1981, 1992, 2001), серебро-глинистых, серебро-цеолитовых, серебро-гетитовых, золото-гетитовых (Артеменко, 1981; Сахарова и др. 1983; Шило и др., 1992; Черников, 1992; Двуреченская, 2001). На месторождении Хиагда, Витимское плато в результате подобных процессов произошла концентрация выделений нингиюита с золотом, а также тонкодисперсных ассоциаций самородного золота и нингиюита на зернах кварца (рис. 5).

Кроме известных случаев сорбции (Ni и Co — гетитом и нонтронитом, урана и редких земель — апатитом) установлены высокие концентрации Au, Pd, Pt, Ag в оксидах Fe, Mn, Al из кор выветривания Урала, Алтая, Забайкалья и других районов России и зарубежных стран

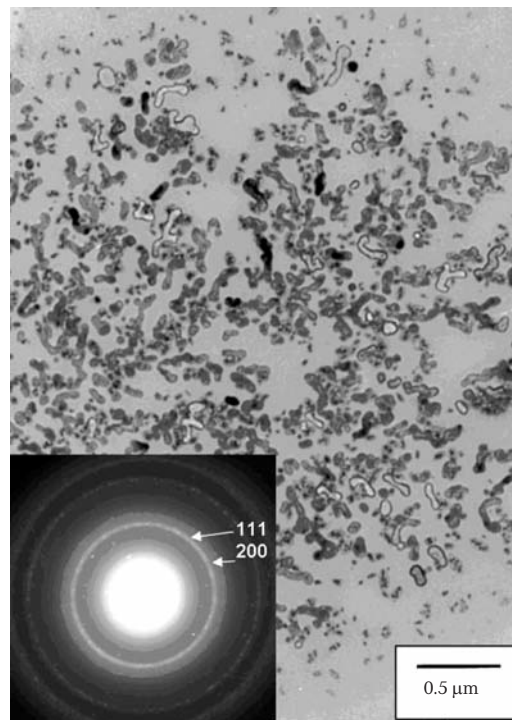


Рис. 6. Выделения самородного золота (темно-серое, серое и светло-серое) на поверхности оксида марганца (поле рисунка) (Никополь, Украина). Микродифракционная картина приведена в левом нижнем углу.

(Chernikov *et al.*, 2006; Савко и др., 2007). На Никопольском марганцевом месторождении (Украина) выявлены такие выделения самородного золота на оксидах марганца (рис. 6).

Сорбционные процессы играли значительную роль в формировании руд редких металлов (Nb, Ta, Be, Zr, TR, Li, Ti) в коре выветривания ряда областей России. Детальные геологические и минералогические работы в этих районах имеют высокие перспективы установить здесь промышленные месторождения урана, благородных и других металлов.

### Заключение

В результате проведенных исследований установлены сходные черты в расположении минеральных ассоциаций в геологическом разрезе полиметаллических Онежских месторождений с минералого-геохимической зональностью, наблюдаемой на экзогенных инфильтрационных месторождениях Средней Азии и Казахстана, которые свидетельствуют об их генетической близости. Некоторые различия в минеральном составе их отвечают физико-химическим особенностям минералообразования при глубинном и приповерхностном гипергенезе двух рассматриваемых типов месторождений. Эти различия отразились и на содержании благородных металлов. Более высокие концентрации благородных металлов в Онежских месторождениях, в которых интенсивно проявился глубинный гипергенез, минералогические особенности различных генетических образований, форма выделений, их размер и характер распределения в зонах дают основание подтвердить ранее высказанное положение о возможности обнаружить крупные и уникальные запасы благородных металлов, в первую очередь вблизи разведанных уран-ванадиевых месторождений.

Выявлены близкие черты в минеральных ассоциациях пород Онежского прогиба, Южного Урала и, особенно, Кодаро-Удоканского прогиба, в котором перспективы обнаружения значительных запасов благородных металлов весьма велики.

Комплекс сорбционных, ионообменных, хемсорбционных процессов объясняет причины зонального расположения типоморфных минеральных ассоциаций и формирования фтор-силикатных с высоким рН прудземных вод в щелочных массивах. Сорбционные, а также последующие трансформационные и десорбционные преобразования сформировали значительный ряд практически важных геохимических и минеральных ассоциаций и

руд в зоне гипергенеза Урала, Алтая, Забайкалья и других районов России и зарубежных стран. Последующее геохимическое, минералогическое и геологическое изучение зоны гипергенеза месторождений, рудопроявлений и аномалий этих районов приведет к значительному увеличению сырьевых ресурсов урана, благородных и других металлов в нашей стране и за рубежом. Наличие месторождений с легко растворимыми минералами уранила позволяет рекомендовать отработку их подземным выщелачиванием урана на месте естественного залегания руд или кучным выщелачиванием. При таких методах отработки будет экономически выгодным вовлекать в разработку не только балансовые, но и забалансовые руды (до 0.01% U) и блоки пород с низким содержанием урана (возможно, до 0.005%, а может быть и ниже) в виду легкого его извлечения. Запасы этих руд значительно увеличатся, вплоть до крупных и суперкрупных. В первую очередь это касается шрекингеритовых скоплений в Монголии, Казахстане, возможно, США и других странах с аридным климатом, а так же  $\beta$ -уранофан-цеолитовых руд и руд с минералами уранила в ассоциации с глинистым веществом месторождений Забайкалья и других районов России и зарубежных стран.

### Литература

- Артеменко О.В. О минералогических особенностях регенерированных рудных минералов из сереброносных гидротермальных жил // Вести МГУ. Сер. геол. **1981**. № 6. С. 93–97.
- Батурич Г.Н., Савенко В.С., Юшина И.Г. Об ассоциациях химических элементов в океаническом осадочном цикле // Докл. АН СССР. **1989**. Т. 309. № 6. С. 1453–1457.
- Билибина Т.В., Мельников Е.К., Савицкий А.В. О новом типе месторождений комплексных руд в Южной Карелии // Геол. рудных м-ний. **1991**. Т. 33. № 6. С. 3–13.
- Бойцов В.Е., Легиерски Я. Последовательность и время минералообразования на некоторых гидротермальных урановых месторождениях // Геол. рудных м-ний. **1977**. № 1. С. 39–50.
- Вернадский В.И. Биосфера. Очерки I и II. Л.: Научно-техн. изд-во. **1926**. 242 с.
- Витовская И.В., Бугельский Ю.Ю. Никеленосные коры выветривания. М.: Наука. **1982**. 190 с.
- Гинзбург И.И., Руквишников И.А. Минералы древней коры выветривания Урала. М.: АН СССР. **1951**. 715 с.

- Гонгальский Б.И., Сафонов Ю.Г., Кривоуцкая и др. Уникальная Удокан-Чинейская рудно-магматическая система. В кн.: Крупные и суперкрупные месторождения рудных полезных ископаемых. Т. 2. М.: ИГЕМ РАН. **2006**. С. 483–509.
- Гордеев В.В., Орешин В.Н. Серебро, кадмий и свинец в водах реки Амазонки, ее притоков и эстуария. *Геохимия*. **1990**. № 2. С. 244–256.
- Двуреченская С.С. Гипергенные минералы серебряных месторождений. М.: ЦНИГРИ. **2001**. 258 с.
- Дорфман М.Д. Минералогия пегматитов и зоны выветривания в ийолит-уртитях горы Юкспор Хибинского массива. М., Л.: АН СССР. **1962**. 168 с.
- Дорфман М.Д., Горощенко Я.Г., Бирюк Л.И., Князева Д.Н. Взаимодействие ломоносовита с водными растворами фтористого натрия и углекислого газа // Новые данные о минералах. М.: Наука. **1981**. Вып. 29. С. 149–151.
- Изучение торфяного сырья и сапропели. М.: Недра. **1970**. 150 с.
- Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия. **1984**. 592 с.
- Кнауф В.В., Макарьев Л.Б., Ланда Э.А. Новый тип платиновой минерализации // Докл. РАН, геология. **2000**. Т. 371. № 3. С. 347–350.
- Крайнов С.Р., Марьков А.Н., Петрова Н.Т. и др. О существовании в глубоких горизонтах Ловозерского массива фтор-силикатных рассолов с низко щелочной (рН 12) реакцией // *Геохимия*. **1969**. № 7. С. 791–796.
- Кузнецова О.Ю. Минералого-геохимические особенности формирования золотоносных кор выветривания Урала. Автореф. дис. к. г. мин. наук. М.: ИГЕМ РАН. **2000**. 19 с.
- Кулешевич Л.В. Педролампи — золото-сульфидное месторождение в докембрии Карелии // Докл. РАН. **2008**. Т. 422. № 6. С. 802–806.
- Лаверов Н.П., Величкин В.И., Шумилин М.В. Урановые месторождения стран дружества: Основные промышленно-генетические типы и их размещение // *Геол. рудных м-ний*. **1992**. Т. 34. № 2. С. 3–18.
- Мельников Е.К., Шумилин М.В. О возможной модели образования уран-ванадиевых с благородными металлами месторождений в Онежском районе (Карелия) // *Изв. Высших учебных зав-ний. Геол. и разведка*. **1995**. № 6. С. 31–37.
- Мурзин В.В., Малюгин А.А. Типоморфизм золота зоны гипергенеза. Свердловск: УНЦ АН СССР. **1987**. 96 с.
- Никитина А.П. Древняя кора выветривания кристаллического фундамента Воронежской антеклизы и ее бокситоносность. М.: Наука, **1968**. 160 с.
- Перельман А.И. *Геохимия*. М.: Высш. шк., **1979**. 423 с.
- Перцев Н.В., Ульберг З.Р., Коган Б.С. и др. Механизм биогенного концентрирования металлов в шельфовых зонах дефицита наносов // *Геохимия*. **1990**. № 1. С. 112–116.
- Петровская Н.В. Самородное золото. М.: Наука. **1973**. 330 с.
- Савко А.Д., Бугельский Ю.Ю., Новиков В.М., Слукин А.Д., Шевырев Л.Т. Коры выветривания и связанные с ними полезные ископаемые. Воронеж: Истоки. **2007**. 355 с.
- Сахарова М.С., Посохова Т.В., Артеменко О.В. Типоморфизм самородного серебра // *Минералогический журнал*. **1983**. Т. 3. № 3. С. 3–13.
- Сергеев Н.Б., Самтоин Н.Д. Типоморфные минеральные парагенезисы и механизм минералообразования в золотоносных рудообразующих системах коры выветривания // *Экзогенные рудообразующие системы кор выветривания*. М.: Наука, **1990**. С. 207–215.
- Татаринов А.В., Ялович Л.И., Никитин С.Е. и др. Перспективы на платинометальное оруденение в Забайкалье // *Разведка и охрана недр*. **2000**. № 1. С. 58–61.
- Тарасевич Ю.Н., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Изд-во АН УССР, **1975**. 353 с.
- Тихомирова В.Д. Самородные золото и серебро в рудах медистых песчаников севера Урала // *Алмазы и благородные металлы Тимано-Уральского региона. Материалы Всероссий. Совещ. Сыктывкар*. **2006**. С. 223–224.
- Тихомирова В.Д. Минералогия окисленных руд в месторождениях медистых песчаников на севере Урала. Сыктывкар. Геопринт. **2008**. 40 с.
- Торфяные и сапропелевые месторождения. Калинин: Калининский ун-т. **1982**. 154 с.
- Черников А.А. Поведение урана в зоне гипергенеза. М.: Недра. **1981**. 206 с.
- Черников А.А. Природные сорбенты, их поисково-оценочное и экологическое значение // *Изв. РАН. Сер. геологичес.* **1992**. № 3. С. 118–126.
- Черников А.А. Соотношение процессов коры выветривания и гипогенных факторов при формировании комплексных (V, Pd, Pt, Au, U) месторождений онежского

- типа // Главные геологические и коммерческие типы месторождений кор выветривания и россыпей, технологическая оценка и разведка. М.: ИГЕМ РАН. **1997**. С. 117.
- Черников А.А.* Глубинный гипергенез, минерало- и рудообразование. М: Минер. Музей им. А.Е.Ферсмана РАН. **2001**. 100 с.
- Черников А.А., Дорфман М.Д., Двуреченская С.С.* Особенности образования минеральных ассоциаций криогенного и глубинного гипергенеза // Доклады РАН. **1994**. Т. 335. № 4. С. 485–448.
- Черников А.А., Дубинчук В.Т., Ожогин Д.О., Чистякова Н.И.* Особенности нахождения и распределения благородных металлов в рудах и в зоне окисления онежских уран-ванадиевых месторождений Ю. Карелии // Новые данные о минералах. **2007**. Вып. 42. С. 43–49.
- Черников А.А., Дубинчук В.Т., Чистякова Н.И. и др.* Новые данные о ванадиевом гематите, микро- и нанокристаллах ассоциирующих с ним минералов благородных металлов, меди цинка и железа // Новые данные о минералах. Вып. 40. **2005**. С. 65–71.
- Черников А.А., Зенченко А.А., Шивторов И.В.* Ассоциация минералов урана с цеолитами в новом типе урановых месторождений // Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, **1983**. С. 5–13.
- Черников А.А., Хитров В.Г., Белоусов Г.Е.* Роль углеродистого вещества в формировании крупных полигенных комплексных месторождений онежского типа // Углеродсод. Формации в геолог. истории. Петрозаводск: КНЦ РАН. **2000**. С. 194–199.
- Чесноков Б.В., Попов В.А., Никондров С.Н.* Тенардит – мирабилитовая минерализация Ильменских и Вишневых гор Урала – новый тип сульфатной минерализации щелочных массивов // Докл. АН СССР. **1982**. Т. 263. № 3. С. 693–696.
- Чухров Ф.В.* Зона окисления сульфидных месторождений степной части Казахстана. М.: АН СССР. **1950**. 244 с.
- Чухров Ф.В.* Коллоиды в земной коре. М.: АН СССР. **1955**. 672 с.
- Шагдун Т.Н.* Минералогия зоны окисления колчеданного месторождения Бявы на Южном Урале. М.: Тр. ИГиН АН СССР. **1948**. Вып. 96. 103 с.
- Шило Н.А., Сахарова М.С., Кривицкая Н.И. и др.* Минералогические особенности золото-серебряного оруденения северо-западной части Тихоокеанского обрамления. М.: Наука. **1992**. 257 с.
- Школьник Э.Л., Жегалло Е.А., Богатырев Б.А. и др.* Биоморфные структуры в бокситах. М.: Эслан. **2004**. 184 с.
- Шмариович Е.М., Натальченко Б.И., Бровин К.Г. и др.* Поведение благородных металлов при инфильтрационном рудообразовании // Изв. РАН. Сер. геолог. **1992**. № 9. С. 121–132.
- Bhaskara R.A., Barros T.G.C., Adusumilli M.S.* Lateritic gold project. **1983**. Ibid. P. 159–176.
- Bowen N.* Environmental geochemistry. L. Etc., Acad. Press. **1979**. 333 p.
- Chernirov A.A.* Typomorphism of uranium minerals and its practical significance // Inter. Geol. Reviu. **1982**. 24. N 5. P. 567–576.
- Chernikov A., Slukin A., Bugelskiy Yu., Novikov V.* Near-Surface and Deep-Seated Weathering products and large or superlarge ore deposits // 12<sup>th</sup> Quadrennial IAGOD symposium. **2006**. Moscow. 21–24 august 2006. Abstracts. P. 91.
- Eisler R.* Trace-metal concentration in marine organisms. N.Y.: Etc. Pergam. Press. **1981**. 687 p.
- Nair N.G.K.* Lateri. // Chem. Geol. **1987**. V. 60. N 1/4. P. 309–315.
- Wilson A.F.* Origin of quartz-free gold nuggets and supergene gold found in laterites and soils – a review and some new observations // Austral J. Earth Sci. **1984**. V. 31. N 3. P. 203–316.

**Кристаллохимия,  
минералы  
как прототипы  
новых материалов,  
физические  
и химические  
свойства минералов**



УДК 549.07: 549.351.12.: 549.282.283

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ Au И Ag В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ Cu-Fe СУЛЬФИДНОГО РАСПЛАВА

Т.А. Кравченко, Е.Н. Нигматулина

*Институт минералогии и петрографии Сибирского отделения Российской академии наук (ИМП СО РАН), Новосибирск,  
tanyuk@uiggm.nsc.ru*

Изучены формы нахождения примесей (по 1 мас.%) золота и серебра в продуктах кристаллизации расплавов центральной части системы Cu-Fe-S. Установлено, что высокопробное золото (80–82 мас.%) и серебро (98–99 мас.%) в ассоциациях кубического (pc) твердого раствора хейкокитового состава  $Cu_4Fe_3S_8$  с борнитом  $Cu_3FeS_4$  и пирротинном  $Fe_{1-x}S$  кристаллизуются из расплавов, содержащих 47 ат.% S, Cu/Fe = 0.93–0.63. Из расплавов, состава 50 ат.% S, Cu/Fe = 1–0.43 и 47 ат.% S, Cu/Fe = 1.12 в ассоциациях тетрагонального халькопиритового твердого раствора  $Cu_{1-x}Fe_{1+x}S_2$  с кубанитом  $CuFe_2S_3$ , талнахитом  $Cu_9Fe_8S_{16}$ , пиритом  $FeS_2$ , борнитом, и пирротинном кристаллизуются высокопробное золото (84–96 мас.%) и сульфиды типа  $Me_2S$ , где Me: Ag – до 48 ат.%, Au – до 23 ат.%, Cu – до 18 ат.% и Fe – до 2 ат.%. Сделан вывод, что образование Ag-Au-сульфидов происходит при температурах выше 600°C и обусловлено присутствием свободной серы после кристаллизации высокотемпературного кубического (fcc) халькопиритового твердого раствора (iss). Показано, что взаимоотношения Au-Ag фаз с Cu-Fe сульфидами в продуктах совместной кристаллизации из расплава определяются их накоплением в остаточном расплаве в процессе кристаллизации iss и тонкодисперсным рассеиванием серебра при образовании Ag-содержащих сульфидов.

В статье 1 таблица, 8 рисунков, список литературы из 13 наименований.

Ключевые слова: золото, серебро, система Cu-Fe-S.

Золото и серебро являются элементами, встречающимися во всех типах месторождений, где они связаны, в основном, с сульфидными рудами. Несмотря на многочисленные исследования, остаются не решенными вопросы о механизмах накопления и формах нахождения этих элементов в рудообразующих сульфидах. Наименее изучены магматические месторождения. Это делает актуальным экспериментальное исследование поведения золота и серебра при кристаллизации из расплава совместно с сульфидами системы Cu-Fe-S: пиритом  $FeS_2$ , халькопиритом  $CuFeS_2$  и пирротинном  $Fe_{1-x}S$ , которые являются основными концентраторами золота и серебра в сульфидных рудах. Вместе с тем, исследование процесса кристаллизации сульфидного расплава как возможного механизма первичного накопления золота и серебра представляет интерес для понимания условий формирования Au-Ag месторождений разного генезиса.

Система Cu-Fe-S исследована многими авторами. Экспериментальные данные о фазовых соотношениях с участием пирита, халькопирита и пирротина (Yund and Kullerud, 1966; Cabri, 1973; Sugaki и др., 1975; Воган и Крейг, 1981; Tsujimura and Kitakaze, 2004), в общем, согласуются и соответствуют результатам изучения этих минералов (Генкин и др, 1981) в магматических норильских медно-никелевых месторождениях, где установлено до

150 г/т серебра в халькопирите и, в среднем, 13 г/т золота в пирротине (Служеникин, Мохов, 2002). Самыми распространенными собственными минералами золота и серебра в магматических месторождениях являются Au-Ag твердые растворы и акантит  $Ag_2S$ . Эти соединения относятся к системе Ag-Au-S, которая наиболее полно изучена Бартоном (Barton, 1980). Им установлены фазовые соотношения, температуры фазовых переходов, температуры плавления сульфидов. Однако, имеющихся экспериментальных данных не достаточно для интерпретации условий образования природных сульфидных ассоциаций, в которых золото и серебро участвует в качестве примесей.

Целью данной работы является изучение поведения примесей золота и серебра при кристаллизации из расплава совместно с сульфидами системы Cu-Fe-S: халькопиритом, пиритом и пирротинном. При этом не обсуждаются особенности химического состава синтезированных фаз. Основное внимание уделено определению форм нахождения золота и серебра в зависимости от состава синтезированных ассоциаций медно-железистых сульфидов.

### Методика эксперимента

Система Cu-Fe-S использована в качестве модельной макросистемы, в которой золото и

серебро присутствуют в качестве микрокомпонентов (примесей). При этом предполагается, что формы выделения примесей определяются физико-химическими условиями кристаллизации равновесных ассоциаций Cu-Fe сульфидов (макрокомпонентов). Исходя из этого, методом охлаждения расплава экспериментально установлен режим синтеза фазовых ассоциаций макросистемы. Золото и серебро (по 1 мас.%) вводили в синтезированные образцы макросистемы и проводили синтез по режиму синтеза ассоциаций Cu-Fe сульфидов. Количество введенных примесей обусловлено трудностью диагностики оптическими и микрорентгеноспектральными методами содержания меньших, чем 1 мас.%.

В качестве основы для выбора исходных составов расплава использована схема фазовых соотношений центральной части системы Cu-Fe-S, построенная Л.Дж. Кабри (Cabri, 1973). Эта схема согласуется с результатами большинства экспериментальных исследований системы Cu-Fe-S, и на ней видны возможные высокотемпературные и низкотемпературные фазовые ассоциации с халькопиритом пиритом и пирротином (рис. 1). Область халькопиритового твердого раствора — iss на рис. 1 соответствует высокотемпературному кубическому твердому раствору с граноцентрированной (fcc) ячейкой. Она установлена экспериментально при температурах 800–300°C и названа в работе Х.Е. Мервина и Р.Х. Ломбарда (Merwin and Lombard, 1937) промежуточным (iss), а в работе Р.А. Юнда и Г. Куллеруда (Yund and Kullerud,

1966) — халькопиритовым. К области составов этого твердого раствора относятся: кубанит  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ , талнахит  $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ , моихукит  $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$  и хейкокит  $\text{Cu}_4\text{Fe}_3\text{S}_8$ . Вместе с халькопиритом эти минералы слагают обогащенные медью руды норильских медно-никелевых месторождений. Область iss уменьшается с понижением температуры. Ее нижняя граница при 300°C проходит по сечению 47 ат.% S. Исходные составы синтезированных образцов, охватывающие область возможных фазовых ассоциаций халькопирита с пиритом, пирротином и перечисленными выше продуктами кристаллизации iss, показаны черными кружками 1–9 на рисунке 1. Образцы состава от халькопирита до iss с максимальным содержанием железа (Cu/Fe от 1 до 0.43) синтезированы по сечению 50 ат.% S, а состава от iss с максимальным содержанием меди до iss с максимальным содержанием железа при 300°C (Cu/Fe от 1.12 до 0.63) — по сечению 47 ат.% S. Синтез образцов системы Cu-Fe-S проводили из элементов: железо карбонильное А-2 (гранулы), медь В3 и сера ОСЧ, дополнительно обезвоженная плавлением в вакууме (кусочки). Золото и серебро вводились в синтезированные образцы системы Cu-Fe-S в виде кусочков Au-Ag сплава (по 50 мас.%). Вес образцов составлял 110–120 мг. Все образцы были синтезированы методом охлаждения расплава в вакуумированных кварцевых ампулах. Режим синтеза: нагрев до 1100°C, выдержка при 1100°C в течение 12 часов, охлаждение до 850°C по 50° в час, выдержка при 850°C в течение 72 часов, охлаждение до

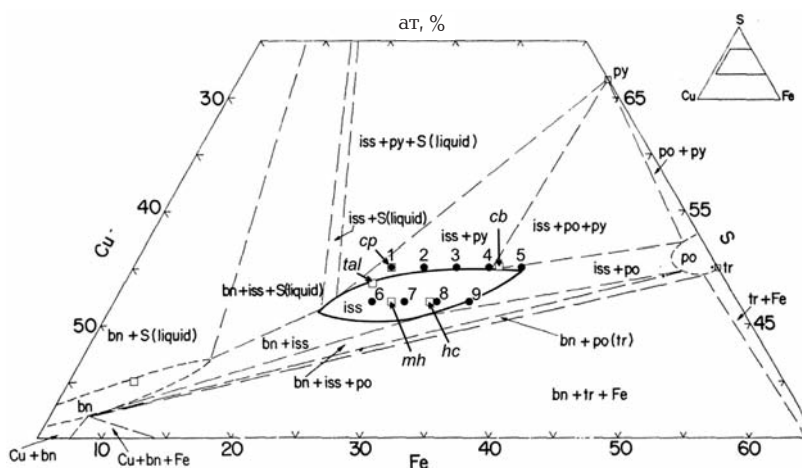


Рис. 1. Фазовые соотношения в центральной части системы Cu-Fe-S при 600°C (Cabri, 1973). Квадратами обозначены стехиометрические составы минералов: халькопирита  $\text{CuFeS}_2$  (cp), талнахита  $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$  (tal), моихукита  $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$  (mh), хейкокита  $\text{Cu}_4\text{Fe}_3\text{S}_8$  (hc), борнита  $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$  (bn), кубанита  $\text{Cu}_2\text{FeS}_3$  (cb), тролита  $\text{FeS}$  (tr) и пирита  $\text{FeS}_2$  (py); po — пирротин  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ . Черными кружками 1–9 показаны исходные составы образцов, синтезированных в данной работе.

300°С по 50° в час, охлаждение до комнатной температуры с выключенной печью. Скорость охлаждения расплава подобрана экспериментально для синтеза всех выбранных образцов системы Cu-Fe-S по одному режиму и последующей оценки поведения примесей золота и серебра в зависимости от состава синтезированных ассоциаций Cu-Fe сульфидов. Охлаждение образцов от 300°С проводилось не закаливанием, а с выключенной печью с целью получения низкотемпературных продуктов кристаллизации *iss*.

После синтеза продукты кристаллизации были изучены методами оптической микроскопии и рентгенографии. Полированные шлифы готовились из половины каждого образца (сечение по центру сверху вниз). Химический состав фаз и распределение примесей по всему объему образцов определены микрозондовым анализом на микроанализаторе «Camebax-Micro» с использованием универсальной программы PMA-96 (Лаврентьев, Усова, 1991). Анализ проводился по рентгеновским линиям: Fe  $K_{\alpha}$ , Cu  $K_{\alpha}$ , S  $K_{\alpha}$ , Ag  $L_{\alpha}$ , Au  $M_{\alpha}$ . В данном наборе наложения рентгеновских линий отсутствуют. Возможное наложение на линию Ag  $L_{\alpha}$  линии Cu  $K_{\beta}$ , в третьем порядке отражения учтено использованием встроенной в программу PMA-96 подпрограммы PLATIN20DEL. Эта подпрограмма представляет собой матрицу дельта-коэффициентов, учитывающих факторы взаимного влияния элементов. Стандартами служили CuFeS<sub>2</sub>, Au и Ag. Ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов 40 нА, угол отбора 40°, время счета 10 сек на каждой аналитической линии, диаметр зонда 2–3 мкм. Погрешность определения всех компонентов находится в пределах 2 отн.%. Предел обнаружения элементов  $C_{\min}$  рассчитан по 2 $\delta$ -критерию при уровне значимости 99%.  $C_{\min}$  в мас. %: Cu – 0.04; Fe – 0.03; S – 0.01; Au – 0.05; Ag – 0.04. Изображения взаимоотношений синтезированных фаз в отраженных электронах сделаны на сканирующих электронных микроскопах JSM 5300 и JSM 6380 LA в ИГЕМ РАН С.Ф. Служеникиным, А.В. Моховым (Кравченко и др., 2005; Kravchenko, Nigmatulina, 2007).

## Результаты

Результаты исследования продуктов кристаллизации расплавов центральной части системы Cu-Fe-S, содержащих по 1 мас.% золота и серебра, представлены в таблице и на рисунках 2–8. При изложении результатов фазы системы Cu-Fe-S называются основны-

ми, а фазы золота и серебра – примесными. При этом для обозначения основных фаз использованы названия их минеральных аналогов. Высокопробные сплавы золота с серебром (> 75 мас.% золота) и серебро (98–99%) обозначены химическими символами Au и Ag. Другие фазы, содержащие золото и серебро, обозначены обобщенными химическими формулами, учитывающими те элементы, содержание которых не менее 5 ат. %.

Основная масса образца 1 состоит из халькопирита стехиометрического состава. По краям слитка, в основном на верхней поверхности, присутствуют борнит и пирит (рис. 2а). Примесные фазы кристаллизуются в виде мелких капель и прожилков по всей массе образца, и это затрудняет их диагностику. При микроскопическом изучении с большим увеличением видно, что они обладают разным отражением и располагаются, в основном, на границах зерен основных фаз, в порах, трещинах и на поверхности образца. Состав наиболее крупных и ярких зерен соответствует высокопробному золоту с небольшим количеством меди и железа (рис. 2б). Зерна с меньшей величиной отражения удалось проанализировать только в краевой части образца. Это сульфиды (Ag,Au,Cu)<sub>2</sub>S (рис. 2с). В халькопирите и борните установлено переменное содержание серебра (0–0.8 мас.%), как в разных зернах, так и в пределах одного зерна.

Образец 2 сложен преимущественно халькопиритом (рис. 3а). При исследовании с большим увеличением обнаружен кубанит CuFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в виде структуры распада с халькопиритом (рис. 3д). Так же, как и для образца 1, характерно расположение высокопробного золота между зернами халькопирита (рис. 3с). Наиболее крупные зерна примесных фаз расположены на поверхности образца и представлены сульфидом (Ag,Cu)<sub>2</sub>S и Au-Ag сплавом (рис. 3а, б). На рисунках 3с и 3д, кроме зерен золота, видны мелкие белые зерна с меньшей, чем у золота, величиной отражения. Анализы основных фаз, содержащих такие зерна, обозначены в таблице (ср + сб)\*.

В образцах 3 и 4 основные фазы представлены халькопиритом, кубанитом и пиритом (рис. 4а), а в образце 5 еще и пирротинном (рис. 5а). На поверхности этих образцов в незначительном количестве присутствует борнит (рис. 4с; 5а, d). Как и в образце 2, халькопирит и кубанит образуют структуру распада, различимую только при больших увеличениях (рис. 4б, 5с). Состав Au-Ag фаз и их взаимоотношения с Cu-Fe сульфидами та-

Экспериментальное исследование форм нахождения Au и Ag  
в процессе кристаллизации Cu-Fe сульфидного расплава

59

Таблица 1. Результаты исследования продуктов кристаллизации расплавов системы Cu-Fe-S, содержащих по 1 мас.% Ag и Au

№	Исх. состав: S; Cu; Fe, ат.%	Синтезированные фазы	Состав: ат.%/мас.%					Сумма мас.%
			Ag	Au	Cu	Fe	S	
1	50; 25; 25 1	cp	0.03	0.00	25.03	24.48	50.47	99.26
			0.06	0.00	34.48	29.64	35.08	
		py	0.00	0.00	0.087	33.08	66.83	100.34
			0.00	0.00	0.138	46.40	53.80	
		bn	0.39	0.00	49.74	7.86	42.02	100.65
			0.85	0.00	63.77	8.86	27.17	
		Au	7.22	80.72	7.45	4.61	0.00	100.43
			4.50	91.71	2.73	1.49	0.00	
		(Ag,Au,Cu) <sub>2</sub> S	40.16	12.99	10.20	1.61	35.05	102.09
			50.53	29.84	7.56	1.05	13.11	
	то же	29.45	22.74	5.81	2.41	39.58	101.97	
		34.35	48.44	3.99	1.46	13.73		
2	50; 22.5; 27.5 0.82	cp	0.09	0.00	23.61	26.22	50.07	99.54
			0.21	0.00	32.61	31.83	34.89	
		cb	0.14	0.00	18.66	30.38	50.81	99.34
			0.33	0.00	25.99	37.26	35.76	
		Au	4.61	90.46	1.97	2.96	0.00	100.12
			2.68	95.88	0.68	0.89	0.00	
		(Ag,Cu) <sub>2</sub> S	47.71	0.00	18.24	0.67	32.78	99.89
			66.17	0.00	16.09	0.50	14.13	
		(cp + cb)*	19.83	0.00	16.96	21.20	42.01	100.26
			37.31	0.00	18.80	20.65	23.50	
3	50; 20; 30 0.67	cp	0.24	0.00	22.64	27.21	49.92	98.90
			0.56	0.00	32.78	31.03	34.53	
		cb	0.11	0.00	16.91	32.53	50.45	98.34
			0.26	0.00	23.37	39.52	35.19	
		py	0.00	0.00	0.17	33.41	66.41	99.31
			0.00	0.00	0.27	46.26	52.78	
		bn	0.67	0.00	50.27	8.64	40.42	99.19
			1.43	0.00	62.80	9.48	25.48	
		Au	23.44	71.77	3.11	1.03	0.654	100.39
			14.98	83.77	1.17	0.34	0.124	
	(Cu,Ag) <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	18.63	0.84	38.64	0.67	41.22	99.97	
		33.54	2.78	40.98	0.62	22.05		
4	50; 17.5; 32.5 0.54	cp	0.17	0.00	21.07	28.53	50.23	98.92
			0.41	0.00	29.03	34.56	34.92	
		cb	0.09	0.00	17.74	31.01	51.16	99.53
			0.28	0.00	25.25	38.00	35.80	
		py	0.00	0.00	0.04	33.33	66.63	99.14
			0.00	0.00	0.06	46.13	52.94	
		bn	0.23	0.00	51.90	7.54	40.33	99.00
			0.49	0.00	64.83	8.27	25.41	
		Au	17.08	78.48	2.81	0.95	0.68	99.97
			10.50	87.84	1.01	0.30	0.12	
	(Ag,Au,Cu) <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	27.02	13.09	14.73	1.13	44.03	99.83	
		36.72	32.58	11.81	0.78	17.94		
5	50; 15; 35 0.43	cp	0.27	0.00	19.54	29.93	50.26	99.08
			0.63	0.00	27.02	36.37	35.06	

Таблица 1. Продолжение

		cb	0.33	0.00	17.68	31.49	50.50	
			0.77	0.00	24.54	38.40	35.35	99.06
		po	0.00	0.00	0.42	46.05	53.53	
			0.00	0.00	0.62	59.20	39.51	99.33
		py	0.00	0.00	0.12	33.21	66.67	
			0.00	0.00	0.19	46.14	53.17	99.50
		bn	0.44	0.00	52.53	7.14	39.88	
			0.92	0.00	65.54	7.84	25.10	99.40
		Au	6.23	84.55	3.88	4.43	0.92	
			3.72	92.31	1.37	1.37	0.16	98.93
		(Ag,Au,Cu) <sub>2</sub> S	30.72	13.65	16.17	1.60	37.87	
			40.64	32.97	12.60	1.09	14.89	102.19
6	47; 28; 25	cp	0.00	0.00	25.43	24.71	49.86	
	1.12		0.00	0.00	34.86	29.76	34.48	99.10
		tal	0.00	0.00	27.04	24.12	48.84	
			0.00	0.00	36.68	28.75	33.42	98.85
		bn	0.06	0.00	48.76	11.26	39.92	
			0.12	0.00	62.35	12.66	25.76	100.89
		Au	10.44	82.18	3.79	2.63	0.96	
			6.31	90.74	1.35	0.82	0.18	99.40
		(bn + cp)*	10.33	0.00	34.87	16.65	38.15	
			20.19	0.00	40.13	16.84	22.15	99.31
		(cp + tal)*	13.77	0.00	24.74	21.16	40.13	
			26.24	0.00	28.29	21.77	23.27	99.58
7	47; 25.5; 27.5	hk	0.00	0.00	24.08	28.17	47.76	
	0.93		0.00	0.00	32.81	33.74	32.84	99.39
		bn	0.00	0.00	52.81	9.14	48.05	
			0.00	0.00	67.32	10.24	24.47	102.03
		Au	25.36	66.48	7.39	0.17	0.60	
			16.75	80.15	2.87	0.06	0.12	99.95
		Ag	97.86	0.00	1.44	0.56	0.14	
			97.90	0.00	0.84	0.29	0.04	99.07
8	47; 23; 30	hk	0.00	0.00	23.29	29.19	47.52	
	0.77		0.00	0.00	31.73	34.96	32.68	99.36
		bn	0.00	0.00	49.20	10.85	39.95	
			0.00	0.00	62.87	12.18	25.75	100.80
		Au	19.82	68.39	10.02	1.27	0.49	
			13.12	82.36	3.90	0.44	0.10	99.92
		Ag	98.32	0.00	0.89	0.57	0.22	
			99.52	0.00	0.53	0.30	0.07	100.42
9	47; 20.5; 32.5	hk	0.00	0.00	22.56	30.12	47.32	
	0.63		0.00	0.00	30.75	36.09	32.55	99.39
		bn	0.00	0.00	49.20	10.85	39.95	
			0.00	0.00	62.87	12.18	22.75	100.80
		po	0.00	0.00	1.65	47.85	50.49	
			0.00	0.00	2.37	60.46	36.62	99.46
		Au	20.34	66.92	11.57	1.00	0.17	
			13.54	81.28	4.54	0.35	0.03	99.74
		Ag	98.01	0.00	1.01	0.69	0.29	
			99.10	0.00	0.60	0.36	0.09	100.15

Примечание: cp – халькопирит  $CuFeS_2$ , py – пирит  $FeS_2$ , bn – борнит  $Cu_3FeS_4$ , cb – кубанит  $CuFe_2S_3$ , tal – таллахит  $Cu_9Fe_8S_{16}$ , hc – хейкокит  $Cu_4Fe_5S_8$ , po – пирротин  $Fe_{1-x}S$ , \* – Cu-Fe сульфиды с тонкодисперсной вкрапленностью Ag-содержащих фаз.

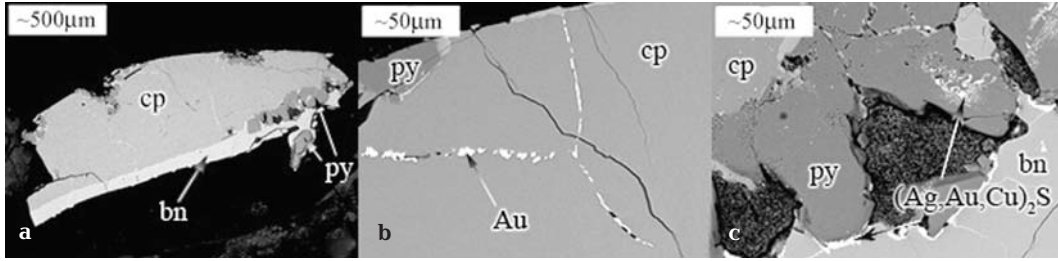


Рис. 2. Образец 1: а – общий вид образца с халькопиритом (cp), борнитом (bn) и пиритом (py); б – Au между зернами халькопирита; с – Ag-Au-Cu сульфиды в пирите и между зернами пирита и борнита.

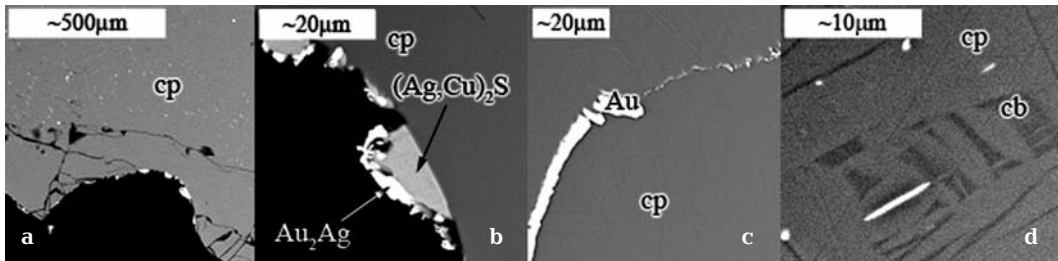


Рис. 3. Образец 2. Au-Ag фазы (белые) в ассоциации с халькопиритом (cp) и кубанитом (cb): а, б – основная масса: халькопирит, на поверхности образца сульфиды  $(Ag,Cu)_2S$  и Au-Ag сплавы; с – высокопробное золото между зернами халькопирита; d – халькопирит-кубанитовая матрица.

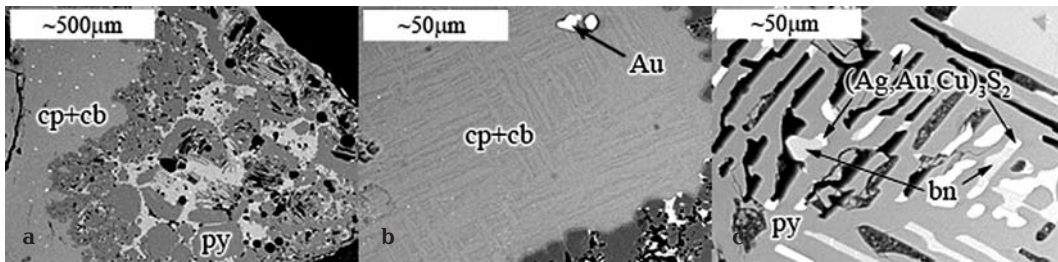


Рис. 4. Образец 4: а – Au-Ag фазы (белые) в ассоциации с халькопиритом (cp), кубанитом (cb), пиритом (py) и борнитом (bn); б – Au в халькопирит-кубанитовой матрице; с – Ag-Au-Cu сульфиды с пиритом и борнитом вблизи поверхности образца.

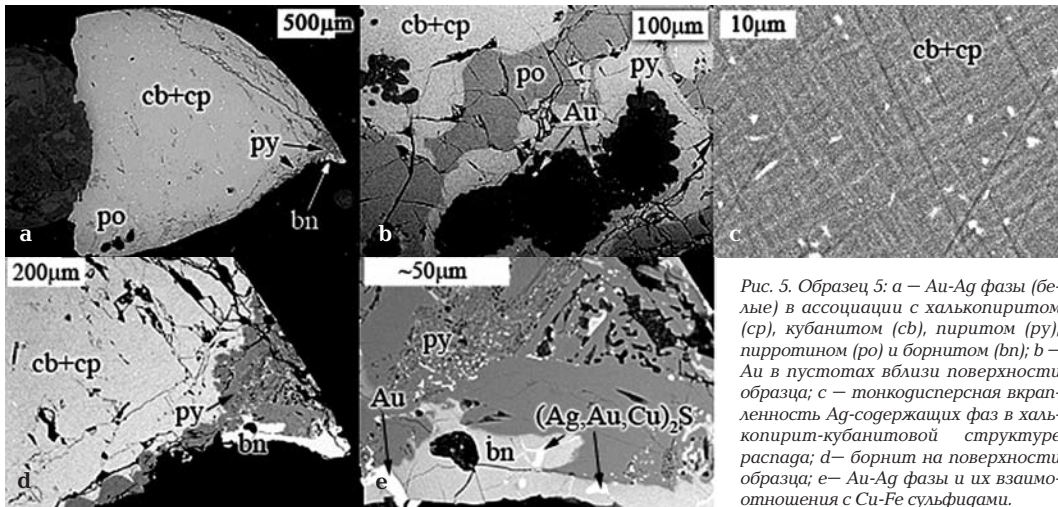


Рис. 5. Образец 5: а – Au-Ag фазы (белые) в ассоциации с халькопиритом (cp), кубанитом (cb), пиритом (py), пирротинном (po) и борнитом (bn); б – Au в пустотах вблизи поверхности образца; с – тонкодисперсная вкрапленность Ag-содержащих фаз в халькопирит-кубанитовой структуре расплава; d – борнит на поверхности образца; e – Au-Ag фазы и их взаимоотношения с Cu-Fe сульфидными.

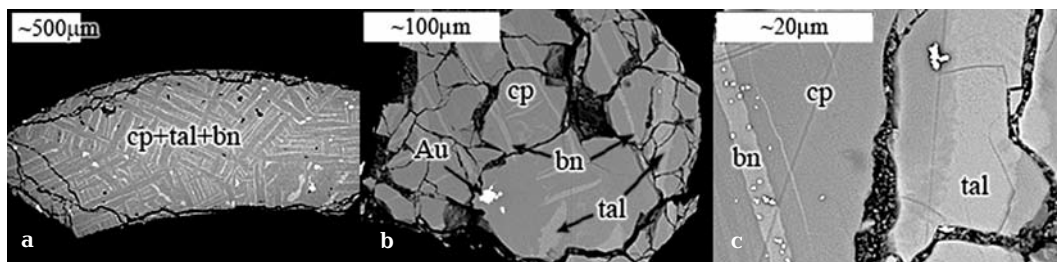


Рис. 6. Образец 6: а – Au-Ag фазы (белые) в ассоциации с халькопиритом (cp), талнахитом (tal) и борнитом (bn); б – Au вблизи поверхности образца; с – тонкодисперсная вкрапленность Ag-содержащих фаз в халькопирите и талнахите.

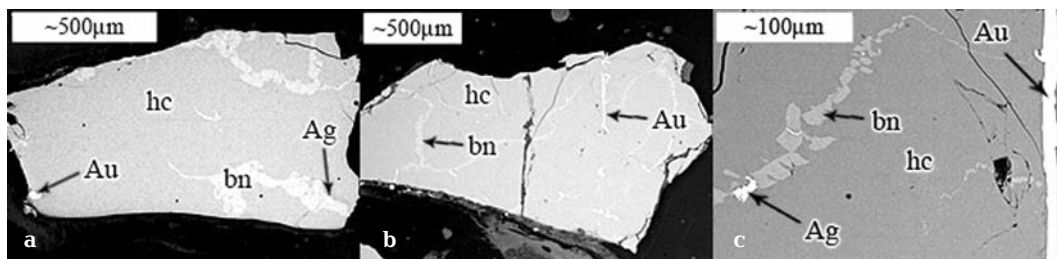


Рис. 7. Au и Ag (белые) в ассоциации с хейкоцитом (hc), и борнитом (bn): а – образец 7; б,с – образец 8.

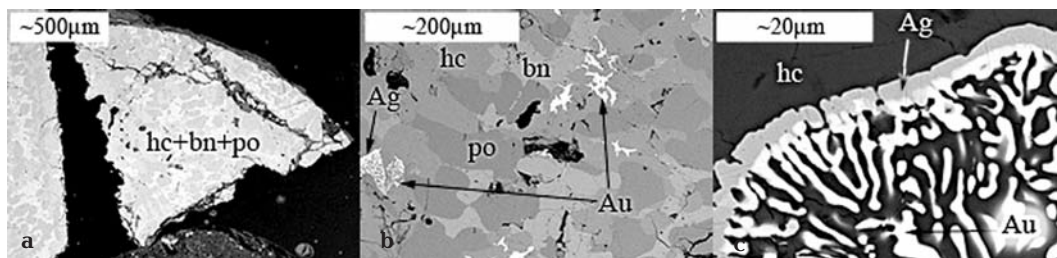


Рис. 8. Образец 9: а – Au и Ag (белые) в ассоциации с хейкоцитом (hc), борнитом (bn) и пирротинном (po); б – Au и Ag между зернами пирротина, хейкоцита и борнита; с – зональное Au-Ag выделение.

кие же, как и в описанном выше образце 1 (рис. 4b, c; 5b, d, e).

В образце 6 три фазы кристаллизуются в виде структуры распада. По составу это халькопирит, талнахит и борнит (рис. 6a). На рисунке 6b показано зерно Au-Ag сплава, анализ которого приведен в таблице. Других фаз, содержащих золото и серебро, при увеличениях обычного микрозондового анализа не обнаружено, хотя их наличие фиксируется с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 6c). Так же как и для образцов, описанных выше, максимальная концентрация примесей установлена на границах зерен основных фаз (табл., bn + cp\*, cp + tal\*).

Образцы 7 и 8 состоят из борнита, фазы, близкой по составу к хейкоциту, и высокопробных Au и Ag (рис. 7). В образце 9 вместе с борнитом и хейкоцитом присутствует пирротин (рис. 8a). В отличие от образцов, опи-

санных выше, Au-Ag сплавы образцов 7–9 содержат больше серебра, и совместно с ними кристаллизуется серебро, а не сульфиды серебра и золота (рис. 7, 8). Некоторые Au-Ag выделения отличаются зональным строением (рис. 8b, c). Как и в образцах 1–6, примесные фазы располагаются, в основном, на границах зерен основных фаз и на поверхности образцов.

Таким образом, синтезированы устойчивые при комнатной температуре ассоциации Cu-Fe сульфидов, соответствующие исходным составам расплавов, показанным на рисунке 1: обр. 1 – халькопирит + борнит + пирит; обр. 2–4 – халькопирит + кубанит + пирит; обр. 5 – халькопирит + кубанит + пирит + пирротин; обр. 6 – халькопирит + талнахит + борнит; обр. 7, 8 – хейкоцит + борнит; обр. 9 – хейкоцит + борнит + пирротин. Полученные результаты согласуются с экспериментальными исследовани-

ями Кабри (Cabrí, 1973). При комнатной температуре вместо iss (рис. 1) синтезированы халькопирит или халькопирит с кубанитом по сечению 50 ат.% S и талнахит или хейкокит — по сечению 47 ат.% S.

Во всех синтезированных образцах установлены собственные фазы золота и серебра. Из расплавов, содержащих 47 ат.% S, Cu/Fe = 0.93–0.63 (образцы 7–9) кристаллизуются высокопробное золото (80–82 мас.%) и серебро (98–99 мас.%). Из расплавов, содержащих 50 ат.% S, Cu/Fe = 1–0.43 и 47 ат.% S, Cu/Fe = 1.12 (образцы 1–6) кристаллизуются высокопробное (84–96 мас.%) золото и Ag-Au сульфиды типа  $Me_2S$  или  $Me_3S_2$ , где Me: Ag — до 48 ат.%, Au — до 23 ат.%, Cu — до 18 ат.% и Fe — до 2 ат.%. Выделения Ag-Au сульфидов очень мелкие, это не позволяет определить точно их состав. В основных фазах образцов 1–6, микрозондовым анализом установлено переменное содержание (0–0.8 мас.%) серебра. При исследовании этих фаз с большими увеличениями под электронным микроскопом наблюдается тонкодисперсная вкрапленность Ag-содержащих фаз, не видимая при обычном микрозондовом анализе. Химический состав основных фаз с вкрапленниками примесных фаз соответствует составам смесей халькопирита с кубанитом, борнитом и талнахитом, содержащим до 37 мас.% серебра (табл. 1  $cr + cb^*$ ,  $cr + bn^*$ ,  $cr + tal^*$ ).

Для всех Au-Ag фаз характерна кристаллизация в виде мелких зерен по всей массе образцов. При этом, как отмечали выше, наблюдается их преимущественное расположение на границах зерен Cu-Fe сульфидов, в порах и на (или близко от) поверхности образцов.

### Обсуждение результатов

По составу синтезированные образцы можно разделить на две группы. Халькопиритовая группа (образцы 1–6) — высокопробное (84–96 мас.%) золото, и Ag-Au сульфиды в ассоциациях тетрагонального халькопирита с кубанитом, талнахитом, пиритом, борнитом и пирротинном. Хейкокитовая группа (образцы 7–9) — высокопробное золото (80–82 мас.%) и серебро (98–99 мас.%) в ассоциациях хейкокита с борнитом и пирротинном. В обеих выделенных группах установлено высокопробное золото и продукты кристаллизации iss. Однако в ассоциациях с халькопиритом совместно с золотом кристаллизуются Ag-Au сульфиды, а в ассоциациях с хейкокитом, который обед-

нен серой по сравнению с тетрагональным халькопиритом  $CuFeS_2$  — серебро. Из этого следует, что кристаллизация примесей зависит от состава iss, и проходила в две стадии. Первая стадия — кристаллизация высокопробного золота, и серебра. Вторая стадия — кристаллизация Ag-Au сульфидов в образцах халькопиритовой группы за счет золота и серебра, закристаллизовавшихся на первой стадии.

Первая стадия характерна для всех образцов. Золото и серебро являются более тугоплавкими фазами, по сравнению с iss, их сплавы кристаллизуются при 1060–960°C. Последующий процесс кристаллизации iss (900–850°C, Yund and Kullerud, 1966) сопровождается накоплением основной массы закристаллизовавшихся примесей в остаточном расплаве. Об этом свидетельствует расположение Au-Ag фаз на границах зерен халькопирита и хейкокита, в порах и на поверхности образцов совместно с пиритом и борнитом, которые образуются после кристаллизации iss при 738°C и 568°C (Yund and Kullerud, 1966).

Образцы халькопиритовой группы отличаются избыточным содержанием серы, по сравнению с составом iss. После кристаллизации iss для них характерны фазовые ассоциации  $iss + S$  и  $iss + py + S$ , которые при 600°C сохраняются в обогащенной медью области системы Cu-Fe-S (рис. 1). При 568°C ассоциация  $iss + S$  в образце б сменяется ассоциацией  $iss + bn$ , а ассоциация  $iss + py + S$  в образце 1 — ассоциацией  $iss + py + bn$ . Это позволяет сделать вывод, что Ag-Au сульфиды образуются в результате реакции золота и серебра с газообразной серой после кристаллизации iss, но до кристаллизации борнита. Сделанный вывод подтверждается составами и фазовыми соотношениями синтезированных образцов. В образцах, содержащих халькопирит, нет свободного серебра, но установлена тонкодисперсная вкрапленность Ag-содержащих фаз, которой нет в образцах с хейкокитом. Кроме того, зерна Ag-Au сульфидов расположены рядом с зернами золота, более высокопробного (до 96 мас.%), чем в образцах с хейкокитом (до 82 мас.%). Из этого следует, что при образовании Ag-Au сульфидов происходит перераспределение золота и серебра между закристаллизовавшимся на первой стадии высокопробным Au-Ag сплавом и кристаллизующимся Ag-Au сульфидом ( $сплав_1 + S_{газ} \rightarrow сплав_2 + сульфид$ ), а свободное серебро образует сульфиды по всей массе iss в виде тонкодисперсной вкрапленности, не видимой при микрозондовом анализе. Таким

образом, образование Ag-Au сульфидов происходит при температурах выше 600°C и обусловлено присутствием свободной серы после кристаллизации высокотемпературного кубического (fcc) халькопиритового твердого раствора. Это согласуется с экспериментальными исследованиями системы Ag-Au-S, в которой твердые растворы сульфидов (Ag,Au)S<sub>2</sub> плавятся при температурах 838–680°C (Barton, 1980).

Кристаллизация сульфидов серебра в образцах халькопиритовой группы не исключает возможность изоморфного вхождения серебра в *iss* и борнит. Однако, серебро не установлено в хейкоките и находящемся с ним в ассоциации борните. Это позволяет сделать вывод, что серебро, установленное в составе Cu-Fe сульфидов халькопиритовой группы, находится в форме сульфида и не входит изоморфно ни в *iss*, ни в борнит.

Изменение фазового состава образцов при температурах ниже 600°C (кристаллизация борнита, пирротина, распад *iss*) не влияет на формы нахождения золота и серебра в изученных продуктах кристаллизации расплавов системы Cu-Fe-S. Об этом свидетельствуют одинаковые формы нахождения примесей и характер фазовых взаимоотношений в пределах составов выделенных хейкокитовой и халькопиритовой групп образцов.

Хотя содержание золота и серебра в синтезированных образцах значительно выше их валовых концентраций в природных минералах, видимые минимальные размеры зерен синтезированных в работе Au-Ag фаз, часто определяемые пределом разрешения микроскопа, согласуются с результатами изучения золота и серебра в природных минеральных ассоциациях. Наиболее устойчивыми и часто встречающимися в природе, являются Au-Ag твердые растворы с содержанием до 20 мас.% Ag (Юшко-Захарова и др., 1986). Согласно полученным результатам, Au-Ag твердые растворы такого состава кристаллизуются во всех синтезированных образцах до стадии кристаллизации Ag-Au сульфидов. В магматических месторождениях Норильского района (Служеники, Мохов, 2002) основная доля валовых концентраций золота и серебра падает на их собственные минералы. Наибольшим развитием пользуются твердые растворы золота и серебра: от высокопробного золота (100%) и до практически лишённого примесей самородного серебра. При этом самородное серебро характерно, в основном, для талнахитовых и моихукитовых руд, а халькопирит-пиритовые и халькопирит-бор-

нитовые руды содержат, кроме Au-Ag твердых растворов, Ag-Au сульфиды. Нередко Au-Ag сплавы имеют зональное (увеличение содержания серебра по направлению к краям зерен) и пятнистое строение (изменение состава на 10–30 мас.%). Как и в синтезированных Cu-Fe сульфидах халькопиритовой группы, в халькопирите пентландит-халькопиритовых руд Талнахского месторождения при больших увеличениях под электронным микроскопом наблюдаются прожилковидные и неправильной формы обособления, в которых концентрации серебра достигают 30 мас.% и более.

Полученные в данной работе экспериментальные результаты имеют значение для оценки форм нахождения золота и серебра в первичных магматических ассоциациях Cu-Fe сульфидов. Однако, для интерпретации концентрации примесей золота и серебра в исходном сульфидном расплаве, формирующем сульфидные руды норильского типа, их межфазового распределения в процессе кристаллизации расплава и перераспределения, связанного с постагматическими процессами, необходимо исследование устойчивости синтезированных Au-Ag фаз и особенностей их химического состава в различных минеральных ассоциациях.

## Выводы

1. Установлены формы нахождения примесей (по 1 мас.%) золота и серебра в продуктах кристаллизации расплавов системы Cu-Fe-S в зависимости от состава ассоциаций Cu-Fe сульфидов. Высокопробное золото (80–82 мас.%) и серебро (98–99 мас.%) кристаллизуются в ассоциациях кубического (pc) твердого раствора хейкокитового состава Cu<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>S<sub>8</sub> с борнитом Cu<sub>3</sub>FeS<sub>4</sub> и пирротинном Fe<sub>1-x</sub>S. В ассоциациях тетрагонального халькопиритового твердого раствора Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub> с кубанитом CuFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, талнахитом Cu<sub>9</sub>Fe<sub>8</sub>S<sub>16</sub>, пиритом FeS<sub>2</sub>, борнитом и пирротинном кристаллизуются высокопробное золото (84–96 мас.%) и Ag-Au-сульфиды типа Me<sub>2</sub>S или Me<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, где Me: Ag – до 48 ат.%, Au – до 23 ат.%, Cu – до 18 ат.% и Fe – до 2 ат.%.

2. Образование Ag-Au-сульфидов происходит при температурах выше 600°C и обусловлено присутствием свободной серы после кристаллизации высокотемпературного кубического (fcc) халькопиритового твердого раствора.

3. Взаимоотношения фаз в продуктах кристаллизации Cu-Fe-S расплава, содержащего

примеси золота и серебра (1 мас.%), определяются накоплением Au-Ag фаз в остаточном расплаве в процессе кристаллизации кубического (fcc) халькопиритового твердого раствора и тонкодисперсным рассеиванием серебра при образовании Ag-содержащих сульфидов.

Авторы благодарны С.Ф. Служеникину, А.В. Мохову за полученные ими изображения взаимоотношений синтезированных фаз в отраженных электронах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 08-05-233.

### Литература

- Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов // М.: Наука. **1981**. 575 стр.
- Генкин А.Д., Дистлер В.В., Гладышев Г.Д. и др. Сульфидные медно-никелевые руды норильских месторождений // М.: Наука. **1981**. 234 стр.
- Кравченко Т.А., Павлюченко В.С., Служеникин С.Ф., Мохов А.В. Поведение золота и серебра при кристаллизации из расплава фазовых ассоциаций системы Cu-Fe-S с халькопиритом и пирротинном // XV Российское совещание по экспериментальной минералогии. Сыктывкар. **2005**. С. 57–59.
- Лаврентьев Ю.Г., Усова А.В. Программный комплекс РМА-89 для количественного рентгеноспектрального микроанализа на микрозонде Camebax Микро // Журн. Аналит. Химии. **1991**. Т. 46. Вып. 1. С. 67–75.
- Служеникин С.Ф., Мохов А.В. Золото и серебро в месторождениях Норильского района // Материалы Всероссийского Симпозиума «Геология, генезис и вопросы освоения комплексных месторождений благородных металлов» // М. **2002**. С. 326–330.
- Юшко-Захарова О.Е., Иванов В.В., Соболева Л.Н. и др. Минералы благородных металлов. Справочник. М.: Недра. **1986**. 272 с.
- Cabri L.J. New Data on Phase Relations in the Cu-Fe-S System // Econ. Geol. **1973**. V. 68. P. 443–454.
- Barton M.D. The Ag-Au-S System // Econ. Geol. **1980**. V. 75. P. 303–316.
- Kravchenko T.A., Nigmatulina E.N. Experimental study of fine-dispersed Au and Ag formation in the crystallization products of Cu-Fe sulfide melt // Inform. Bul. of annual seminar of experimental mineralogy, petrology and geochemistry. **2007**. <http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h.dgg/gms/1-2007/informbul-1-2007>
- Merwin H.E., Lombard R.H. The System Cu-Fe-S // Econ. Geol. **1937**. V. 32. P. 203–204.
- Sugaki A., Shima H., Kitakaze A., and Harada H. Isothermal Phase Relations in the System Cu-Fe-S Under Hydrothermal Conditions at 350°C and 300°C // Econ. Geol. **1975**. V. 70. P. 806–823.
- Tsujmura T., Kitakaze A. New phase relations in the Cu-Fe-S system at 800°C; constraint of fractional crystallization of sulfide liquid // N. Jb. Miner. Mh. **2004**. 10. P. 433–444.
- Yund R. A., Kullerud G. Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S system // Jour. Petrology. **1966**. V. 7. P. 454–488.

УДК 549.07: 549.351.12

## ОБРАЗОВАНИЕ Pt-Pd-Sn МЕТАЛЛИДОВ В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ Cu-Fe СУЛЬФИДНОГО РАСПЛАВА

Т.А. Кравченко

*Институт минералогии и петрографии Сибирского отделения Российской академии наук (ИМП СО РАН), Новосибирск, tanyuk@uiggm.nsc.ru*

Для понимания условий образования Pt-Pd-Fe-Sn минералов в Cu-Fe рудах Норильских магматогенных Cu-Ni месторождений проведено экспериментальное моделирование их кристаллизации в процессе охлаждения Fe-Sn-S и Cu-Fe-S расплавов с примесями Pt, Pd и Sn (1–2 мас.%) от 1200°C до комнатной температуры. Установлено, что при кристаллизации расплавов системы Fe-Sn-S: 50 ат.% S, Fe/Sn = 3/1, 1/1 и 1/3 вся платина (1 мас.%) связывается с оловом, образуя PtSn и PtSn<sub>2</sub>. Определена зависимость форм нахождения платины и палладия (по 1 мас.%) от состава продуктов кристаллизации расплавов системы Cu-Fe-S: 50 ат.% S, Cu/Fe = 1.22–0.25 и 45 ат.% S, Cu/Fe = 1.44–0.38. Изоферроплатина Pt<sub>3</sub>Fe синтезирована в ассоциациях: кубанит CuFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + пирротин Fe<sub>1-x</sub>S, моихукит Cu<sub>9</sub>Fe<sub>9</sub>S<sub>16</sub> + борнит Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>, хейкокит Cu<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>S<sub>8</sub> + борнит + пирротин и борнит + пирротин. Палладиевый аналог изоферроплатины Pd<sub>3</sub>Fe синтезирован в ассоциации кубанит + пирротин. В области кристаллизации изоферроплатины: 50 ат.% S, Cu/Fe = 0.25 и 45 ат.% S, 1.44 > Cu/Fe ≥ 0.69 синтезированы рустенбургит Pt<sub>3</sub>Sn, атоцит Pd<sub>3</sub>Sn, палладиевый рустенбургит (Pt,Pd)<sub>3</sub>Sn, железосодержащий нигглиит Pt(Sn,Fe) и оловосодержащие твердые растворы хонгшитового ряда (Pt,Pd)(Fe,Cu,Sn). Таким образом, присутствие олова в области устойчивости Pt-Pd-Fe металлидов определяет кристаллизацию их Pt-Pd-Sn аналогов. Недостаток олова для образования Pt Pd Sn фаз компенсируется железом и происходит совместная кристаллизация Pt-Pd-Sn-Fe фаз. Морфология синтезированных фаз и характер фазовых соотношений в изученных продуктах кристаллизации расплавов согласуются с имеющимися в литературе данными для соответствующих природных минеральных ассоциаций.

В статье 3 таблицы, 3 рисунка, список литературы из 17 названий.

Ключевые слова: халькопирит, моихукит, хейкокит, талнахит, металлиды Pt и Pd.

### Введение

Минералы платины и палладия с оловом в халькопиритовых и халькопирит-пиротиновых рудах являются уникальной ассоциацией Норильских медно-никелевых месторождений. Только на Норильских месторождениях выделена (Некрасов, 1984) оловоносная Cu-Fe формация, в рудах которой концентраторами Sn являются не касситерит или сульфиды Sn, а его интерметаллические соединения с элементами платиновой группы. На других месторождениях самыми распространенными из минералов, содержащих элементы платиновой группы (ЭПГ), являются платино-железистые сплавы: изоферроплатина Pt<sub>3</sub>Fe и тетраферроплатина PtFe, а их Pt-Pd-Sn аналоги: масленицковит (Pt,Pd)<sub>3</sub>Sn, рустенбургит Pt<sub>3</sub>Sn, атоцит Pd<sub>3</sub>Sn, нигглиит PtSn, характерные для норильских Cu-Fe руд (Генкин и др., 1981), известны как отдельные редкие находки.

Интерес к вопросу генезиса Pt-Pd-Sn минералов связан с противоречивостью вывода об их образовании после магматической стадии кристаллизации основных рудообразующих сульфидов: халькопирита, пирротина и пентландита (Генкин, 1968, Генкин и др., 1981; Дистлер и др., 1979, 1988, 1999). Решение вопроса последовательности кристаллизации

имеет первостепенное значение т.к. определяет механизм накопления редких элементов. Высокая температура плавления большинства Pt-Pd-Sn минералов (выше 1200°C), их тесные сростания с Pt-Fe сплавами вместе с данными о потенциальной оловоносности верхней мантии Земли (Барсуков, Дмитриев, 1972, Некрасов 1984) свидетельствуют о возможности непосредственной кристаллизации Pt-Pd-Fe-Sn металлидов из магматического расплава совместно с Cu-Fe сульфидами. Однако исследование такой кристаллизации никем не проводилось.

Целью данной работы является экспериментальное моделирование образования Pt-Pd-Sn металлидов в процессе охлаждения Cu-Fe сульфидных расплавов, соответствующих составам Cu-Fe руд Норильских медно-никелевых месторождений.

### Методика

Системы Cu-Fe-S и Fe-Sn-S использованы в качестве модельных макросистем, в которых элементы платиновой группы, а в системе Cu-Fe-S также и олово, присутствуют в качестве микрокомпонентов, но в количестве, достаточном (не менее 1 мас.%), для их диагностики оптическими и микрозондовыми методами. При этом предполагается, что фор-

мы кристаллизации микрокомпонентов (примесей) определяются физико-химическими условиями кристаллизации равновесных ассоциаций Cu-Fe и Sn-Fe сульфидов (макрокомпонентов). Проведены 3 серии экспериментальных исследований:

1. Синтезированы образцы системы Fe-Sn-S, содержащие по 1 мас.% платины. Установлены формы нахождения платины в зависимости от содержания железа и олова в исходном Fe-Sn сульфидном расплаве.

2. Синтезированы образцы центральной части системы Cu-Fe-S (рис. 1), соответствующие составам Cu-Fe руд Норильских медно-никелевых месторождений, совместно с которыми рассматривается кристаллизация Pt-Pd-Fe-Sn металлидов. В синтезированных образцах установлена зависимость форм нахождения платины и палладия (исходное количество примесей по 1 мас.%) от состава ассоциаций Cu-Fe сульфидов и определена область кристаллизации Pt-Fe и Pd-Fe металлидов.

3. Синтезированы Pt-Pd-Sn металлиды в ассоциациях Cu-Fe сульфидов, соответствующих установленной (пункт 2) области кристаллизации Pt-Fe и Pd-Fe металлидов.

Навески (0,2–1 г) образцов системы Fe-Sn-S брали из предварительно синтезированных сульфидов FeS и SnS, а системы Cu-Fe-S – из элементов. Исходными материалами были: железо карбонильное А-2, медь ВЗ, сера ОСЧ, дополнительно обезвоженная плавлением в вакууме, олово ОВЧ, платина и палладий металлические.

Образцы обеих модельных макросистем были синтезированы в вакуумированных кварцевых ампулах методом охлаждения расплава от 1200–1150°C до комнатной температуры. В процессе охлаждения образцы системы Cu-Fe-S были выдержаны при 600°C в течение двух недель, а при 400°C – в течение трех месяцев. Охлаждение от 600 и 400°C до комнатной температуры проводили в холодной воде.

После синтеза продукты кристаллизации были изучены методами оптической микроскопии и рентгенографии. Полированные шлифы готовились из половины каждого образца (сечение по центру сверху вниз). Химический состав фаз и распределение примесей по всему объему образцов определяли микрозондовым анализом на микроанализаторе «Camebax-Micro» по универсальной программе РМА-96 (Лаврентьев, Усова, 1991). Анализ проводился по рентгеновским линиям: Fe  $K_{\alpha}$ , Cu  $K_{\alpha}$ , S  $K_{\alpha}$ , Pt  $M_{\alpha}$ , Pd  $L_{\alpha}$ , Sn  $L_{\alpha}$ . В данном наборе наложения

рентгеновских линий отсутствуют. Стандартами служили FeS, SnS, CuFeS<sub>2</sub>, Pt и Pd. Ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов 40 нА, угол отбора 40°, время счета 10 сек на каждой аналитической линии, диаметр зонда 2–3 мкм. Погрешность определения всех компонентов находится в пределах 2 отн.%. Предел обнаружения элементов  $C_{\min}$  рассчитан по 2 критерию при уровне значимости 99%.  $C_{\min}$  в мас.-%: Cu – 0,05; Fe – 0,03; S – 0,02; Pt – 0,06; Pd – 0,05; Sn – 0,05.

При изложении результатов для обозначения синтезированных фаз использованы общепринятые названия их минеральных аналогов и обобщенные химические формулы, учитывающие элементы, содержание которых не меньше 5 ат.-%.

### Формы нахождения платины (1 мас.%) в продуктах кристаллизации расплавов системы Fe-Sn-S

Результаты кристаллизации расплавов системы Fe-Sn-S: 50 ат.% S и Fe/Sn = 3/1, 1/1 и 1/3, содержащих по 1 мас.% платины, представлены в таблице 1 и на рисунке 2. Основная масса всех синтезированных образцов состоит из пирротина Fe<sub>1-x</sub>S и герценбергита SnS. Это согласуется с экспериментальными исследованиями (Moh, 1974). Как видно из таблицы 1, платина не входит в состав пирротина и герценбергита. Во всех синтезированных образцах установлены самостоятельные Pt-содержащие фазы. В образцах 1 и 2 (Fe/Sn = 3/1 и 1/1) диагностирован нитглиит PtSn, а в образце 3 (Fe/Sn = 1/3) – PtSn<sub>2</sub>. Таким образом, в изученных продуктах кристаллизации Fe-Sn сульфидных расплавов не установлены соединения платины с железом, вся платина связана с оловом.

### Формы нахождения платины и палладия в продуктах кристаллизации расплавов системы Cu-Fe-S

Синтезированы образцы системы Cu-Fe-S: 50 ат.% S, и Cu/Fe = 1,22–0,25 и 45 ат.% S, Cu/Fe = 1,44–0,38, с платиной и палладием (по 1 мас.%). Для образцов, синтезированных с разным режимом охлаждения (закаленных от 600°C или 400°C), при комнатной температуре установлен одинаковый фазовый состав (табл. 2). Фазовые соотношения Cu-Fe сульфидов в синтезированных образцах согласуются с экспериментальными исследованиями системы Cu-Fe-S при 600°C

Таблица 1. Результаты кристаллизации расплавов системы FeS-SnS, содержащих 1 мас.% Pt

N обр.	Исходный состав, ат.%		Синтезированные фазы	Состав синтезированных фаз, ат.% / мас.%				
	FeS	SnS		Fe	Sn	S	Pt	Σ
1	75	25	Fe <sub>1-x</sub> S	48.50	0.16	51.34	0.00	
				62.05	0.42	37.71	0.00	100.18
				0.21	49.75	50.03	0.00	
				0.16	78.14	21.23	0.00	99.53
				0.05	49.31	0.25	50.39	
			0.02	37.04	0.05	62.21	99.32	
2	50	50	Fe <sub>1-x</sub> S	49.12	0.04	50.84	0.00	
				62.95	0.12	37.41	0.00	100.48
				0.17	49.89	49.94	0.00	
				0.13	78.52	21.22	0.00	99.87
				0.44	49.47	0.24	49.85	
			0.16	37.32	0.05	61.82	99.35	
3	25	75	Fe <sub>1-x</sub> S	48.85	0.06	51.09	0.00	
				62.52	0.17	37.54	0.00	100.23
				0.14	49.92	49.94	0.00	
				0.10	78.50	21.22	0.00	99.82
				0.68	65.99	0.02	33.31	
			0.26	53.73	0.01	44.57	98.57	

Таблица 2. Фазовый состав продуктов кристаллизации расплавов системы Cu-Fe-S, содержащих Pt или Pd (по 1 мас.%)

№ обр.	Исходный состав, ат.%			Синтезированные фазы		
	S	Cu	Fe	Cu-Fe-S	Pt	Pd
1	50.0	27.5	22.5	cp + bn + py	Cu(Fe,Pt)S <sub>4</sub>	PdS
2		25.0	25.0			
3		22.5	27.5	cb + cp	PtS	PdS
4		20.0	30.0			
5		17.5	32.5	cb + cp + po	Pt <sub>3</sub> Fe	Pd <sub>3</sub> Fe
6		15.0	35.0			
7		10.0	40.0	cb + po	Pt <sub>3</sub> Fe	Pd <sub>3</sub> Fe
8	45.0	32.5	22.5	mh + bn	Pt <sub>3</sub> Fe + PtS	PdS
9		30.0	25.0			
10		27.5	27.5	hc + bn	Pt <sub>3</sub> Fe	Pd(Cu,Fe)
11		25.0	30.0			
12		22.5	32.5	bn + po	PtFe	Pd(Cu,Fe)
13		20.0	35.0	bn + po + Cu		
14		15.0	40.0			

Примечание: cp – халькопирит CuFeS<sub>2</sub>, bn – борнит Cu<sub>3</sub>FeS<sub>4</sub>, py – пирит FeS<sub>2</sub>, cb – кубанит CuFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, po – пирротин Fe<sub>1-x</sub>S, mh – моихукит Cu<sub>9</sub>Fe<sub>9</sub>S<sub>16</sub>, hc – хейкокит Cu<sub>4</sub>Fe<sub>5</sub>S<sub>8</sub>.

(Sabri, 1973) и 400°C (Воган и Крейг, 1981) (рис. 1). Исходные составы синтезированных образцов показаны на рисунке 1 черными кружками 1 – 14. Область iss на рис. 1 соответствует высокотемпературному кубическому твердому раствору с гранцентрированной

(fcc) ячейкой. К области составов этого твердого раствора относятся: кубанит CuFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, таллахит Cu<sub>9</sub>Fe<sub>9</sub>S<sub>16</sub>, моихукит Cu<sub>9</sub>Fe<sub>9</sub>S<sub>16</sub> и хейкокит Cu<sub>4</sub>Fe<sub>5</sub>S<sub>8</sub>. Вместе с халькопиритом эти минералы слагают обогащенные медью руды норильских медно-никелевых месторождений, сов-

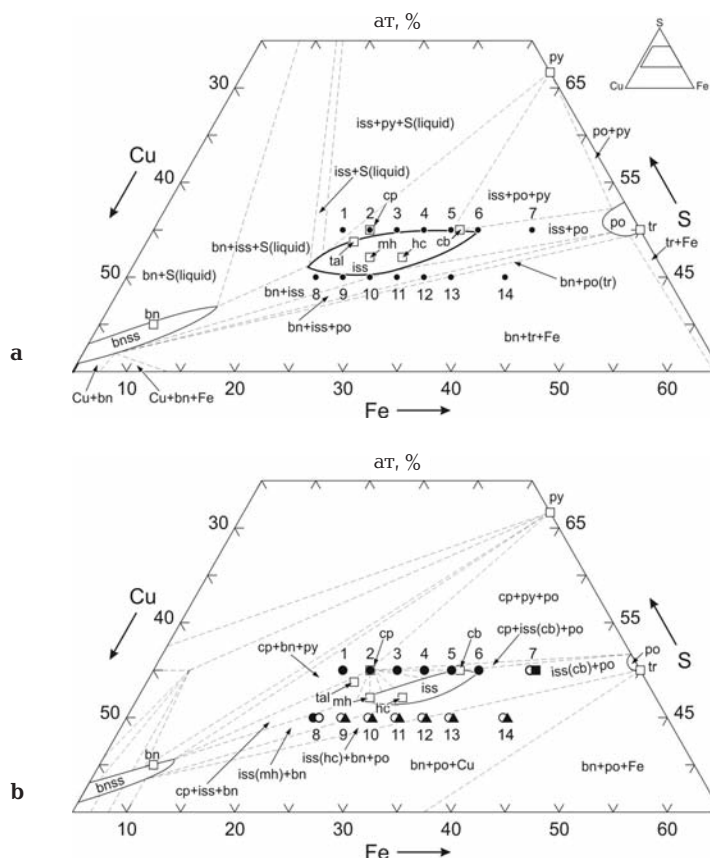


Рис. 1. Фазовые соотношения в центральной части системы Cu-Fe-S: а – при 600°C (Cabri, 1973), б – при 400°C (Воран и Крейр, 1981). iss, bnss и po – области халькопиритового, борнитового и пирротинового твердых растворов. □ – стехиометрические составы минералов: тетрагонального халькопирита  $\text{CuFeS}_2$  (cp), борнита  $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$  (bn), пиррита  $\text{FeS}_2$  (py), троилита  $\text{FeS}$  и продуктов кристаллизации iss: таллахита  $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$  (tal), кубического кубанита  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  (cb), моихукита  $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$  (mh) и хейкокита  $\text{Cu}_4\text{Fe}_3\text{S}_8$  (hc). 1–14 – исходные составы синтезированных в данной работе образцов с примесями (рис. 1б) Pt-Pd фаз: ● – (Cu, Fe, Pt) $_3\text{S}_9$ , PtS и PdS; ○ – Pt $_3\text{Fe}$ , PtFe; ■ – Pd $_3\text{Fe}$ ; ▲ – Pd(Cu, Fe).

местно с которыми рассматривается кристаллизация Pt-Pd-Fe-Sn металлидов. Синтезированные продукты кристаллизации iss показаны на рисунке 1b в скобках. Это кубический (fcc) кубанит (образцы 3–6 и 7) и кубические (pc) фазы, близкие по составу моихукиту (образцы 8, 9) и хейкокиту (образцы 10, 11). Синтезированные ассоциации Cu-Fe сульфидов представлены в таблице 2. Это: халькопирит + пирит + борнит (образцы 1–2), халькопирит + кубанит (образцы 3–4), халькопирит + кубанит + пирротин (образцы 5–6), кубанит + пирротин (образец 7), моихукит + борнит (образцы 8, 9), хейкокит + борнит (образец 10), хейкокит + борнит + пирротин (образец 11), борнит + пирротин (образец 12), борнит + пирротин + Cu (образцы 13 и 14).

Платина и палладий не установлены в сульфидных макросистемы. Во всех синтези-

рованных образцах они образуют собственные фазы. Согласно полученным результатам, по сечению 50 ат.% S в образцах 1–6 (Cu/Fe = 1.22–0.43) установлены сульфиды платины и палладия: маланит (Pt,Cu,Fe) $\text{S}_4$ , куперит PtS и высокоцит PdS, а в образце 7 (Cu/Fe = 0.25) – сплавы платины и палладия с железом: изоферроплатина Pt $_3\text{Fe}$  и незазванный палладиевый аналог изоферроплатины Pd $_3\text{Fe}$ . В образце 8 (45 ат.% S, Cu/Fe = 1.44) установлен палладиевый минерал высокоцит и платиновые минералы куперит и изоферроплатина. Два последних кристаллизуются совместно. В Pd-содержащих образцах 9–14 (45 ат.% S, Cu/Fe = 1.20–0.38) диагностированы незазванные сплавы палладия с медью и железом Pd(Cu, Fe), считающиеся (Некрасов, 1994) палладиевыми аналогами хонгшита PtCu, а в Pt-содержащих – изо-

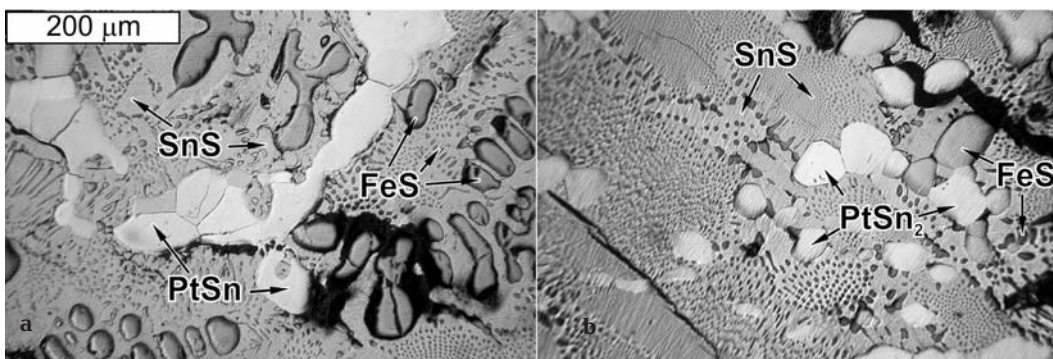


Рис. 2. Формы нахождения платины (1 мас. %) в синтезированных образцах системы FeS-SnS: а – PtSn (Fe/Sn = 3/1 и 1/1), б – PtSn<sub>2</sub> (FeS/SnS = 1/3).

ферроплатина и тетраферроплатина PtFe. Такие же фазы синтезированы при совместном нахождении платины и палладия в исходном расплаве (Кравченко, 2002, 2006).

Таким образом, Pt-Fe металлиды, соответствующие природным Pt-Fe сплавам – изоферроплатине и тетраферроплатине, синтезированы в центральной части системы Cu-Fe-S: 50 ат.% S, Cu/Fe = 0.25 и 45 ат.% S,  $1.44 \geq \text{Cu/Fe} \geq 0.40$  в ассоциациях с кубанитом, пирротином, борнитом и дефицитными по сере продуктами кристаллизации халькопиритового твердого раствора – мохукитом и хейкокитом. В этой же области в ассоциации с кубанитом и пирротинном синтезирован палладиевый аналог изоферроплатины Pd<sub>3</sub>Fe.

### Синтез Pt-Pd-Sn металлидов в области устойчивости их Pt-Pd-Fe аналогов в системе Cu-Fe-S

Pt-Pd-Sn металлиды синтезированы в фазовых ассоциациях системы Cu-Fe-S, соответствующих области кристаллизации Pt-Pd-Fe металлидов: Pt<sub>3</sub>Fe и Pd<sub>3</sub>Fe (образцы 7-12, табл. 2). Результаты микронзондового анализа синтезированных Pt-Pd-Sn фаз, образцов макросистемы и соответствующих им примесных Pt-Pd-Fe фаз, описанных выше (образцы 7-1, 9-1, 11-1, 12-1), представлены в таблице 3. С примесями платины и олова (Pt/Sn = 3/1) синтезированы образцы 7-3, 9-2, 11-2 и 12-2, палладия и олова (Pd/Sn = 3/1) – образец 7-4, платины, палладия и олова (где (Pt,Pd)/Sn = 3/1) – образцы 7-5 и 9-3. Кроме того, с платиной и оловом (Pt/Sn = 3/1) повторно синтезированы образцы 11 и 12, содержащие по 1 мас.% палладия (11-3 и 12-3 в табл. 3). Состав Cu-Fe сульфидов и фазо-

вые соотношения в синтезированных образцах такие же, как и в описанных выше образцах, не содержащих олово. Олово, как и платина с палладием, не установлено в сульфидных макросистемах. Для наглядной оценки влияния олова на формы нахождения платины и палладия в синтезированных образцах медь в формулах Pt-Pd фаз объединена с платиной и палладием, за исключением формулы оловосодержащего твердого раствора (Pt,Pd)(Fe,Cu,Sn) в образце 12–3. Сравнение результатов кристаллизации расплавов без олова и с оловом показывает, что во всех оловосодержащих образцах синтезированы Pt-Pd-Sn фазы – аналоги Pt-Pd-Fe фаз. В образцах с Pt,Pd/Sn = 3/1 это рустенбургит Pt<sub>3</sub>Sn, атоцит Pd<sub>3</sub>Sn и палладиевый рустенбургит (Pt,Pd)<sub>3</sub>Sn, содержащие до 1 мас.% железа и до 2.5 мас.% меди. В образцах 11–3 и 12–3 с Pt,Pd/Sn > 3/1 (за счет содержания палладия в исходных образцах) синтезированы Pt-Pd-Sn металлиды разного состава, для которых характерно образование зональных выделений, обогащенных в центральных частях платиной и оловом, а в краевых – палладием и железом. В образце 11–3 установлены железосодержащие (до 3 мас.%) аналоги палладиевого рустенбургита (Pt,Pd)<sub>3</sub>Sn, а в образце 12–3 – железосодержащие (до 4 мас.%) аналоги нигглиита PtSn и оловосодержащие (до 7 мас.%) аналоги природных твердых растворов (Pt,Pd)(Fe,Cu) гипотетического (Некрасов, 1994) хонгшитового ряда Pt(Fe,Cu) – Pd(Cu,Fe).

Фазовые взаимоотношения в синтезированных образцах показаны на рисунке 3. Характерными особенностями всех синтезированных Pt-Pd-Sn фаз является расположение наиболее крупных зерен на поверхности образцов, между зернами вмещающих сульфидов, а также в порах, трещинах. Наблюдаются включения вмещающих Cu-Fe сульфидов

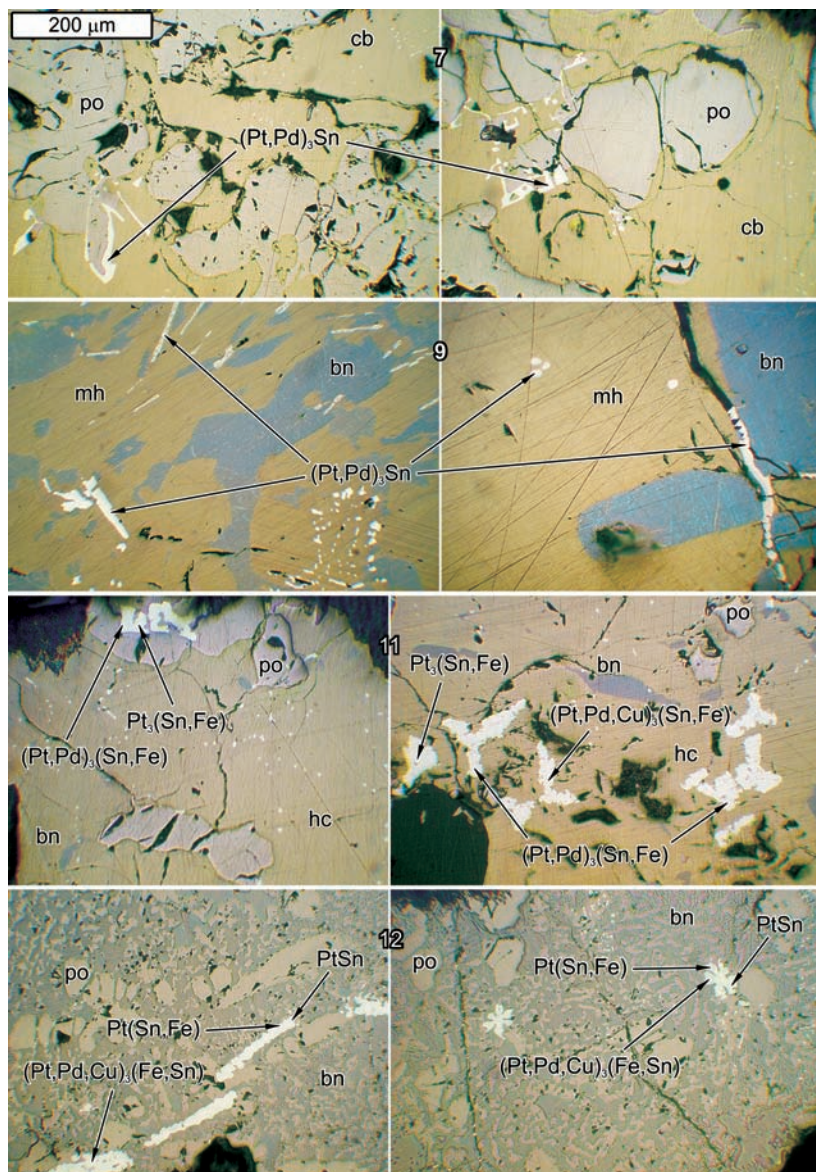


Рис. 3. Интерметаллиды платины и палладия с оловом (яркие белые) в ассоциациях с кубанитом (cb) и пирротинном (po) в образце 7-5, борнитом (bn) и мошукитом (mh) в образце 9-3, и хейкокитом (hc), борнитом и пирротинном в образце 11-3, борнитом и пирротинном в образце 12-3.

и разные формы зерен в пределах одного образца (хорошо образованные кристаллы и кристаллы с неравномерным развитием граней, скелетные формы, прожилки, выделения неправильной формы). Подобные морфологические особенности природных минералов считаются признаками метакристаллов (Генкин, 1968, Генкин, Евстигнеева, Коваленкер, 1981). Такие же фазовые соотношения были установлены при изучении поведения Au с Ag в исследуемой области системы Cu-Fe-S (Кравченко и др., 2005, 2007, Кравченко, Нигмагулина, статья в этом выпуске).

Таким образом, в области кристаллизации изоферроплатины  $Pt_3Fe$  в системе Cu-Fe-S: 50 ат.% S, Cu/Fe = 0.25, и 45 ат.% S,  $1.44 \geq Cu/Fe \geq 0.69$  в присутствии олова Pt,Pd/Sn = 3/1 синтезированы рустенбургит  $Pt_3Sn$ , атоцит  $Pd_3Sn$  и палладиевый рустенбургит  $(Pt,Pd)_3Sn$ , а при  $Pd + Pt/Sn > 3/1$  – железосодержащий нигглиит  $Pt(Sn,Fe)$  и оловосодержащие твердые растворы хонгшитового ряда.

### Выводы

1. Полученные результаты свидетельствуют о том, что механизмом накопления ЭПГ

Таблица 3. Результаты кристаллизации расплавов системы Cu-Fe-S, содержащих примеси Pt, Pd и Sn

№ обр.	Примеси	Синтезированные фазы	Состав фаз, ат.% / мас.%					Σ, мас.%	
			Cu	Fe	Pt	Pd	Sn		S
7		cb	15.25	35.76	0.00	0.00	0.00	48.38	
			21.28	43.84	0.00	0.00	0.00	34.47	
		po	3.60	45.66	0.00	0.00	0.00	50.74	
			5.20	57.96	0.00	0.00	0.00	36.97	
7-1	Pt	Pt <sub>3</sub> Fe	1.84	26.17	71.50	0.00	0.00	0.49	
			0.85	9.40	89.71	0.00	0.00	0.10	100.06
7-2	Pd	(Pd,Cu) <sub>3</sub> Fe	6.56	22.47	0.00	70.85	0.00	0.12	
			4.54	13.68	0.00	82.16	0.00	0.04	100.42
7-3	Pt/Sn = 3/1	Pt <sub>3</sub> Sn	2.10	2.69	72.81	0.00	21.98	0.42	
			0.78	0.88	83.05	0.00	15.25	0.08	100.04
7-4	Pd/Sn = 3/1	Pd <sub>3</sub> Sn	4.11	2.55	0.00	70.89	22.14	0.31	
			2.47	1.34	0.00	71.24	24.82	0.10	99.97
7-5	(Pt + Pd)/Sn = 3/1	(Pt,Pd) <sub>3</sub> Sn	2.69	2.91	50.80	19.29	24.00	0.31	
			1.12	1.08	65.63	13.60	18.86	0.06	100.35
9		bn	48.39	12.49	0.00	0.00	0.00	39.11	
			60.88	13.81	0.00	0.00	0.00	24.83	
		mh	25.32	28.39	0.00	0.00	0.00	46.30	
			34.25	33.75	0.00	0.00	0.00	31.60	99.60
9-1	Pt	(Pt,Cu) <sub>3</sub> Fe	5.08	27.19	67.16	0.00	0.00	0.58	
			2.18	10.24	88.40	0.00	0.00	0.12	100.94
9-2	Pt/Sn = 3/1	Pt <sub>3</sub> Sn	3.62	2.70	71.79	0.00	21.89	0.00	
			1.36	0.89	82.69	0.00	15.34	0.00	100.28
9-3	(Pt + Pd)/Sn = 3/1	(Pt,Pd) <sub>3</sub> Sn	2.70	2.44	51.66	18.90	24.02	0.28	
			1.12	0.90	65.94	13.16	18.66	0.06	99.84
11		bn	56.68	6.85	0.00	0.00	0.00	36.47	
			69.94	7.43	0.00	0.00	0.00	22.70	
		hc	24.15	29.87	0.00	0.00	0.00	45.98	
		po	32.91	35.78	0.00	0.00	0.00	31.61	100.30
		0.67	48.99	0.00	0.00	0.00	50.34		
			0.96	61.95	0.00	0.00	0.00	36.54	99.45
11-1	Pt	(Pt,Cu) <sub>3</sub> Fe	5.05	27.60	66.72	0.00	0.00	0.64	
			2.16	10.37	87.57	0.00	0.00	0.14	100.24
11-2	Pt/Sn = 3/1	Pt <sub>3</sub> Sn	3.42	2.70	71.64	0.00	22.04	0.20	
			1.29	0.90	83.11	0.00	15.56	0.04	100.90
11-3	Pd + Pt/Sn = 3/1	Pt <sub>3</sub> (Sn,Fe)	3.28	7.53	67.00	2.45	19.46	0.29	
			1.27	2.57	80.01	1.59	14.14	0.06	99.64
		(Pt,Pd) <sub>3</sub> (Sn,Fe)	3.64	6.77	58.67	10.96	19.67	0.29	
			1.49	2.44	73.77	7.51	15.05	0.06	100.32
		(Pt,Pd,Cu) <sub>3</sub> (Sn,Fe)	5.57	8.09	46.22	20.46	19.17	0.49	
			2.49	3.18	63.39	15.30	15.99	0.11	100.46
12		bn	54.17	7.14	0.00	0.00	0.00	38.69	
			68.10	7.88	0.00	0.00	0.00	24.54	
		po	2.37	47.59	0.00	0.00	0.00	50.04	
			3.40	59.94	0.00	0.00	0.00	36.18	99.52
12-1	Pt	Pt <sub>3</sub> Fe	3.45	29.45	66.65	0.00	0.00	0.45	
			1.48	11.08	87.62	0.00	0.00	0.10	100.28
12-2	Pt/Sn = 3/1	Pt <sub>3</sub> Sn	3.35	2.70	71.58	0.00	22.09	0.27	
			1.27	0.90	83.25	0.00	15.63	0.05	101.10
12-3	Pd + Pt/Sn = 3/1	PtSn	1.60	2.04	43.94	3.50	47.80	1.11	
			0.68	0.77	57.58	2.50	38.10	0.24	99.87
		Pt(Sn,Fe)	2.23	10.37	44.89	3.02	39.37	0.13	
			0.98	3.99	60.37	2.21	32.21	0.03	99.79
		(Pt,Pd)(Fe,Cu,Sn)	8.44	33.04	42.32	8.33	7.66	0.20	
			4.30	14.78	66.11	7.09	7.28	0.05	99.61
		(Pt,Pd,Cu) <sub>3</sub> (Sn,Fe)	8.66	9.64	49.20	11.90	20.37	0.22	
			3.76	3.84	66.99	8.84	16.87	0.05	100.35

Примечание: cb – кубанит CuFe<sub>2</sub>S<sub>9</sub>, po – пирротин Fe<sub>1-x</sub>S, bn – Cu<sub>3</sub>FeS<sub>9</sub>, mh – моихукит Cu<sub>9</sub>Fe<sub>9</sub>S<sub>16</sub>, hc – хейкокит Cu<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>S<sub>8</sub>. Для образцов обозначенных как 7-1 – 7-5, 9-1 – 9-3, 11-1 – 11-3, 12-1 – 12-3 в графе «синтезированные фазы» приводятся только примесные фазы. Основные фазы в этих образцах такие же, как в образце с соответствующим номером, т.е. 7, 9, 11, 12.

(примеси 1–2 мас.%) в продуктах кристаллизации расплавов центральной части системы Cu-Fe-S: 50 ат.% S, Cu/Fe = 1.22–0.25 и 45 ат.% S, Cu/Fe = 1.44–0.38 является кристаллизация собственных фаз. С этим связано отсутствие примесей платины и палладия в Cu-Fe сульфидах. В процессе кристаллизации расплава происходит их вынос к границам зерен кристаллизующихся Cu-Fe сульфидов или в пустоты, трещины и на поверхность образцов.

2. Присутствие олова в области устойчивости Pt-Pd-Fe металлидов: 50 ат.% S, Cu/Fe = 0.25 и 45 ат.% S,  $1.44 \geq \text{Cu/Fe} \geq 0.69$  определяет кристаллизацию их Pt-Pd-Sn аналогов. При этом недостаток олова для образования Pt-Pd-Sn фаз компенсируется железом и происходит совместная кристаллизация Pt-Pd-Sn-Fe фаз.

3. Для Pt-Pd-Fe-Sn металлидов, синтезированных непосредственно из расплава совместно с Cu-Fe сульфидами, характерны такие же фазовые взаимоотношения, как и для типичных метакристаллов. Это говорит о том, что фазовые взаимоотношения соответствующих природных минералов не являются однозначным свидетельством образования Pt-Pd-Fe-Sn металлидов после вмещающих их Cu-Fe сульфидов.

## Литература

- Барсуков В.П., Дмитриев Л.В.* О верхней мантии Земли как возможном источнике рудного вещества // М.: Геохимия. **1972**. № 12. С. 1459–1461.
- Воган Д., Крейг Дж.* Химия сульфидных минералов // М.: Наука. **1981**. 575 с.
- Генкин А.Д.* Минералы платиновых металлов и их ассоциации в медно-никелевых рудах Норильского месторождения // М.: Наука. **1968**. 106 с.
- Генкин А.Д., Дистлер В.В., Гладышев Г.Д. и др.* Сульфидные медно-никелевые руды Норильских месторождений. М.: Наука. **1981**. 233 с.
- Дистлер В.В., Гроховская Т.Л., Евстигнеева Т.Л. и др.* Петрология сульфидного магматического рудообразования // М.: Наука. **1988**. 232 с.
- Дистлер В.В., Служеникин С.Ф., Кабри Л.Дж. и др.* Платиновые руды Норильских расслоенных интрузивов: соотношение магматического и флюидного концентрирования благородных металлов // Геология рудных месторождений. **1999**. Том 41. № 3. С. 241–265.
- Дистлер В.В., Смирнов А.В., Гроховская Т.Л. и др.* Стратификация, скрытая расслоенность дифференцированных траптовых интрузий и условия образования сульфидного оруденения // Условия образования магматических рудных месторождений. М: Наука. **1979**. С. 211–269.
- Кравченко Т.А.* Экспериментальное исследование роли олова при образовании платино-палладиевых фаз в процессе кристаллизации медно-железистого сульфидного расплава // Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН»: № 1(20). **2002**.
- Кравченко Т.А.* Экспериментальное исследование особенностей кристаллизации Pt-Pd интерметаллидов из Cu-Fe сульфидного расплава // Научно-инф. журнал: «Вестник Отделения наук о земле РАН»: № 1(24). **2006**.
- Кравченко Т.А., Павлюченко В.С., Служеникин С.Ф., Мохов А.В.* Поведение золота и серебра при кристаллизации из расплава фазовых ассоциаций системы Cu-Fe-S с халькопиритом и пирротинном // XV Российское совещание по экспериментальной минералогии. Сыктывкар. **2005**. С. 57–59.
- Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В.* Программный комплекс РМА-89 для количественного рентгеноспектрального микроанализа на микрозонде Camebax Микро // Журн. Аналит. Химии. **1991**. Т. 46. Вып. 1. С. 67–75.
- Некрасов И.Я.* Олово в магматических и постмагматических процессах // М.: Наука. **1984**. 235 с.
- Некрасов И.Я.* Петрология и платиноносность кольцевых щелочно-ультраосновных комплексов // М.: Наука. **1994**. 379 с.
- Cabri L.J.* New Data on Phase Relations in the Cu-Fe-S System // Economic Geology. **1973**. V. 68. P. 443–454.
- Kravchenko T.A., Nigmatulina E.N.* Experimental study of fine-dispersed Au and Ag formation in the crystallization products of Cu-Fe sulfide melt // Inform. bul. of annual seminar of experimental mineralogy, petrology and geochemistry. **2007**. <http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h-dgggms/1-2007/informbul-1-2007>.
- Mihalik P., Hiemsstra S. A. J. P. R. DE Villiers.* Rustenburgite and atokite, two new platinum-group minerals from the Merensky Reef, Bushveld Igneous Complex // Canadian Mineralogist. **1975**. V. 13. P. 146–150.
- Moh G.H.* Tin-containing mineral system I: The Sn-Fe-S-O system and mineral assemblages in ores // Chemie der Erde. **1974**. 33. S. 243–275.

# **Минералогические музеи и коллекции**



УДК 069:549

## МОЗАИЧНЫЕ ИЗДЕЛИЯ В КОЛЛЕКЦИИ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ ИМ. А.Е. ФЕРСМАНА РАН

М.Б. Чистякова

Минералогический музей имени А.Е. Ферсмана РАН, Москва, mineral@fmm.ru

Минералогический музей располагает коллекцией мозаичных работ, датируемых XVIII – XX вв. Дано описание экспонатов, относящихся к разным видам мозаичного искусства, для некоторых указаны авторы и изложена история создания предмета.

В статье 22 фото, список литературы из 15 названий.

Ключевые слова: Минералогический музей, коллекция, мозаика.

Мозаика — один из широко распространенных видов прикладного искусства. Мозаичные изделия состоят из разноцветных кусочков какого-либо твердого материала, подобранных в соответствии с имеющимся рисунком, плотно подогнанных друг к другу и закрепленных связующим материалом на общем основании.

Мозаика может быть выполнена из разного материала, в том числе из дерева, кожи и т.п., однако в общепринятом более узком смысле — это, как правило, плоские изображения, выложенные из камня или смальты (цветного непрозрачного стекла). По способу изготовления различают два главных типа мозаики. К первому относится мозаика *наборная*, в которой вся картина складывается из кубиков или небольших столбиков приблизительно одинаковой величины и преимущественно квадратного сечения. В этом виде мозаики различают *римскую (или античную)*, в которой во времена расцвета Римской империи использовали, в основном, природный камень, и более позднюю *византийскую*, составляемую, главным образом, из кусочков смальты. В искусстве наборной мозаики применяют два вида набора прямой и обратный (венетский). При прямом наборе кусочки камней или смальты укрепляются непосредственно в слое цемента или мастики, покрывающих декорируемую поверхность. При обратном эти кусочки наклеиваются лицевой стороной на плотную бумагу и ткань, затем все это переносят на покрытую цементом декорируемую поверхность, после чего бумагу и ткань убирают.

Второй тип мозаики — *пластинчатая*, или *штучная*. Она набирается из пластинок природных камней, подобранных по цвету и вырезанных в соответствии с изображаемым рисунком. По месту своего наибольшего развития в новое время она обычно называется флорентийской.

Выделяют также *русскую* мозаику, являющуюся разновидностью пластинчатой. В отличие от других видов мозаики, здесь не создается какой-либо придуманный художником рисунок, а сохраняется уже имеющийся в камне. Иногда он усложняется за счет повторения имеющихся рисунчатых модулей. Задачей такой мозаики является имитация структуры монолитного камня. Основой этих изделий служат не только плоские плиты, но также сложные объемные формы, выточенные (обычно из мягкого камня) на токарном станке. На Петергофской гранильной фабрике, где была сделана основная масса крупных малахитовых вещей, для этих целей использовали пудожский или путиловский известняк (Ферсман, 1961, т. 2, с. 208). Особо крупные изделия могли иметь и металлическую основу. Наибольшего развития такого рода мозаика достигла в XIX веке в России, почему и получила название русской. В этой же технике делались вещи из лазурита, полосчатой яшмы, агата.

Среди мозаичных изделий иногда упоминаются также произведения мелкой пластики, отдельные части которых вырезаются из различных цветных камней, а затем монтируются в виде небольших объемных скульптур. Такой род мозаики получил название *объемной*, или *накладной* (Куликов, Буканов, 1988, с. 63). В России такой вид мозаики получил развитие в середине XIX ст. среди уральских камнерезов, а затем был использован и на императорских гранильных фабриках.

Мозаика — один из древнейших видов декоративного искусства. Ныне существующие виды ее прошли сложный путь развития в течение нескольких тысячелетий.

Не исключено, что мозаика (не в строгом значении этого термина) зародилась еще в доисторические времена, когда первобытный человек, привлеченный разноцветной галькой, выкладывал ею незамысловатые узоры.

При раскопках в Междуречье был найден так называемый штандарт из Ура (Британский музей, Лондон), украшенный мозаикой из раковин и лазурита (2600 лет до н.э.). Обнаружены также урские мозаики, выполненные из глиняных клиньев, поверхность которых была окрашена цветными глинами. В древнем Египте мозаикой из кусочков цветных камней украшали мелкие бытовые предметы. В гробнице Тутанхамона (1355 – 1337 гг. до н.э.) были найдены трон, украшенный мозаикой из драгоценных (цветных) камней и мозаичный деревянный стол.

Из восточных стран это искусство перешло в Грецию, где создавались уже художественные произведения. Сведения об этом есть у античных писателей.

По-видимому, мозаика упоминается в Библии. В рассказе о пире в саду персидского царя Артаксеркса (465 – 424 гг. до н.э.) говорится, что пол на помосте, где сидели пирующие, был вымощен камнями зеленого цвета и мрамором, перламутром и камнями черного цвета (Библия, книга Есфири).

Если же говорить о последовательности развития искусства мозаики в современном ее понимании, то наиболее четко она прослеживается со времен античности. Самые ранние известные нам античные мозаики – напольные, вымощенные речной или морской галькой (*техника opus barbaricum*). Они сохранились в святилищах и храмах Древней Греции и датируются VII – VI веками до н.э. (святилище Артемиды в Спарте, храм Афины Пронной в Дельфах). Начиная с VI в. до н.э., появляются попытки имитировать мозаикой живопись, но этот вид набора для такой задачи был непригоден. Неизвестно, когда и где кто-то расколол гальку на прямоугольные кусочки, но, начиная, примерно, с III века до н.э., по всему Средиземноморью, а затем и во всем греко-римском мире распространилась техника набора из фрагментированных кусочков камня (*opus tessellatum*). В скором времени этот вид мозаики усовершенствовался: значительно (на порядок) уменьшили размеры тессер (*tessera* – камешек кубической формы) и разнообразили их формы, что намного увеличило возможность передачи живописных эффектов (*opus vermiculatum*). Предполагается, что уже в то время для получения ярких цветов, наряду с естественными камнями, стали использовать и искусственные стекловидные сплавы.

Близко к этому времени появляется еще один тип набора из вырезанных по особой форме тонких пластин камня (*opus sectile*). В

древности такого рода мозаика использовалась в Александрии, поэтому ее иногда называют александрийской. Там облицовывали стены мрамором, вырезанным по контуру рисунка. Это был наиболее дорогой вид набора, ставшего, по-видимому, основой современной флорентийской мозаики, распространившейся в Эпоху Возрождения в Италии.

Римляне, наследовавшие культуру греков, широко применяли мозаику для украшения полов и стен в общественных зданиях, дворцах и жилищах состоятельных людей. Во времена Римской империи это искусство появилось и в завоеванных областях. Прекрасные образцы греко-римской мозаики времен римского владычества сохранились как в самой Италии (Помпеи, Геркуланум, VI в. до н.э. – I в. н.э.), так и в Сирии (Атания, III – IV в. н.э.), Иордании (Мадаба, VI в. н.э.) и других областях империи.

Пришедшее на смену язычеству христианство наделило мозаику значением, которого она раньше не имела. Способом, мозаики стали создавать картины религиозного содержания в храмах. К V веку были разработаны каноны, по которым эти изображения размещались в апсидах и на стенах.

В восточных областях Римской империи для различных целей употребляли и штучную, и наборную мозаику. Штучная делалась из кусков натурального камня и использовалась для полов и стен. Для лицевых изображений, применялась наборная мозаика. Она делалась из стеклянных (смальтовых) кубиков, иногда с примесью природного материала. Этим способом создавались сложные сюжеты и орнаменты.

Мастера римской и византийской мозаик по-разному добивались выразительности изображения. На Западе, где, начиная со Средних веков, римская мозаика стала заменять фресковую живопись, художники для достижения сходства изображений вынуждены были увеличивать количество цветовых тонов. Мастера византийской мозаики, напротив, довольствовались небольшим их количеством, помещая резко различные цвета рядом. Поскольку эти изображения размещались в храмах и рассматривались с большого расстояния, резкость цветов скрадывалась, а выразительность увеличивалась. С этой же целью фигуры в византийской мозаике, как правило, размещались на золотом фоне, реже использовался голубой.

Во времена расцвета византийской мозаики (VI – VII в.) римская переживает упадок, но затем наплыв греческих мастеров в Италию в X веке оказал благотворное влияние на

почти угасшее римское мозаичное искусство. В течение нескольких веков (до конца XIV века) мозаика вновь широко и успешно развивается в Италии, теперь уже, как ранее в Византии, главным образом в оформлении храмов.

В эпоху Возрождения позиции монументального искусства вместо мозаики занимает живопись. И если в прошлом мозаичисты в своих работах ориентировались на фрески, то теперь они копируют живописные полотна знаменитых художников. Некоторые великие живописцы и сами занимаются мозаикой, стараясь ее средствами полностью имитировать живопись.

В первой половине XVII века в Риме при Ватикане открыли свою мозаичную мастерскую, главной задачей которой также было воспроизведение живописных шедевров. Для точной передачи цвета создано было около 28000 колеров смальты. Возникают и более мелкие частные мастерские, работают самостоятельно и отдельные мозаичисты.

Помимо Рима, мозаичное искусство культивировалось в Венеции и во Флоренции. Последняя с XVI века и до сих пор славится своей штучной мозаикой, получившей по имени города название флорентийской. Здесь производили лицевые доски для храмов, а также столешницы и мелкие изделия, выкладывая из твердых и мягких натуральных камней орнаменты, узоры, изображения птиц, цветов, плодов и т.п.

В других странах Европы мозаичное искусство не было развито столь широко. Временами в разных местах возникали мастерские, но заметного следа в истории искусств они не оставили.

На Руси мозаика появилась из Византии вслед за принятием христианства. Грандиозным памятником того времени является киевский собор Св. Софии, построенный в первой половине XI века Ярославом Мудрым. Здесь до наших дней сохранилось колоссальное изображение Богородицы на золотом фоне и несколько более мелких фрагментов древней мозаики.

Смальту на Руси делать не умели, привозили ее из-за моря. Это, как и работа приезжих мастеров, было очень дорого, и распространения мозаика не получила. Она была забыта вплоть до XVIII века, когда ею заинтересовался М.В. Ломоносов. Он разработал методы отливки и шлифовки смальты и собственную технологию набора. Под Петербургом была построена специальная фабрика, началась подготовка специалистов. Были сделаны первые работы. Сохранилось не-

сколько мозаик, сделанных непосредственно М.В. Ломоносовым, в частности «Полтавская баталия» — единственная монументальная российская мозаика XVIII века, с которой начался новый жанр — исторический — в отечественном изобразительном искусстве. Но поддержки эти работы не получили, и после смерти Ломоносова (1765 г.) монументальная наборная мозаика в России была забыта почти на столетие.

Возобновление интереса к римской мозаике в России относится к первой половине XIX столетия. Оно было вызвано решением использовать для образов строящегося Исаакиевского собора долговечную мозаику, а не нестойкую в условиях петербургского климата живопись. Для решения этой задачи в 1847 году в Петербурге было основано «Императорское мозаичное заведение». В следующем году налаживать производство смальты приехали специалисты из Италии — профессор В. Раффаэли и его брат Пьетро. А так как в России мастеров-мозаичистов необходимого уровня не было, то в том же 1847 году в Риме для обучения русских художников была устроена временная мастерская. Руководство ею было поручено известному итальянскому мастеру профессору М. Барбери. Сюда были командированы четыре русских художника — пенсионеры (стипендиаты) Императорской академии художеств Е.В. Раев, И.С. Шаповалов, С.Т. Федоров и художник-пейзажист Е.Г. Солнцев. Они должны были освоить опыт римских мастеров набора «налицо» (прямой набор), дававшего возможность максимального приближения мозаичного изображения к живописному оригиналу. После завершения учебы в 1851 году они вернулись в Петербург, где к этому времени приезжими итальянцами было организовано специализированное Императорское мозаичное заведение и появились подготовленные в нем мозаичисты (Кутейникова, 2005, с. 400).

Из Рима пенсионеры вернулись вместе с учителями — Ж. и Л. Бонафедде. Их участие в работах мастерских привело к быстрому росту уровня русской наборной мозаики, что, начиная с 1860-х годов, постоянно отмечалось на международных выставках.

В конце XIX столетия замечательные мозаичные образы были выполнены в храме Вознесения Христова (Спас на Крови) в Петербурге мозаичистами из первой русской частной мастерской А.А. Фролова. Следует подчеркнуть, что мастерская Фроловых не ограничивалась работами в храмах, но и открыла новую страницу в украшении зданий

гражданской архитектуры. Это было новым в монументально-декоративном искусстве России.

Если монументальная наборная мозаика переживала в России периоды подъема и забвения, то флорентийская развивалась более равномерно и спокойно. Еще во времена Елизаветы под руководством итальянца Якова Мартини началось изготовление отечественных мозаик этого рода (Мавродина, 2007, с. 28). Первые мозаичные работы на Петергофской фабрике относятся к 1750-м годам и затем продолжают до конца XIX в.

Мозаичные столы и колонки из агата, лазурита и других камней известны с 1760—1770-х годов. Однако эти вещи были украшены лишь орнаментом. Единичные сохранившиеся предметы этого времени (1763 г.), на которых был исполнен сюжет, еще весьма несовершенны (Мавродина, 2007).

Развитие российской флорентийской мозаики высокого уровня началось с середины XIX ст. после того, как (одновременно с художниками, упомянутыми ранее) в Италию в мастерскую профессора Газтано Бианки во Флоренции был отправлен мастер И.В. Соколов. Ему поручено было изучить приемы изготовления наклейной (лазуритовой и малахитовой) и врезной мозаики, познакомиться с устройством тамошних мастерских, инструментами и материалами, необходимыми для производства мозаик и гемм, а также обзавестись «новейшими» рисунками (Мавродина, 2007, с. 36, 37).

После возвращения И.В. Соколова Петергофская фабрика стала выпускать прекрасные изделия штучной мозаики, неоднократно получавшие признание на международных выставках.

Мозаичные работы высокого уровня производила и Екатеринбургская гранильная фабрика. На Парижской выставке 1900 года большой успех имела сделанная там из разнообразных поделочных и драгоценных камней и металлов мозаичная карта Франции (Екатеринбургская гранильная фабрика). Карта была подарена Франции и после выставки помещена в Лувр (Мостовенко, 1919, с. 51—54).

Самую большую известность русские мозаичисты снискали работами с малахитом и лазуритом.

Малахит по-разному использовался в мозаичном деле. Во-первых, как яркий цветной камень, сочетающийся с другими при создании флорентийских мозаик. Во-вторых, как уникальный рисунчатый камень, небольшими пластинками которого можно покрывать

большие поверхности, создавая иллюзию монолитного материала (способ, получивший название «русской» мозаики).

Впервые для украшения интерьера малахит в России был применен в конце XVIII — начале XIX в. при отделке Михайловского замка в Петербурге. Здесь он соседствовал с мрамором в виде отдельных вставок.

В конце 1820-х годов Россия становится главным центром обработки малахита. Наибольшего расцвета этот вид мозаики у нас достиг в 1830—1850-е годы. В частных мастерских делали ларцы, шкатулки, подставки и другие небольшие предметы. Однако всемирную славу русскому малахитовому делу принесли работы двух императорских гранильных фабрик Екатеринбургской и Петергофской. Здесь, помимо перечисленных изделий, создавались колоссальные колонны, вазы, столы, канделябры, каминные часы с облицовкой из малахита. Именно в работах этих фабрик сказалось отличие отечественных изделий от европейских. Оно состоит не только в размерах изделий и в сложности их форм, но и в новых способах создания малахитовых узоров, еще более замысловатых, чем созданные природой в этом необыкновенном камне.

Разнообразие природного рисунка малахита позволило мастерам разработать несколько способов укладки пластин на подложку для создания различных узоров — от простых полосчатых до сложных фестончатых. Распространены были пять основных типов набора: 1) набор «мятым бархатом», при котором отдельные кусочки, отличающиеся по цвету или оттенку, создавали иллюзию мягкой ткани глубокого зеленого цвета; здесь рисунок роли не играл; 2) набор «ленточный» или «струистый», в котором использовался малахит с более или менее параллельными различно окрашенными слоями; 3) «радиальный», или «глазками»; иногда такие «глазки» вставлялись в ленточный набор; 4) «на две стороны» и 5) «на четыре стороны». Последние два набора составлялись путем наклейки симметрично расположенных по отношению к одной (или нескольким) пересекающимся осям пластинок малахита с повторяющимся рисунком.

Крупные изделия стоили баснословно дорого, и во второй половине XIX века изготовление их (сначала в 1858 г. на Екатеринбургской фабрике, а затем и на Петергофской) прекратилось.

Начиная с 1860-х годов, любовь к малахиту сменяется модой на лазурит. Используется и прибайкальский, и бадахшанский камень.

На Петергофской фабрике способом русской оклейки делают самые разнообразные изделия — от самых мелких до огромных. В той же технике работают и с яшмой, однако, в несопоставимо меньших количествах. Изредка используется и родонит.

В 1918 г. при реорганизации Академии художеств мозаичная мастерская была закрыта. При этом были в значительной степени уничтожены и известные во всем мире «магазины смальт», в которых количество оттенков достигало 17 тысяч. Однако разработка вопросов монументального искусства не могла быть решена без мозаики, и в 1920-х годах подготавливается проект создания при Академии художеств Российского института мозаики, эмали, художественного окна и стекла. Вскоре наборная мозаика начинает широко использоваться в оформлении общественных зданий: метро, залов заседаний, театров и т.п.

В 1937 году в технике флорентийской мозаики была создана уникальная карта Советского Союза (25 м<sup>2</sup>), выполненная на Екатеринбургской фабрике и экспонировавшаяся в 1937 и 1939 годах на Парижской и Нью-Йоркской выставках.

На рубеже XX — XXI столетий искусство в России переживает новый этап развития. Растет значение мозаичных работ при реставрации и строительстве храмов, все больший интерес к ней проявляет частный сектор. Мозаика применяется в оформлении как фасадов, так и интерьеров строящихся и реконструируемых объектов. Появились и частные мастерские, работы которых выставляются и пользуются признанием любителей и знатоков. Ими выполняются как монументальные произведения для государственного строительства (в том числе для метрополитена) и храмов, так и работы малых форм: столешницы, портреты, иконы, панно и пр. Расширился ассортимент употребляемых материалов. Помимо традиционных стекол, натуральных камней, применяют разнообразные керамические материалы, стеклоплитку и прочее.

Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана располагает небольшой, но достаточно интересной коллекцией мозаичных изделий XVIII — XX ст. Среди них есть и рядовые, и уникальные изделия, выполненные и в России и за рубежом.

Самый ранний из предметов, хранящихся в музее, в декоре которого использована римская мозаика, — пирамида-obelisk, выполненная на Екатеринбургской гранильной фабрике. Это коллекция цветных камней, известных в то время на Урале. Полированные пластинки халцедона, агата, кварца, амазони-

та и различных яшм вмонтированы в стороны высокой четырехгранной пирамиды. Снизу она оканчивается четырьмя халцедоновыми шариками, опирающимися на профилированный постамент. Его выступающий верх и стороны облицованы теми же камнями. И, наконец, самая нижняя выступающая часть постамента сделана из крупнозернистого гранита. Постамент, как и пирамида, местами вызолочен. Предполагалось, что это одна из наиболее ранних (1725 г.) работ Петергофской гранильной фабрики (так записано в инвентарной книге музея). Однако выяснилось, что на золоченых полосках, разделяющих яшмовые плитки, процарапаны номера, соответствующие определенным месторождениям цветных камней Урала. Они указаны в «Генеральном описании минералов» Урала 1792 — 1796 годов (Семенов, 2001, с. 44). И, как показали исследования В.Б. Семенова и Н.И. Тимофеева (там же), время изготовления этой пирамиды — 1794 — 1799 годы.

Коллекции цветных камней в России начали делать в 1780-х годах, причем в 1786 году такая коллекция, сделанная для Екатерины II, уже имела вид пирамиды и могла служить, как и наша, украшением интерьера. Такого рода коллекции были очень модны в России во второй половине XVIII века, когда увлечение минералогией считалось при дворе знаком хорошего тона. Подобным изделиям придавали вид обелисков, гротов, фонтанов и других причудливых композиций. К нашему времени они почти не сохранились и представляют несомненную историческую ценность (Чистякова, 2007, с. 102).

Такой же исторический интерес вызывает и следующая по времени изготовления мозаичная вещь — небольшая плакетка (21 x 14 см) с изображением белого креста на черном фоне в обрамлении геометрического орнамента. Все это выложено способом римской мозаики из небольших кусочков мрамора на медной основе.

Главная ценность этой вещи состоит не в мозаичном наборе на лицевой поверхности. Он выполнен неумело: модули плохо пригнаны друг к другу, зияющие швы заполнены мастикой. Самое интересное в этой вещи — текст на ее обратной стороне. Здесь на меди красной краской написано следующее: *«Созволеніемъ Государя Императора Николая Павловича и ходатайствомъ Князя Григорія Петровича Волконскаго, основана въ Риме Русская Мозаичная школа, в которую первыми учениками вступили: Василій Раевъ, и Иванъ Шиповаловъ. Первымъ опытомъ былъ этотъ Крестъ начатый Раевымъ 6 іюня 1847*

гога» (орфография, насколько возможно, сохранена). Автором был Василий Егорович Раев (известный в то время пейзажист и исторический живописец), которого вместе с тремя другими стипендиатами Академия художеств командировала в Рим.

Такие ученические работы редко переживают своих создателей. В Минералогический музей вещь поступила из запасников Гатчинского и Строгановского дворцов и была указана в общем списке из обоих фондов (архив Гос. Эрмитажа. Фонд IV, том 2, оп. 14, дело 192). Трудно обосновано судить, в каком из этих мест, где собирались и ценные, и памятные, и курьезные предметы, могла храниться эта вещь. Она не была интересна в художественном отношении, но напоминала об усилиях, предпринятых для подготовки отечественных специалистов-мозаичистов, столь успешно проявивших свое мастерство при создании образов Исаакиевского собора (Чистякова, 2005, с. 144).

В Музее хранится мозаичный пресс из наследия Строгановых. Это своеобразная коллекция наиболее распространенных и эффектных твердых уральских поделочных (декоративных) камней. Выполнен он способом римской мозаики из фасетированных модулей усложненной формы (треугольной, ромбовидной), что увеличивает его декоративность. В центре изделия — восьмиугольная звезда из ромбовидных вставок калканской серо-зеленой яшмы в рамке из ярко-розового родонита. Остальное поле заполнено прямоугольными вставками из различных яшм, яшмагата, авантюрина, кварца. Вся эта разноцветная композиция заключена в малахитовую рамку (единственный здесь мягкий камень Урала). Изделие поступило в Музей в 1919 году в составе большой коллекции из Строгановского дворца. У нас нет каких-либо сведе-

ний о мастерской, в которой была сделана эта мозаика. Подбор исключительно уральских камней позволяет предположить, что это работа екатеринбургских мастеров, возможно частных (Чистякова, 2007, с. 107).

В музее есть и более крупная вещь римской мозаики — мраморная столешница с геометрическим рисунком, сложенным белым и пестрым мрамором, в черной окантовке (рис. 1). Сведения об источнике поступления и год записи столешницы в инвентарной книге не указаны. Появилась она в коллекции в 1920-е годы, когда в музее передавались вещи, изъятые при национализации имущества многих известных фамилий России. Набор мрамора (предположительно итальянского) не дает возможности судить о месте изготовления вещи. С итальянским материалом были знакомы и русские мозаичисты. И подобные наборные столешницы Петергофская гранильная фабрика делала уже с начала 1800-х годов.

Тем же способом набрана очень красивая шахматная доска из черного и пестрого мексиканского мрамора (рис. 2). Использование мрамора из зарубежных месторождений дает основание предполагать, что доска произведена европейского мастера. Во всяком случае, в перечне работ Петергофской фабрики шахматные доски не значатся, а Екатеринбург, насколько нам известно, работал с уральским мрамором. Возможно, это работа частной мастерской.

Еще одно изделие, в котором мастер использовал римскую мозаику — уникальные часы итальянской работы начала XIX века (рис. 3).

Изделие имеет вид античной триумфальной арки, сложенной из разных цветных камней (мрамор, лазурит, малахит, лабрадорит, порфир). На верху ее расположены круглые часы и бронзовые украшения. Подробное



Рис. 1. Столешница. Мрамор. Размер 100 x 60 см. Запись 1927 г., источник поступления не указан. № ПДАК-2717. Фото из архива музея.



Рис. 2. Шахматная доска. Мрамор мексиканский и, возможно, итальянский. Размер 40 x 40 см. Поступила из КЕПС в 1925 г. № ПДАК-2593. Фото из архива музея.



Рис. 3. Часы. Мрамор, малахит, лазурит, лабрадорит, порфирит, смальта, золоченая бронза. Мастер-мозаичист Д. Раффаэли. Милан, 1814 г. Высота 83 см. Поступление из Гос. Эрмитажа в 1926 г. № ПДК-1712. Фото: М. Лейбов.

описание этих часов и версии, каким образом они попали в Россию, были опубликованы в этом же журнале за 2005 г. (Чистякова, 2005, с. 142). В данной работе нас в изделии интересуют, главным образом, два небольших мозаичных панно и колонны арки. Мозаики выполнены выдающимся итальянским мозаичистом Джакомо Раффаэлли (1753–1836), которого еще Александр I в самом начале 1800-х годов приглашал в Россию для организации производства смальты и мозаичной мастерской. Тогда поездка не состоялась; условия, на которых Раффаэлли готов был работать, нашли чрезмерными (Мавродина, 1999). Однако в России о нем не забыли, и с 1815 года он стал зарубежным советником русского императора. Д. Раффаэлли изобрел способ изготовления очень мелких кусочков смальты и придания им (вытягиванием на огне) разной формы. Это позволяло создавать мозаики, даже вблизи мало чем отличимые от живописи.

Именно таким способом миниатюрной мозаики набраны маленькие панно на стенках арки между пилястрами. На них изображены военные доспехи, в том числе и щит с головой Медузы Горгоны – символом непобедимости (им украшен и щит из агата, расположенный вместе с другими деталями де-

кора в верхней части изделия). Выложенные крохотными разноцветными смальтовыми кусочками (тессере) изображения, благодаря искусно подобранному переходу тонов, кажутся объемными.

По-видимому, часы в таком оформлении очень нравились, так как хранящийся в Минералогическом музее экземпляр был уже третьим авторским повтором часов, впервые сделанных Д. Раффаэлли в 1801 году (фрагмент этого раннего варианта хранится в Эрмитаже). Второй вариант был сделан Раффаэлли в 1804 году и был подарен Папой Пием VII Наполеону в честь коронации. Третий, в отличие от двух первых, сделанных в Ватиканской мастерской, был изготовлен в Милане в 1814 году, о чем свидетельствует надпись на задней стороне часов: «*Raffaelli Fecit Milano 1814*».

Следует отметить, что Раффаэлли в этом великолепном изделии для украшения колонн, поддерживающих антаблемент, и пилястр использовал и иной тип мозаики – облицовочный. Он искусно их оклеил тонкими пластинками редкого тогда в Европе малахита способом, который впоследствии получил название «русской мозаики».

Несмотря на известность Д. Раффаэлли и высокую художественность описываемого из-



Рис. 4. Шкаф-кабинет из дерева амбоины. Мозаичные панно выполнены из мрамора, лазурита, яшмы, лабрадорита, амазонита, агата, тигрового глаза, кахолонга, розового опала (квинсита) и др. Петергофская гранильная фабрика, 1885–1888 гг. Высота 160 см. Поступил в музей из Лаборатории камня (Министерство строительных материалов СССР) в 1962 г. № ПДК-5381. Фото: М. Каламкаров.

делия, сведения о его владельцах и местонахождении в период 1814 – 1926 г. у нас отсутствуют. Из истории этих часов удалось только узнать, что сразу же после изготовления (в 1814 г.) часы демонстрировались на ежегодной выставке во Дворце искусств и науки в замке Брера в Милане (М. Alfieri, 2000, с. 263). О том, что там были выставлены именно хранящиеся в нашем музее часы, свидетельствует указание, что колонны, поддерживающие арку, были малахитовыми. В изделии 1801 года они яшмагатовые, а 1804 г. — аметистовые.

Изделия флорентийской мозаики в музее представлены несколько шире, чем римской, и по количеству хранящихся предметов и по времени, и по месту их изготовления.

В музее имеются небольшие мраморные плакетки флорентийской мозаики, являющиеся, возможно, самыми ранними работами этого вида в коллекции. Им, в свое время, будет посвящена особая статья, поэтому здесь они не описываются.

Среди отечественных мозаичных работ особое место занимает шкаф-кабинет работы императорской Петергофской гранильной фабрики. Этот уникальный предмет поступил в Музей в 1962 году из Лаборатории камня, находившейся в то время при Министерстве строительных материалов СССР.

Изделие представляет собой двустворчатый шкаф, расположенный на подстоле с небольшим ящиком и четырьмя ножками, соединенными проножной доской (рис. 4). Шкаф сделан из редчайшего драгоценного дерева амбоины, известного в Индонезии (по другим сведениям в тропических лесах Южной Америки), украшен золоченой бронзой. На его створках и ящике — панно флорентийской мозаики из цветных камней. Верхняя доска из красного мрамора (griot).

История создания этого шкафа тесно переплетается с появлением еще двух подобных шкафов-кабинетов, ныне экспонирующихся в Государственном Эрмитаже. Иссле-

дования последних лет (Мавродина, 2007, с. 141 – 157) позволили установить следующее.

В 1884 году императорская Петергофская гранильная фабрика приобрела у парижского фабриканта Анри Дассона (Henry Dasson & Co) однстворчатый шкаф красного дерева с бронзовыми украшениями. От Дассона были получены и рисунки мозаик, которые собирались расположить на дверце и боковых стенках шкафа. Сначала хотели дверцу украсить мозаикой «Тропический лес на белом фоне», а стенки – «Тропический лес с попугаями на синем фоне». Однако, в процессе работы над шкафом, которая продолжалась с перерывами с 1885 по 1893 год, решено было использовать мозаики на синем фоне в специально заказанном в 1887 году для императрицы Марии Федоровны двустворчатом шкафчике из чинары (платана). Этот шкаф и точно такой же, но из амбоины, были сделаны в 1888 году петербургским мастером столярных дел А.В. Шутовым. Работу с металлом выполнял мастер золотых и бронзовых дел А.Я. Соколов, которому надлежало сделать бронзовую отделку для амбоинового кабинета «во всем согласную с мотивами образцов, но по новым моделям и более тонкой работы» (Мавродина, 2007, с. 157). Архитектор Н.В. Набоков, курировавший этот заказ, сообщил директору фабрики А.Л. Гуну: «Позолота вышла чудесная, но за то и хлопот же была масса» (там же). Для шкафчика из амбоины были предусмотрены мозаичные панно «Арабески» по рисунку Лериша. В 1889 году оба эти шкафа (из чинары и амбоины) были готовы и отправлены на выставку в Копенгаген.

В 1893 году на Всемирной Колумбовой выставке в Чикаго (в честь 400-летия открытия Америки) демонстрировались все три шкафа-кабинета. Императорская Петергофская фабрика получила за них бронзовую медаль и почетный диплом.

Известно, что в 1910 году все шкафы имели вид, описанный выше, то есть амбоиновый шкаф был с мозаичными панно «Арабески», которые предназначались ему с самого начала, а чинаровый – с попугаями на синем фоне (Мавродина, 2007, с. 156 – 157). Когда и почему панно на шкафах впоследствии поменяли местами – неизвестно. Ясно одно, что шкаф-кабинет из амбоины, экспонируемый в Минералогическом музее, украшен мозаикой «Тропический лес с попугаями на синем фоне» по рисункам А. Дассона, которые должны были быть на чинаровом кабинете Марии Федоровны.

Как стало известно (Мавродина, 2007, с. 148), для работы над мозаиками академик барон М.П. Клод сделал акварельные эскизы рисунков Дассона и разбивку их на отдельные участки. Следствием этого явилось ошибочное мнение, что М.П. Клод – автор рисунков. Участки рисунка были розданы нескольким мастерам, а затем соединены в общем панно. Имена мастеров, работавших над панно для этого шкафа, нам не известны.

Перечень цветных камней, использованных в мозаике, был опубликован А.Е. Ферсманом (Ферсман, 1922, с. 91 – 92): «Превосходная мозаика художественно составлена из нижеследующих минералов: небо – из Багдахшанского лазурита; вода – Сибирский лазурит и празем; цветы – квинсит (розовый опал), кахолонг, Орская и сургучная яшма, Самарский агат; стволы и ветки – окаменелое дерево; листья и растения – брекчия, окаменелое дерево, яшмы – Калканская, италийская, ленточная, древовидная, Крымские «голыши» (морская галька из Коктебеля); мотылек – лабрадор и тигровый глаз; попугай – Орские яшмы, Крымские «голыши»; голова – главоколит; усики и клюв – яшмы; глаз – яшма кирпичная; хвост – окаменелое дерево и яшмы» (сохранена орфография автора). К этому следует добавить еще уральский амазонит (светло-зеленые растения в центре композиции) и знаменитый итальянский мрамор, постоянно использующийся в мозаиках для изображения неоднородно окрашенной зелени. Его небольшие валуны и гальку уже не одно столетие собирают по берегам Средиземного моря и реки По.

Сохранилась записка реставратора каменных вещей Эрмитажа И.П. Андреева, в которой он сообщал, что после ликвидации личного музея императора Александра III в Аничковом дворце, где находились все три шкафчика, трест «Русские самоцветы» отправил их вместе с другими вещами в Москву. В записке говорится, что на Петергофской фабрике еще в 1919 г. ходили слухи, что шкафчики хотели приобрести американцы, причем за каждый давали до 25 паровозов. Будто бы после осмотра шкафчиков, прибывших в Москву, Ленин запретил эту сделку (Мавродина, 2007, с. 154).

Когда и какими путями кабинет попал в Лабораторию камня, откуда был передан в Минералогический музей, установить не удалось.

В наше время шкаф-кабинет из амбоины с «тропическим лесом на синем фоне» экспонировался на выставке Минералогического музея в Хельсинки (1989 год).



Рис. 5. Столешница. Мрамор, горный хрусталь, аметист, кахолонг, халцедон, лазурит, малахит, бирюза и др. Мозаичист Франческо Беллони, 1851 г. Размер 120 x 70 см. Поступила из Лаборатории камня (Министерство строительных материалов СССР) в 1962 г. № ПДК-5382. Фото: М. Каламкаров.

Среди предметов флорентийской мозаики в Минералогическом музее есть две столешницы зарубежной работы.

Одна из них — вытянутая, прямоугольная — представляет собой цельную известняковую плиту, облицованную черным мрамором (итальянским, судя по не совсем однородной окраске). В черный фон по периметру столешницы врезаны цветочные гирлянды и букеты, по углам расположены плоды с порхающими над ними птичками, центр занят композицией из цветов, виноградной кисти и бабочек (рис. 5). В мозаике использованы разнообразные декоративные камни, в основном мягкие, лишь немного отличающиеся по твердости от мрамора: лазурит, малахит, бирюза, но есть и достаточно твердые — кахолонг (белые цветы), халцедон, горный хрусталь и аметист в винограде; возможно, мелкие детали состоят из яшмы (в птичьих перышках и в крылышках бабочек). Самая выразительная часть мозаики — виноград-

ная кисть, ягоды в которой вырезаны из горного хрусталя и аметиста — яркого и совсем бледного. В отличие от обычных тонких пластинок, из которых составляется мозаичный рисунок, для изготовления ягод винограда использованы полусферы, утопленные округлой стороной в мраморную основу. Под них положена фольга, блик от которой создает полную иллюзию выпуклых ягод.

На обратной стороне доски процарапано *Francesco Belloni* (далее неразборчиво) 1851. Очевидно, это работа Франческо Беллони (1772—1853), который сначала работал в Ватиканской мозаичной мастерской, а с конца XVIII века — в Париже, в мастерской, патроном которой был сначала Наполеон, а позже — французский императорский двор.

Столешница поступила в музей (вместе с описанным выше мозаичным шкафом-кабинетом) в 1962 году из Лаборатории камня. Возможно, в Лабораторию она попала еще в 1920-е годы в Ленинграде, откуда в 30-е переехала в Москву.

Вторая столешница, предположительно, также итальянской работы. Это круглая полированная тонкая доска из черного бельгийского мрамора, укрепленная на деревянной основе. В черный мрамор инкрустирована изящная гирлянда из розовых, серовато-голубоватых и желтых роз (рис. 6). Листья и лепестки состоят из разноцветного мрамора и, возможно, из других карбонатов разного происхождения. Лепестки розового цвета в гирлянде сделаны, по-видимому, из раковины (при увеличении хорошо различается характерное слоистое строение материала). Листья и розы другого цвета (как и в предыдущей вещи) вырезаны из неоднородно окрашенного мрамора. Часть лепестков серо-голубых роз местами также обнаруживает слоистое, характерное для органического карбонатного вещества строение. В то же время соседние детали того же цвета содержат достаточно крупные просвечивающие участки кристаллического строения. Они настолько прозрачны, что сквозь них просматривается черная подложка. Это придает цветкам еще более живой и изысканный вид. Возможно, это также материал органического происхождения, подвергшийся частичной перекристаллизации. Дата и источник поступления столешницы в музей в инвентарной книге не указаны.

Среди зарубежных мозаичных работ есть овальная резная тарелка из белого мрамора, центр которой украшен распустившимся цветком и бутонами красного мака, обрамленными темно-зелеными лис-



Рис. 6. Столешница. Мрамор, раковины (на деревянной основе). Диаметр 50 см. Год записи и источник поступления в инвентаре не указаны. По косвенным данным, это поступление начала 1920-х годов. № ПДК-2623. Фото: М. Каламкаров.

Рис. 7. Тарелка резная. Мрамор, халцедон разного цвета. Работа индийских резчиков, Агра. Размер 24 x 21 см. Поступила из Гос. музейного фонда в 1925 г. № ПДК-1604. Фото: М. Лейбов.

тъями (рис. 7). Тарелка поступила в музей в 1926 году из запасников то ли Гатчинского, то ли Строгановского дворца (из отобранных оттуда в Ленинградский музейный фонд вещей) и записана в инвентарь как вещь итальянской работы. Это явная ошибка, так как на обратной стороне изделия сохранилась бумажная наклейка с типографским текстом: First Class. Price Rs 12 (карандашом) As. Nuthoo Ramsculptor Agra. Да и без этого свидетельства нетрудно было бы усомниться в правильности записи и предположить, что тарелка была сделана в Индии из-за несомненного сходства ее с широко распространенными такого же рода изделиями индийских кустарей и мелких мастеров. Инкрустированные детали сделаны не из мягких камней, которые легко бы полировались вместе с мраморной основой, а из твердых разноцветных халцедонов (сердолика, сардера и других его цветных разновидностей), что характерно для такого рода художественных индийских изделий.

Способом флорентийской мозаики выполнены и три современные картины, находящиеся в постоянной экспозиции музея: «Коломенское» работы мозаичиста С.В. Волкова, «Птицы на рябине» и «Гладиолусы» — дар Н.И. Морозова.

«Коломенское» (рис. 8) выполнено из мрамора глухих, спокойных тонов, яшмы и родо-



Рис. 8. Панно «Коломенское». Мрамор, родонит. Мозаичист С.В. Волков. Размер 33,6 x 25,5 см. Поступило в 1961 г., записано в 1997 г. № ПДК-7828. Фото: М. Лейбов.

нита. Материал для различных деталей подобран очень удачно. Так, для изображения кустов использован светлого тона (то есть низкосортный) родонит с большим количеством гидроксидов железа и марганца, имитирующих переплетающиеся ветви. Светлый родонит прекрасно сочетается с мягкими неопределенными цветами мрамора. Картина заключена в тонкую почти незаметную алюминиевую рамку.

В панно «Птицы на рябине» использованы разноцветные яшмы (птицы, ветка рябины) и крупнозернистый мрамор (фон) (рис. 9)



Рис. 9. Панно «Птицы на рябине.» Мрамор, яшма. Размер 56 x 39 см. Дар мастера-мозаичиста Н.И. Морозова, 1962 г. № ПДК-5380. Фото: М. Лейбов.

Рис. 10. Панно «Гладиолусы.» Мрамор, яшма, арагонитовый оникс. Размер 62 x 27 см. Дар мастера-мозаичиста Н.И. Морозова, 1962 г. № ПДК-5379. Фото: М. Лейбов.

В «Гладиолусах», помимо мрамора (фон) и яшмы (листья и красные цветки), участками присутствует полупрозрачный арагонитовый оникс переходных от белого к желтому тонов. Эти изделия отличаются сочными яркими цветами, придающими им большую декоративность (рис. 10).

Сведений об авторах этих работ у нас немного. Известно, что они работали в мозаичной мастерской при заводе Метростроя Москвы и участвовали в создании мозаик, украшающих станции столичной подземки.

С.В. Волков был членом коллектива, создававшего и реставрировавшего мозаики станций «Парк культуры» (старый вестибюль), «Новокузнецкая» и выполнявшего мозаики в гостинице «Россия».

Н.И. Морозов (1922 – 1997) сначала работал на метрострое мастером отделочных работ. Участвовал в оформлении вестибюлей и станций метро «Парк культуры», «Белорусская», «Киевская», «Охотный ряд» и др. В качестве художника-исполнителя работал в административных и культурных сооружениях в Москве и городах Союзных республик. В начале 1980-х гг. награжден орденом «Дружба народов». Несколько лет преподавал в Высшем художественно-промышленном училище им. С.Г. Строганова.

Среди изделий флорентийской мозаики в музее находится большой портрет В.И. Ленина, выполненный из мрамора теплых тонов (ПДК-6373). Портрет приобретен музеем у автора – Л.Г. Штеймана в 1972 г. Сведений о мастере в музее нет.

Русская мозаика представлена в музее изделиями из лазурита и малахита, сделанными, в основном, русскими мастерами, но есть и работа итальянского мозаичиста (в описанных ранее часах).

Возможно, самым ранним в коллекции Минералогического музея изделием, выполненным способом оклейки, является небольшая круглая лазуритовая колонна на прямоугольном постаменте (рис. 11). Прибайкальский лазурит набран способом русской мозаики. Все изделие обильно украшено литой фигурной золоченой бронзой. На капители расположена бронзовая крылатая женская фигурка.левой рукой она держит открытую книгу, правой – стилос (заостренная грифельная палочка для письма), которым, по-видимому, продолжает писать текст, начинающийся с даты – «5 декабря 1783 г.»; левая нога опирается на шар.

Среди античных муз и богинь, изображающихся с характерными для них атрибутами, дощечкой для писания и стилосом обладает муза эпической поэзии и знания Каллиопы. Сходными предметами обладает и муза истории Клио. В эпоху Возрождения она изображалась пишущей на дощечке и крылатой. Как правило, крылатой была и богиня победы – Ника, а часто и Фортуна, среди многочисленных атрибутов которой есть и шар. Возможно, автор фигурки и имел в виду какой-то конкретный персонаж мифологии, однако нам четко распознать его не удалось. Еще более загадочной для нас осталась дата, записанная в книге. Поскольку предполагается, что вещь сделана в России, были приняты усилия по определению значимых событий, приуроченных к этой дате. Однако, ничего, помимо запуска в этот день первого в России небольшого теплового воздушного шара, найти не удалось.



Рис. 11. Колонна. Лазурит прибайкальский, золоченая бронза. Мозаика, литье, гравировка. Высота 84 см. Поступила из Гос. музейного фонда в 1926 г. № ПДК-1620. Фото: М. Лейбов.



Рис. 12. Письменный прибор. Лазурит бадахшанский, золото. Мозаика, литье. Размер 47 x 32 см. Подарок афганского короля Мохамеда Захер Шаха Н.С. Хрущеву. Английская работа 1950-х годов. В музей поступил из Оружейной палаты Кремля в 1985 г. № ПДК-7247-7250. Фото: М. Лейбов.

Дата на вещи (5 декабря 1783 г.) загадочна еще и потому, что она стоит на изделии из прибайкальского лазурита, о котором впервые стало известно лишь в 1784 году из письма первооткрывателя лазурита на реке Слюдянке академика Э.Г. Лаксмана другому знаменитому естествоиспытателю тех времен — академику П.С. Палласу. В 1785 году появляется первое упоминание об изготовлении на Петергофской гранильной фабрике: «колонна с пьедесталом, набранные из лапис-лазуля на пудожский камень, убрана золочеными медными фигурками». Но месторождение камня не названо (Мавродина, 2007, с. 408). Маловероятно, что это был отечественный материал. До этого времени редкие изделия из лазурита делали на фабрике с середины 1750-х годов, но тогда, безусловно, использовали бадахшанский камень. Еще 6 «колонн из лазуритового камня с бронзовыми базами и капителями» было сделано в 1800 году (там же, с. 410), но сведений о том, какой лазурит использован, также нет. И хотя общее описание всех этих колонн сходно и в целом подходит к нашему изделию, основания для столь ранней датировки его (даже 1800 г.) весьма сомнительны. Добыча отечественного камня в достаточных количествах началась только в 1850-х годах. Поэтому приходится предположить, что на хранящейся в музее вещи запечатлена дата более раннего, чем ее изготовление, события. Возможно, бронзовая фигурка на вершине колонны была отлита ранее, чем украсила описываемое изделие, а обозначенная на ней дата может относиться к частному семейному событию.

Колонна поступила из Государственного музейного фонда, что также не дает оснований ни для каких предположений о прежнем владельце вещи. К сожалению, ни на один вопрос об этой вещи ответа нет.

Другое лазуритовое мозаичное изделие имеет достаточно точную датировку. Это красивый письменный прибор, сделанный из бадахшанского лазурита, золота и кожи, подаренный афганским королем Мохамедом Захер Шахом Н.С. Хрущеву (рис. 12). Прибор состоит из шести предметов, на золотых частях которых оттиснуты клейма и адрес английской фирмы, выполнявшей заказ (Garrard & Co L<sup>TD</sup> 112 Regent Street London W. 1), и проба золота 375. К одной из чернильниц прикреплен афганский герб, к другой — инициалы НСХ. Прибор поступил в Музей в 1985 году из Музеев Кремля. По данным сотрудников Оружейной палаты, это работа 1955 — 1956 г.

Несколько вещей, выполненных тем же способом оклейки, сделано из малахита.

Самое значительное из них — большая малахитовая ваза (рис. 13). Она состоит из круглой, сложно профилированной с отогнутым краем чаши, опирающейся на круглую же, расширяющуюся книзу ножку и квадратное основание. Силуэт верхней части ножки усложнен венчиком и поясками. В работе использованы разные способы набора



Рис. 13. Ваза. Малахит. Высота 75 см. Поступила от Абамелек-Лазаревой в 1920 г. № ПДК-1713. Фото: М. Каламкаргов.



Рис. 14. Ваза. Малахит, золоченая бронза. Высота 51 см. Поступление 1920-х годов, запись в инвентарь 1972 года. № ПДК-6372. Фото: М. Лейбов.

малахита. Здесь можно увидеть и «мятый бархат», и «набор на две стороны» и другие способы укладки малахита.

Ваза поступила в Музей в 1920 году. Источник поступления — Абамелек-Лазарева (без инициалов). Абамелек-Лазаревы — княжеская фамилия, объединившая два знаменитых с 1700-х годов в России рода. Последний представитель ее — ученый-ориенталист С.С. Абамелек-Лазарев. Он был женат на М.П. Демидовой — дочери князя П.П. Демидова Сан-Донато, владевшего уникальной коллекцией малахитовых изделий как в России, так и в Италии. По-видимому, эта (музейная теперь) ваза украшала интерьер княжеского дома.

Атрибуция даже крупных малахитовых вещей весьма сложна. В первой четверти XIX века, наряду с императорскими гранильными фабриками в Екатеринбурге и Петергофе, появились многочисленные частные предприятия по художественной обработке малахита. Среди них были и крупные торгово-промышленные фирмы, поставлявшие изделия к царскому двору (Семенов, 1987, т. 1, с. 38). Своя мастерская, изготавливавшая выдающиеся художественные малахитовые вещи, была в 1847—1853 годах в Петербурге и у Демидовых (Семенов, 1987, т. 2, с. 82—84). Не исключено, что ваза была выполнена именно здесь. Тогда ее можно датировать периодом 1847—1853 гг. На Демидовых в начале XIX века работали и итальянские мозаичисты, правда, нам не известно, делали ли там крупные вещи.

В музее хранятся еще три малахитовые вазы меньшего размера. Самая крупная из них — квадратная с отогнутым краем чаша на круглой, украшенной венчиком ножке и



Рис. 14а. Способ укладки малахита на постаменте вазы. № ПДК-6372. Фото: М. Лейбов.

квадратном плинте. Все это размещено на довольно высоком прямоугольном постаменте, опоясанном внизу массивным бронзовым золоченым ободом со сложным узором (рис. 14). Такое сочетание малахита с золотом было широко распространено и придавало большую нарядность изделиям.

На этой вазе также отчетливо прослеживаются разные способы создания мозаики. Очень красив малахит на постаменте, где использован высокосортный камень, уложенный на две и на четыре стороны. Ножка же и сама чаша оклеены, в основном, не подобранными по рисунку плитками. Швы заполнены хорошо заметной мастикой, что сильно снижает художественную ценность вещи.

Нет никаких сведений об источнике и времени поступления этой вазы в музей. В коллекцию она была записана лишь в 1972 году, когда обнаружилось ее отсутствие в инвентаре. Скорее всего, она попала в музей в 1920-х годах среди многих других камнерезных изделий и была при записи случайно пропущена. Очень разный уровень мастерства, проявленный при наборе малахита в этой вещи, заставляет предположить, что она или сделана в частной мастерской, или верхняя часть и постамент изначально принадлежали разным изделиям.

Еще одна небольших размеров ваза, сделанная, безусловно, в XIX столетии, щедро отделана золоченой бронзой (рис. 15). Ею в виде обода с «овами» (яйцеобразными выпуклостями, чередующимися со стрелками) окантован край плоской малахитовой чаши, из нее же состоит венчик круглой ножки и сама ножка, отделенная от венчика малахитовым пояском, и плинт. Расширяющаяся книзу ножка украшена матовыми каннелюрами, соединения которых отполированы и блестящи. Широкий бронзовый низ ножки покрыт тонким орнаментом из цветов и перевитых лент. И только плинт совершенно гладкий и блестящий. Судя по устройству нижней (невидимой) части плинта, под ним мог находиться утраченный ныне постамент.

Ваза поступила в музей в 1927 году из Государственного музейного фонда. Никаких предположений о прежних ее владельцах нет. Судя по обилию бронзы и небольшим размерам, она могла быть сделана в одной из частных мастерских Петербурга, возможно, для частного лица.

В музее демонстрируется и редкая для малахитовых изделий ваза советского времени. Она имеет форму высокого кубка с крышечкой (рис. 16). Мозаика выполнена из высокосортного малахита самым искусным способом.



Рис. 15. Ваза. Малахит, золоченая бронза. Высота 20 см. Поступила из Гос. музейного фонда в 1927 г. № ПДК-1623. Фото: М. Лейбов.



Рис. 16. Ваза. Малахит, лазурит, яшма, золоченая бронза. Высота 130 см. Изготовлена в 1960 г. на Фабрике пластмассовых и камнерезных изделий в Алма-Ате. Поступила в музей из Оружейной палаты Кремля в 1985 году. № ПДК-7246. Фото из архива музея.



Рис. 17. Шкатулка. Малахит. Размер 12 x 7,2 x 6,3 см. Перегана государством, 1983 г. № ПДК-7217. Фото: М. Каламкаргов.



Рис. 18. Шкатулка овальная. Малахит, порфир. Длина 13,8 см. Приобретение музея, 1985 г. № ПДК-7270. Фото: М. Каламкаргов.

Рисунок, созданный небольшими пластинками малахита, незаметно и естественно переходит от ленточного к радиальному и более сложному с монтировкой малахита «в разворот» на две и более сторон. Большую роль в изделии играет бронза (возможно, латунь), золотистый цвет которой прекрасно оттеняет бархатистость темного малахита. Если малахит определяет эстетическую ценность изделия, то металл несет большую смысловую нагрузку. Помимо чисто декоративных гладких ободков на отогнутом верхнем крае и в средней части изделия, из бронзы отлиты четыре рельефные фигуры, изображающих молодых строителей социализма: рабочего, колхозницу, чабана и народную танцовщицу, снабженных необходимыми для прочтения их профессии атрибутами (сноп, барашек и пр.). Фигуры размещены в остroверхих арках, вмонтированных в нижнюю половину тулова вазы. Все это внизу заканчивается бронзовой шаровидной деталью также с типичной советской символикой — колосьями и серпом с молотом, перемежающимися с характерным казахским орнаментом. Еще ниже располагается круглая малахитовая расширяющаяся книзу ножка, опирающаяся на профилированную основу из гладкой и декорированной бронзы. И, наконец, все это сложное сооружение опирается на профилированный постамент из зеленовато-серой калканской яшмы. Главный же смысл этого изделия отражен в его округлой крышке, изображающей северную часть Земли. Здесь способом флорентийской мозаики среди лазуритовых океанических вод ярко-красной яшмой выложена карта Советского Союза, яшмами иных цветов — участки суши, принадлежащие другим государствам. На Северном полюсе стоит бронзовая фигура В.И. Ленина.

Эта ваза, выполненная по всем канонам социалистического реализма, была сделана в сентябре 1960 г. на фабрике пластмассовых и камнерезных изделий в городе Алма-Ате и в том же году от имени казахского народа подарена Н.С. Хрущеву. Автор рисунка — А. Шкергин; работы по металлу выполнили А. Шкергин и В.П. Поддубский; мозаичист — М.С. Шелепов. Возможно, ваза хранилась среди подарков членам правительства, а затем оказалась в запасниках Кремлевских музеев. В 1985 г. она (как и лазуритовый письменный прибор) была передана в Минералогический музей.

Помимо ваз, в коллекции есть небольшие малахитовые шкатулки, выполненные тем же способом облицовочной мозаики (рис. 17). Все они отличаются высоким мастерством в укладке камня, в сохранении и усложнении природного его рисунка. Наиболее интересна из них — овальная, имеющая сложный, меняющийся малахитовый узор и отделанная по краю порфиром (рис. 18).

Еще одна мозаичная вещь из малахита — фигурная подставка (возможно, экран) (рис. 19). Основой здесь служит толстая мраморная фигурная пластина. Малахитом облицованы ее лицевая поверхность, где использованы плоские малахитовые плитки, уложенные способом «на четыре стороны», и боковые стороны, для которых использован «ленточный» малахит, вырезанный по изогнутой форме изделия.

Среди мозаичных работ, экспонируемых в музее, есть несколько изделий, выполненных способом объемной (рельефной) мозаики. В России такой вид мозаики получил развитие в середине 1800-х годов среди уральских камнерезов, а затем был использован на императорских граниль-

ных фабриках и известными частными мастерскими.

Два из хранящихся в музее такого рода изделий «Ледовоз» и «Солдат в форме запасного полка 1914 года» (рис. 20) выполнены мастерами фирмы Фаберже и хорошо известны специалистам и любителям камнерезных изделий. Эти вещи упоминаются главным художником фирмы Ф.П. Бирбаумом в числе наиболее удачных среди предметов этого рода (Бирбаум, 1997, с. 74). К такому же роду изделий принадлежит еще одна фигурка фирмы Фаберже, хранящаяся в музее — улитка, выползающая из раковины (рис. 21). Эти изделия были достаточно подробно описаны ранее (Чистякова, 2004, с. 130) и, помимо постоянной экспозиции Минералогического музея, неоднократно демонстрировались на многих зарубежных выставках.

Среди предметов, выполненных этим же способом, в музее есть три пресс-папье. Эти изделия, называвшиеся также «накладками на бумагу», пользовались популярностью долгое время. Два из них с объемными ягодами из цветных камней, по всей видимости, сделаны в Екатеринбурге. Еще одна, возможно, в Петергофе.

Такие изделия с успехом делались и на казенных гранильных фабриках, и кустарями. Время их производства исчисляется, по-видимому, более чем сотней лет. В перечне изделий Петергофской гранильной фабрики первая «накладка» с объемным мозаичным украшением отмечена в 1805 году (Мавродина, 2007, с. 415). К середине XIX века их производили уже немалое количество из самого разного материала. Когда появились подобные изделия в Екатеринбурге, нам достоверно не известно. По данным А.И. Голомзика (1983, с. 114–115), кустарное производство их появилось на Урале также в начале XIX столетия. В дальнейшем их стала делать и императорская Екатеринбургская гранильная фабрика (Павловский, 1976, с. 90; Семенов, 2003, с. 720).

Пресс с разными ягодами (рис. 22) был подарен Музею в 1959 году москвичом А.И. Курпьяновым. По его словам, это изделие было в 1860-х годах подарено его деду сибирским промышленником Михайлом Петровым. Два других — с аметистовыми гроздьями винограда были в 1919 году переданы Музею из наследия Строгановых.

Еще одно такого же рода изделие представляет особый интерес, поскольку в этом случае вырезанные мастером ягоды и листья расположены «как бы естественным путем» на необработанном сростке мориона, альбита и микроклина. Такой способ, подсказанный

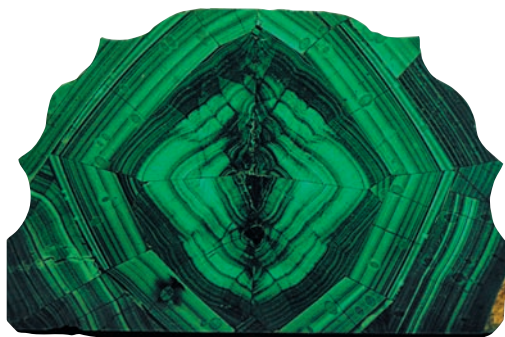


Рис. 19. Фигурный фрагмент. Малахит, рудник Гумешки, Свердловская обл., Урал. Размер 21 x 13 см. Приобретение музея, 1925 г. № ПДК-1898. Фото: М. Лейбов.



Рис. 20. Солдат запасного полка 1914 года. Разноцветные яшмы, офиокальцит, письменный гранит, серебро. Фирма Фаберже, 1915 г. Рисунок Г.К. Савицкого, мастер-камнерез П.М. Кремлев. Высота 15 см. Перегано КЕПС, 1925 г. № ПДК-2571. Фото: М. Камаров.



Рис. 21. Улитка. Нефрит, обсидиан. Фирма Фаберже. Размер 5 x 3.5 см. Поступила из Гатчинского дворца, 1926 г. № ПДК-1748. Фото: М. Лейбов.



Рис. 22. Пресс-папье. Змеевик, горный хрусталь, сердолик, гипс-селенит, родонит, гагат, коралл, мрамор, яшма. Екатеринбург, до 1860 г. Размер 17 x 11 см. Дар. А. Н. Купринова, 1959 г. № ПДК-4816. Фото: М. Камкаров.

уральским кустарям директором Екатеринбургской фабрики В.В. Мостовенко, привел к снижению стоимости работ и повышению спроса на них (Мостовенко, 1919 — см. Скурлов, 2001, с. 78; Чистякова, 2007, с. 106). К сожалению, все эти изделия хрупки и к нашему времени сохранились немногие из них.

Таким образом, небольшая коллекция описанных вещей, хранящаяся в Минералогическом музее, содержит изделия со всеми видами мозаики. Она может дать достаточно полное представление о достоинствах этого вида декоративного искусства и разнообразии каменного материала, использующегося в нем.

## Литература

- Бирбаум Ф.П.* История фирмы Фаберже. Камнерезное дело и золото-серебряное производство фирмы Фаберже // Фаберже Т.Ф., Горыня А.С., Скурлов В.В. Фаберже и петербургские ювелиры. СПб.: Нева. **1997**. 703 с.
- Голомзик А.И.* Родонит. Свердловск: Свердловское книжное изд. **1983**. 159 с.
- Куликов Б.Ф., Буканов В.В.* Словарь камней-самоцветов. Л.: Недра, **1988**. 167 с.
- Кутейникова Н.С.* Мозаика. Санкт Петербург. XVIII—XXI вв. СПб.: Знаки. **2005**. 501 с.
- Мавродина Н.М.* Семья римских мозаичистов Раффаэлли // Прикладное искусство Западной Европы и России. СПб.: Изд. Гос. Эрмитажа. **1999**. С. 235—236.
- Мавродина Н.М.* Искусство русских камнерезов XVIII—XIX вв. СПб.: Изд. Гос. Эрмитажа. **2007**. 599 с.
- Мостовенко В.В.* Мои воспоминания о Екатеринбургской гранильной фабрике 1885—1911 // Скурлов В.В. Ювелиры и камнерезы Урала. СПб.: Лики России. **2001**. С. 25—79.
- Павловский Б.П.* Камнерезное искусство Урала. Свердловск: Свердловское книжное изд. **1976**. 151 с.
- Семенов В.Б.* Малахит. Свердловск: Средне-Уральское книжное изд. **1987**. Т. 1, 2.
- Семенов В.Б., Тимофеев Н.И.* Книга резного художества. Екатеринбург: ИГЕММО «Lihica». **2001**. 144 с.
- Ферсман А.Е.* Очерки по истории камня. М.: Изд. АН СССР. **1961**. 371 с.
- Ферсман А.Е., Влодавев Н.И.* Государственная Петергофская гранильная фабрика. Петроград: Российская Государственная Академическая Типография. **1922**. 93 с.
- Чистякова М.Б.* Камнерезные изделия фирмы Фаберже в коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана // Новые данные о минералах. **2004**. В. 39. С. 124—140.
- Чистякова М.Б.* О чем молчат экспонаты // Новые данные о минералах. **2005**. В. 40. С. 142—144.
- Чистякова М.Б.* Камнерезное дело Урала. Изделия екатеринбургских мастеров в Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана РАН // Новые данные о минералах. **2007**. В. 42. С. 97—113.
- Alfieri M.* New Notes on Giacomo Raffaelli and Michelangelo Barberi // Janette Hanisee Gabriell. The Gilbert Collection. Micromosaics. Trieste: Philip Willson Publishers. **2000**. P. 26.

# **Минералогические заметки**



УДК 549

## ГОРИЗОНТАЛЬНЫЙ ИЗОМОРФИЗМ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Е.И. Семенов

Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, mineral@fmm.ru

Описан горизонтальный изоморфизм элементов Периодической системы Д.И. Менделеева.

В статье 2 рисунка, список литературы из 4 названий.

Ключевые слова: изоморфизм, изотопы, нейтроны.

По положению элементов в Периодической таблице А.Е. Ферсман (1952 и др.) выделяет 3 типа изоморфных замещений (рис. 1, 2): наиболее распространенный вертикальный (Na-K-Rb), горизонтальный (Fe-Co-Ni) и диагональный (Ti-Nb, Ca-Y и др.).

Горизонтальный тип изоморфизма (рис. 2) наиболее широко развит в огромной группе 14 лантаноидов — от La № 57 до Lu № 71. Тесно коррелируют между собой соседние элементы, наиболее четко — в парах четный лантаноид и нечетный (например, Ce и La). Нечетный лантаноид может находиться в таблице слева от четного (La до нестабильного прометия) и справа от четного (Lu в паре с Yb). В этих семи парах лантаноидов корреляция часто связана с тем, что главный изотоп четного элемента (их у неодима, например, 7)

совпадает по количеству нейтронов (82) с единственным изотопом нечетного парного празеодима. Аналогично совпадение числа нейтронов у парных тяжелых лантаноидов: Dy-Ho (98), Yb-Lu (104).

Периодическая таблица с указанием не усредненного атомного веса, а числа нейтронов главного изотопа опубликована нами (Семенов Е.И., 1976, 2001) и Р.В. Галиулиным (2007). Характерно совпадение числа нейтронов главных изотопов в изоморфных парах (особенно 3d-элементов) Mn-Fe (30), Cu-Zn (34, а у другого соседнего Ga уже 38), Ru-Rh (58, а у соседнего, «геохимически чуждого» Pd — 62). Аналогична пара Os-Jr (116). Горизонтальный гетеровалентный изоморфизм известен также для пар Y-Zr («магических» 50 нейтронов), Pb-Bi (126 нейтронов). При вертикальном (Nb-Ta, Mo-W) и диагональном (Ti-Nb, Sc-Zr и др.) изоморфизме число нейтронов тяжелого элемента примерно в 2 раза больше, чем у легкого (Ti — 26, Nb — 52). На схеме вертикального изоморфизма (рис. 1) расстояние между вертикальными линиями родственных литофильных и халькофильных элементов минимально в центральной 4-й группе.

Приведенные данные следует иметь в виду при выделении больших геохимических групп элементов (s-, p-, d- и f- элементов).

### Литература

- Галиулин Р.В. Кристаллография таблицы Менделеева // Минеральное разнообразие. София. **2007**. С. 53–62.
- Семенов Е.И. О распространенности редких земель и их положении в периодической системе // Докл. АН СССР. **1976**. 231. № 2. С. 457–459.
- Семенов Е.И. Оруденение и минерализация редких земель, тория и урана. М.: Геокарт, ГЕОС. **2001**. 196 с.
- Ферсман А.Е. Избранные труды. М.: Изд. АН СССР. 1952–1959.

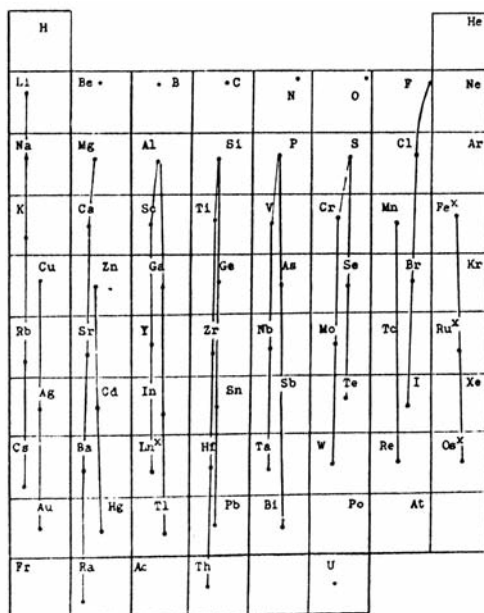


Рис. 1. Схема вертикального изоморфизма. В клетках Периодической таблицы поставлены точки по координатам: электроотрицательность элемента (рост слева направо по диагонали от 0,7 — Cs до 4 — F) и его ионный радиус (сверху вниз от 0,15 Å — N до 2,22 Å — Te). Fe<sup>x</sup>, Ru<sup>x</sup>, Os<sup>x</sup>, Ln<sup>x</sup> — группы элементов.



# Дискуссии



УДК 549.0

## ОЧЕРКИ ПО ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ И ГЕНЕТИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ: 4. ЭВДИАЛИТ-ЭВКОЛИТЫ И ПРОБЛЕМЫ ТИПОМОРФИЗМА МИНЕРАЛОВ

Б.Е. Боруцкий

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН, Москва,  
borutzky@igem.ru

Статья является продолжением опубликованного в предыдущем выпуске (Боруцкий, 2008) очерка, излагающего представления автора о своеобразных «минералах переменного состава с переменной структурой» («МПСПС») на примере эвдиалит-эвколита. Особенностью типоморфизма этого типичного минерала щелочных комплексов является уникальная способность вовлекать в свой состав до трети элементов Периодической таблицы Д.И. Менделеева с частичной перестройкой кристаллической структуры в соответствии с химизмом и с эволюцией минералообразующей среды во времени. Автор полагает, что детальный типоморфный анализ эвдиалит-эвколитов является более правильным и полезным для выводов генетической минералогии, чем формальное выделение нескольких десятков самостоятельных минеральных видов.

В статье 3 таблицы, список литературы из 48 названий.

Ключевые слова: эвдиалит-эвколиты, типоморфизм минералов, минералы переменного состава с переменной структурой.

### Что такое типоморфизм минералов и его проблемы

*«Мы должны различать два типа поисковых признаков: одни связаны с природой самих подлежащих поискам объектов (минералов и элементов) и вытекают из особенностей строения как самих ионов, так и кристаллических решеток; вторые связаны с внешней средой и определяют факторы, которые вызывают процессы концентрации химических элементов»*

А.Е. Ферсман

Понятие о типоморфизме минералов впервые введено в 1903 г. в работах австрийского минералога и петрографа, иностранного члена-корреспондента Императорской Петербургской Академии Наук Ф. Бекке (1855–1931). Серьезное внимание этой проблеме было уделено в нашей стране в 30-е годы прошлого столетия А.Е. Ферсманом. В 70-е годы под руководством Ф.В. Чухрова и других видных советских ученых было сформировано учение о типоморфизме минералов, и доклады по этой проблеме были включены в программу XI съезда Международной минералогической ассоциации (ММА), проходившего в Новосибирске в 1978 г. (Научные основы..., 1980). Смысл данного учения заключается в том, что в ходе минералогических исследований могут быть выявлены некоторые наиболее характерные (типоморфные) минералы, или их ассоциации, или установлены типоморфные особенности морфоло-

гии (отсюда толкование термина: *типоморфный* — «типичная форма») кристаллов минерала (или иных минеральных выделений), его химического состава, кристаллической структуры и физических свойств, характерных для тех или иных типов геологических образований и обусловленных условиями их формирования — геологическими или физико-химическими (в том числе, кинетическими). Иными словами, советская минералогическая наука стремилась не только фиксировать находку данного химического соединения в природе, но выявить связь, соответствие состава, структуры и свойств минерала тем или иным условиям его образования, то есть генетические его особенности с тем, чтобы затем использовать их в качестве минералогических индикаторов в решении проблем породо- и рудообразования.

На практике исследования типоморфизма минералов проводились (и проводятся) по-разному. Некоторые исследователи настаивают на том, что выявляемые характеристики могут быть названы *типоморфными* лишь в том случае, если они имеют общее, глобальное значение, претендуют быть «закономерностью», а не «частным случаем». Такие исследователи часто необоснованно укрупняют или обобщают изучаемые геологические объекты или типы горных пород и месторождений, увлекаются «слепой» математической статистикой, создают всеобъемлющие, всемирные «банки данных», в которых, например, один единственный образец иногда

представляет весь Хибинский массив в целом, независимо от типа пород, откуда он взят, и условий, при которых образовался. Такой подход, на наш взгляд, является формальным. В гипертрофированном виде его «ущербность» можно проиллюстрировать, например, следующим положением: «нефелин является типоморфным минералом нефелиновых сиенитов», что верно по существу, но бессмысленно для практического использования выводов о типоморфизме минералов.

С другой стороны, некоторые общие положения полезны. Наличие в породах низкотемпературного  $\beta$ -кварца, который не мог образоваться выше  $573^\circ\text{C}$  (при нормальном давлении), или присутствие микроклина, поле устойчивости которого лежит ниже  $500 \pm 50^\circ\text{C}$ , это — надежные геотермометры для суждения об условиях формирования содержащих их пород или руд. Точка инверсии  $\alpha \rightarrow \beta$  кварца широко использовалась А.Е. Ферсманом при выводе его *геофаз*. Важное значение имеет и фазовый переход санидин  $\rightarrow$  микроклин<sup>1</sup>. Присутствие микроклина, например, ставит под сомнение выводы некоторых петрологов о высокой температуре формирования содержащих микроклин аптаитовых нефелиновых сиенитов. Так, согласно экспериментальным данным Л.Н. Когарко (1977), средняя температура плавления пород дифференцированного комплекса фойяитов-луявритов-уртитов Ловозерского массива равна  $1070^\circ$  в сухих условиях или  $910^\circ$  при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  кбар, а для пород комплекса эвдиалитовых луйвритов соответственно  $990$  и  $872^\circ\text{C}$ . Поскольку микроклин при такой высокой температуре кристаллизоваться не мог, совершенно очевидно, что были проигнорированы минералогические индикаторы, указывающие на проявление посткристаллизационных превращений в данных породах, то есть не учтена возможность иной, нежели непосредственная кристаллизация из расплава, интерпретации генезиса ассоциирующей с микроклином промышленной редкометалльной аптаитовой минерализации.

Как уже указывалось, типоморфными могут быть не только формы кристаллов и других минеральных выделений (собственно, *типоморфизм*), но и особенности химического состава минерала (*типоморфизм*) и кристаллической структуры (*структурный типоморфизм*), который по аналогии так и хочется

назвать «*типоструктуризмом*»). Из критических статей моих оппонентов (Расцветаева, Чуканов, 2006; Расцветаева, 2007) мы узнаем, что «*структурный типоморфизм* — представление о тесной связи тонких особенностей кристаллической структуры минерала с условиями его образования — новое и стремительно развивающееся направление геологической науки». Однако, уже в трудах XI съезда ММА (Научные основы..., 1980) можно ознакомиться с разнообразными работами по структурному типоморфизму В.А. Франк-Каменецкого, В.А. Дрица, Б.Б. Звягина, А.П. Жухлистова, С.В. Соболевой, Б.М. Шмакина, Г.Г. Афонинной, М.Т. Дмитриевой, О.В. Русиновой и В.Л. Русинова. Кстати, и упомянутые выше в качестве примеров исследования инверсии  $\alpha \rightarrow \beta$  в кварце и перехода санидин  $\rightarrow$  микроклин есть типичные работы по структурному типоморфизму данных минералов, так как отражают именно «связь тонких особенностей кристаллической структуры минерала с условиями его образования».

Автор в своих исследованиях по проблеме типоморфизма минералов всегда выступал против «формального» подхода, за максимальную их конкретизацию. Мы называли это (по-видимому, неудачно) «конкретным типоморфизмом» или «типоморфизмом минералов конкретных геологических объектов», полагая, что факторы минералообразования, как *внешние*, так и *внутренние* (в полном соответствии с приведенным в качестве эпиграфа положением А.Е. Ферсмана), многообразны и сочетания их на конкретных геологических объектах разного масштаба различны (Боруцкий, 1986; 1988; 1997). Так, конкретизируя приведенный выше пример с нефелином, мы полагаем, что при сопоставлении различных типов пород Хибинского массива нефелиновых сиенитов, мельтейгит-уртитов, ювитов и рисчорритов мы будем искать типоморфные различия прежде всего в химическом составе породообразующего нефелина, при рассмотрении нефелиновых порфиров — сравнивать состав нефелина порфировых вкрапленников и основной массы, а для тел меньшего масштаба, например, отдельных пегматитовых жил или апатит-нефелиновых руд разной структуры и т.п. — выявлять изменение состава нефелина в зо-

<sup>1</sup> — Не лишне напомнить, что высокотемпературные фазы могут метастабильно кристаллизоваться в полях устойчивости низкотемпературных фаз, но низкотемпературные — не образуются при высокой температуре. Например, при низком давлении кристобалит при  $1470^\circ\text{C}$  переходит в тридимит, тридимит — при  $870^\circ\text{C}$  — в высокотемпературный  $\alpha$ -кварц, а он при  $573^\circ\text{C}$  — в низкотемпературный  $\beta$ -кварц, но глобулы кристобалита и тридимита обычны в опалах. Метастабильный высокотемпературный калиевый санидин образуется в альпийских жилах и других низкотемпературных гидротермальных образованиях в виде адуляра, причем нередко он характеризуется даже более высоким неупорядоченным Si/Al-распределением, чем санидин в вулканиках.

нах роста кристаллов. *Внешние* и *внутренние* факторы минералообразования по разному отражаются в типоморфных особенностях минералов. *Внешние* факторы — геологические, термодинамические и кинетические, определяют связь кристаллизующегося минерала с окружающей средой: достижение равновесности, закономерности роста минеральных индивидов, химический состав минерала и спектр вовлекаемых в его состав микропримесей и т.д., а также изменение морфологии и свойств минерала в геологическом времени в посткристаллизационных условиях при изменении параметров минералосохраняющей среды, фазовые превращения в минерале, метаморфизм и метасоматические замещения под влиянием поздних растворов, эволюционирующих при изменении геологической обстановки. *Внутренние* факторы — возможности кристаллической структуры минерала: своеобразный «намордник», сдерживающий неограниченность химического разнообразия в минерале при данных условиях и (если это возможно) приспособляющийся к возможным химическим и физико-химическим изменениям минералосохраняющей среды. Совершенно очевидно, что рассматриваться эти факторы должны совместно, во взаимодействии, и невозможно противопоставлять или рассматривать что-либо одно — только типохимизм или структурный типоморфизм. В настоящее время и, особенно в отношении минералов переменного состава с переменной структурой (МПСПС), типичным примером которых являются эвдиалит-эвколиты, логично обсуждать и исследовать «структурно-химический» (кристаллохимический) их типоморфизм.

### **Особенности типоморфизма минералов переменного состава с переменной структурой**

В предыдущем очерке (Боруцкий, 2008) автор приводил аргументы против необоснованного, с его точки зрения, «размножения» эвдиалита на несколько десятков самостоятельных минеральных видов. Эвдиалит рассматривается нами как один вид — *минерал переменного состава с переменной структурой (МПСПС)*. Отличительной его особенностью является цеолитоподобный характер сложнейшей кристаллической структуры, допускающей совместное вхождение большого числа компонентов (как правило, микропримесей) в разные структурные позиции, не меняющее, однако, индивидуальности эвдиалита в минералообразующих

процессах как кальциево-натриевого цирконосиликата со своим полем стабильности, хотя при этом естественно происходят внутрискруктурные перестройки — смещение координат атомов, изменение конфигурации координационных многогранников, статистическое заселение позиций с их «расщеплением», приводящее к изменению локальной (и в итоге, общей) симметрии. По нашему мнению, «размножение» это носит в основном спекулятивный характер, хотя и основывается на принятых КНМНК ММА (Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации) рекомендациях, допускающих утверждение нового вида в случае, если содержание какого-либо компонента в какой-либо выделенной структурной позиции является доминантным, то есть хотя бы чуть-чуть превышает 50 отн.%, независимо от суммарного его содержания в минерале (даже, если оно не превышает 1–5 мас.%). При таком формальном подходе почти все вариации в химическом составе эвдиалита заменяются самостоятельными видовыми названиями.

С точки зрения исследований типоморфизма все эти «новорожденные» эвдиалитовые минералы логичнее рассматривать как разновидности эвдиалита. Тогда не нужно «ломать голову», что хорошо известный исследователям *калиевый* (точнее — *калийсодержащий*) *эвдиалит* теперь следует называть *расцветаевитом*, *Nb-содержащий эвколит* — *кентбрукситом*, *W-содержащий* — *хомяковитом*, *Sr-содержащий* — *тасекитом*, а про *Ta-содержащий эвдиалит* следует помолчать, так как его содержание не является доминантным в позиции с кратностью 3, в отличие от Nb и W, которым больше «повезло», ибо они входят в позицию с кратностью 1. Своевременно напомнить также, что под *эвколитом* исторически понимают разновидность эвдиалита, обогащенную рядом тяжелых многовалентных катионов, вхождение которых вызывает максимальное искажение структуры с исчезновением центра симметрии, что сопровождается возрастанием плотности, показателей преломления, сменной оптически-положительного знака на отрицательный, появлением пьезоэффекта, изменением окраски. В природе нередко наблюдается *эвколитизация* эвдиалита, а также последующее переотложение эвколита в виде новообразований.

Исследования типоморфизма минералов должны быть направлены не только на констатацию факта наличия тех или иных отличий

чительных особенностей, но и на выяснение причин этих различий. В эвдиалит-эвколитах примесь одного и того же компонента нередко устанавливается одновременно в разных структурных позициях. Например, в *кентбруксите REE* входят в натриевую позицию  $N(4)$  и в кальциевое кольцо  $M(1)$ , а  $Mn$  — в  $M(1)$  и в «железную» позицию  $M(2)$ , в *карбокентбруксите*  $Mn$  также входит в позиции  $M(1)$  и  $M(2)$ , а  $Ca$  — в позиции  $M(1)$ ,  $N(2)$  и  $N(3)$ . Почему это происходит именно так? В таблице 1 предыдущего очерка (Боруцкий, 2008) таких примеров много. С другой стороны, в одну и ту же «железную» позицию  $M(2)$  в *низкожелезистом эвдиалите* одновременно статистически могут войти  ${}^4Na$  (Na-«квадрат» Na4b),  ${}^5Na$  (Na-полуоктаэдр Na4a),  ${}^5Fe^{3+}$  и  ${}^5Mn$  (пятивершинники), и  ${}^6Nb$  и  ${}^6Ti$  (октаэдры), в *алуайвите* — натрий в трёх разных модифицированных вариантах:  ${}^4Na(11)$  («квадрат») и  ${}^7Na(12)$  и  ${}^7Na(13)$  (семивершинники), в *гиперциркониевом эвдиалите* —  ${}^6Zr$  (октаэдр), в *Mn,Na-упорядоченном эвдиалите* —  ${}^4Fe^{2+}$  («квадрат») и  $[{}^5Zr, {}^5Na]$  и  $[{}^5Ti, {}^5Nb]$  в двух типах пятивершинников  $M(2a)$  и  $M(2b)$ , в *Ca,Fe-упорядоченном эвдиалите* —  ${}^4Zr$  («квадрат»  $M(2,4)$ ),  ${}^5Mn$  (пятивершинник  $M(2,5a)$ ) и  ${}^5Na$  (пятивершинник  $M(2,5b)$ ), в *высокотанталовом эвдиалите* —  ${}^4Ta$  («квадрат») или  ${}^6Ta$  (октаэдр) и  ${}^5Fe$  (пятивершинник). Почему возможны такие видоизменения? Кристаллографы не дают пока ответа на эти вопросы — их больше соблазняет возможность зарегистрировать данные структурные расщифровки как новые минеральные виды.

Нам представляется, что, если говорить об успехах *структурного* типоморфизма (Расцветаева, Чуканов, 2006; Расцветаева, 2007), то прежде чем выявлять «тесную связь тонких особенностей кристаллической структуры минерала с условиями его образования», следовало бы попытаться понять и объяснить данные структурные механизмы. Почему в природе образуются такие громоздкие и сложные соединения, как *МПСПС*, и в частности эвдиалит-эвколит, включающий в себя в виде примесей до трети химических элементов Периодической таблицы Д.И. Менделеева, а не происходит распад данной струк-

туры на ряд более простых по составу и, казалось бы, более равновесных минералов? Мы уверены, что ответ на эти вопросы нужно искать в комплексном рассмотрении уникальной эвдиалитовой кристаллической структуры, в рассмотрении эвдиалита как единого сложного минерала.

### Типоморфизм эвдиалит-эвколитов в Хибинском массиве

Как бы то ни было, но вариации химического состава эвдиалит-эвколитов могут быть чутким индикатором при сопоставлении различных типов пород и других геологических образований и способствовать решению спорных генетических вопросов. Только не следует забывать, что исследование типоморфизма минералов — это исследование, проводимое в тесной связи со всем комплексом геолого-петролого-геохимических данных о конкретном геологическом объекте, и получаемые данные и выводы всё более и более детализируются по мере совершенствования методов анализа, статистического их накопления и прогресса в понимании природы и геологической истории изучаемых образований. Рассмотрим это на примере Хибинского щелочного массива на Кольском полуострове.

Первые работы по типоморфизму хибинских эвдиалит-эвколитов проведены еще сотрудниками экспедиций А.Е. Ферсмана (Костылева, 1929; 1936; Минералы Хибинских..., 1937). Наиболее детально тогда были изучены эвдиалиты из пегматитов в нефелиновых сиенитах. Вывод — в зоне хибинитов характерны натриевые эвдиалиты, а в зоне фойяитов — обогащенные  $Ca$ ,  $Fe$  и  $Mn$  эвколиты. Еще более определенным вывод о соответствии состава эвдиалита составу вмещающих пород был сделан в отношении массивов в целом — в более натриевых породах Ловозера распространен собственно эвдиалит, а в относительно обогащенных кальцием породах Хибин — эвколит. Данный вывод в отношении эвдиалита хибинитов и фойяитов позже был подтвержден И.П. Тихоненковым (1963).

Таблица 1. Средние содержания редких элементов в хибинских эвдиалитах, по В.Г. Фекличеву (1973) (мас.%)

Породы	$Li_2O$	$BaO$	$TR_2O_3$	$TR_V/TR_{Ce}$	$Nb_2O_5$	$Be$	$Ga$	$Sc_2O_3$
Хибиниты	0.001	0.03	0.62	0.069	0.59	0.0001	0.0004	0.003
Ийолит-уртиты	0.002	—	0.23	0.260	0.12	0.0001	0.0004	0.001
Рисчорриты Поачвумчоррского типа	0.003	0.38	0.25	0.145	0.61	0.0005	0.0006	0.008
Рисчорриты Юкспорского типа	0.001	0.01	2.88	0.041	1.78	0.0024	0.0002	0.004
Фойяиты	0.002	0.12	2.24	0.041	1.76	0.0009	0.0008	0.011

Заметный прогресс в изучении типоморфизма хибинских эвдиалитов связан с именем В.Г. Фекличева (1973), рассмотревшим особенности распределения в них Zr, Hf, Nb, Ta, Sr, REE, Be, Ga, Sc, Ba, Li, причем использовалась более детальная геологическая основа расчленения пород в Хибинском массиве. Согласно этим данным, содержания одних редких элементов широко и закономерно варьируют в пределах одного и того же комплекса, например, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0.018 ÷ 1.027, причем в эвдиалите из альбититов в фойяитах найдено аномальное его содержание 1.61%), другие, такие как ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub> и SrO, распределены примерно равномерно, а третьи — типоморфны для эвдиалитов из разных комплексов (табл. 1). Так, для хибинитов характерно минимальное содержание Be в эвдиалите, для ийолит-уртитов и рисчорритов Поачвумчоррского типа — минимальное содержание Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и REE и максимальная иттриевость, а для фойяитов и рисчорритов Юкспорского типа — максимальное содержание Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и REE и максимальная цериевость этого минерала. В отношении поведения REE и Y это согласуется с данными, полученными нами (Варшал и др., 1967; Боруцкий и др., 1975): максимальные содержания  $\Sigma$ REE и цериевых земель были установлены в эвдиалите нефелиновых сиенитов (в фойяитах больше, чем в хибинитах), а минимальные — в эвдиалите рисчорритов, ийолит-уртитов и в пегматитах в апатит-нефелиновых породах, что прямо противоположно вариациям в содержании иттрия и иттриевых земель.

В.Г. Фекличевым (1975) проведено также минералогическое картирование в районе озер Большой и Малый Вудьявр, где обнажаются выходы большинства типов пород массива, по типоморфным свойствам эвдиалита: среднему показателю преломления ( $n_o + n_e$ )/3, оптическому знаку и окраске. Из 124 исследованных образцов 17 приходилось на долю грубозернистых трахитоидных хибинитов, 50 — на среднезернистые трахитоидные хибиниты, 9 — на мельтейгит-уртиты, 17 — на рисчорриты и 19 — на фойяиты. Установлено, что для грубозернистых хибинитов характерны коричневатые эвдиалиты с повышенным светопреломлением (1.611 — 1.612), для трахитоидных хибинитов — красные с более низким светопреломлением (1.609 — 1.610), для мельтейгит-уртитов и рисчорритов Поачвумчоррского типа — малиново-розовые с самым низким светопреломлением (1.606 — 1.608 и менее 1.605), а для фойяитов — вновь коричнево-красные со

средним и высоким светопреломлением (1.611 — 1.614 и более 1.616).

Вернемся еще раз к затронутым выше «формальному» и «конкретному» подходам к изучению типоморфизма минералов. Максимально возможная конкретизация при петролого-геохимических исследованиях — сопоставление химического состава, структуры и свойств минерала из разных геолого-петрологических комплексов массива. При этом обычно «выхолащиваются» более конкретные детали, так как петрологи и геохимики, как правило, не учитывают минералогические данные. Нередко проводятся еще более широкие обобщения или укрупнения в угоду исповедуемым петрогенетическим методологиям и схемам. Так, многие исследователи воспринимают Хибинский массив, как *единое целое*, как единую закрытую кристаллизовавшуюся от периферии к центру магматическую систему, в которой происходила лишь кристаллизационная или гравитационно-кристаллизационная дифференциация щелочного расплава (Галахов, 1975). При её описании петрологи вычисляют *усредненный* состав хибинской магмы до её дифференциации (Кухаренко и др., 1968), определяют *средний* возраст массива (Когарко и др., 1981), говорят о едином процессе минералообразования в массиве в целом, обусловленном волнообразным изменением щелочности и возрастанием к концу процесса относительной кислотности (Хомяков, 1990). А.П. Хомяков (1990) допускает даже объединение Хибинского и Ловозерского массивов в единый «Хибино-Ловозерский комплекс».

Всё это сказывается и на методологии работ по типоморфизму эвдиалитов. Особенно обидно, когда к этому причастны минералоги. Так, в недавно изданной на английском языке, прекрасно иллюстрированной монографии В.Н. Яковенчук с соавторами (Yakovenchuk *et al.*, 2005) объединяют все типы нефелиновых сиенитов Хибинского массива в один, называя их, очевидно, в угоду петрологам *фойяитами*, после чего разбивают тридцатикилометровый радиальный разрез через Хибины на 6 статистических интервалов, анализируя изменение в эвдиалитах соотношений Si/(Si + Nb), Fe/(Fe + Mn) и Ca/(Ca + REE). В результате делается формальный вывод, что от периферии массива к его центру уменьшается содержание Na, REE, Sr, Fe, Nb и Cl, но при этом вблизи «центральной дуги» возрастают содержания Mn, Zr и Nb, и появляются эвдиалит-Mn, феррокентбруксит и икранит, а для уртитов и рисчорритов самой «центральной дуги» типичен эвди-

алит-Fe. Причины такой тенденции не обсуждаются.

В настоящее время исследования типоморфизма минералов должны проводиться на более надежной фактологической и методологической основе. Поведение минералов, как и пород, в которых они существуют, не заканчивается с их кристаллизацией. Как правило, они претерпевают длительную геологическую историю, могут образоваться в несколько стадий, менять свой химический состав и структуру при изменении параметров минералообразующей и минералосохраняющей среды, испытывать метасоматические замещения и посткристаллизационные превращения. Эвдиалит не является исключением, и это естественно отражается в его типоморфных свойствах.

В отличие от А.Н. Когарко (1977), рассматривающий эвдиалит как магматический минерал, кристаллизовавшийся из щелочной апаитовой магмы (Когарко и др., 1980; 1981<sub>2</sub>) — сухой (хотя в принципе, её же эксперименты показывают, что в таком расплаве может раствориться более 10% воды), высокотемпературной 1000–800°C (хотя интервал между ликвидусом и солидусом может достигать нескольких сот градусов), в восстановительных условиях, мы полагаем, что данный минерал в характерном парагенезисе с энigmatитом, ринкитом, лампрофиллитом и эгирином (в составе которого существенно преобладает Fe<sup>3+</sup>) и микроклином (который не может образоваться выше 500–550°C) кристаллизуется в позднюю, автометасоматическую, относительно низкотемпературную стадию формирования нефелиновых сиенитов и их пегматитов, то есть при активном участии щелочных растворов. На этом процесс естественно не останавливается, и в низкотемпературную стадию эвдиалит *эволюционирует*. Детали этого процесса были рассмотрены нами ранее (Боруцкий, 2008), и мы не будем здесь повторяться.

В отличие от И.В. Пекова (2001), постулирующего смену натриевого режима щелочности калиевым на заключительных стадиях эволюции апаитовых щелочных комплексов, мы неоднократно демонстрировали, что, по крайней мере в Хибинах, калиевые высокощелочные парагенезисы с адуляровидным ортоклазом и кальситом и редкими ультращелочными существенно-калиевыми акцессорными минералами формируются в результате инфильтрационного метасоматического воздействия отщепленных от нефелин-сиенитовой магмы флюидов на контрастные по составу высокоосновные

породы «центральной дуги» (мельтейгит-уртиты), захваченные внутри массива в виде огромного реликта. Резкое возрастание активности калия при этом, в соответствии с принципом Д.С. Коржинского (1955; 1993), по-видимому, обусловлено кислотно-основным взаимодействием флюидов с замещающей матрицей и варьирует в зависимости от температуры и достижения равновесия метасоматических реакций. Соглашаясь в принципе с тенденцией волнообразного изменения щелочности и возрастания к концу процесса относительной кислотности, рассматривавшейся А.П. Хомяковым (1990), мы, тем не менее, настаиваем на конкретности изучения этого явления в разных образованиях, показывая, что в случае эвдиалитов оно приводит к существенно различным результатам (Агеева, 1999; 2002; Агеева и др., 2002<sub>2</sub>; 2002<sub>3</sub>; Азарова, 2005).

Обсуждая те или иные конкретные вопросы геологии, петрологии и минералогии Хибинского массива, мы постоянно сталкиваемся с фактом, что наша концепция о геологической его истории, понимании природы и условиях формирования его пород недостаточно известна. Скорее всего это происходит потому, что петрологи либо не читают минералогическую литературу, либо не понимают вескости и надёжности минералогических индикаторов для решения собственных петрологических проблем.

Мы рассматриваем Хибинский вулканоплутонический комплекс, сформировавшийся в виде последовательных кальдер проседания, выполненных нефелин-сиенитовой магмой, захватившей большое количество реликтов и ксенолитов вмещающих пород архейско-протерозойской рамы (гранито-гнейсов и зеленых сланцев) и палеозойских вулканитов (варьирующих по составу от щелочных пикритов, авгит-порфириров, меллититов до фонолитов и ромбен-порфириров), а также древних разгнейсованных мелко-среднезернистых дифференцированных мельтейгит-уртитов. Породы реликтов и ксенолитов в той или иной степени подвержены метаморфизму, сиенитизации и фенитизации под воздействием флюидов, отщепленных от нефелин-сиенитовой магмы. Наиболее интенсивны эти процессы в районе так называемой «центральной дуги» массива, где реликты мелко-среднезернистых мельтейгит-уртитов превращены в гигантозернистые апаитовые метасоматиты (фениты) малинитового, уртитового, ювитового и нефелин-сиенитового (рисчорриты) состава, существенно обогащенные калием (Минерало-

гия Хибинского..., 1978; Боруцкий и др., 1978; 1980; Боруцкий, 1988; 1997). Преобразованные породы «центральной дуги», очевидно, находятся в наиболее опущенной, раздробленной и прогретой части массива и, кроме того, отличаются наибольшей основностью среди прочих реликтов, в частности в сравнении с породами «западной дуги» (табл. 2), что способствует повышению активности наиболее основных компонентов во флюидных растворах. Наиболее основной замещаемый субстрат соответствует мелкозернистым уртитам, приуроченным к средней части разреза дифференцированных пород. Именно так формируются грубозернистые уртиты, подстилающие апатито-нефелиновые рудные залежи. Относительное обогащение нефелина калием указывает на существенное возрастание роли этого элемента в минералообразующей системе. В ходе фенитизации флюидные растворы эволюционируют в сторону приближения их состава к составу нефелиновых сиенитов. В соответствии с этим возрастает роль кремния, и формирующиеся лейкократовые метасоматиты видоизменяются в направлении: уртит → полевошпатовый уртит → ювит → рисчоррит, а меланократовые метасоматиты — в направлении: полевошпатовый ийолит → малиннит. Минералогически, прежде всего, это выражается сначала в замещении нефелина кальситом (Агеева, Боруцкий, 2004), а затем — нефелина и пироксена структурно-неупорядоченным адуляровидным ортоклазом (Минералогия Хибинского..., 1978; Боруцкий, 1988; 1997).

Таким образом, возвращаясь к проблеме типоморфизма эвдиалит-эвколитов, мы видим, что она теснейшим образом связана с изменением режима щелочности минералообразующих растворов и перераспределением входящих в их состав компонентов в соответствии с принципом кислотно-основного взаимодействия Д.С. Коржинского (1955; 1993).

#### **Типоморфизм эвдиалита в породах «центральной дуги» Хибинского массива**

Из упомянутых выше работ (Расцветаева, Чуканов, 2006; Расцветаева, 2007) мы узнаем, что А.П. Хомяков с соавторами *установили*, что «образование расцветаевита в Хибинском массиве осуществлялось путем *твердофазной трансформации эвдиалита под влиянием процессов калиевого метасоматоза*» (*курсив наш*). «К настоящему времени наряду с описанным выше голотипом расцветаевита

аналогичные по составу высококалиевые эвдиалиты, содержащие более 5–6%  $K_2O$ , выявлены (Хомяков и др., 2006) в нескольких районах Хибинского массива в породах пойкилитовых нефелиновых сиенитов (рисчорритов). Их обнаружение представляет несомненный интерес для понимания особенностей типоморфизма минералов калия в Хибинском массиве». Это заявление нас удивило, так как нам не были известны какие-либо работы А.П. Хомякова по типоморфизму эвдиалита и он никогда не высказывался в поддержку нашей концепции о метасоматическом генезисе рисчорритов Хибинского массива (Минералогия Хибинского..., 1978; Боруцкий и др., 1978; 1980; Боруцкий, 1988; 1997). И теперь оказывается, А.П. Хомяков с соавторами, *установили* метасоматический генезис *калиевого эвдиалита* в рисчорритах, стратегически «замаскированного» ими под *расцветаевит*.

Поскольку приведенный выше текст, хотя и «перефразирован», но показался нам знакомым, пришлось обратиться к статье о расцветаевите (Хомяков и др., 2006). Там (к чести её авторов) отыскивались ссылки на работы О.А. Агеевой (Агеева, 1999; Агеева и др., 2002), откуда эти мысли позаимствованы. Не правильнее ли было бы напрямую сослаться на диссертацию О.А. Агеевой (2002), целиком посвященную проблеме минералообразования и типоморфизму минералов рисчорритов, а также на другие работы, обсуждающие генетические особенности и типоморфизм хибинских эвдиалитов в породах «центральной дуги» (Агеева и др., 2002; Азарова, 2005), чем «приписывать» этот вывод А.П. Хомякову?

Как уже упоминалось в предыдущем разделе, в соответствии с нашей концепцией, рисчорриты формируются на конечной стадии фенитизации, в последовательности: грубозернистый уртит → полевошпатовый уртит → ювит → рисчоррит. Минералогия акцессорных минералов в этих метасоматитах, и в том числе эвдиалитов детально исследована О.А. Агеевой (1999; 2002). Морфологически среди минералов выделены два типа: метасоматически замещаемые реликты изменяемого субстрата и новообразования — то есть продукты их перекристаллизации. Сохранение реликтов, в общем, указывает на неравновесность процесса инфильтрационного метасоматоза, опережение скорости течения растворов относительно скорости достижения равновесия химических реакций. Именно это и позволяет проследить последовательность преобразований в эвдиа-

Таблица 2. Петрохимические формулы пород Хибинского массива и рассчитанные для них показатели общей основности  $\Delta Z_{298\text{K}}^{\text{H}_2\text{O}}$  по методу А.А. Маракушева (1979)

№	Породы	Формула	$\Delta Z_{298\text{K}}^{\text{H}_2\text{O}}$
<i>Нефелиновые сиениты:</i>			
1	Хибиниты (40 ан.)	$K_{2,44}Na_{5,31}Ca_{0,55}Sr_{0,02}Mg_{0,28}Mn_{0,06}Fe_{0,78}^{2+}Fe_{0,51}^{3+}Ti_{0,24}Al_{7,22}Si_{16,06}P_{0,03}O_{49,87}F_{0,13}$	3.60
2	Лявочорриты (32 ан.)	$K_{2,34}Na_{5,40}Ca_{0,74}Sr_{0,04}Ba_{0,01}Mg_{0,33}Mn_{0,08}Fe_{0,77}^{2+}Fe_{0,42}^{3+}Ti_{0,32}Nb_{0,03}Al_{7,27}Si_{15,79}P_{0,05}C_{0,11}O_{49,86}F_{0,14}$	3.69
3	Луавриты (12 ан.)	$K_{2,96}Na_{4,79}Ca_{1,15}Mg_{0,73}Mn_{0,06}Fe_{1,13}^{2+}Fe_{0,74}^{3+}Ti_{0,55}Al_{6,32}Si_{15,63}P_{0,04}O_{50,00}$	3.97
4	Фойяиты (17 ан.)	$K_{2,15}Na_{5,32}Ca_{0,44}Sr_{0,01}Ba_{0,02}Mg_{0,25}Mn_{0,04}Fe_{0,51}^{2+}Fe_{0,41}^{3+}Ti_{0,17}Al_{7,33}Si_{16,30}P_{0,06}C_{0,15}O_{49,93}F_{0,07}$	3.34
<i>Мельтейгит-уртиты дифференцированного комплекса «центральной дуги»:</i>			
	В целом (109 ан.)*	$K_{1,71}Na_{6,46}Ca_{2,36}Mg_{1,29}Mn_{0,07}Fe_{1,02}^{2+}Fe_{1,22}^{3+}Ti_{0,74}Al_{6,74}Si_{13,79}P_{0,20}O_{50,00}$	4.75
5	Ийолиты среднезернистые мезократовые верхней толщи (21 ан.)*	$K_{1,78}Na_{6,51}Ca_{2,10}Mg_{1,12}Mn_{0,07}Fe_{0,95}^{2+}Fe_{1,23}^{3+}Ti_{0,71}Al_{6,58}Si_{14,00}P_{0,18}O_{50,00}$	4.62
6	Ийолиты мелкозернистые мезократовые сфеновые верхней толщи (9 ан.)*	$K_{1,71}Na_{6,54}Ca_{2,14}Mg_{1,14}Mn_{0,06}Fe_{0,96}^{2+}Fe_{1,27}^{3+}Ti_{0,81}Al_{7,07}Si_{13,49}P_{0,20}O_{50,00}$	4.68
7	Ийолиты мелко-среднезернистые мезократовые средней толщи (21 ан.)*	$K_{1,62}Na_{6,19}Ca_{2,51}Mg_{1,55}Mn_{0,06}Fe_{1,00}^{2+}Fe_{1,18}^{3+}Ti_{0,61}Al_{6,26}Si_{14,15}P_{0,13}O_{50,00}$	4.67
8	Трахитоидные уртиты рас- слоенных пачек средней толщи (16 ан.)*	$K_{1,83}Na_{7,23}Ca_{1,86}Mg_{0,84}Mn_{0,05}Fe_{0,86}^{2+}Fe_{1,04}^{3+}Ti_{0,59}Al_{8,20}Si_{13,20}P_{0,16}O_{50,00}$	5.05
9	Мельтейгиты расслоенных пачек средней толщи (17 ан.)*	$K_{0,75}Na_{3,55}Ca_{4,73}Mg_{2,71}Mn_{0,13}Fe_{2,39}^{2+}Fe_{2,41}^{3+}Ti_{1,33}Al_{3,04}Si_{12,70}P_{0,67}O_{50,00}$	3.91
10	Ийолиты среднезернистые мезократовые нижней толщи (10 ан.)*	$K_{1,62}Na_{6,25}Ca_{2,64}Mg_{1,43}Mn_{0,08}Fe_{0,91}^{2+}Fe_{1,19}^{3+}Ti_{0,81}Al_{6,49}Si_{13,73}P_{0,16}O_{50,00}$	4.72
11	Ийолиты мелкозернистые меланократовые сфеновые нижней толщи (15 ан.)*	$K_{1,75}Na_{6,69}Ca_{2,29}Mg_{1,17}Mn_{0,05}Fe_{1,02}^{2+}Fe_{1,04}^{3+}Ti_{0,79}Al_{7,26}Si_{13,32}P_{0,23}O_{50,00}$	4.57
<i>Аптитовые метасоматиты:</i>			
12	Массивные грубозерни- стые уртиты (91 ан.)*	$K_{1,94}Na_{6,89}Ca_{1,72}Mg_{0,54}Mn_{0,05}Fe_{0,65}^{2+}Fe_{0,82}^{3+}Ti_{0,44}Al_{8,22}Si_{13,48}P_{0,46}O_{50,00}$	4.73
13	Ювиты (107 ан.)*	$K_{3,4}Na_{5,97}Ca_{1,32}Mg_{0,54}Mn_{0,05}Fe_{0,63}^{2+}Fe_{0,76}^{3+}Ti_{0,48}Al_{7,87}Si_{14,26}P_{0,20}O_{50,00}$	4.73
14	Ювиты (39 ан.)**	$K_{2,73}Na_{5,96}Ca_{1,16}Sr_{0,03}Ba_{0,01}Mg_{0,63}Mn_{0,04}Fe_{0,77}^{2+}Fe_{0,58}^{3+}Ti_{0,51}Al_{7,96}Si_{14,41}P_{0,14}C_{0,15}O_{49,83}F_{0,15}$	4.42
15	Рисчорриты (46 ан.)*	$K_{3,65}Na_{4,63}Ca_{0,51}Mg_{0,31}Mn_{0,04}Fe_{0,70}^{2+}Fe_{0,57}^{3+}Ti_{0,30}Al_{7,65}Si_{15,65}P_{0,07}O_{50,00}$	4.03
16	Рисчорриты (98 ан.)**	$K_{4,16}Na_{4,24}Ca_{0,51}Sr_{0,02}Ba_{0,02}TR_{0,02}Mg_{0,27}Mn_{0,03}Fe_{0,56}^{2+}Fe_{0,50}^{3+}Ti_{0,23}Zr_{0,05}Al_{7,84}Si_{15,50}P_{0,05}C_{0,09}O_{49,91}F_{0,09}$	4.15
17	Кальсилитсодержащие рисчорриты (эпидейцито- фиды?) (3 ан.)	$K_{6,70}Na_{1,96}Ca_{0,22}Sr_{0,00}Ba_{0,00}Mg_{0,06}Mn_{0,01}Fe_{0,24}^{2+}Fe_{0,49}^{3+}Ti_{0,10}Al_{8,32}Si_{15,86}O_{50,00}$	5.64
<i>Вулканисты «западной дуги»:</i>			
18	Пикрит-порфириты (2 ан.)	$K_{0,28}Na_{1,56}Ca_{3,36}Sr_{0,02}Mg_{8,91}Mn_{0,06}Fe_{3,31}^{2+}Fe_{0,96}^{3+}Ti_{1,31}Zr_{0,01}Al_{1,75}Si_{13,04}P_{0,22}C_{0,06}O_{49,79}F_{0,21}$	3.81
19	Пироксениты (2 ан.)	$K_{0,68}Na_{0,76}Ca_{4,34}Sr_{0,02}Mg_{8,26}Mn_{0,07}Fe_{2,23}^{2+}Fe_{2,15}^{3+}Ti_{1,31}Zr_{0,01}Al_{1,66}Si_{12,70}P_{0,19}C_{0,06}O_{49,77}F_{0,23}$	3.89
20	Мельтейгиты (2 ан.)	$K_{0,86}Na_{1,36}Ca_{5,59}Sr_{0,05}Ba_{0,02}Mg_{5,78}Mn_{0,06}Fe_{1,59}^{2+}Fe_{1,93}^{3+}Ti_{1,29}Zr_{0,01}Al_{2,13}Si_{13,10}P_{0,28}C_{0,10}O_{49,68}F_{0,32}$	4.05
21	Мелилитит	$K_{0,41}Na_{1,24}Ca_{9,50}Sr_{0,07}Ba_{0,02}Mg_{4,54}Mn_{0,10}Fe_{1,94}^{2+}Fe_{3,84}^{3+}Ti_{1,75}Zr_{0,01}Al_{1,93}Si_{9,79}P_{0,45}C_{0,07}O_{49,58}F_{0,42}$	5.10
22	Мелилитовый пикрит	$K_{0,18}Na_{1,15}Ca_{6,52}Sr_{0,04}Ba_{0,01}Mg_{11,47}Mn_{0,12}Fe_{1,47}^{2+}Fe_{2,92}^{3+}Ti_{0,72}Al_{1,23}Si_{10,91}P_{0,03}C_{0,08}O_{49,87}F_{0,13}$	5.72
23	Авгитит-порфириты (3 ан.)	$K_{0,96}Na_{2,53}Ca_{2,90}Sr_{0,04}Ba_{0,01}Mg_{4,07}Mn_{0,07}Fe_{2,22}^{2+}Fe_{1,99}^{3+}Ti_{1,23}Al_{3,96}Si_{14,12}P_{0,20}C_{0,13}O_{49,58}F_{0,42}$	3.25
24	Нефелиниты (2 ан.)	$K_{1,12}Na_{3,19}Ca_{2,43}Sr_{0,09}Ba_{0,03}Mg_{2,17}Mn_{0,14}Fe_{1,91}^{2+}Fe_{1,05}^{3+}Ti_{1,22}Al_{5,09}Si_{13,74}P_{0,30}C_{0,11}O_{49,23}F_{0,75}$	3.90
25	Полевошпатовые нефели- ниты (4 ан.)	$K_{1,94}Na_{4,04}Ca_{1,13}Sr_{0,07}Ba_{0,02}Mg_{1,17}Mn_{0,10}Fe_{1,64}^{2+}Fe_{0,76}^{3+}Ti_{0,65}Zr_{0,05}Al_{6,54}Si_{14,85}P_{0,20}C_{0,16}O_{49,60}F_{0,40}$	3.22
26	Нефелиновые мелафано- литы (3 ан.)	$K_{1,35}Na_{5,51}Ca_{0,59}Sr_{0,08}Ba_{0,03}Mg_{0,54}Mn_{0,07}Fe_{0,74}^{2+}Fe_{0,53}^{3+}Ti_{0,33}Zr_{0,04}Al_{7,60}Si_{15,51}P_{0,10}C_{0,15}O_{49,76}F_{0,24}$	3.21
27	Ромбен-порфиры (4 ан.)	$K_{2,81}Na_{3,82}Ca_{0,46}Sr_{0,02}Ba_{0,01}Mg_{0,46}Mn_{0,08}Fe_{0,59}^{2+}Fe_{0,57}^{3+}Ti_{0,32}Zr_{0,05}Al_{6,55}Si_{16,60}P_{0,11}C_{0,09}O_{49,81}F_{0,19}$	2.96

Примечание: петрохимические формулы рассчитаны на 50 атомов кислорода (O + F).

\* – рассчитано из данных А.А. Арзамасцева с соавторами (1987); \*\* – по нашим данным

литах, выявить типоморфные их особенности и объяснить их природу (Агеева, 1999; 2002; Агеева и др., 2002<sub>1</sub>).

Для исходных грубозернистых уртитов типоморфен *натриевоый* (точнее, натриево-железистый) эвдиалит<sup>2</sup>, например:  $(\text{Na}_{13,4}\text{K}_{1,1}\text{Sr}_{0,1})_{14,6}(\text{Ca}_{5,7}\text{Mn}_{0,2}\text{Na}_{0,1})_6\text{Fe}_{1,4}(\text{Zr}_{2,6}\text{Ti}_{0,4})_3[\text{Si}_{25,8}(\text{Al,Zr,Nb})_{0,2}]_{26}\text{O}_{72,0}\text{Cl}_{1,6}$ ,  $K_{\text{щел}} = 0,56$ ,  $\Delta Z_{298^\circ\text{K}}^{\text{H}_2\text{O}} = 4,933$ .

В рисчорритах он замещается эвдиалитом с повышенным содержанием калия — *калиево-натриевоый* эвдиалитом:

$(\text{Na}_{12,6}\text{K}_{3,8}\text{Sr}_{0,6})_{16,9}(\text{Ca}_{5,8}\text{Mn}_{0,1}\text{REE}_{0,1})_6\text{Fe}_{0,8}\text{Mn}_{0,4}(\text{Zr}_{2,8}\text{Ti}_{0,2})_3[\text{Si}_{26,0}(\text{Zr,Nb})_{0,0}]_{26}\text{O}_{73,3}\text{Cl}_{1,5}$ ,  $K_{\text{щел}} = 0,63$ ,  $\Delta Z_{298^\circ\text{K}}^{\text{H}_2\text{O}} = 5,737$ .

Мы не имели возможности выполнить структурные исследования образцов, поэтому группировка компонентов является логической. Однако, ясно, что калиевый эвдиалит характеризуется более высоким содержанием щелочей и, в первую очередь, калия, более высоким содержанием марганца за счет железа, пониженным содержанием титана и более высоким — стронция и кремния.

В ходе последующего гипогенного выщелачивания (очевидно при увеличении во флюиде роли воды) *калиево-натриевоый* эвдиалит, например:

$(\text{Na}_{13,5}\text{K}_{3,3}\text{Sr}_{0,4}\text{Ba}_{0,1})_{17,3}(\text{Ca}_{5,9}\text{Mn}_{0,1})_6\text{Fe}_{1,0}\text{Mn}_{0,1}(\text{Zr}_{2,8}\text{Ti}_{0,2})_3[\text{Si}_{26,0}(\text{Zr,Nb})_{0,0}]_{26}\text{O}_{73,0}\text{Cl}_{1,9}$ ,  $K_{\text{щел}} = 0,65$ ,  $\Delta Z_{298^\circ\text{K}}^{\text{H}_2\text{O}} = 5,761$ ,

замещается *калиево-оксониевоый* эвдиалитом:

$(\text{Na}_{3,3}\text{K}_{1,9}\text{Sr}_{0,1})_{5,3}(\text{Ca}_{5,4}\text{Mn}_{0,2})_{5,6}\text{Fe}_{1,1}(\text{Zr}_{2,7}\text{Ti}_{0,3})_3[\text{Si}_{25,7}\text{Zr}_{0,3}]_{26}\text{O}_{72,8}\text{Cl}_{1,7} \cdot 8\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $K_{\text{щел}} = 0,21$ ,  $\Delta Z_{298^\circ\text{K}}^{\text{H}_2\text{O}} = 1,970$ .

Очевидно, что из структуры интенсивно выносятся щелочи, кальций и стронций, тогда как железо, марганец, титан и цирконий — менее подвижны и относительно накапливаются. Калий выносятся менее интенсивно, чем натрий (активность его в системе, по-видимому, ещё не падает), и место натрия занимают группировки оксония. Дальнейшее изменение калий-оксониевого эвдиалита приводит к его разложению с образованием в отдельных участках зерна водосодержащих калиевых и калий-натриевых цирконосиликатов: параумбита, калиевого гейдоннеита, джорджчаонита и др. Данные процессы изменения эвдиалитов в рисчорритах являются основными, главными, соответствующими характеру изменения пород — их рисчорритизации.

Однако, вблизи контактов рисчорритов с неизменными урритами, где развита интенсивная «содовая» минерализация, и в так на-

зываемых *соговых горизонтах* среди самих уртитов наблюдается отклонение от этого правила. В этих условиях образуются существенно титановые эвдиалиты и аллуайвит.

В отличие от аллуайвита, описанного А.П. Хомяковым в Ловозерском массиве (Хомяков и др., 1990; Расцветева и др., 1990<sub>2</sub>), индивидуализированного, нарастающего в виде кристаллов на эвдиалит, в Хибинах аллуайвит наблюдается не только в виде самостоятельных новообразований, но и образует постепенные переходы от замещаемого калиево-натриевого эвдиалита к титановому (Агеева и др., 2002<sub>1</sub>). В рисчорритах горы Расвумчорр *калиево-натриевоый* эвдиалит состава:  $(\text{Na}_{12,7}\text{K}_{3,0}\text{Sr}_{0,2})_{15,9}(\text{Ca}_{5,7}\text{Mn}_{0,2}\text{REE}_{0,1})_{6,0}\text{Fe}_{1,1}(\text{Zr}_{2,8}\text{Ti}_{0,2})_3[\text{Si}_{25,8}(\text{Zr,Nb,Al})_{0,2}]_{26}\text{O}_{72,2}\text{Cl}_{1,8}\text{S}_{0,03}$ ,  $K_{\text{щел}} = 0,61$ ,  $\Delta Z_{298^\circ\text{K}}^{\text{H}_2\text{O}} = 5,398$ ,

замещается *титановым* эвдиалитом состава:

$(\text{Na}_{13,8}\text{K}_{1,9}\text{Sr}_{0,1})_{15,8}(\text{Ca}_{5,0}\text{Mn}_{0,4}\text{REE}_{0,1})_{5,5}\text{Fe}_{0,9}(\text{Zr}_{2,1}\text{Ti}_{0,9})_3[\text{Si}_{25,3}(\text{Zr}_{0,4}\text{Al}_{0,2}\text{Nb}_{0,1})_{0,7}]_{26}\text{O}_{72,4}\text{Cl}_{0,9}\text{S}_{0,13}$ ,  $K_{\text{щел}} = 0,62$ ,  $\Delta Z_{298^\circ\text{K}}^{\text{H}_2\text{O}} = 5,306$ . В этом случае, при одной и той же суммарной щелочности и железистости и близкой основности, калий замещается натрием, выносятся стронций, кальций замещается марганцем, цирконий — титаном, возрастает доля дополнительных октаэдров, замещающих кремний, падает содержание хлора и увеличивается — серы. Обогащение минералообразующей среды титаном подчеркивается парагенезисом титанового эвдиалита с Ti-содержащим эгирином.

Для содовых горизонтов в урритах горы Расвумчорр составы новообразований аллуайвита и сосуществующего с ним эвдиалита следующие: *натриевоый эвдиалит* —  $(\text{Na}_{14,4}\text{K}_{0,2}\text{Sr}_{0,4}\text{Ba}_{0,1})_{15,1}(\text{Ca}_{5,7}\text{Mn}_{0,3})_6\text{Fe}_{1,2}\text{Mn}_{0,4}(\text{Zr}_{2,6}\text{Ti}_{0,4})_3[\text{Si}_{25,9}(\text{Zr,Al,W})_{0,1}]_{26}\text{O}_{72,6}\text{Cl}_{1,5}\text{S}_{0,04}$ ,  $K_{\text{щел}} = 0,56$ ,  $\Delta Z_{298^\circ\text{K}}^{\text{H}_2\text{O}} = 4,941$ , *аллуайвит* —  $(\text{Na}_{18,4}\text{K}_{0,0}\text{Ba}_{0,1})_{18,5}(\text{Ca}_{5,2}\text{Mn}_{0,6}\text{REE}_{0,1})_{5,9}\text{Fe}_{0,1}(\text{Ti}_{2,4}\text{Nb}_{0,6})_3[\text{Si}_{25,8}\text{Nb}_{0,2}]_{26}\text{O}_{73,0}\text{Cl}_{0,4}\text{S}_{0,59}$ ,  $K_{\text{щел}} = 0,72$ ,  $\Delta Z_{298^\circ\text{K}}^{\text{H}_2\text{O}} = 9,521$ .

Исходный *натриевоый* эвдиалит здесь, как и все эвдиалиты, типоморфные для уртитов или их реликтов, был натриево-железистым, практически бескалиевым, не затронутым еще процессом рисчорритизации. В результате преобразований мы наблюдаем ту же тенденцию: полное замещение калия натрием с возрастанием концентрации последнего (и общей щелочности), вынос стронция, практически полный вынос железа, замещение кальция марганцем, полное замещение циркония титаном и ниобием, вынос хлора и существенное увеличение концентрации се-

<sup>2</sup> — Анализ эвдиалитов рассчитывались исходя из  $(\text{Si} + \text{Al} + \text{Zr} + \text{Ti} + \text{Nb} + \text{W}) = 29$  катионов, слагающих «жесткую» основу структуры из каркаса собранных в кольца  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров, связанных (Zr,Ti)-октаэдрами.  $K_{\text{щел}} = (\text{Na} + \text{K})/\text{Si}$  (в атомн.%) — условный коэффициент щелочности.  $\Delta Z_{298^\circ\text{K}}^{\text{H}_2\text{O}}$  (в ккал) — показатель общей основности минерала, по А.А. Маракушеву (1979).

ры. Интересно, что в данных условиях, то есть в ультращелочной натриевой среде, натриево-железистый эвдиалит и аллуайвит также выходят за пределы полей устойчивости и замещаются цирсиалитом  $\text{Na}_6\text{CaZr}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$  и коашвитом  $\text{Na}_6(\text{Ca},\text{Mn})(\text{Ti},\text{Fe})[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ , соответственно, превращающихся затем, в стадию гипогенного выщелачивания, в лозерит  $\text{Na}_3\text{H}_3\text{CaZr}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$  или в тисиналит  $\text{Na}_3\text{H}_3(\text{Ca},\text{Mn})(\text{Ti},\text{Fe})[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ .

Рассмотрим все эти многообразные замещения в структуре эвдиалитов с точки зрения соответствия их принципу кислотно-основного взаимодействия Д.С. Коржинского (1955; 1993).

### Структурно-химический типоморфизм эвдиалитов и принцип кислотно-основного взаимодействия компонентов Д.С. Коржинского

Пытаясь объяснить многообразие вариаций в составе хибинских эвдиалитов с химических и термодинамических позиций мы привлекаем принцип кислотно-основного взаимодействия компонентов Д.С. Коржинского (1955; 1993). Согласно этому принципу, в щелочно-основных магматических расплавах существенно повышается активность всех наиболее основных компонентов и понижается *активность* кислотных. Это приводит: 1) к расширению полей кристаллизации щелочных лейкократовых минералов (нефелина, щелочного полевого шпата) за счет меланократовых (пироксена, амфибола) и, следовательно, к агапитовому порядку кристаллизации; 2) к диссоциации амфотерных компонентов по кислотно-основному типу, вследствие чего они начинают выполнять в кристаллизующихся минералах анионную функцию, что объясняет широкое развитие в этих породах щелочных титано- и цирконосиликатов; 3) к интенсивному поглощению кристаллизующимися минералами щелочных, щелочно-земельных и других основных микропримесей: Cs, Rb, K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, REE, Y, Mn, Nb, Ta, Zr, Hf, Ti, Ga, Th, U; 4) к растворению в расплаве летучих компонентов: воды, Cl, F, S,  $\text{CO}_2$ , что препятствует их отделению в летучую фазу и понижает температуру расплава. В силу принципа подвижности щелочей в магматическом процессе (Коржинский, 1946) возможно локальное обогащение ими отдельных участков магматической камеры, накопление по периферии и отщепление от магмы щелочных флюидов. Режим щелочности-основности, таким образом, становится существенным фактором минералообразования, и, по-види-

мому, должен отражаться в соотношениях компонентов, в том числе и примесных, разной основности-кислотности в составе минералов и, следовательно, проявить себя каким-то образом при структурно-химическом изоморфизме.

Согласно А.А. Маракушеву (1979), показатели основности  $\Delta Z_{298^\circ\text{K}}^{\text{H}_2\text{O}}$ , ккал, (средство к протону) компонентов, рассчитанных в виде оксидов, уменьшаются в следующей последовательности:  $\text{Cs}_2\text{O}$  (64.248) >  $\text{Rb}_2\text{O}$  (61.114) >  $\text{K}_2\text{O}$  (56.388) >  $\text{Na}_2\text{O}$  (44.910) >  $\text{Li}_2\text{O}$  (30.094) >  $\text{BaO}$  (28.321) >  $\text{SrO}$  (26.966) >  $\text{EuO}$  (24.330) >  $\text{CaO}$  (21.192) >  $\text{La}_2\text{O}_3$  (13.715) >  $\text{MgO}$  (13.680) >  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (13.025) >  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  (12.817) >  $\text{Pm}_2\text{O}_3$  (12.651) >  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (12.145) >  $\text{MnO}$  (11.558) >  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (10.953) >  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (10.881) >  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (10.813) >  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  (10.593) >  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (9.869) >  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (9.833) >  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  (9.468) >  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (9.440) >  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (9.220) >  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (8.726) >  $\text{PbO}$  (7.713) >  $\text{ZnO}$  (6.800) >  $\text{FeO}$  (6.698) >  $\text{GeO}$  (6.368) >  $\text{BeO}$  (4.808) >  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (4.232) >  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3.326) >  $\text{ThO}_2$  (0.455) >  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (0.454) >  $\text{H}_2\text{O}$  (0.000) >  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (-0.008) >  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (-1.298) >  $\text{SiO}_2$  (-1.886) >  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (-1.958) >  $\text{B}_2\text{O}_3$  (-2.026) >  $\text{GeO}_2$  (-2.197) >  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (-2.291) >  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (-2.460) >  $\text{HfO}_2$  (-2.674) >  $\text{H}_2\text{S}$  (-2.770) >  $\text{UO}_2$  (-2.807) >  $\text{CO}_2$  (-2.936) >  $\text{UO}_3$  (-3.3) >  $\text{ZrO}_2$  (-3.633) >  $\text{CeO}_2$  (-3.740) >  $\text{WO}_2$  (-4.467) >  $\text{P}_2\text{O}_5$  (-4.536) >  $\text{TiO}_2$  (-4.659) >  $\text{WO}_3$  (-5.1) >  $\text{HF}$  (-18.700) >  $\text{HCl}$  (-20.410).

Таким образом, в числителе стоят более основные компоненты, а в знаменателе — более кислотные:  $\text{Rb/K}$ ,  $\text{K/Na}$ ,  $\text{Li/Mg}$ ,  $\text{Ba/Sr}$ ,  $\text{Sr/Ca}$ ,  $\text{Ca/REE}$ ,  $\text{Ca/Mg}$ ,  $\text{Ca/Mn}$ ,  $\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca/Th}$ ,  $\text{REE/Th}$ ,  $\text{Al/Ga}$ ,  $\text{Al/B}$ ,  $\text{Al/Fe}^{3+}$ ,  $\text{Si/Ge}^{4+}$ ,  $\text{Ta/Nb}$ ,  $\text{Hf/Zr}$ ,  $\text{Nb/Ti}$ ,  $\text{Zr/Ti}$ ,  $\text{Fe/Ta}$ ,  $\text{Fe/Nb}$ ,  $\text{Fe/Zr}$ ,  $\text{Fe/Ti}$ ,  $\text{Al/Si}$ ,  $\text{Si/Nb}$ ,  $\text{Si/Zr}$ ,  $\text{Si/Ti}$ ,  $\text{Si/W}$ ,  $\text{S}^{2-}/\text{C}^{4+}$ ,  $\text{S}^{2-}/\text{Cl}$ ,  $\text{F/Cl}$ . В ряду REE Периодической таблицы Д.И. Менделеева нарушается монотонная последовательность уменьшения основных свойств:  $\text{La}^{3+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Pr}^{3+} > \text{Pm}^{3+} > \text{Nd}^{3+} > \text{Sm}^{3+} > \text{Eu}^{3+} > \text{Gd}^{3+} > \text{Ho}^{3+} > \text{Yb}^{3+} > (\text{Y}^{3+}) > \text{Tb}^{3+} > \text{Dy}^{3+} > \text{Tm}^{3+} > \text{Er}^{3+}$  (из рассмотрения исключены  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$ ).

Согласно А.А. Маракушеву (1979), активность ( $\log a_{\text{M}^+}$ ) калия всегда выше натрия, при любых температурах и значениях pH, что отражается в значениях  $\Delta Z_{1200^\circ\text{K}}^{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\Delta Z_{600^\circ\text{K}}^{\text{H}_2\text{O}}$  и  $\Delta Z_{298^\circ\text{K}}^{\text{H}_2\text{O}}$   $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  — 86.200, 66.332 и 56.388 ккал и 70.000, 53.025 и 44.910 ккал, соответственно. То есть при взаимодействии флюидов с существенно натриевым уртитовым субстратом высокой основности активность калия должна возрасти относительно натрия, хотя и уменьшаться затем при охлаждении. В процессе рихсдорритизации уртитов нефелин — эгирин-диопсидовый парагенезис

сначала замещается кальсилит — эгирин-диопсидовым (кальсилит имеет более высокую основность, чем нефелин), а затем ортоклаз — эгириновым парагенезисом (минералами меньшей основности). Избыточный натрий, очевидно, выносится из формирующихся метасоматитов, но затем оседает, попадая в иную среду, сначала в виде «содовой» минерализации, а затем в виде альбитовых жил.

Для сравнения общей основности образующихся эвдиалитов нужно сопоставить суммарное соотношение основных и кислотных компонентов в их составе в целом, так как в их структурах компоненты высокой основности (щелочи, кальций) сосуществуют с более кислотными компонентами (кремний, цирконий, титан, ниобий, хлор). Такое сравнение показывает, что общая тенденция к увеличению концентрации основных компонентов в эвдиалитах при возрастании щелочности-основности минералообразующей среды действительно существует. Однако, если анализировать парные замещения в конкретных структурных позициях, то наблюдаются существенные отклонения. По-видимому, кислотно-основное взаимодействие может проявляться даже в одной и той же позиции в структуре.

В таблице 3 приведены выделяемые в различающихся по симметрии эвдиалитах структурные позиции и типичные изоморфные в них замещения. Анализ этих данных показывает, что даже при *эволютизации* эвдиалита, то есть когда снижение щелочности постмагматических растворов очевидно, наряду с замещением более основных компонентов более кислотными — кремния ниобием, цирконием, титаном или вольфрамом, а натрия — кальцием, стронцием, *REE* и марганцем, наблюдается и локальное замещение компонентов повышенной кислотности более основными, например, железа марганцем или хлора — фтором. В результате такой взаимокompенсации компонентов происходит превращение связанных центром симметрии эквивалентных позиций в неэквивалентные, приводящее к понижению симметрии или появлению «модулярных» структур. Так,  $N_1$  расщепляется на  $N(1) = \text{Na, Ca, REE}$  и  $N(2) = \text{Na, } N_4$  — на  $N(4) = \text{Na, Ca, Sr, Mn, REE, H}_3\text{O}^+$ , а также  $K$ , и  $N(3) = \text{Na, Sr, Ba, REE}$  и  $K$ , «дополнительная» кремневая позиция — на  $M(4) = \text{Si}(7)$  и  $M(3) = \text{Nb, Zr, Ti, W}$ , а также  $\text{Al, Mn}$  или  $\text{Na}$ , кальциевая позиция — на  $M(1a)$  и  $M(1b)$ , куда кроме  $\text{Ca}$  могут входить  $\text{Mn, Y, REE}$ , а также  $\text{Na}$  и  $\text{Sr}$ , и железная позиция — на  $M(2,4)$  с  $\text{Fe}^{2+}$  и  $M(2,5)$  с  $\text{Fe}^{3+}$ , куда могут вхо-

дить  $\text{Zr, Ti, Nb, Ta}$ , а также  $\text{Mn, REE}$  и  $\text{Y}$ , и натриевые подпозиции  $N_5$  и  $N_6$ .

В калиевых эвдиалитах эффект взаимодействия еще более определен: калий (компонент наивысшей основности) вытесняет натрий, железо замещается марганцем, увеличивается содержание кремния и стронция, но одновременно с этим часть циркония в октаэдрах замещается более кислотным титаном. Калиево-натриевые эвдиалиты имеют заметно более высокую общую основность, чем натриевые. Гидратация калиевого эвдиалита приводит к выносу всех наиболее основных компонентов — натрия, калия, кальция, и общая основность резко падает. В *титановых* эвдиалитах основность изоморфных компонентов снижается: калий замещается натрием, кальций — марганцем и *REE*, а главное, цирконий — титаном. Кроме того, в них уменьшается содержание кремния, хотя хлор частично замещается менее кислотной серой. Общая основность падает, хотя и не столь заметно. Это может указывать на то, что «содовая» минерализация в рисчорритах является результатом выноса натрия с частичным локальным обогащением им отдельных зон в породе. Та же тенденция продолжается и при образовании аллуайвита, но она более противоречива: калий вытесняется натрием, но стронций — барием, кальций — марганцем и *REE*, цирконий — титаном, но при этом железо замещается натрием, титан частично компенсируется более основным ниобием, хлор существенно замещается серой, а содержание кремния — максимально возможное в минералах с эвдиалитовой структурой. Поэтому истинная общая основность аллуайвита чрезвычайно высокая, но определяется она максимально высоким содержанием натрия. Кислотно-основное взаимодействие в эвдиалитах разного состава стабилизирует их в пределах поля устойчивости данного минерала, позволяя рассматривать их в качестве разновидностей единого минерального вида.

## Выводы

В данной статье автор попытался осветить современное состояние вопроса о типоморфизме минералов, на примере эвдиалит-эвколитов, и показать возможность использования типоморфных особенностей этого минерала в качестве индикаторов эволюции процессов минералообразования на примере Хибинского щелочного массива на Кольском полуострове. Что касается *структурного* типоморфизма, то, по нашему убеждению, этот

Таблица 3. Характер изоморфных замещений элементов в разных структурных позициях эвдиалита

	Расщепление позиций			Характерный компонент в исходном эвдиалите	Изоморфные замещения (жирным шрифтом выделены компоненты с высокой основностью, чем в замещаемой позиции, обычным шрифтом — с более высокой кислотностью)
	Эвдиалит $R\bar{3}m$	Эвколит $R3m$	Эвколит $R3$		
$N_1$	$Na(1a), Na(1b)$	$Na(1a), Na(1b)$	$Na(1a), Na(1b)$	Na	Ca, <b>REE</b>
$N_2$		$Na(2)$	$Na(2)$	Na	—
$N_3$		$Na(3a), Na(3b)$	$Na(3)$	Na	<b>K, REE</b> , Sr, Ba
$N_4$	$Na(4)$	$Na(4)$	$Na(4)$	Na	<b>K</b> , $H_3O^+$ , Ca, Sr, Mn, <b>REE</b>
$N_5$	$Na(5)$	$Na(5)$	$Na(5)$	Na	—
$N_6^*$				Na	<b>K</b> , Sr
$N_7^*$				Na	<b>K</b> , Sr
$M_1$	$M_1$	$M_1$	$M(1a), M(1b)$	Ca	<b>Na</b> , Mn, Sr, Y, <b>REE</b> ,
$M_2$	$M(2,4) = {}^4Fe^{2+}$	$M(2,4) = {}^4Fe^{2+}$	$M(2,4) = {}^4Fe^{2+}$	$Fe^{2+}, Fe^{3+}$	$Fe^{3+}$ , <b>Mn, REE, Y, Na</b> , Ti, Nb, Ta, Zr
	$M(2,5) = {}^5Fe^{3+}$	$M(2,5) = {}^5Fe^{3+}$	$M(2,5) = {}^5Fe^{3+}$		
Z	Z	Z	Z	Zr	<b>Nb</b> , Ti
$[Si_5O_9]$	$Si(1)$	$Si(1), Si(2)$	$Si(1), Si(2)$	Si	—
$[Si_5O_{27}]$	$Si(3), Si(3s)$	$Si(3), Si(4)$	$Si(3), Si(4)$	Si	—
	$Si(5)$	$Si(5), Si(6)$	$Si(5a), Si(5b),$ $Si(6a), Si(6b)$		
$M_3$	$M(3a), M(3b)$	$M(3a), M(3b)$	M3	Si	<b>Al</b> , Nb, Zr, Ti, <b>Mn</b> , W, <b>Na</b>
$M_4$	$Si(7), Si(7a)$	$Si(7), Si(7a)$	$Si(7), Si(7a)$	Si	—
Позиции кислорода	$O(1-3), O(7-9)$	$O(1-18)$	$O(1-6),$ $O(7a), O(7b),$ $O(8-9),$ $O(10a), O(10b),$ $O(11-12),$ $O(13a), O(13b),$ $O(14a), O(14b),$ $O(15),$ $O(16a), O(16b),$ $O(17a), O(17b),$ $O(18-20)$		
	$O(13-15), O(19-20)$				
Позиции анионов X	$X(1a), X(1b),$ $X(1c), X(1d),$ $X(1e), X(1f)$	$X(1a), X(1b),$ $X(1c), X(1d),$ $X(2a), X(2b)$ $X(2c), X(2d)$	$X(1a), X(1b),$ $X(1c), X(2a),$ $X(2b), X(2c),$ $X(2d)$	Cl, <b>OH</b>	<b>F, C, S</b>

Примечание: \* — в «модулярных» структурах, при увеличении ячейки по оси c до 60 Å; кроме того, все позиции в «модулярных» структурах удваиваются:  $N_1$  и  $N_1^*$ ,  $N_6$  и  $N_6^*$ ,  $N_7$  и  $N_7^*$ ,  $M_1$  и  $M_1^*$ , Z и  $Z^*$ ,  $[Si_5O_{27}]$  и  $[Si_5O_{27}]^*$  и т.д.

вопрос не столь прост, как его, возможно, понимают наши оппоненты (Расцветаева, Чуканов, 2006; Расцветаева, 2007). В предыдущем очерке (Борущкий, 2008) мы частично затрагивали эту проблему. Промежуточные члены ряда эвдиалит — алуайвит и калиевые эвдиалиты в Хибинском массиве образуются при метасоматическом замещении и последующей перекристаллизации нормального на-

триево-железистого эвдиалита, типоморфного для массивных грубозернистых уртитов, сформировавшихся в раннюю стадию фенитизации пород «центральной дуги», и присутствующих там пегматитов и гидротермалитов. Электронномикроскопическое и микрозондовое изучение этих вторичных эвдиалитов обнаруживает наличие структур замещения и преобразования, то есть реликтов

исходного эвдиалита. Есть основания полагать, что такие «реликты» могут сохраняться и на уровне кристаллической структуры. Что-то подобное было установлено в своё время Дж. Феррарисом с соавторами (Ferraris *et al.*, 2001) в борнеманите, возникшем при замещении ломоносовита, и П. Неметом с соавторами (Nemeth *et al.*, 2005) в структуре, сложенной эпитактическими прорастаниями эпистолита, мурманита и шкатулкалита.

Кстати, в структуре циркониевого алуайвита из Хибин (Агеева и др., 2002<sub>2</sub>), исследованной С.В. Кривовичевым (персональное сообщение), не было установлено закономерного чередования циркониевых и титановых модулей, найденного в ловозерском *гуалите* (Rastsvetaeva *et al.*, 1999; Хомяков и др., 2007), и удвоение параметра с ячейки обусловлено, по-видимому, другими причинами. Что же касается калиевых эвдиалитов, то обнаружение в одном из них, названном позднее *расцветаевитом* (Расцветаева, Хомяков, 2001; Хомяков и др., 2006), трёх модулей: «эвдиалитового», «алуайвитового» (но без титана) и «барсановит-кентбрукситового», по нашему мнению, прямое указание не только на сохранение в новообразованиях реликтов исходного эвдиалита, но и на начавшийся в нём процесс «эвколитизации». Поэтому мы полагаем, что сводить всё многообразие калиевых эвдиалитов в хибинских рихчорритах только лишь к образованию расцветаевита не правильно, тем более что нашим оппонентам хорошо известно, что преобразования в эвдиалитах рихчорритов на этом не заканчиваются и вслед за калиевыми образуются калий-оксидные разновидности (Соколова и др., 1991; Расцветаева и др., 1990<sub>1</sub>).

*Типоморфизм* — это научная проблема, и сведение всего многообразия связей между структурой эвдиалитов и особенностями геологических образований, в которых они обнаружены, то есть *структурно-химический* изоморфизм только к перечислению «новых» минеральных видов, не вполне корректно. Хочется верить, что структурный анализ не исчерпал ещё своих возможностей, и мы когда-нибудь узнаем об истинных причинах многообразных структурно-химических типоморфных особенностей таких сложных структур, какими являются *минералы переменного состава с переменной структурой*.

## Литература

Агеева О.А. Изменение эвдиалита в процессе калиевого метасоматоза (Хибинский мас-

сив) // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века. Тез. докл. СПб.: 1999. С. 201 — 202.

Агеева О.А. Типоморфизм акцессорных минералов и эволюция минералообразования в породах комплекса рихчорритов (Хибинский массив). Дис. на соиск. учен. степ. канд. геол.-мин. наук. М.: ИГЕМ РАН. 2002. 180 с.

Агеева О.А., Боруцкий Б.Е., Хангулов В.В. Эвдиалит как минералого-геохимический индикатор метасоматических процессов при формировании пород комплекса пойкилитовых нефелиновых сиенитов Хибинского массива // Геохимия. 2002<sub>1</sub>. № 10. С. 1098 — 1105.

Агеева О.А., Боруцкий Б.Е., Чуканов Н.В., Соколова М.Н. Алуайвит и генетический аспект образования обогащенных титаном эвдиалитов в Хибинском массиве // ЗВМО. 2002<sub>2</sub>. № 1. С. 99 — 106.

Агеева О.А., Боруцкий Б.Е. Кальсилит в породах Хибинского массива: морфология, парагенезис, условия образования // Новые данные о минералах. 2004. Вып. 39. С. 40 — 50.

Азарова Ю.В. Минералы группы эвдиалита и продукты их изменения как минералого-геохимический индикатор постмагматических процессов при формировании пород комплекса лувэрит-малиньитов Хибинского массива // Геохимия. 2005. № 7. С. 786 — 792.

Арзамасцев А.А., Иванова Т.Н., Коробейников А.Н. Петрология ийолит-уртитов Хибин и закономерности размещения в них залежей апатита. Л.: Наука, 1987. 110 с.

Боруцкий Б.Е. Некоторые аспекты проблемы типоморфизма минералов (по опыту изучения минералов агпаитовых нефелиновых сиенитов) // Типоморфизм минералов и минеральных ассоциаций. Материалы III совещания по типоморфизму минералов. Опахи, 1 — 3 ноября 1983 г. М.: Наука. 1986. С. 116 — 124.

Боруцкий Б.Е. Породообразующие минералы высокощелочных комплексов. М.: Наука. 1988. 215 с.

Боруцкий Б.Е. Типоморфизм минералов высокощелочных магматических комплексов. Дис. на соиск. учен. степ. доктора геол.-мин. наук, в виде научного доклада. М.: ИГЕМ. 1997. 119 с.

Боруцкий Б.Е. Очерки по фундаментальной и генетической минералогии: 3. Минералы переменного состава с переменной структурой и проблемы видообразования в минералогии. Эвдиалит-эвколиты

- // Новые данные о минералах. 2008. Вып. 43. С. 148–173.
- Боруцкий Б.Е., Варшал Г.М., Павлуцкая В.И., Соколова М.Н., Шлюкова З.В.* Редкие земли в минералах Хибинского массива // Изоморфизм в минералах. М.: Наука, 1975. С. 221–246.
- Боруцкий Б.Е., Соколова М.Н., Шлюкова З.В.* Типоморфизм и условия образования минералов и минеральных ассоциаций в щелочных породах Хибинского массива // Состав и структура минералов как показатели их генезиса. М.: Наука, 1978. С. 76–108.
- Боруцкий Б.Е., Соколова М.Н., Шлюкова З.В.* Типоморфизм минералов Хибинского массива и роль постмагматических процессов в образовании его аптаитовой минерализации // Научные основы и практическое использование типоморфизма минералов. Материалы XI съезда ММА, Новосибирск, 4–10 сентября 1978 г. М.: Наука, 1980. С. 137–144.
- Варшал Г.М., Боруцкий Б.Е., Соколова М.Н., Шлюкова З.В.* О редких землях в минералах группы эвдиалита-эвколита Хибинского массива // Методы химического анализа и химический состав минералов. М.: Наука, 1967. С. 87–101.
- Галахов А.В.* Петрология Хибинского щелочного массива. Л.: Наука, 1975. 256 с.
- Когарко Л.Н.* Проблемы генезиса аптаитовых магм. М.: Наука, 1977. 294 с.
- Когарко Л.Н., Крамм У., Блексланд А. и др.* Возраст и происхождение щелочных пород Хибинского массива (изотопия рубидия и стронция) // Докл. АН СССР. 1981<sub>1</sub>. Т. 260. № 4. С. 1001–1004.
- Когарко Л.Н., Кригман Л.Д., Лазуткина Л.Н.* Магматическая кристаллизация эвдиалита в системе нефелин – эвдиалит // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. № 1. С. 170–173.
- Когарко Л.Н., Кригман Л.Д., Лазуткина Л.Н.* Фазовые равновесия в системе эвдиалит – нефелин // Геохимия. 1981<sub>2</sub>. № 2. С. 233–241.
- Костылева Е.Е.* Изоморфный эвдиалито-эвколитовый ряд из Хибинских и Ловозерских тундр // Тр. Минерал. музея АН СССР. 1929. Т. 3. С. 169–222.
- Костылева Е.Е.* Цирконосиликаты // Минералогия Союза. Серия А. Вып. 6. М.: Изд-во АН СССР. 1936. С. 6–35.
- Коржинский Д.С.* Принцип подвижности щелочей при магматических явлениях // Академику Д.С. Белянкину к 70-летию со дня рождения. М.: Изд. АН СССР. 1946. С. 242–261.
- Коржинский Д.С.* Очерк метасоматических процессов // Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд. АН СССР. 1955. С. 335–456.
- Коржинский Д.С.* Кислотно-основное взаимодействие флюидов с породами и магмой // Основы метасоматизма и метамагматизма. М.: Наука, 1993. С. 217–221.
- Кухаренко А.А., Ильинский Г.А., Иванова Т.Н. и др.* Кларки Хибинского щелочного массива // ЗВМО. 1968. Ч. 97. Вып. 2. С. 133–149.
- Маракушев А.А.* Петрогенезис и рудообразование (геохимические аспекты). М.: Наука, 1979. 264 с.
- Минералогия Хибинского массива. Под ред. акад. Ф.В. Чухрова. М.: Наука, 1978. Т. 1. – Магматизм и постмагматические преобразования. 228 с. Т. 2. – Минералы. 586 с.
- Минералы Хибинских и Ловозерских тундр. Под ред. акад. А.Е. Ферсмана, Н.А. Смольянинова и Э.М. Бонштгедт. М., Л.: Изд. АН СССР. 1937. 563 с.
- Научные основы и практическое использование типоморфизма минералов. (Материалы XI съезда ММА. Новосибирск, 4–10 сентября 1978 г.) Под ред. акад. А.В. Сидоренко, акад. В.С. Соболева, Д.В. Рундквиста, акад. Ф.В. Чухрова, Б.Е. Боруцкого, А.И. Гинзбурга, Н.З. Евзиковой и Л.Н. Когарко. М.: Наука, 1980. 302 с.
- Пеков И.В.* О смене натриевого режима щелочности калиевым на поздних стадиях эволюции аптаитовых комплексов // Щелочной магматизм Земли. Тр. научн. школы. М.: ГЕОХИ РАН. 2001. С. 55–56.
- Расцветаева Р.К.* Структурная минералогия группы эвдиалита. Обзор // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 1. С. 50–67.
- Расцветаева Р.К., Соколова М.Н., Боруцкий Б.Е.* Кристаллическая структура калиево-оксониевого эвдиалита // Кристаллография. 1990<sub>1</sub>. Т. 35. Вып. 6. С. 1381–1387.
- Расцветаева Р.К., Хомяков А.П.* Модулярная структура высококалиевого аналога эвдиалита с удвоенным периодом с // Кристаллография. 2001. Т. 40. № 4. С. 715–721.
- Расцветаева Р.К., Хомяков А.П., Андрианов В.И., Гусев А.И.* Кристаллическая структура аллайвита // Докл. АН СССР. 1990<sub>2</sub>. Т. 321. Вып. 6. С. 1379–1383.
- Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В.* Минеральный вид или минеральная разновидность? // Новые данные о минералах. 2006. Вып. 41. С. 172–183.
- Соколова М.Н., Боруцкий Б.Е., Архипенко Д.К., Расцветаева Р.К., Власова Е.В.* О калиево-оксониевом эвдиалите из Хибин, Коль-

- ский полуостров // Докл. АН СССР. **1991**. Т. 318. № 3. С. 712–716.
- Тихоненков И.П.* Нефелиновые сиениты и пегматиты северо-восточной части Хибинского массива и роль постмагматических явлений в их формировании. М.: Изд. АН СССР. **1963**. 247 с.
- Фекличев В.Г.* Материалы по химическому типоморфизму хибинских эвдиалитов // Исследования в области рудной минералогии М.: Наука, **1973**. С. 119–132.
- Фекличев В.Г.* Оптико-минералогическое картирование в Хибинском щелочном массиве с применением тренда // Автоматизация в области анализа и построения геологических карт. М.: ИМГРЭ. **1975**. С. 71–84.
- Хомяков А.П.* Минералогия ультраапатитовых щелочных пород, М.: Наука. **1990**. 196 с.
- Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Аракчеева А.В.* Расцветаетит,  $\text{Na}_{27}\text{K}_8\text{Ca}_{12}\text{Fe}_3\text{Zr}_6\text{Si}_4[\text{Si}_3\text{O}_9]_4[\text{Si}_9\text{O}_{27}]_4(\text{O},\text{OH},\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2$  — новый минерал с модулярной эвдиалитоподобной структурой и кристаллохимическая систематика группы эвдиалита // ЗРМО. **2006**. № 1. С. 49–65.
- Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Расцветаетова Р.К.* Аллуайвит,  $\text{Na}_{19}(\text{Ca},\text{Mn})_6(\text{Ti},\text{Nb})_3\text{Si}_{26}\text{O}_{74}\text{Cl} 2\text{H}_2\text{O}$  — новый титаносиликат с эвдиалитоподобной структурой // ЗВМО. **1990**. Вып. 1. С. 117–120.
- Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Расцветаетова Р.К.* Дуалит,  $\text{Na}_{30}(\text{Ca},\text{Na},\text{Ce},\text{Sr})_{12}(\text{Na},\text{Mn},\text{Fe},\text{Ti})_6\text{Zr}_3\text{Ti}_3\text{MnSi}_{51}\text{O}_{144}(\text{OH},\text{H}_2\text{O},\text{Cl})_9$  — новый цирконо-титаносиликат с модулярной эвдиалитоподобной структурой из Ловозерского щелочного массива, Кольский полуостров, Россия // ЗРМО. **2007**. Ч. 136. № 4. С. 31–42.
- Ferraris G., Belluso E., Gula A., Soboleva S.V., Ageeva O.A., Borutskii B.E.* A structural model of the layer titanosilicate bornemanite based on seidozerite and lomonosovite modules // Canad. Miner. **2001**. P. 1665–1673.
- Nemeth P., Ferraris G., Radnoczi G., Ageeva O.A.* TEM and X-ray study of syntactic intergrowths of epistolite, murmanite and shkatulkalite // Canad. Miner. **2005**. V. 43. P. 973–987.
- Rastsvetaeva R.K., Khomyakov A.P., Chapuis G.* Crystal structure and crystal-chemical features of new Ti-rich member of the eudialyte family // Zeitschrift fur Kristallogr. **1999**. V. 214. P. 271–278.
- Yakovenchuk V., Ivanyuk G., Pakhomovsky Y., Men'shikov Y.* Khibiny. Ed. F. Wall. Apatity: Laplandia Minerals Ltd. **2005**. 468 p.

## ВАЖНЕЙШИЕ СОБЫТИЯ 2009 ГОДА В МИНЕРАЛОГИЧЕСКОМ МУЗЕЕ ИМ. А.Е. ФЕРСМАНА РАН

Е.А. Борисова

*Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, mineral@fmm.ru*

25 сентября 2009 года в Минералогическом музее состоялось заседание, посвященное 125-летию со дня рождения первооткрывателя апатитовых месторождений в Хибинах (Кольский полуостров, Россия), сотрудника музея Александра Николаевича Лабунцова (1884 – 1963). О непростом жизненном пути и научных экспедициях А.Н. Лабунцова рассказала его дочь – кандидат биологических наук Марина Александровна Лабунцова. В этот же день в музее прошла презентация выставки, которая отразила научную деятельность Александра Николаевича. На выставке представлены собранные им лично и переданные в музейный фонд образцы, в том числе открытый им в Хибинах и названный в честь академика А.Е. Ферсмана минерал ферсманит, а также еще один хибинский минерал, впервые описанный Лабунцовым и впоследствии названный в его честь Е.И. Семеновым и Т.А. Буровой Лабунцовитом. Среди других экспонатов – опубликованные труды, полевые дневники, личные вещи (инструменты) этого ученого-минералога, впервые найденные в Архиве РАН документы, письма А.Н. Лабунцова академику В.И. Вернадскому. Выставка открыта в музее до конца 2010 года. Подробное описание экспозиции и публикация ранее не известных документов из Архива РАН ожидаются в следующем выпуске журнала «Новые данные о минералах».

9–11 октября Минералогический музей принимал гостей и участников 4-го Московского Фестиваля науки. 10 октября сотрудники музея провели серию бесплатных экскурсий: «В гостях у хозяйки Медной горы» – для младших школьников, «Сокровища недр Земли» – для старшеклассников и взрослых. Всего в эти дни музей посетило свыше 500 человек.

18 ноября в музее прошел конкурс «Ювелиры – XXI веку» (номинация «Камнерезное искусство»), организованный Государственным Российским и Национальным коллекционным центром при поддержке Министерства культуры РФ и Совета по культуре при

Президенте РФ в ознаменование 290-летия создания Государственного фонда драгоценных металлов и драгоценных камней Российской Федерации. В конкурсе приняли участие мастера-камнерезы из Москвы (Ювелирный Дом «Аристократ»), Санкт-Петербурга (Региональная общественная организация «Творческий союз камнерезов», ООО «ГРИНГОР», «Петрозолото», «Русские самоцветы») и Екатеринбурга (Ювелирный Дом «Моисейкин» и Уральская камнерезная мастерская им. Ильи Боровикова). Жюри конкурса отметило художественные достоинства и мастерство исполнения работ петербургских мастеров – Александра Левенталя (композиция «Ангел»), Сергея Шиманского (композиция «Время»), Сергея Фалькина (композиция «Джаз»), Антона Ананьева (композиция «Желание»), интерьерные часы Ювелирного Дома «Моисейкин» – «Воин» (лазурит и другие поделочные камни, бриллианты, рубины, серебро, золото, латунь) и «Глухарь» (различные яшмы, бриллианты, серебро, золото и др.), камнерезные фигуры солдат Наполеоновской армии и скульптуру А.В. Суворова малой формы (яшма, халцедон, кахолонг, агат, черный нефрит, хризопраз, драгоценные камни и металлы, высота 31 см) Уральской камнерезной мастерской им. И. Боровикова. Окончательные итоги конкурса см. на сайте [www.investinart.ru](http://www.investinart.ru).

В ближайшее время выходит в свет новое музейное издание «Живопись в камне» (М.: Альтум, 2009. 72 страницы, 131 цветная фотография). Автор проекта, составитель – Е.Л. Соколова. Научный редактор – доктор геолого-минералогических наук, профессор М.И. Новгородова. Издание представляет собой красочный альбом, содержащий статьи о пейзажном камне из коллекций Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН и из авторской коллекции известного художника по камню, председателя Общества любителей камня Анатолия Николаевича Коробкова. Альбом предназначен для широкого круга читателей.