

Л. Н. ИНДОЛЕВ, Г. Г. НЕВОЙСА, И. А. БРЫЗГАЛОВ

НОВЫЕ ДАННЫЕ О СОСТАВЕ СУРЬМЯНЫХ БЛЕКЛЫХ РУД И ИЗОМОРФИЗМЕ МЕДИ И СЕРЕБРА

(Представлено академиком В. И. Смирновым 18 VI 1970)

Изоморфизм в системе медь — серебро экспериментально изучен Н. С. Курнаковым, доказавшим его ограниченность в пределах 10% меди в серебре и 4% серебра в меди. В природных сульфидах смесимость этих элементов также невелика, поэтому они образуют самостоятельные или реже двойные минералы со стехиометрическим соотношением 1; 1,5 и 3. Считается, что единственной группой минералов, где изоморфизм меди и серебра достигает больших пределов, являются блеклые руды^(*). Указывается на максимальные содержания серебра в 25—26 вес.% и подчеркивается закономерное возрастание размеров элементарной ячейки минерала с увеличением содержания серебра^(2-5, 8). Приводимые новые данные позволяют изменить существующие представления о больших масштабах изоморфизма одновалентных катионов в этой группе минералов.

Большинство анализированных образцов получено из позднемезозойских свинцово-цинковых и серебро-свинцовых месторождений Западного Верхоянья (Якутская АССР). В свинцово-цинковых месторождениях «догранитного» возраста блеклые руды ассоциируют с галенитом, сфалеритом, халькопиритом и представлены разностями с содержанием серебра обычно ниже 10 вес.%, с устойчивыми высокими содержаниями цинка и относительно высокими (до 4,3%) — мышьяка (табл. 1, анализы 1—6).

В серебро-свинцовых «послегранитных» месторождениях развиты высокосеребристые блеклые руды, ассоциирующие с сульфоантимонитами свинца и серебра — диафоритом, овихнитом, а также с пираргиритом, мипаргиритом и др. Для этих жил характерны станнин и касситерит, кристаллизующиеся раньше блеклых руд. Содержания серебра в последних колеблются от 19 до 22%, мышьяка в них менее 1%, появляется примесь олова, висмута, индия, скандия и спорадически — ртути (сотые доли процента) (см. табл. 1, анализы 7—9).

Сопоставление состава блеклых руд с результатами рентгенометрии тех же образцов и литературные данные^(3, 4, 7-9) свидетельствуют о решающем влиянии содержания серебра на размер элементарной ячейки и позволяют построить график зависимости этих величин (рис. 1). Изоморфизм сурьмы и мышьяка при этом построении учитывался в виде поправок из расчета разницы a_0 для чистых тетраэдрита и теннантита $10,34 - 10,21 = 0,13$ Å, что соответствует $+0,015$ Å на 2 вес.% мышьяка. На графике эти поправки показаны стрелками разной длины. Влиянием изоморфизма железа, цинка и двухвалентной меди мы пренебрегли, считая его незначительным из-за малой разницы атомных и ионных радиусов этих элементов.

На графике видно, что прямая в первом приближении линейная зависимость между a_0 и содержанием серебра в весовых процентах (c) сохраняется только до значения c не более 13% и выражается уравнением $a_0 = 10,34 + 0,012 c$, которое предлагается использовать для определения состава сурьмяных блеклых руд по рентгенометрическим данным. Величины a_0 для образцов с более высокими содержаниями серебра оказались

Таблица 1

Компонент	1. Импаджа (г)			2. Кельтер, обр. № 14			3. Кельтер, обр. № 16			4. Раннее, обр. № 5			5. Раннее, обр. № 9		
	а	б	в	а	б	в	а	б	в	а	б	в	а	б	в
Ag	3,65	3,80	0,60	4,70	5,08	0,78	6,65	6,77	1,04	8,30	8,30	1,28	9,58	9,80	1,40
Cu	27,34	28,75	7,64	29,64	31,99	8,39	32,65	33,25	8,71	31,22	31,18	8,24	28,08	28,24	7,42
Zn	6,51	6,85	1,06	6,53	7,06	1,79	5,71	5,81	1,48	5,88	5,88	1,54	5,73	5,75	1,47
Fe	8,15	8,57	2,58	8,31	8,57	0,74	4,93	4,96	0,58	4,89	4,89	0,57	2,97	2,98	0,89
Sb	22,11	23,25	3,22	25,42	27,44	3,76	25,25	25,70	3,51	26,64	26,60	3,67	26,63	26,74	3,67
As	3,28	3,45	0,78	4,09	4,18	0,24	4,53	4,96	0,43	2,11	2,11	0,47	2,08	2,09	0,43
S	24,05	25,33	13,34	23,36	24,75	12,87	24,19	24,55	12,78	24,07	24,04	12,62	24,49	24,50	12,83
Pb	Не обн.	—	—	2,65	—	—	0,17	—	—	Не обн.	—	—	Не обн.	—	—
H. o.	Не обн.	—	—	0,60	—	—	0,20	—	—	0,24	—	—	0,17	—	—
Сумма	15,09	—	—	96,30	—	—	18,68	—	—	100,35	—	—	89,73	—	—
Уд. вес	—	—	—	4,70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
а ₀ , Å	10,358±0,005	—	—	10,387±0,005	—	—	10,412±0,005	—	—	10,423±0,005	—	—	10,428±0,005	—	—
(Продолжение)															
Компонент	6. Чоимбал, обр. № 55			7. Эге-Хай, обр. № 1025			8. Безмянное, обр. № 37			9. Мангайека, обр. № 54					
	а	б	в	а	б	в	а	б	в	а	б	в			
Ag	11,15	11,14	1,74	19,05	19,35	3,18	20,95	21,42	3,53	21,55	22,22	3,72			
Cu	30,42	30,36	8,05	22,03	22,40	6,13	20,29	20,74	5,81	19,97	20,58	5,96			
Zn	4,23	4,23	1,09	2,11	2,15	0,57	1,51	1,44	0,39	6,35	6,54	1,81			
Fe	3,52	3,52	1,06	5,67	5,75	1,83	5,54	5,66	1,80	0,96	0,99	0,32			
Sb	21,91	21,91	3,03	24,03	24,53	3,86	24,70	27,30	3,99	25,70	26,49	3,93			
As	4,33	4,33	0,97	0,24	0,24	0,05	0,37	0,38	0,09	0,82	0,84	0,20			
S	24,55	24,51	12,89	23,16	23,61	13,00	22,55	23,06	13,09	21,82	22,31	12,61			
Pb	Не обн.	—	—	Не обн.	—	—	Не обн.	—	—	0,93	—	—			
H. o.	0,32	—	—	—	—	—	Не обн.	—	—	0,18	—	—			
Сумма	100,43	—	—	98,20	—	—	97,81	—	—	98,28	—	—			
Уд. вес	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
а ₀ , Å	10,480±0,01	—	—	10,520±0,005	—	—	10,520±0,005	—	—	10,509±0,005	—	—			

Примечание. а — содержание компонентов (вес. %); б — то же за вычетом галенита и нерастворимого остатка (кварца), приведенное к 100%; в — атомные отношения. Анализ 3. Ф. Париева (Институт геологии Якутского филиала АН СССР). Молекулярные отношения рассчитывались по методу И. Д. Борнман-Стариневич с использованием фактора 6,42-0,00023; анализы 1, 2, 6 — по сумме атомных количеств сурымы и мышьяка, приведенных к 4,00. Для анализов 7-9 формулы представляют состав смеси нескольких баз.

Примечание. а — содержание компонентов (вес. %); б — то же за вычетом галенита и нерастворимого остатка (кварца), приведенное к 100%; в — атомные отношения. Анализатор З. Ф. Парнов (Институт геологии Якутского филиала АН СССР). Молекулярные отношения рассчитаны по методу Н. Д. Борнман-Старинич с использованием фактора $a_0 = 0,06023$; анализы 1, 2, 6 — по сумме атомных количеств сурьмы и мышьяка, приведенных к 4,00. Для анализов 7—9 формулы отражают состав смеси нескольких фаз.

много ниже ожидаемых при экстраполяции этой зависимости. Выделяется участок кривой, где зависимость между a_0 и c либо отсутствует, либо имеет обратный характер, а также участок, где по мере возрастания c от 21 до 24% величина a_0 вновь заметно растет.

Структура блеклых руд представляется следующей ⁽¹⁾. Медь присутствует в одно- и двухвалентной форме с соотношением 10 : 2, причем половина всей меди находится в тетраэдрической координации, а другая — в тройной (пятерной, по Н. В. Белову). Расчеты наших аналитических данных показывают, что предел смесимости для левой части графика с некоторой интерполяцией соответствует 2,5 атомам серебра в ячейке, или

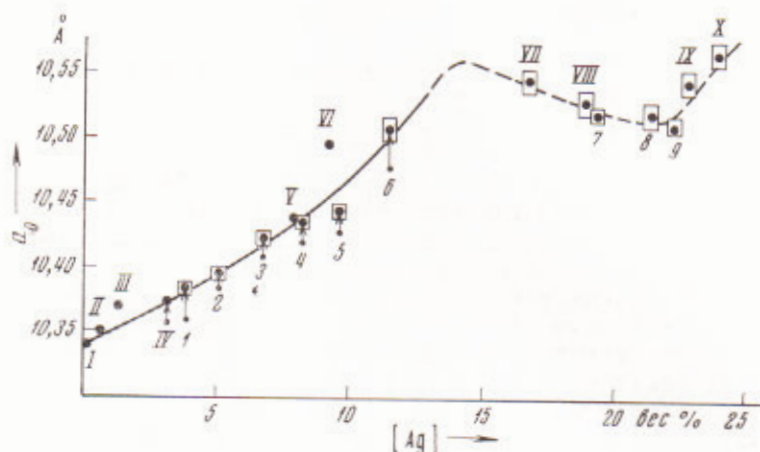


Рис. 1

25% от всех одновалентных атомов. Максимальное содержание серебра, известное для блеклых руд ⁽²⁾, достигает 26,4%, что соответствует 4 атомам. Интересно, что эти величины могут рассматриваться как стехиометрические отношения, а вторая из них отвечает количеству одновалентных атомов в четверной координации.

Можно представить, таким образом, что изоморфизм медь — серебро в блеклых рудах имеет прерывистый или ступенчатый характер, и ожидать появления неоднородностей по составу в блеклых рудах с высокими содержаниями серебра. Действительно, одним из авторов ⁽²⁾ раньше было замечено двухфазное строение блеклых руд из серебро-свинцовых месторождений. Преобладающая по объему фаза (более темная в отраженном свете) распространена главным образом в центральных частях зерен, а подчиненная (светлая) — на их периферии, а также в виде неправильных вростков и прожилков в первой фазе. Со светлой фазой ассоциирует вкрапленность пираргирита, около которой в блеклой руде появляется диффузная сыпь халькопирита. Кроме несколько более высокой, чем у первой фазы, отражательной способности, светлая фаза характеризуется голубоватым оттенком и светотравлением.

Обр. № 37 (см. табл. 1, анализ 8) был исследован на микроанализаторе «Камека» в Институте геологии и геофизики Сибирского отделения АН СССР Ю. Лаврентьевым. При этом выяснилось, что содержание серебра в разных фазах блеклой руды в пределах одного зерна колеблется от 13 до 33%, а меди — от 6 до 23%, а колебания в пределах оптически однородных участков составляют 3—4% для обоих металлов. Между содержаниями меди и серебра выявляется четкая обратная зависимость.

Определение состава двух граничащих фаз из этого же образца на микроанализаторе JXA-5 Н. И. Ереминым (Московский университет) дало следующие результаты (табл. 2).

Результаты микронзондирования, таким образом, указывают на неоднородности состава высокосеребристых блеклых руд вплоть до преобладания атомных отношений серебра над медью в отдельных фазах. По-видимому, в дальнейшем могут быть обнаружены фазы, где медь, если и присутствует, то только в двухвалентной форме, а все одновалентные атомы представлены серебром. Характерно, что в нашем образце двухвалентные металлы представлены исключительно железом и цинком, содержания которых в обеих фазах оказываются практически одинаковыми.

Микротвердость блеклых руд подчеркивает особенности их строения и состава. Однофазные малосеребристые разности характеризуются простыми одномодальными графиками распределения величин микротвердости и модальными значениями, возрастающими вместе с ростом содержания серебра от 305 до 375 кг/мм².

Многофазным высокосеребристым разностям свойственны сложные многомодальные графики с модальными значениями микротвердости в следующих интервалах: 275—300; 310—330 и 340—360 кг/мм².

Оптические константы блеклых руд мало зависят от состава. Максимальная величина отражательной способности изменяется в пределах 30,2—31,8% (для 525—545 мμ), а показателя преломления — от 3,32 до 3,43 (для 545—610 мμ).

Образование многофазных блеклых руд происходит, очевидно, частично за счет распада твердого раствора, частично в результате диффузионного обмена относительно малосеребристых разностей с поздними фракциями гидротермального раствора, последовательно обогащающегося серебром. В дальнейшем из него кристаллизуются собственно серебряные минералы — пираргирит и миаргирит. Поэтому состав фаз может испытывать значительные колебания в зависимости от интенсивности длительности диффузии. Одним из следствий этого процесса, по-видимому, является эмульсионная вкрапленность халькопирита, появляющаяся при вытеснении меди серебром.

Таблица 2

Компонент	Темная фаза		Светлая фаза	
	вес. %	ат. отнош.	вес. %	ат. отнош.
Ag	21,2	3,5	33,2	5,6
Cu	22,6	6,4	14,6	4,2
Zn	1,2	0,3	1,6	0,4
Fe	5,6	1,8	5,6	1,8
Sb	29,3	4,3	27,0	4,0
S	19,8	11,0	18,0	10,0
Сумма	99,7		100,0	

Примечание. В качестве эталонов использовались чистые металлы и пирротин для определения серы. Расчет весового содержания производился методом «гипотетического состава» с поправками на атомный вес, поглощение и флюоресценцию. Атомные отношения рассчитывались по сумме катионов, приравненной к 12.

Институт геологии Якутского филиала
Сибирского отделения Академии наук СССР
Якутск

Поступило
15 VI 1970

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Белов, Сборн. Львовск. гос. ун-в., № 19, 1 (1965). ² Л. Н. Индолев, Геол. и геофиз., № 7 (1966). ³ Е. К. Лазаренко, Минералогич. сборн. Львовск. геол. общ., № 10 (1956). ⁴ Минералы, справочник, 1, Изд. АН СССР, 1960. ⁵ В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов, М., 1957. ⁶ А. С. Поваренных, Основные черты кристаллохимии минералов меди и серебра, в кн.: Пробл. кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования, «Наука», 1967. ⁷ С. С. Смирнов, Рудные месторождения и металлогения восточных районов СССР, М., 1962. ⁸ Д. А. Тимофеевский, ДАН, 176, № 6 (1967). ⁹ J. Bernard, J. Nak, Canad. min. and geol., 5, № 1 (1960).