

УДК 549.321.13

МИНЕРАЛОГИЯ

Н. П. ЮШКИН, Н. И. ЕРЕМИН, Л. А. ХОРОШИЛОВА
НОВАЯ МАРГАНЦОВИСТАЯ РАЗНОВИДНОСТЬ СФАЛЕРИТА

(Представлено академиком В. И. Смирновым 16 V 1973)

В процессе минералогических исследований рудных зон Пайхайского антиклиниория (северо-восток Европейской части СССР) нами было установлено широкое распространение необычного по составу марганцовистого сфалерита, содержащего до 13,07% MnS.

Марганцовистый сфалерит является типоморфным минералом для четко выраженной линейной зоны гидротермально-метасоматической переработки нижнекаменноугольных известняков. В ассоциации с ним встречаются сульванит, ванадиево-мышьяковый германит, флюорит, целестин, барит, локализующиеся в кварцево-карбонатной метасоматической породе. Эти же минералы постоянно встречаются и в поперечноштатовых кварц-карбонатных прожилках, рассекающих контактирующие с известняками углисто-глинистые сланцы.

Марганцовистый сфалерит встречается в виде неправильной формы зерен или мелких тетраэдрических кристаллов с неровными гранями, образованных формами {111} и {111}; грани последней очень маленькие.

Характерным внешним признаком марганцовистого сфалерита является его окраска, меняющаяся от светло-желтой, почти бесцветной, до ярко-оранжевой и красной. Некоторые кристаллы зональны, с внутренней темно-оранжевой зоной и внешней — светлой.

Состав сфалеритов исследовался классическим химическим анализом (10 проб) при помощи электронного микрозонда JXA-5 (10 проб); сходимость результатов этих методов вполне удовлетворительная. Содержание элементов-примесей определялось приближенно-количественным спектральным анализом. Пределы колебаний и средние значения состава приведены в табл. 1.

Таблица 1
Состав марганцовистого сфалерита по данным 20 анализов (%)

Компонент	Пределы колебаний состава		Средний состав	Компонент	Пределы колебаний состава		Средний состав
	от	до			от	до	
Основные компоненты							
ZnS	84,56	97,30	92,18	Ca	0,00n	0,n (n)	0,0n
FeS	—	0,81	0,15	Sn	—	0,007 (0,07)	0,003
MnS	1,10	13,87	5,52	Sb	—	0,007 (0,01)	0,001
·CaS	1,40	3,19	2,15	Ge	—	0,00n (0,n)	0,00n
Элементы-примеси							
Ga	0,003	0,007 (0,02)	0,005	Ag	0,0003	0,007	0,0007
V	Сл.	0,007 (0,06)	0,005	Ba	—	0,005	0,003
Ti	—	0,005 (0,08)	0,002	Mo	0,015	0,21	0,088
Mg	0,00n	0,n	0,0n	Cu	—	0,07 (n)	0,03
				Ni	—	(0,002)	—
				Nb	—	(0,01)	—
				In	—	(0,0n)	—
				As	—	(0,03)	—

Примечание. В скобках показаны необычно высокие значения содержаний элементов, не учитывавшиеся при вычислении среднего.

На треугольных диаграммах (рис. 1), на которых показаны фигурационные точки составов отдельных образцов, отчетливо видно, что марганцовистые сфалериты образуют непрерывный изоморфный ряд $ZnS \rightleftharpoons MnS$, прослеженный до состава с 13,07% MnS и характеризующийся безжелезистостью или очень низкой железистостью его членов. Именно последнее обстоятельство (отсутствие железа) подчеркивает уникальность этого ряда.

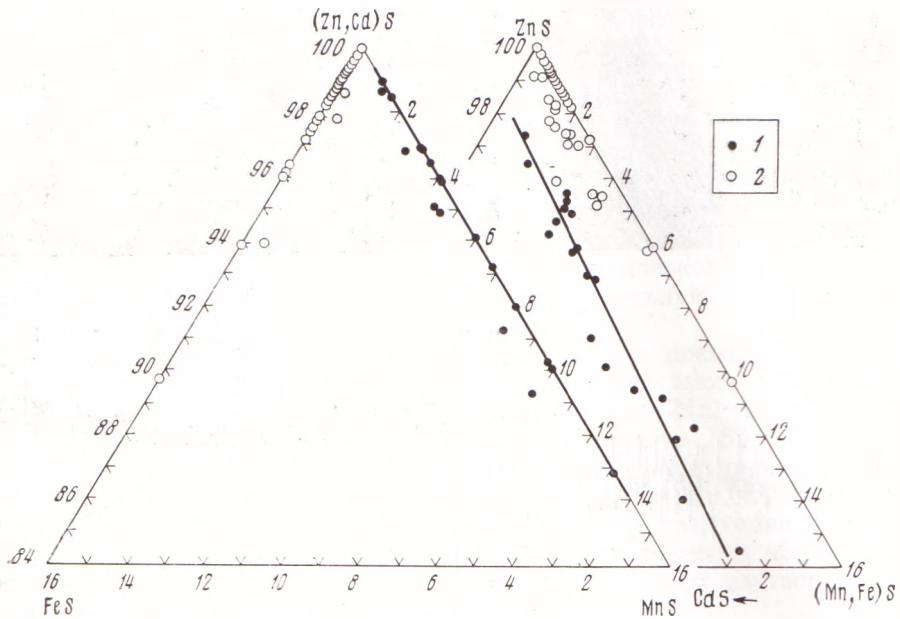


Рис. 1. Марганцовистый и железистый ряды сфалеритов из гидротермальных месторождений Пай-Хоя. 1 — марганцовистый сфалерит, 2 — железистый сфалерит

Сфалериты с относительно высоким содержанием марганца не являются редкостью. Е. С. Кабанова (¹), проанализировавшая почти всю литературу последних лет о сфалерите, пишет, что максимальное содержание MnS может достигать 2,0%. В минералогических справочниках приводятся данные о сфалерите из Сан-Кристофа (Франция) с 4,45% MnS, из Хвалентице (ЧССР) — с 5,22% MnS, из Сардинии (Италия) — с 9,90% MnS. Однако все эти сфалериты являются одновременно и высокожелезистыми; содержание FeS, например, в приведенных выше образцах 30,04; 14,66 и 16,97% соответственно. Между железом и марганцем устанавливается положительная корреляционная связь (¹⁻⁴), т. е. изоморфизм развивается по схеме $ZnS \rightleftharpoons (FeS = MnS)$. Безжелезистые же разности высокомарганцовистых сфалеритов с «чистой» схемой изоморфизма $ZnS \rightleftharpoons MnS$, освобожденной от влияния железа, ранее не описывались.

Пайхойский марганцовистый сфалерит, кроме высокого содержания Mn, характеризуется и рядом других особенностей. По сравнению с железистым и безжелезистым сфалеритами из различных пайхойских месторождений для марганцовистого характерно устойчиво высокое (до 3,19%, среднее около 2,15%) содержание CdS (см. рис. 1), наиболее высокое из известных в литературе. С увеличением содержания MnS содержание CdS вначале (примерно до значения 5% MnS) увеличивается, затем остается постоянным ($2,5 \pm 0,5\%$). В литературе же до сих пор отмечалась только обратная связь Cd — Mn (¹). В марганцовистом сфалерите в качестве устойчивых примесей появляются Ga, V, Sb, Ba, Cu, отсутствующие в сфалеритах из других рудных зон, несколько повышается содержание

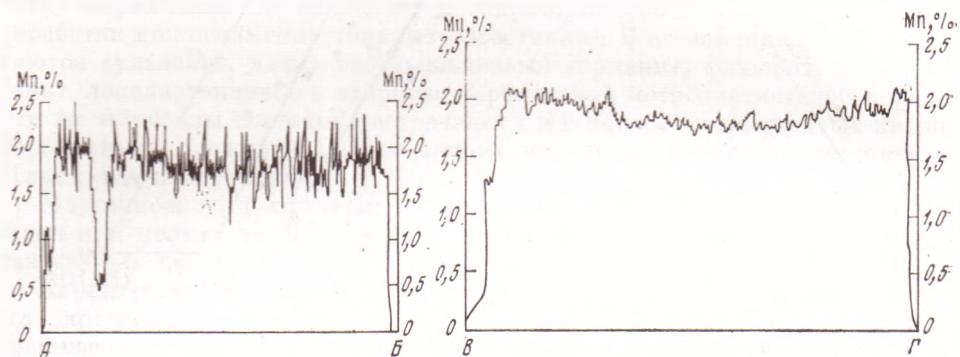
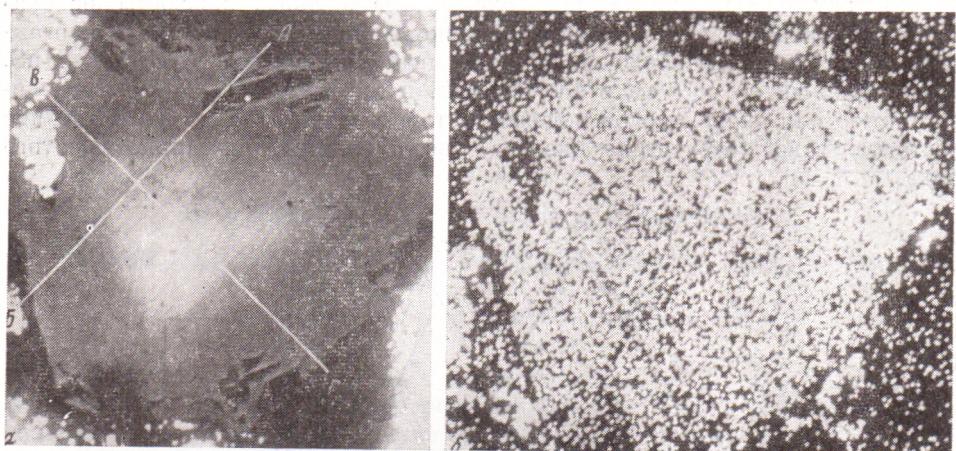


Рис. 2. Распределение марганца в кристаллах марганцовистого сфалерита по данным рентгеновского микроанализа. *а* – растровая картина в обратно-рассеянных электронах; *б* – сканирование в рентгеновском MnK_{α} -излучении. Внизу концентрационные кривые марганца

Mg , Sn , Ge , Ag , но снижается содержание Ti , иногда отмечается присутствие Ni , Nb , In , As , т. е. формируется весьма специфичный комплекс элементов-примесей.

При помощи рентгеноспектрального микроанализатора изучалось распределение марганца в зернах и кристаллах сфалеритов. В большинстве незональных зерен оно оказалось относительно равномерным. В зональных же зернах распределение марганца строго соответствует характеру зональности, т. е. зональность окраски совпадает с зональностью состава. Особенно отчетливо зональность состава выявляется в обратно-рассеянных электронах (рис. 2*a*). Ставятся хорошо заметными зоны внутренняя светлая и внешняя темная с зоной промежуточной густоты окраски между ними. Кроме того, во внутренней зоне выявляется грубая секториальность. При сканировании в рентгеновском MnK_{α} -излучении эта гетерогенность выявляется не столь отчетливо (рис. 2*b*), но количественные измерения показывают, что темные в обратно-рассеянных электронах зоны характеризуются заметно повышенным содержанием марганца по сравнению со светлыми (на 0,3%). Закономерное повышение концентрации марганца в периферийных зонах кристаллов отражается и на форме концентрационных кривых, имеющих заметный прогиб в середине (рис. 2).

Специфический состав марганцовистого сфалерита определяет и специфику физических свойств. Мы уже отмечали необычную ярко-оранже-

ую его окраску. Интересной особенностью является интенсивная катодолюминесценция (яркое свечение электронного зонда), не характерная ни для одного из других исследованных сфалеритов. У марганцовистого сфалерита заметно увеличен параметр элементарной ячейки ($a_0 = 5,4302 - 5,4340 \text{ \AA}$, среднее $5,4321$, по сравнению с $a_0 = 5,4080 - 5,4260 \text{ \AA}$, среднее $5,4131$, других разновидностей) и соответственно понижена плотность (от $3,81$ до $4,01$, среднее $3,92$ по сравнению с $3,94 - 4,20$, среднее $4,06$). С увеличением содержания марганца a_0 увеличивается, а плотность снижается. Твердость марганцовистых сфалеритов выше, чем железистых ($220 - 260$, средняя $245 \text{ кг}/\text{мм}^2$, по сравнению с $190 - 200$, средняя $195 \text{ кг}/\text{мм}^2$), но с увеличением содержания Mn она заметно уменьшается. Так, образцы с содержанием Mn около $1,8\%$ характеризуются средней твердостью $256 \text{ кг}/\text{мм}^2$, с содержанием $2,1\% \text{ Mn}$ $225 \text{ кг}/\text{мм}^2$.

Высокое содержание марганца в сфалерите, специфика его химических особенностей и физических свойств и установленный факт существования независимого изоморфного ряда $\text{ZnS} \rightleftharpoons \text{MnS}$ позволяют в соответствии с требованиями Международной минералогической ассоциации рассматривать изученный сфалерит как самостоятельную разновидность — сфалерит-Mn.

В литературе существуют указания на то, что повышенное содержание марганца характерно для сфалерита наиболее высокотемпературных месторождений (⁴, ⁵). Изученный нами сфалерит-Mn, наоборот, образуется в условиях относительно низких температур ($80 - 120^\circ$), на что указывают данные по гомогенизации включений и парагенетические связи. Поскольку состав сфалерита-Mn из углисто-глинистых сланцев и известняков существенно не различается, высокое содержание в нем марганца надо связывать не столько с влиянием вмещающих пород, сколько со спецификой гидротермальных минералообразующих растворов.

Институт геологии
Коми филиала Академии наук СССР
Сыктывкар

Поступило
11 V 1973

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. С. Кабанова, В сборн. Итоги науки. Геохимия, минералогия, петрография, 1966, М., 1968. ² Р. О. Радкевич, А. П. Клинцова, Л. Л. Котельникова, Геохимия, № 5 (1963). ³ А. А. Малахов, Геохимия, № 5 (1966). ⁴ Е. Г. Рябева, Изучение взаимосвязи состава и физических свойств минерала на примере сфалерита, М., 1969. ⁵ Э. М. Бонштедт-Куплетская, Минералы, т. 1, Изд. АН СССР, 1960.