

УДК 549.324.43:553.499(470.62/67)

МИНЕРАЛОГИЯ

О. В. ВЕРШКОВСКАЯ, Н. Г. ШУМЯЦКАЯ, О. Е. ЮШКО-ЗАХАРОВА,
Л. С. ДУБАКИНА, Л. Я. КРАПИВА

ПЕРВАЯ НАХОДКА УЛЬМАННИТА В РТУТНЫХ РУДАХ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 1 VII 1975)

Ульманнит — NiSbS , довольно редкий гидротермальный минерал, обычно находящийся в парагенетической ассоциации с никелином, герсдорфитом, халькопиритом, сфалеритом, галенитом, реже — сульфоантимонидами свинца, арсенопиритом, тетраэдритом и другими сульфидами, а из жильных минералов — кальцитом, сидеритом, баритом. Установлен в полиметаллических и медно-никелевых месторождениях ФРГ, ГДР, Франции, Англии, Финляндии (¹). В СССР незначительные количества ульманнита были обнаружены в медно-никелевом месторождении Чимташ (Киргизская ССР), Лабинском мышьяково-никелевом рудопоявлении (Краснодарский край) и в пирротиновых рудах в Хибинских горах (²). Т. Н. Чвилевой (³) ульманнит установлен в жильном кварцево-антимонитовом месторождении Удерей, где он ассоциирует с антимонитом и бертьеритом.

При детальном изучении руд Сахалинского сурьмяно-ртутного месторождения. (Северный Кавказ) в небольшом количестве обнаружен минерал, который по комплексу признаков диагностирован как ульманнит.

Сахалинское месторождение является характерным представителем группы ртутных месторождений кварцево-диккитового типа. Рудные тела месторождения находятся в присводовой и центральной частях брахиантаклиналей и узких, сильно сжатых антиклинальных складок, осложненных зонами смятия и трещиноватости пород, и приурочены к крутопадающей зоне дробления в песчанистых глинах свиты ченси (K_1 hcr). Глины в рудопосных зонах сильно изменены: практически декарбонатизированы, интенсивно окварцованы, обогащены диккитом и пиритом. К образовавшимся кварцево-диккитовым метасоматам, слагающим отдельные участки, липзы и цементирующим обломки брекчий, приурочена основная масса сульфидной минерализации, представленной главным образом киповарью и в гораздо меньшей степени антимонитом, пиритом. Все остальные встречающиеся здесь рудные минералы — метациннабарит, халькопирит, сфалерит, ртуть самородная, блеклая руда (шватцит), галенит (?), бертьерит (?) крайне редки и представлены единичными находками.

Ульманнит, так же как остальные сульфиды, обнаружен в кварцево-диккитовом агрегате. Чаще всего ульманнит образует единичные, правильные кубические кристаллы размером 1–2 мм, как правило sdвойникованные, располагающиеся в рыхлой массе диккита на идиоморфных кристаллах кварца и в прорастании с ними. Цвет стальнo-серый до черного, иногда на гранях кристаллов заметна штриховка. Ульманнит образует также тесные срастания с киповарью и халькопиритом. Мелкие кристаллы ульманнита (0,01–0,05 мм) рассеяны в сплошном агрегате зерен киповари, преимущественно сохраняя целиком или частично свои правильные кубические или октаэдрические очертания. Здесь же в киповари находятся шватцит и халькопирит. Более крупные (0,12–0,14 мм) кристаллы ульманнита иногда содержат мелкую (0,005 – до 0,002 мм) вкрапленность изометричных зерен халькопирита и наблюдаются обычно в сростках с киповарью и кварцем (рис. 1). Все находки ульманнита

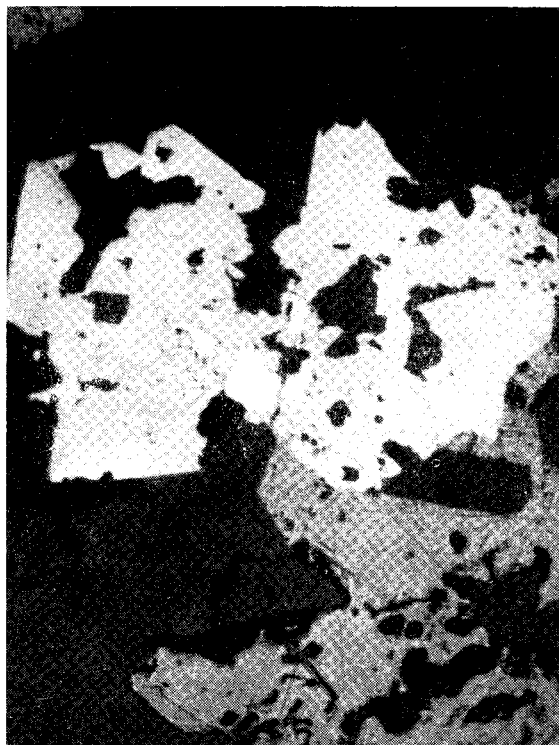


Рис. 1. Включения зерен халькопирита (белое) в кристаллах ульманита (светло-серое), находящихся в сростании с кристаллами киновари (темно-серое) и кварца с дикситом (черное). Полированный шлиф. 250×

сделаны в рудах с преимущественным развитием киноварной минерализации; на участках с заметным распространением антимонита этот минерал не был обнаружен.

В отраженном свете описываемый минерал белый, с легким кремовым оттенком. Относительный рельеф его сравнительно высок (выше киновари, халькопирита), но

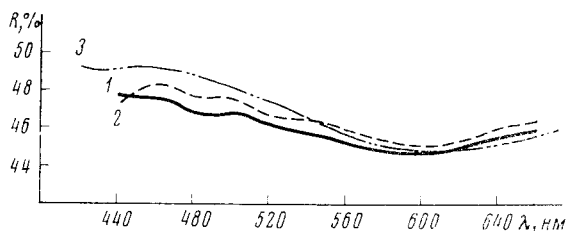


Рис. 2. Спектры отражения ульманита. 1 — Сахалинское месторождение; 2 — Гесенбах, ФРГ ⁽⁴⁾; 3 — Удерейское месторождение ⁽³⁾

ниже пирита и кварца. Из стандартных реактивов действует только азотная кислота, от которой минерал буреет. Спайность в наблюдавшихся кристаллах не обнаружена. Микротвердость по 6 замерам 465–495, среднее 475 кг/мм² (ПМТ-3, нагрузка 70 г, измерения М. Е. Максимюк). Удельный вес

минерала, определявшийся из навески 8 мг методом непосредственного измерения объема и веса (аналитик В. Недобой), равен 6,2 г/см³, т. е. занижен по сравнению с теоретическим 6,65–6,73 г/см³ ⁽¹⁾, видимо из-за малого объема исследуемого материала.

Оптические свойства ульманита исследованы на приборе ПООС-1 (объектив 21X, апертура 0,40, эталон — кремний). Минерал изотропен, внутренних рефлексов нет. Приводим измеренные величины отражения:

λ , нм	440	460	480	500	520	540	560	580	600	620	640	660
R, %	47,6	47,5	46,6	46,9	46,0	45,8	45,4	45,2	44,7	45,2	45,5	46,1

Межплоскостные расстояния ульманнита

№№ п.п.	Изученный образец *			Эталон (5)		
	I	d, Å	hkl	I	d, Å	hkl
1	1	5,95	100	—	—	—
2	3	4,12	110	5	4,15	110
3	1	3,36	111	1	3,40	111
4	4	2,93	200	5	2,94	200
5	10	2,62	210	10	2,64	210
6	9	2,39	211	8	2,41	211
7	2	2,08	220	3	2,08	220
8	—	—	—	3	1,98	300, 221
9	2	1,86	310	3	1,87	310
10	9	1,78	311	8	1,78	311
11	1,5	1,698	222	1	1,701	222
12	5	1,634	320	5	1,640	320
13	6	1,575	321	3	1,580	321
14	2	1,475	400	1	1,475	400
15	—	—	—	2	1,430	410, 322
16	2	1,391	411, 330	2	1,390	411, 330
17	0,5	1,395	331	—	—	—
18	1	1,319	420	1	1,315	420
19	4	1,288	421	3	1,290	421
20	1,5	1,263	332	2	1,260	332
21	0,5	1,211	422	—	—	—
22	2	1,162	510	2	1,159	500, 430
23	3	1,140	511, 333	2	1,135	500, 333
24	—	—	—	1	1,120	?
25	5	1,100	520, 432	3	1,098	520, 432
26	2	1,080	521	2	1,080	521
27	3,5	1,046	440	3	1,045	440
28	—	—	—	1	1,015	530, 433
29	—	—	—	1	0,988	600, 422
30	1,5	0,973	610	1	0,971	610
31	3	0,961	611, 532	2	0,958	611, 532
32	1,5	0,905	533	1	0,898	533
33	1,5	0,893	622	1	0,888	622
34	3	0,883	630, 542	2	0,880	630, 542
35	2	0,874	631	—	—	—
36	1	0,856	444	—	—	—
37	2	0,839	710, 550	—	—	—
38	1	0,832	711, 551	—	—	—
39	3,5	0,815	720, 641	2	0,811	720, 841
40	3,5	0,807	721, 552, 633	—	—	—

 $a_0 = 5,90 \pm 0,05 \text{ Å}$ $a_0 = 5,902 \pm 0,003 \text{ Å}$

* Камера РКД, D=57,3, Си-излучение.

Сопоставление имеющихся в настоящее время кривых дисперсии ульманнита с трех месторождений (см. рис. 2) показывает их хорошее совпадение.

Рентгенометрическое исследование проводилось для правильных кубических кристаллов ульманнита, извлеченных из массы дикиита на разных участках месторождения, и показало совершенную идентичность дифракционной картины шести изучавшихся образцов. Полученные данные приводятся в табл. 1. Межплоскостные расстояния и интенсивности линий исследуемого минерала очень хорошо совпадают с таковыми эталонного ульманнита (5, 6). Параметр ячейки ульманнита, по данным разных исследователей (7), колеблется от 5,90 до 5,93 Å. К сожалению, по имеющимся сведениям невозможно проследить зависимость изменения a_0 от изменения состава изучавшихся образцов из-за отсутствия в большинстве случаев их химических анализов.

Химический состав ульманнита изучался на рентгеновском микроанализаторе типа JXA-3A в лаборатории Всесоюзного института минерального сырья. Определения Sb, Ni, Co, Fe и S проводились при ускоряющем напряжении 20 кв, токе поглощенных электронов $(0,32-0,34) \cdot 10^{-7}$ а по линиям FeK_{α} , SK_{α} , CoK_{α} , NiK_{α} , SbL_{α} ; мышьяка и висмута — при 30 кв по

Таблица 2

Химический состав ульманнита *

Элемент	Содержание, вес. %			4	5
	1	2	3		
Ni	28,0	26,65	25,8	0,4770	1,32
Co	Не обн.	0,08	—		
Fe	Не обн.	0,69	3,2		
Sb	51,8	55,97	54,7	0,4224	1,16
As	4,5	Следы	1,0	0,0600	0,17
Bi	Не обн.	—	—		
S	15,6	15,72	15,3	0,4875	1,34
Сумма	100,7	99,11	100	1,4469	

Примечание. 1—3 — весовое содержание (%): 1 — Сахалинское месторождение, 2 — Чингали (?); 3 — Нью-Брансвелл, Англия (?). 4 — анализ приведен к 100% автором; 5 — атомные количества для анализа; 5 — число атомов в элементарной ячейке.

K_{α} и L_{α} соответственно. Эталоны служили чистые металлы, а для серы — галснит. Количественное определение состава проводилось методом теоретических поправок Рылдика—Боровского (8) с использованием способа гипотетического состава. Поправка вносилась на атомный помер и на поглощение. Относительная ошибка измерения 3—3,5%. В табл. 2 приведены результаты анализа ульманнита Сахалинского месторождения состав этого минерала из других месторождений по литературным данным.

Полученные результаты позволяют рассчитать (при расчете на 4 атома в ячейке) следующую эмпирическую формулу изучавшегося ульманнита: $Ni_{1,32}(Sb_{1,16}As_{0,17})_{1,33}S_{1,34}$, или же, принимая $Ni=1$, $Ni_{1,0}(Sb, As)_{1,01}S_{1,02}$.

На микроанализаторе было проведено также изучение шпатцита, ассоциирующего с ульманнитом, для которого получены следующие результаты (вес. %): Cu 33; Sb 30; Hg 10; Fe 1,2; S 30 (Σ 103,2). Диагностика этого минерала была подтверждена рентгеноструктурным методом.

Взаимоотношения ульманнита с другими минералами Сахалинского месторождения указывают на его образование в главную рудную стадию, скорее всего одновременно с кварцем, дикситом, халькопиритом, возможно шпатцитом, но, видимо, несколько раньше кировари. Находка ульманнита в ртутных рудах непосредственно в сростании с кироварью, кварцем и дикситом, расширяет наши представления о возможных условиях образования этого минерала и об особенностях минерального состава данного типа оруденения.

Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов

Поступило
1 VII 1975

Всесоюзный научно-исследовательский
институт минерального сырья
Москва

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Минералы. Справочник. т. 1. М., 1960. ² И. В. Дуброва, Минералы СССР, т. 2. М.—Л., 1940. ³ Определение рудных минералов в полированных шлифах по спектрам отражения и твердости, «Недра», 1973. ⁴ Л. П. Вальсов, Спектры отражения рудных минералов, М., 1973. ⁵ В. И. Мухеев, Рентгенометрический определитель минералов, М., 1957. ⁶ Powder Diffraction File (Publ. ASTM), Philadelphia, 1969. ⁷ F. Novak, J. Losept, Časopis pro mineral a geol. Roch G, čis 4 (1961). ⁸ J. Smythe, Mineral. Mag., v. 28, № 198 (1947).