

УДК 549.37 + 553.662

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: $\text{Cu}^+\text{Me}_3^+(\text{Te}^{4+}, \text{PMe}^{3+})_4\text{S}_{16}$, $\text{Cu}_{11}^+\text{Me}_2^+\text{Me}^{3+}\text{PMe}_4^3+\text{S}_{15}$, $\text{Cu}_{10}^+\text{Me}_3^+(\text{Te}^{4+}, \text{PMe}^{3+})_4\text{S}_{16}$, $\text{Cu}_8^+\text{Cu}_2^+\text{Fe}_3^+\text{As}_4\text{S}_{15}$, $\text{Cu}_8^+\text{Cu}_3^+\text{Fe}_2^+\text{As}_4\text{S}_{15}$, $\text{Cu}_2^+\text{Cu}_3^+\text{As}_2\text{S}_7$. 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 (2003₂) 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, 2003₁). 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	Виньсеннит	+			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_{Ka} и S_{Ka}), GaAs (As_{Ka}), CuFeSnS₄ (Cu_{Ka} , Fe_{Ka}), синтетический Sb₂S₃ (Sb_{Ka}).

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 $Cu_{8,00}^+ Cu_{2,44}^{2+} (Zn_{0,53} Fe_{2,23})_{2,76} (As_{3,61} Sb_{0,18})_{3,99} S_{15,20}$ 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 предыдущих 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 минеральной 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		$Cu_{\frac{1}{2}}^+ Cu_{3,20}^{2+} Fe_{0,06}^{2+} As_{1,85} S_{6,89}$				+14.07 - 13.78 = +0.29		2.0	
Ч-1-4		$Cu_{\frac{1}{2}}^+ Cu_{3,11}^{2+} Fe_{0,11}^{2+} As_{1,79} S_{6,99}$				+13.81 - 13.98 = -0.17		1.2	
Ч-1-5		$Cu_{\frac{1}{2}}^+ Cu_{3,09}^{2+} Fe_{0,10}^{2+} As_{1,84} S_{6,96}$				+13.90 - 13.92 = -0.02		0.1	
Средний из 3-х предыдущих анализов		$Cu_{\frac{1}{2}}^+ Cu_{3,13}^{2+} Fe_{0,09}^{2+} As_{1,83} S_{6,95}$				+13.93 - 13.9 = +0.03		0.2	
Ч-992-1		$Cu_{8,00}^+ Cu_{3,00}^{2+} Fe_{2,00}^{2+} (As_{4,06} Sb_{0,10})_{\frac{1}{2}}^{3+} S_{14,84}$				+30.48 - 29.68 = +0.80		2.6	
Ч-992-2		$Cu_{8,00}^+ Cu_{2,44}^{2+} (Zn_{0,53} Fe_{2,23})_{\frac{1}{2}}^{2,76} (As_{3,81} Sb_{0,18})_{\frac{1}{2}}^{3,99} S_{13,20}$				+30.37 - 30.40 = -0.03		0.1	
Ч-992-3		$Cu_{8,00}^+ Cu_{1,32}^{2+} Fe_{3,02}^{2+} (As_{3,62} Sb_{0,11})_{\frac{1}{2}}^{3,73} S_{15,93}$				+30.89 - 31.86 = -0.97		3.0	
Ч-992-4		$Cu^+ Cu_{1,94}^{2+} Fe_{0,10}^{2+} (As_{0,96} Sb_{0,05})_{\frac{1}{2}} S_{3,95}$				+8.11 - 7.90 = +0.21		2.6	
Ч-992-5		$Cu^+ Cu_{1,84}^{2+} (Fe_{0,15} Zn_{0,03})_{\frac{1}{2}} As_{1,04} S_{3,94}$				+8.16 - 7.88 = +0.28		3.4	
Ч-998-1		$Cu_{10,77}^+ (Fe_{0,70}^{2+} Zn_{0,74})_{\frac{1}{2}} As_{4,07} S_{12,73}$				+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 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- (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 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 Cu^+ . Н.Н. Мозгова и А.И. Цепин (1983) считают более вероятным объяснением компенсации избыточного заряда в теллурсодержащих блёклых рудах «деполяризация за счёт восстановления Cu^{2+} 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 в высокотеллуристых блёклых рудах вся медь одновалентная. При пересчете количества Те, исключенного из каждого анализа, на мас.% и вычитании этого количества из общего содержания Те оказалось, что в позицию полуметаллов входит от 18.8 до 23.13 мас.% Те, 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 _{сам.} *	Δ, %	
Чп-тен-пу	1	29	Cu [†] _{11.30} Fe _{0.08} [(Sb _{0.03} As _{0.91} Bi _{0.21}) _{1.13} Te ⁴⁺ _{2.92}] _{4.05} S _{13.54}					0.57	2.0	
	2	29	Cu [†] _{11.74} Fe _{0.05} [(Sb _{0.04} As _{0.96} Bi _{0.04}) _{1.04} Te ⁴⁺ _{3.01}] _{4.05} S _{13.17}					0.35	2.4	
	3	29	Cu [†] _{11.44} Fe _{0.12} [(Sb _{0.03} As _{1.19} Bi _{0.01}) _{1.23} Te ⁴⁺ _{2.85}] _{4.06} S _{13.36}					0.52	0.2	
	4	29	Cu [†] _{11.44} Fe _{0.12} [(Sb _{0.06} As _{1.19} Bi _{0.02}) _{1.27} Te ⁴⁺ _{2.81}] _{4.06} S _{13.35}					0.53	0.1	
	5	29	Cu [†] _{11.39} Fe _{0.19} [(Sb _{0.02} As _{1.07} Bi _{0.27}) _{1.36} Te ⁴⁺ _{2.71}] _{4.07} S _{13.34}					0.54	0.3	
	6	29	Cu [†] _{11.30} Fe _{0.17} [(Sb _{0.05} As _{1.28} Bi _{0.11}) _{1.44} Te ⁴⁺ _{2.65}] _{4.09} S _{13.44}					0.57	1.2	
	7	29	Cu [†] _{11.40} Fe _{0.04} [(Sb _{0.03} As _{1.13} Bi _{0.01}) _{1.17} Te ⁴⁺ _{3.04}] _{4.21} S _{13.35}					0.00	1.6	
		29	Cu [†] _{11.48} Fe _{0.04} [(Sb _{0.03} As _{1.14} Bi _{0.01}) _{1.18} Te ⁴⁺ _{2.85}] _{4.03} S _{13.44}					0.21	1.4	
	8	29	Cu [†] _{11.25} Fe _{0.06} [(Sb _{0.05} As _{1.11} Bi _{0.02}) _{1.18} Te ⁴⁺ _{3.07}] _{4.25} S _{13.44}					0.00	1.1	
		29	Cu [†] _{11.35} Fe _{0.06} [(Sb _{0.05} As _{1.12} Bi _{0.02}) _{1.19} Te ⁴⁺ _{2.84}] _{4.03} S _{13.56}					0.25	2.6	
	9	29	Cu [†] _{11.29} Fe _{0.31} [(Sb _{0.02} As _{1.17} Bi _{0.10}) _{1.29} Te ⁴⁺ _{2.75}] _{4.04} S _{13.36}					0.26	0.9	
	10	29	Cu [†] _{11.33} Fe _{0.18} Zn _{0.01} [(Sb _{0.03} As _{1.36} Bi _{0.01}) _{1.40} Te ⁴⁺ _{2.79}] _{4.19} S _{13.29}					0.00	1.8	
		29	Cu [†] _{11.41} Fe _{0.18} Zn _{0.01} [(Sb _{0.03} As _{1.37} Bi _{0.01}) _{1.41} Te ⁴⁺ _{2.62}] _{4.03} S _{13.38}					0.19	0.9	
	11	29	Cu [†] _{11.24} Fe _{0.22} [(Sb _{0.02} As _{1.40}) _{1.42} Te ⁴⁺ _{2.62}] _{4.24} S _{13.29}					0.00	2.4	
		29	Cu [†] _{11.34} Fe _{0.22} [(Sb _{0.02} As _{1.41}) _{1.43} Te ⁴⁺ _{2.66}] _{4.03} S _{13.40}					0.24	1.2	
	12	29	Cu [†] _{11.35} Fe _{0.04} [(Sb _{0.05} As _{1.47} Bi _{0.11}) _{1.63} Te ⁴⁺ _{2.68}] _{4.31} S _{13.30}					0.00	1.6	
		29	Cu [†] _{11.47} Fe _{0.04} [(Sb _{0.05} As _{1.48} Bi _{0.12}) _{1.65} Te ⁴⁺ _{2.40}] _{4.05} S _{13.44}					0.31	2.9	
13	29	Cu [†] _{11.36} Fe _{0.08} [(Sb _{0.02} As _{1.18} Bi _{0.23}) _{1.43} Te ⁴⁺ _{2.70}] _{4.13} S _{13.42}					0.00	0.8		
	29	Cu [†] _{11.41} Fe _{0.08} [(Sb _{0.02} As _{1.19} Bi _{0.23}) _{1.44} Te ⁴⁺ _{2.38}] _{4.02} S _{13.48}					0.13	2.0		
14	29	Cu [†] _{11.76} Fe _{0.06} [(Sb _{0.02} As _{1.46} Bi _{0.02}) _{1.50} Te ⁴⁺ _{2.49}] _{3.99} S _{13.19}					0.00	0.15		
15	29	Cu [†] ₁₀ (Cu ²⁺ _{0.56} Fe _{1.23} Zn _{0.06}) _{1.85} (As _{3.89} Te ⁴⁺ _{0.16}) _{4.05} S _{13.10}					0.00	0.7		
16	33	Cu [†] ₁₁ (Cu ²⁺ _{1.01} Fe _{0.35} Zn _{0.07}) _{1.43} Fe ³⁺ _{1.00} (As _{4.43} Te ⁴⁺ _{0.02}) _{4.45} S _{15.12}					0.00	0.0		
17	33	Cu [†] ₁₁ (Cu ²⁺ _{0.79} Fe _{0.34} Zn _{0.05}) _{1.18} Fe ³⁺ _{1.00} (As _{4.41} Bi _{0.03} Te ⁴⁺ _{0.03}) _{4.47} S _{13.35}					0.00	2.9		

Примечание: * - Te_{сам.} - 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
$\text{Cu}_7^+\text{Cu}_3^{2+}\text{As}_2\text{S}_7$	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 шлифах 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 $\text{Cu}_7^+\text{Cu}_3^{2+}\text{As}_2\text{S}_7$ (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 Te^{4+} , так и в позицию серы 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.