

Г. С. ГРИЦАЕНКО, В. В. ЕРМИЛОВ, Ю. А. ИВАНОВ

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ГЕРСДОРФИТЕ ИЗ ПЫШМИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Введение

Герсдорфит из Пышминского месторождения на Среднем Урале, впервые описанный П. И. Кутюхиным [1], в некотором отношении является уникальным: он самой природой отсепарирован от других сульфидов и образует практически мономинеральную вкрапленность в анкерите. Герсдорфит был найден в кварцево-карбонатных жилах, залегающих в лиственитизированных серпентинитах. Было установлено, что он приурочен к анкериту, образуя в нем равномерно распределенные мелкие выделения (0,1—2 мм) в пределах отдельных небольших участков. Отмечена ясно выраженная ориентировка вытянутых кристалликов герсдорфита, подчиненная направлениям спайности в анкерите и морфологически напоминающая ихтиоглипты кварца письменного гранита. Указано, что в герсдорфите на контакте его с анкеритом и в виде свободных выделений в последнем вблизи герсдорфита наблюдалось самородное золото. Приведены данные микрохимического (качественного) анализа и результаты изучения в отраженном свете.

Чистота и типичность свойств герсдорфита из Пышминского месторождения, позволяющие считать его эталонным, с одной стороны, и отсутствие о нем количественных данных, с другой, побудили авторов настоящей статьи исследовать этот минерал методами рентгенографии, растровой электронной микроскопии и электронного микрозондирования. Благодаря содействию Н. И. Бородаевского, которому авторы выражают здесь свою искреннюю признательность, удалось собрать каменный материал из отвала старых выработок, изучавшихся П. И. Кутюхиным. Образцы по всем признакам отвечают описанным этим автором, за исключением того, что в них не встречены халькопирит и галенит, наблюдавшиеся им как более поздние выделения, замещающие и корродирующие герсдорфит.

Новые данные о герсдорфите

Характерная форма сечений изучавшихся авторами индивидов герсдорфита показана на рис. 1. Анкерит протравлен соляной кислотой, что позволяет более четко выявлять соответствие огранки и ориентировки герсдорфита направлениям спайности анкерита. В отраженном свете кристаллы совершенно однородные. Зональности, столь обычной для герсдорфита, не наблюдалось. Изредка встречались разломанные зерна, сцементированные анкеритом. Попадались участки, где герсдорфит частично окислен и по трещинкам замещен тончайшими выделениями аннабергита. Возле таких зерен видны ореолы изменений в матрице, выявляющиеся только при сильном косом освещении. Проследить химизм этого изменения в пределах чувствительности применявшихся методов не удалось.

Изучение поверхностей сколов в РЭМ («Стереоскан» с блоком для микроанализа) показало, что герсдорфит присутствует как в виде хорошо образованных индивидов (рис. 2, а), так и в виде вытянутых по четверной оси параллельных сростков (рис. 2, б).

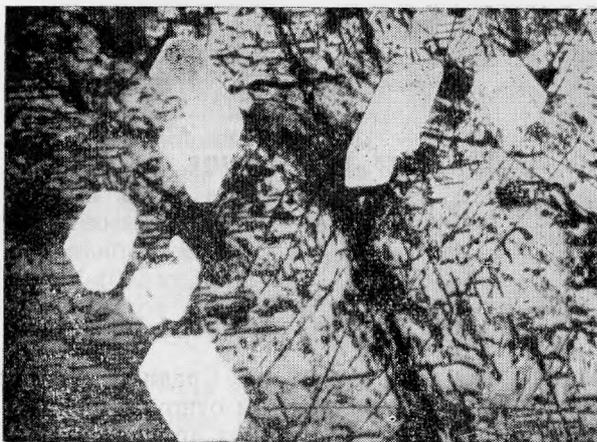


Рис. 1. Герсдорфит (белое) в анкерите; протравлено HCl; отраженный свет; увел. 30

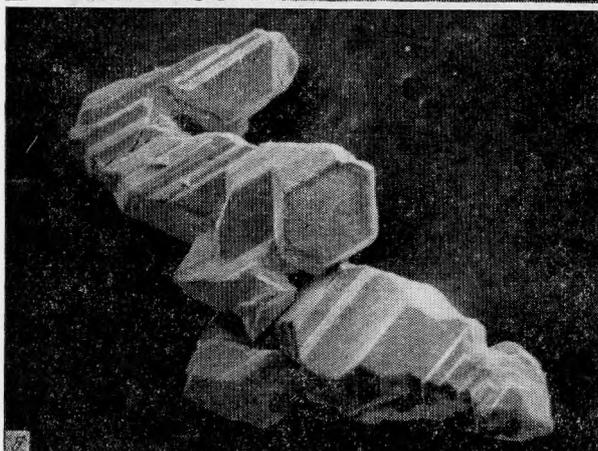
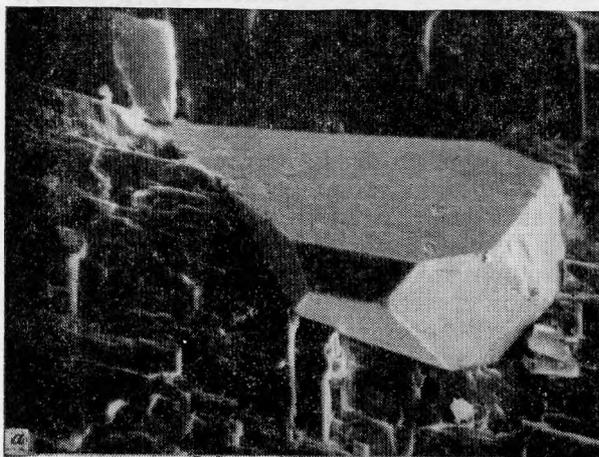


Рис. 2. Морфологические типы выделений герсдорфита в анкерите

a — огранный индивид, увел. 360; *б* — параллельный сросток по оси 4-го порядка, увел. 200. Снимки в РЭМ

Для дифрактометрической съемки (УРС-50ИМ с измерительным комплексом ССД) кристаллики герсдорфита отбирались под биноклем; после истирания порошок с помощью бензина тонким равномерным слоем наносился на обратную сторону кварцевой кюветы и плоскость образца совмещалась с осью гониометра ГУР-4. Условия съемки: CuK -излучение (Ni-фильтр), напряжение на трубке БСВ — 35 кВ при токе 12 мА; скорость сканирования — 2 град./мин по углу 2θ . Полученные значения межплоскостных расстояний (табл. 1) и параметра ре-

Таблица 1
Данные рентгенографии герсдорфита

№ п/п	d/n	I	hkl	№ п/п	d/n	I	hkl
1	4,03	15	011	16	1,2119	4	233
2	3,29	4	111	17	1,1593	2	224
3	2,85	90	002	18	1,1158	2	134
4	2,54	100	021	19	1,0952	12	115
5	2,324	52	112	20	1,0565	8	025
6	2,014	20	002	21	1,0390	4	125
7	1,797	4	013	22	1,0054	7	044
8	1,717	52	113	23	0,9532	2	061
9	1,624	7	222	24	0,9226	5	116
10	1,578	16	023	25	0,8975	1	026
11	1,522	24	123	26	0,8667	3	335
12	1,4231	6	004	27	0,8573	2	226
13	1,3390	3	033	28	0,8473	4	063
14	1,2715	3	024	29	0,8385	2	136
15	1,2419	10	124				

Таблица 2
Данные количественного микрозондового анализа герсдорфита

Показатель	Ni	Co	Fe	As	Sb	S
$c_0 \cdot I_i / I_0$	36,31	1,65	1,33	41,51	0,19	15,85
c_i	33,01	1,43	1,20	44,92	0,23	19,07

Сумма = 99,86%

Примечание. I_i — интенсивность рентгеновского излучения определяемого элемента; I_0 — интенсивность рентгеновского излучения элемента в эталоне; c_0 — концентрация элемента в эталоне; c_i — концентрация определяемого элемента.

шетки $a = 5,688 \pm 0,003 \text{ \AA}$, вычисленного по рефлексам 004—136, хорошо согласуются с соответствующими величинами для синтетического герсдорфита [2]. Основная масса вмещающего герсдорфит карбоната рентгенографически диагностирована как анкерит.

Количественный электронно-зондовый микроанализ проводился на микроанализаторе «Микроскан-5», имеющем угол отбора рентгеновского излучения 75° . Условия эксперимента: ускоряющее напряжение — 30 кВ, ток электронного пучка — $25 \cdot 10^{-9} \text{ A}$, напыление образцов и эталонов — пленкой углерода толщиной 400—600 Å. Количественный расчет содержания определяемых элементов в образцах проводился по программе, составленной В. В. Ермиловым для калькулятора «9820 A. Hewlett-Packard» с введением поправок на атомный номер, поглощение и характеристическую флуоресценцию по соответствующим формулам [3—5]. Массовые коэффициенты поглощения рентгеновского излучения взяты из работы Биркса [6].

Усредненный (по 20 зернам) количественный химический состав герсдорфита (вес. %) приведен в табл. 2.

Содержание железа в различных индивидах герсдорфита колеблется от 0,91 до 1,96%, кобальта — от 1,03 до 2,33%, сурьмы — от 0,16 до 0,31%. Наблюдается также некоторая неравномерность содержания

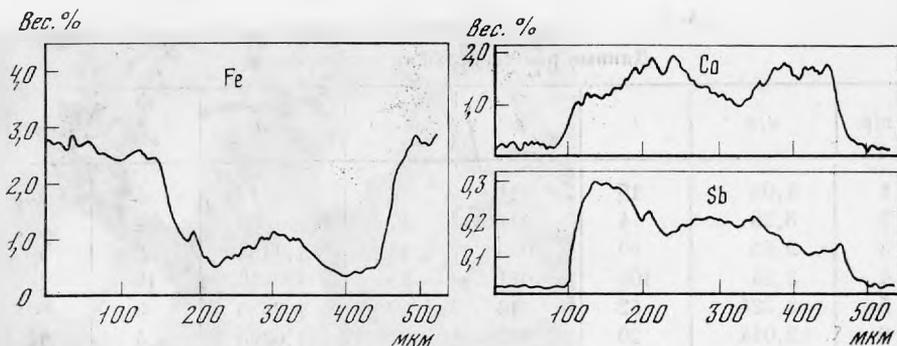


Рис. 3. Кривые распределения Fe, Co, Sb при сканировании по линии зерна герсдорфита

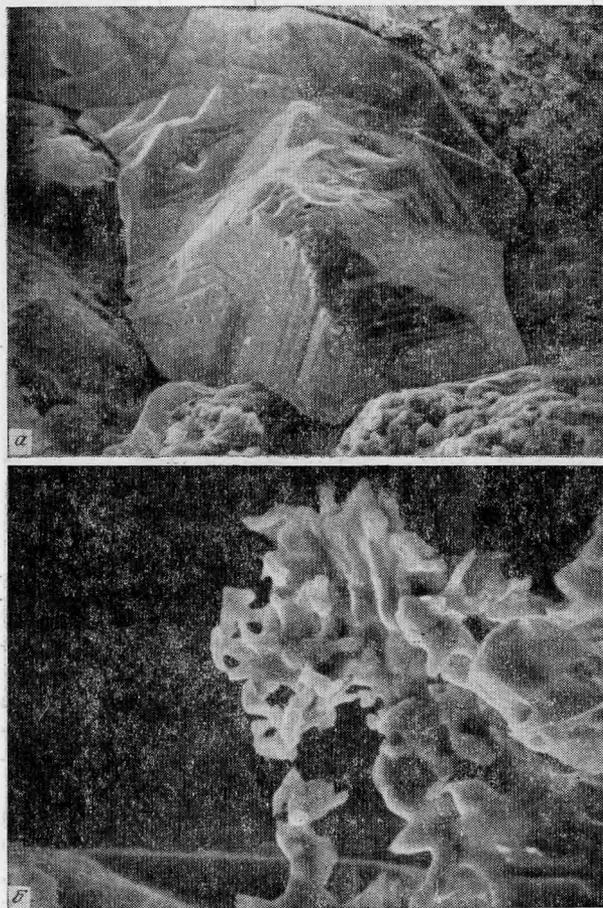


Рис. 4. Морфологические типы золотин

а — с намекающей кристаллографической огранкой; видны ступени роста, увел. 5000; б — дендритовидные, увел. 5000. Снимки в РЭМ

этих элементов в пределах отдельных зерен герсдорфита, что подтверждается данными, полученными при сканировании по поверхности и по линиям распределения для указанных элементов (рис. 3). В качестве эталонов для микрозондового анализа герсдорфита были взяты: для никеля и серы — синтетический NiS, для железа, кобальта, мышьяка и сурьмы — химически чистые элементы. Картины распределения отдельных элементов по площади исследованных образцов не приводятся, так как они публиковались ранее [7].

Многочисленные микрозондовые анализы герсдорфита из различных месторождений [8] показывают, что его состав колеблется от $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe})_1\text{As}_{1,63}\text{S}_{37}$ до $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe})_1\text{As}_{0,96}\text{S}_{1,04}$. Герсдорфит из Пышминского месторождения $(\text{Ni}_{0,92}\text{Co}_{0,04}\text{Fe}_{0,04})_1(\text{As}_{0,98}\text{S}_{0,97})_{1,96}$ отвечает крайнему

члену этого ряда и по соотношению формульных элементов близок теоретическому составу.

Количественный химический состав анкерита (вес.%) приводится по усредненным данным измерений в 10 точках различных участков образца: $\text{CaO}=29,28$; $\text{MgO}=18,41$; $\text{FeO}=4,77$; $\text{MnO}=0,36$; $\text{CO}_2=46,21$; $\Sigma=99,03$. Изменение содержания элементов по точкам в анкерите находится в пределах $0,05-0,01\%$. Эталоны при анализе анкерита: для магния и кальция — диопсид известного состава, для марганца — MnCO_3 , для железа — Fe_3O_4 . Углерод и кислород определялись при расчете поправочных коэффициентов как дополнение к 100% с дальнейшим пересчетом по формуле анкерита.

Из сопутствующих минералов авторами наблюдались только микровыделения самородного золота, образующегося на контакте герсдорфита с анкеритом. Для наилучшего выявления морфологии золотинок анкерит был удален растворением в соляной кислоте, а высвобожденные зерна герсдорфита и его сростки с золотом специальным способом смонтированы и изучены в РЭМ. Поражает морфологическое многообразие золотинок: пластинчатые, изометрические (те и другие нередко с отчетливо проявленными ступенями роста), губчатые, дендритовые и др. Морфологически наиболее интересны самые мелкие золотинокки, наблюдающиеся при больших увеличениях от 5000 до 20 000 раз. Некоторые из таких форм показаны на рис. 4, а, б. В РЭМ хорошо прослеживается, что рост золотинок начинается в последние стадии формирования кристаллов герсдорфита и продолжается после завершения его образования.

Количественный микронзондовый анализ свидетельствует, что все исследованные золотины содержат серебро. Соотношение золота и серебра варьирует в золотилах, разобщенных друг от друга, тогда как рядом расположенные частицы золота обладают близким химическим составом и различаются всего на доли процентов серебра. Так, в пределах одного образца размером $20 \times 30 \times 0,5$ см было обнаружено 5 золотинок следующего состава (вес.%):

1. Au — 92,72; Ag — 6,29 (одна золотинокка);
2. Au — 87,31; Ag — 11,32 (две соседних золотинокки);
3. Au — 83,62; Ag — 15,89 (То же).

Анализ других золотинок дает порядок величин содержания золота и серебра в тех же пределах.

Оригиналы исследованных образцов переданы в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кутюхин П. И. Герсдорфит.— В кн.: Минералогия Урала, т. 2. М.: Л.: Изд-во АН СССР, 1941.
2. ASTM. X-ray powder data file. N 12—705. Philadelphia, 1962.
3. Philbert J. A method for calculating the absorption correction in electron probe microanalysis.— In: X-Ray Optics and X-ray Microanalysis. Acad. Press. N. Y., 1963.
4. Philbert J., Tixier R. Electron penetration and the atomic number correction in electron probe microanalysis. Brit.— J. Appl. Phys. (J. Physics D), ser. 2, 1968, v. 1.
5. Reed S. G. B. Characteristic fluorescence corrections in electron probe microanalysis.— Brit. J. Appl. Phys., 1965, v. 16.
6. Birks L. S. Electron Probe Microanalysis, N. Y., Lnd., 1962.
7. Грицаенко Г. С., Ильин М. И. Растровая электронная микроскопия минералов (основные направления, перспективы).— Изв. АН СССР. Геол., 1975, № 7.
8. Rosner B. Microsonden — Untersuchungen an natürlichen Gersdorffiten.— Neues Jahrb. Mineral. Monatshefte, 1970, Hf 11.