

О. Л. СВЕШНИКОВА, А. Д. РАКЧЕЕВ

МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИЙ БЕРТЬЕРИТ ИЗ ТЫРНЫАУЗА
(СЕВЕРНЫЙ КAVKAZ)

Бертьерит (FeSb_2S_4) является сравнительно редким минералом. Он встречается в кварц-антимонитовых жилах или отлагается в заключительные стадии процесса образования полиметаллических и редкометалльных жильных месторождений (Дэна и др., 1951; Яковлевская, 1956; Сахарова, 1959; Минералы, 1960). По-видимому, определенный интерес может представлять находка бертьерита в пределах рудного поля месторождения Тырнауз, относящегося к скарновому типу. Вместе с тем заслуживает внимания высокое содержание марганца в составе этого бертьерита.

Бертьерит был встречен в брекчиевых минерализованных зонах на северном участке Тырнаузского рудного поля. Здесь, в биотитовых роговиках, встречаются дайки ультраосновных пород и аплитов, а также пироксен-гранатовые скарны с магнетитом. Среди этих пород широко развиты многочисленные, но маломощные сульфидные жилы и прожилки, которые по минеральному составу и последовательности образования можно сгруппировать в следующие типы: 1) кварц-молибденитовый (иногда с пелитом); 2) кварц-арсенопиритовый; 3) анкерит-полиметаллический (с пиритом, галенитом, сфалеритом, стanniном, бурнонитом, джемсонитом, буланжеритом и цинкенином); 4) доломит-антимонитовый и бертьеритовый (с кварцем, пиритом и пирротинном). Возрастные отношения минералов отчетливо устанавливаются вследствие довольно частых пересечений жил различных типов, а также благодаря нередко наблюдаемым явлениям телескопирования.

Прожилки с бертьеритом, являющиеся наиболее поздними образованиями, приурочены к зоне дробления в пределах аплитовой дайки. Густая сеть их цементирует обломки аплитов. Мощность отдельных прожилков обычно не превышает 1,5 см. Строение прожилков носит крустификационный характер. Зальбанды их обычно сложены мелкими, хорошо образованными кристалликами кварца, нарастающими на обломки аплитов. Центральная часть жил выполнена плотным волокнисто-игольчатым агрегатом бертьерита и доломита, находящихся в тесном срастании друг с другом. Под микроскопом в прожилках, кроме того, установлены редкие зерна пирита и пирротина, замещаемые бертьеритом.

Гораздо реже бертьерит встречается в мелких полостях в виде волоковидных образований с темно-синей побежалостью.

Химическое исследование бертьерита показало, что он представлен высокомарганцевистой разновидностью. Однако следует отметить, что анализируемый материал представлял собой карбонат-бертьеритовый агрегат. Выделить мономинеральный материал для анализа не удалось вследствие тонкого срастания минералов друг с другом. Разделение минералов методом избирательного растворения в кислотах оказалось невозможным, так как

Результаты химического анализа карбонат-бертьеритового агрегата

Компоненты	Вес. %	Атомные количества	Атомные количества			
			I вариант		II вариант	
			карбоната	бертьерита	карбоната	бертьерита
Cu	0,08	—	—	—	—	—
Mg	3,55	0650	—	0650	0279	0371
Fe	7,75	1387	0279	1180	—	1387
Pb	0,04	—	—	—	—	—
S	22,64	7060	—	7060	—	7060
Sb	43,30	3556	—	3556	—	3556
MgO	3,43	0850	0850	—	0850	—
CaO	6,85	1223	1223	—	1223	—
CO ₂	10,34	2349	2349	—	2349	—
Н.о.	0,75	—	—	—	—	—
Сумма	98,73	—	—	—	—	—

Аналитик Л. В. Кочеровская

I вариант пересчета: формула карбоната — $Ca_{1,04}(Mg_{0,72}Fe_{1,24})_{0,96}[CO_2]_{2,01}$; формула бертьерита $(Fe_{0,63}Mn_{0,37})_{1,00}Sb_{2,01}S_{4,00}$.

II вариант пересчета: формула карбоната — $Ca_1(Mg_{0,72}Mn_{1,24})_{0,96}[CO_2]_{2,00}$; формула бертьерита $(Fe_{0,72}Mn_{0,28})_{1,00}Sb_{2,01}S_{4,00}$.

при этом происходит растворение обоих минералов. С помощью центрифужного разделения в тяжелых жидкостях удалось лишь обогатить пробу бертьеритом.

Результаты химического анализа и пересчет его на формулы минералов приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 2

Химический состав бертьерита, вес. %

Элемент	Варианты пересчета		Элемент	Варианты пересчета	
	I	II		I	II
Cu	0,11	0,12	Pb	0,05	0,05
Mn	4,68	2,69	S	29,86	29,84
Fe	8,17	10,21	Sb	57,12	57,07
Сумма			Сумма	99,99	99,80

При пересчете химического анализа на минералы мы встретились с определенной трудностью, которая состояла в том, что карбонат, оказавшийся на основании химического, оптического ($N'_{0} = 1,689 \pm 0,004$) и рентгеновского изучения доломитом, мог содержать в своем составе Mn^{2+} и Fe^{2+} , т. е. компоненты, являющиеся общими с бертьеритом. Поскольку точные содержания марганца и железа в карбонате неизвестны, определить соотношение этих элементов в составе бертьерита оказалось невозможным. Поэтому предложены два варианта пересчета химического анализа, позволяющие определить максимальное и минимальное количество марганца в бертьерите.

Таблица 3

Сопоставление межплоскостных расстояний бертьеритов
из месторождений Тырныауз и Зопхито

Тырныауз Си-анод; $d = 57,3$ мм		Зопхито (Романова, 1957)		Тырныауз Си-анод; $d = 57,3$ мм		Зопхито (Рома- нова, 1957)	
I	d_{α}/n	I	d_{α}/n	I	d_{α}/n	I	d_{α}/n
3	7,05	—	—	—	—	3	1,548
2	5,67	—	—	—	—	2	1,535
1	5,31	—	—	1	1,505	2	1,496
4	4,36	3	4,27	—	—	1	1,473
3	4,06	—	—	1	1,457	1	1,443
8	3,67	4	3,60	3	1,431	3	1,415
0,5	3,54	3	3,47	—	—	1	1,394
1	3,35	4	3,31	4	1,374	4	1,366
9	3,19	4	3,15	4	1,344	4	1,334
1	3,07	—	—	1	1,321	3	1,318
1	3,00	4	2,96	—	—	2	1,285
9	2,88	4	2,85	—	—	2	1,285
10	2,62	4	2,58	—	—	2	1,243
5	2,53	4	2,50	1	1,228	—	—
1	2,41	2	2,38	1	1,198	2	1,193
3	2,28	1	2,31	1	1,173	2	1,178
3	2,23	{ 4	2,24	1	1,116	3	1,110
5	2,17	3	2,20	1	1,106	3	1,103
—	—	4	2,15	3	1,087	4	1,077
3	2,05	2	2,11	5	1,066	5	1,060
4	2,01	2	2,06	—	—	3	1,046
1	1,96	3	2,03	1	1,028	3	1,023
2	1,916	1	1,987	—	—	3	1,013
7	1,884	4	1,897	1	1,007	3	1,003
2	1,802	1	1,866	2	0,940	3	0,938
6	1,771	3	1,789	—	—	3	0,925
1	1,759	—	—	1	0,911	2	0,910
—	—	5	1,747	1	0,901	2	0,897
3	1,672	1	1,710	1	0,889	3	0,878
—	—	4	1,688	1	0,863	3	0,861
3	1,593	2	1,628	2	0,850	3	0,842
		4	1,581	1	0,837	2	0,836

Первый вариант основан на допущении, что в состав доломита входит только железо и соответственно весь марганец является составной частью бертьерита. Пересчет результатов анализа с учетом разных форм вхождения железа (в карбонат и бертьерит), а также пересчет данных на 100% бертьерита за вычетом доломита и нерастворимого остатка (23,37%) приводят к результатам, помещенным в табл. 2. Содержание марганца в бертьерите в этом случае составляет 4,68%.

Второй вариант пересчета анализа предполагает, что в состав доломита входит только марганец, и соответственно содержание этого элемента в бертьерите будет значительно меньше, чем при первом варианте пересчета, и составит 2,69% (см. табл. 2).

Сравнение результатов химического анализа бертьерита из Тырныаузского рудного поля с литературными данными (Hintze, 1904; Doelter, Leitmeier, 1923; Фона и др., 1951; Яковлевская, 1956; Сахарова, 1959;

Trdlicka, 1960) показало, что изучаемый бертьерит характеризуется относительно высоким содержанием марганца (даже если принять минимальное содержание, равное 2,69%). Из 26 имеющихся в опубликованной литературе анализов марганец отмечается лишь в 8 случаях. Самые высокие содержания марганца обнаружены в бертьерите из Бройндорфа (Саксония) — 3,73% и из месторождения Сан-Антонио (Калифорния) — 3,56% (Hintze, 1904; Doelter, Leitmeieri, 1926). В остальных анализах количество его не достигает 0,5%.

Рентгеновское изучение бертьерита из Тырнауза показало сходство его дифракционной картины с эталонными образцами (ASTM, 1960; Минералы, 1960). Однако сопоставление величин межплоскостных расстояний бертьеритов (табл. 3) с учетом их химического состава показывает незначительное, но заметное увеличение межплоскостных расстояний марганецсодержащего бертьерита по сравнению с обычным бертьеритом из Зопхито.

Оптическое исследование бертьерита было проведено по методу Друде (Drude, 1887, 1888) на установке специальной конструкции. В видимой области спектра изучалась дисперсия показателей преломления N и поглощения κ , а также отражательной способности R . Для сравнения было проведено изучение оптических свойств бертьерита из месторождения Зопхито, в котором содержание марганца не превышает 0,3% (Сахарова 1959)¹.

Под микроскопом в отраженном свете оба бертьерита неотличимы друг от друга. Это белые минералы со слабым коричневатым оттенком, обладают отчетливым двуотражением и резким цветным эффектом анизотропий от синеватого до светло-коричневого.

Оптические константы бертьеритов измерялись на срезах, параллельных и перпендикулярных оси C бертьерита, обладающих максимальным двуотражением. При измерениях кристалл выбирали и ориентировали так, чтобы одно из его главных сечений совпадало с плоскостью падения светового луча. Такую ориентировку образцов контролировали специальной оптической проверкой по сохранению темноты погасания образца при разных углах падения светового луча. Измерения выполняли в монохроматическом свете, источником которого служил монохроматор ЗМР-2. Отражательную способность вычисляли по известной формуле Бера. Результаты сведены в табл. 4 и показаны на рис. 1, а, б, в.

Таблица 4

Дисперсия оптических констант бертьеритов

λ , м.мк	Месторождение Тырнауза						Месторождение Зопхито					
	$N \parallel c$	$N \perp c$	$\kappa \parallel c$	$\kappa \perp c$	$R \perp c$, %	$R \parallel c$, %	$N \parallel c$	$N \perp c$	$\kappa \parallel c$	$\kappa \perp c$	$R \perp c$, %	$R \parallel c$, %
450	3,68	2,88	0,55	0,34	43,4	28,0	3,60	2,79	0,60	0,35	44,3	27,1
472	3,84	2,98	0,51	0,33	43,3	29,0	3,80	2,82	0,56	0,34	44,9	27,3
496	4,00	3,05	0,45	0,31	43,4	29,3	4,00	2,89	0,47	0,33	44,0	27,9
527	4,20	3,07	0,42	0,30	44,3	29,5	4,15	2,93	0,42	0,31	43,9	28,0
546	4,42	3,12	0,38	0,28	45,1	29,6	4,12	3,04	0,39	0,30	42,8	29,1
579	4,26	3,22	0,33	0,25	42,4	30,2	4,03	3,12	0,36	0,28	41,3	29,6
608	4,20	3,25	0,29	0,24	41,1	30,4	3,97	3,17	0,33	0,27	40,0	29,7
640	4,12	3,27	0,26	0,22	39,5	30,4	3,95	3,19	0,29	0,25	38,8	29,8
670	4,04	3,29	0,24	0,21	38,6	30,3	3,92	3,22	0,26	0,23	37,9	29,9
690	3,84	3,22	0,19	0,16	35,8	28,7	3,76	3,28	0,22	0,23	35,6	30,5

¹ Образец бертьерита из месторождения Зопхито был любезно предоставлен М. С. Сахаровой.

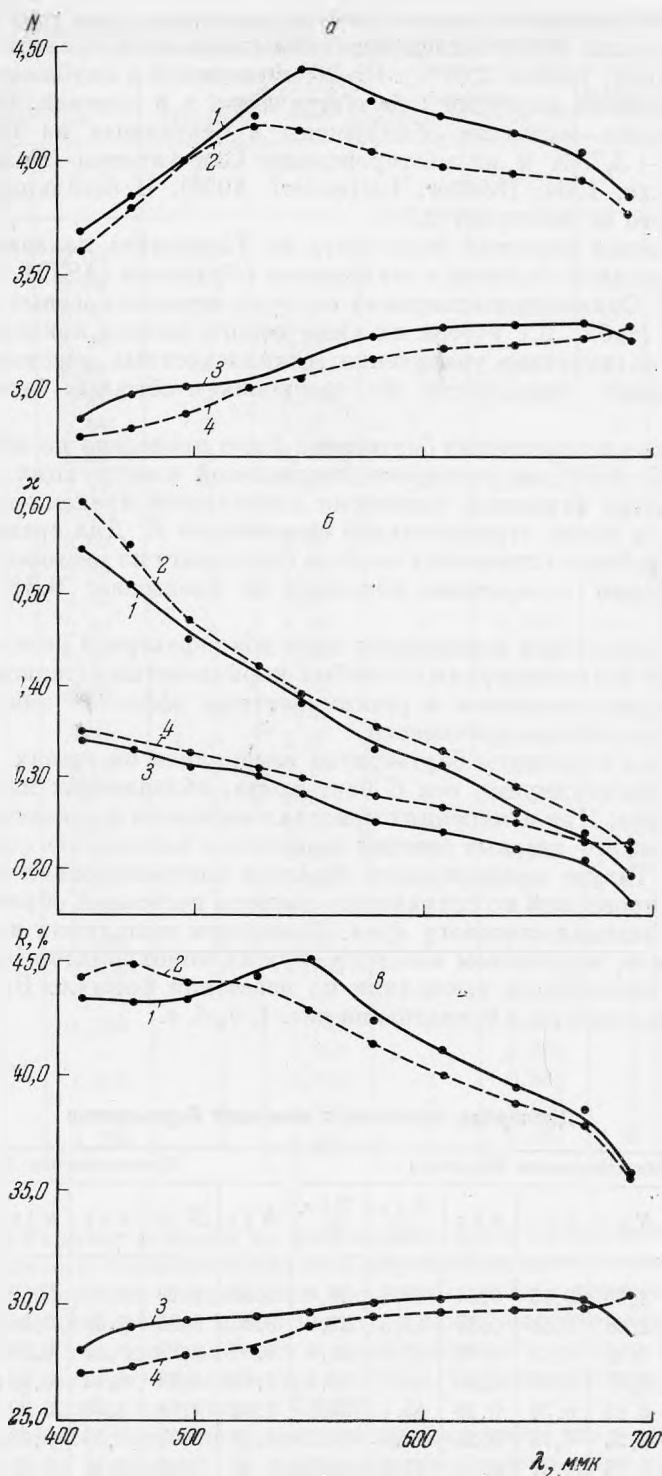


Рис. 1. Дисперсия показателей преломления (а), показателей поглощения (б) и отражательной способности (в) бертьеритов
 1—3 — месторождение Тырнауз (1 — \parallel оси С, 3 — \perp оси С); 2—4 — месторождение Зопхито (2 — \parallel оси С, 4 — \perp оси С)

Из рассмотрения полученных данных видно, что марганецсодержащий бертьерит отличается от обычного бертьерита из месторождения Зопхито несколько более высокими светопреломлением и отражательной способностью, но более низкими светопоглощением и анизотропией.

Принимая во внимание сравнительно высокие значения показателя поглощения κ , наблюдаемые у обоих бертьеритов в коротковолновой части видимой области спектра, можно думать, что мы имеем дело с длинноволновым краем основной полосы поглощения, максимум которой находится в ближней ультрафиолетовой области спектра. С этим связаны нормальный характер дисперсии поглощения и наличие максимумов на кривых дисперсии светопреломления и отражательной способности. В направлении, перпендикулярном оси C кристаллов, указанные максимумы смещены в более длинноволновую область спектра, чем вызвана аномальная дисперсия N и R в направлении, перпендикулярном оси C . Марганецсодержащая разновидность бертьерита отличается от обычного некоторым смещением в длинноволновую область спектра максимума на кривых дисперсии N и R в направлении, параллельном оси C .

Микротвердость бертьерита измерена на микротвердомере ПМТ-3. Интервал колебаний микротвердости находится в пределах от 75 до 265 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$. 90% всех полученных значений заключено в интервале 92—221 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$. Среднее статистическое значение твердости, полученное при статистической обработке 56 замеров методом построения вариационных кривых, равно 175 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$. Разброс значений микротвердости бертьерита, учитывая кристаллическую структуру минерала, безусловно, связан с наличием у него анизотропии II рода (согласно терминологии С. И. Лебедевой, 1963), хотя статистически она оказалась невыявленной. Это, по видимому, связано с отсутствием нужных сечений минерала в исследуемых шлифах, число последних было ограничено (три аншлифа).

В нескольких случаях удалось зафиксировать у бертьерита анизотропию I рода. В направлении удлинения кристалла твердость составляла 164 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$, перпендикулярно этому направлению — 78 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$. Коэффициент анизотропии $K_{\text{вн}} = 164/78 = 2,10$.

Описываемая в статье новая находка бертьерита отличается от ранее обнаруженных в СССР наиболее высоким содержанием марганца (отношение марганца к железу при разных вариантах пересчета составляет 1 : 4 или 1 : 2). Изучение свойств этого марганецсодержащего бертьерита и сравнение его с обычным бертьеритом показали некоторые различия в свойствах этих минералов, которые, очевидно, связаны с вхождением марганца в состав бертьерита.

ЛИТЕРАТУРА

- Дэна Дж. Д. и др. Система минералогии, т. 1, полутом 1. ИЛ, 1951.
Лебедева С. И. Определение микротвердости минералов. Изд-во АН СССР, 1963. Минералы. Справочник, т. 1. Изд-во АН СССР, 1960.
Романова Е. М. О структуре бертьерита с месторождения Зопхито. — Зап. Всес. минерал. об-ва. 1957, ч. 86, вып. 4.
Сахарова М. С. Минеральный состав и особенности рудообразования ферберит-антимонитовых месторождений Горной Рачи. — Геология рудных месторождений, 1959, № 2.
Яковлевская Т. А. О бертьерите из Белухинского месторождения в Восточном Забайкалье. — Труды МГРИ, 1956, т. XXIX.
Vernard J. H., Zelene M. Berthierit z Grunty u Kutne Hory a Porpocе. — Sbor. UUG, SV XV, odd. geol., 1953.
Doelter C. u Leitmeier H. Handbuch der Mineralchemie, 1926, Bd. IV, Abt. 1.
Drude P. Wied. Ann., 1887, N 32.
Drude P. Wied. Ann., 1888, N 34.
Hintze. Handbuch der Mineralogie, 1904, Bd. 1, Abt. 1.
Koch. Acta Min. Petr. Szeged., 1957, N 10.
Trdlická Z., Hoffman V., Kupka F. Rudni Zily s berthieritem v. jz. Části Kutnohorského revíru. — Rozpr. ČSAV, roc. 71, ses. 7, 1961.