



Электронная версия доступна на сайте
[www.fmm.ru/Новые данные о минералах](http://www.fmm.ru/Новые_данные_о_минералах)
 Минералогический музей
 имени А.Е. Ферсмана РАН

Н Д М

Новые данные о минералах, том 52, вып. 4 (2018), 91–101

Находка тунгстенита-2H на магнезиально-скарновом месторождении благородной шпинели Кухи-Лал (Юго-Западный Памир, Таджикистан)

Паутов Л.А.¹, Мираков М.А.², Шодибеков М.А.², Файзиев А.Р.²,
 Хворов П.В.³, Махмадшариф С.²

¹Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, pla58@mail.ru

²Институт геологии, сейсмостойкого строительства и сейсмологии АН РТ, Душанбе

³Институт Минералогии УрО РАН, Миасс

Аннотация

На месторождении благородной шпинели в магнезиальных скарнах Кухи-Лал на западном склоне Иш-кашимского хребта, Ю-3 Памир, Таджикистан, обнаружен тунгстенит-2H. Он образует агрегаты пластинчатых зерен размерами от 1.5 до 8 мм в белой существенно форстеритовой породе с хризотилом, кальцитом, доломитом, каолинором, апатитом, бруситом, тальком, цирконом, монацитом-(Ce), баритом, пирротином, пиритом, галенитом, сфалеритом и халькопиритом. Цвет тунгстенита серебристо-серый, похожий на цвет молибденита. Микротвердость VHN 28 (разброс 25–29). Приведены спектры отражения. Отражательная способность умеренная, более высокая в зонах роста, обогащенных Mo. Приведены 6 электронно-зондовых анализов. Пределы содержания компонентов (мас.%): W – 73.01–68.00; Mo – 0.58–4.71; S – 26.21–27.45. Сумма 99.80–100.16. Эмпирическая формула (расчет на сумму всех атомов = 3) $(W_{0.98-0.87}Mo_{0.01-0.12})S_{2.01}$. Приведена рентгеновская порошковая диаграмма. Параметры гексагональной элементарной ячейки: $a = 3.161(1)$, $c = 12.343(3)$ Å. Кристаллизация тунгстенита проходила в резко восстановительных условиях при высокой активности S^2 .

Ключевые слова: тунгстенит, месторождение шпинели Кухи-Лал, Памир, магнезиальные скарны.

Введение

Тунгстенит WS_2 впервые описан из свинцово-серебряного рудника Эмма, район Литл-Коттонвуд, округ Солт-Лейк, штат Юта, США (Emma Mine, Little Cottonwood District, Wasatch Mts, Salt Lake Co., Utah, USA), в ассоциации с пиритом, сфалеритом, галенитом, тетраэдритом, вольфрамитом, акантитом и кварцем в брекчированных метасоматически измененных известняках (Wells, Butler, 1917). Первая рентгеновская порошковая диаграмма тунгстенита была опубликована в 1942 г. (Harcourt, 1942). Позже было показано, что тунгстенит, как и молибденит, может кристаллизоваться в двух полиморфных модификациях – гексагональной 2H и тригональной 3R, и их рентгенограммы почти неотличимы от рентгенограмм соответствующих полиморфов

молибденита из-за близости параметров элементарных ячеек (Gait, Mandarin, 1970). Изучению кристаллических структур полиморфов тунгстенита посвящена работа (Schutte et al., 1987). Тунгстенит изоструктурен с молибденитом и образует с ним непрерывный ряд твердых растворов с очень широкими вариациями W/Mo-отношения (Höll, Weber-Diefenbach, 1972; Гетманская и др., 1979; Barkov et al., 2000; Спиридонов, Мурашко, 2010; Яковлева и др., 2010; Pasava et al., 2015; Cabral et al., 2017). Экспериментальные работы по изучению условий образования тунгстенита в сухих и гидротермальных условиях и термодинамические расчеты (Stempok, 1971; Иванова, 1972; Hsu, 1977; Некрасов, Коношук, 1982 и др.) показывают, что тунгстенит может кристаллизоваться только в

восстановительных условиях при высокой активности сульфидной серы. Такие условия нечасто реализуются в природе. До середины XX в. тунгстенит считался очень редким минералом, что в какой-то мере могло быть связано с трудностью его диагностики из-за близости физических свойств тунгстенита и значительно более распространенного молибденита. Так, вторая находка тунгстенита была сделана только в 1954 г в контактово-метасоматическом известково-скарновом месторождении Лянгар в Западном Узбекистане (Римская-Корсакова, Троянов, 1956). С распространением в практике геологических работ локальных методов диагностики, прежде всего электронно-зондового микроанализа, количество находок тунгстенита резко возросло и на настоящее время, по данным сайта www.mindat.org, достигло почти трех десятков. Отметим здесь лишь некоторые, сделанные в разных регионах мира и в различных геологических обстановках. Прежде всего это Тамватнейское As-Hg-W месторождение (Анадьрский район, Чукотка, Россия), где были выявлены промышленно значимые скопления Hg-содержащего тунгстенита (Некрасов, Конюшок, 1982; Муштинская, 1983). Описан тунгстенит из очень сложного колчеданно-полиметаллического месторождения Цумб, Намибия (Спиридонов, Мурашко, 2010). Несколько находок тунгстенита сделано в вольфрамовых гидротермальных месторождениях с шеелитом: это Фельбертааль, Зальдбург, Австрия (Höll, Weber-Diefenbach, 1973), Ангокитское месторождение, Бурятия (Гетманская и др., 1979), Верхнее Кайракты, Центральный Казахстан (Дойникова и др., 1994), сульфидное месторождение с шеелитом Кидд-Крик, Онтарио, Канада (Kidd Creek, Ontario) (Harris et al., 1984). Мо-содержащий тунгстенит и W-содержащий молибденит изучены из топазовых грейзенов, связанных с Богемским гранитным плутоном, Чехия (Pasava et al., 2015). Хорошо образованные кристаллы тунгстенита найдены в минерализованных мраморах Креволадоссола, Пьемонт, Италия (Crevoladossola, Piedmont). Известны находки тунгстенита в месторождении золота в черносандцевых толщах Мурунтау, Узбекистан (Рафаилович и др., 2012) и в месторождении элементов платиновой группы в метаморфизованных осадочных породах, включая черные сланцы на юго-западе Каталонии, Испания (Canet et al., 2003). Тунгстенит обнаружен в глиноземистых фенитах Хибинского щелочного массива, Кольский полуостров, Россия (Яковлева и др., 2010), содержащих уникальную сульфидную минерализацию, в том числе W-содержащий молибденит, эдгарит FeNb_3S_6 , Ti-содержащие сульфиды (Barkov et al., 2000a, b). В тесной ассоциации с ними недавно описаны имеющие модулярное строение новые слоистые гидроксид-сульфиды группы валлериита экплексит $(\text{Nb},\text{Mo})\text{S}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x)(\text{OH})_{2+x}$, каскасцит

$(\text{Mo},\text{Nb})\text{S}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x)(\text{OH})_{2+x}$ и манганокаскасцит $(\text{Mo},\text{Nb})\text{S}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x)(\text{OH})_{2+x}$, содержащие до 10 мас.% примесного вольфрама, который замещает молибден и ниобий в сульфидном модуле (Rekov et al., 2014). И.В. Чапыгин (2016) приводит тунгстенит в списке минералов высокотемпературной фумаролы на вулкане Кудрявый, о. Итуруп, Курилы, Россия. Как видно из приведенных примеров, тунгстенит обнаружен в различных геологических обстановках, но публикации о нахождении этого минерала в магнезиальных скарнах обнаружить не удалось.

В последнее время резко возрос интерес к слоистым дисульфидам молибдена и вольфрама в связи с использованием их в нанокompозитных материалах (Поляков, 2018).

Место находки

Тунгстенит был обнаружен нами летом 2018 года в отвалах штолен (рис. 1) месторождения благородной шпинели Кухи-Лал в 37 км к югу от г. Хорога на западном склоне Ишкашимского хребта, Ю-З Памир, Таджикистан. По данным археологических исследований М.А. Бубновой, начало отработки этого месторождения датируется IX веком (по: Файзиев, Эльназаров, 2016), а расцвет добычи шпинели приходится на XV–XVI века. К концу XIX – началу XX века эксплуатация рудника практически прекратилась. В 1928 г. месторождение Кухи-Лал изучалось отдельным минералогическим отрядом Минералогического музея Академии наук, входившим в состав Памирской экспедиции Академии наук СССР и Чрезвычайной Ассоциации немецкой науки (Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft). Отряд состоял из научного сотрудника Музея А.Н. Лабунцова и аспиранта Н.И. Березкина. По результатам этих работ были опубликованы фактически первые данные по геологии этого месторождения благородной шпинели и весьма детальное описание его основных минералов (Лабунцов, 1930). С 1957 г. началось интенсивное изучение объекта производственными геологическими и различными научными организациями. Район месторождения входит в состав Ваханской структурно-тектонической зоны Ю-З Памира, которую можно рассматривать в качестве срединного массива, сложенного в основном метаморфическими породами докембрийского возраста (Киевченко, 2001). Месторождение Кухи-Лал связано со своеобразными магнезиальными скарнами, развитыми на контакте магнезитовых мраморов горанской серии с биотитовыми и роговообманковыми гнейсами и мигматитами (Россовский, Зильберфарб, 1963; Киселев, Буданов, 1986). Наибольшее распространение здесь имеют апокарбонатные экскарны. По данным А.Р. Файзиева с соавторами (1978), метасоматическая колонка имеет следующее строение: гнейсы, мигматиты – близскарновоизмененные апаломосилкатные породы с кианитом, силлиманитом – околоскарновые алюмосилкатные породы с кианитом,

силлиманитом, шпинелью (?) – гиперстеновый эндоскарн (присутствует очень редко) – энстатитовый экзоскарн иногда со шпинелью – шпинель-форстеритовый экзоскарн – шпинель-форстеритовый кальцифир – магнезитовый мрамор. Специфической особенностью данной колонки является широко проявленная графитизация пород, причем как эндо-, так и экзоскарнов (Россовский, Зильберфарб, 1963; Файзиев и др., 1978). По мнению А.К. Литвиненко (2003), образование минералов магнезиально-скарновой формации на месторождении могло происходить и без привноса-выноса компонентов – в результате метаморфического преобразования карбонатных пород, первоначально содержащих примесь глинистых минералов. Важной особенностью Кухи-Лаала является широкое развитие послескарновой минерализации, имеющей полистадийный характер и значительно усложняющей расшифровку первичной скарновой зональности (Файзиев и др., 1978; Эльназаров, 2014). По данным, основанным на температурах гоменизации включений в минералах, собственно скарновая стадия характеризуется температурным интервалом 650–800 °С, а послескарновая – 680–600 °С (Файзиев и др., 1978; Киселев, Буданов, 1986). Давление при скарнообразовании было не менее 1.3 кбар, но не более 5–6 кбар (Морозов, Гуревич, 1973). Подробную информацию об истории освоения и изучения, геологии, минералогии и генезисе месторождения можно почерпнуть из монографии А.Р. Файзиева и С.А. Эльназарова (2016).



Рис. 1. Общий вид месторождения благородной шпинели Кухи-Лал, Юго-Западный Памир. Видны белые отвалы штолен, в которых был обнаружен тунгстенит в форстеритовой породе.

Описание форстеритовой породы с тунгстенитом

Выделения тунгстенита встречаются в трех образцах существенно форстеритовой породы. Один из них представляет собой среднезернистую белую массивную породу (рис. 2), сложенную на 95–97% зернами (2–3 мм в поперечнике) прозрачного бесцветного форстерита, пронизанными сетью тончайших прожилков серпентина.

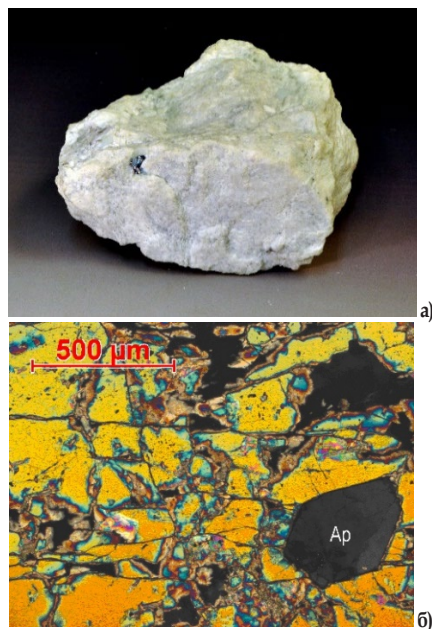


Рис. 2. Тунгстенит-2Н из месторождения Кухи-Лал. а) – образец лейкократовой форстеритовой породы с выделением тунгстенита (темно-серое, размеры образца 6 x 3 x 4 см), б) – вид породы в проходящем свете в прозрачном шлифе при скрещенных николях. Крупное зерно форстерита разбито сетью трещин, выполненных серпентином. Ар – высокохлористый фторапатит.

Второстепенные и акцессорные минералы представлены кальцитом, доломитом, клинохлором, апатитом, бруситом, тальком, цирконом, монацитом (Ce), баритом, пирротинном, пиритом, галенитом, сфалеритом и халькопиритом. Два других образца, в которых диагностирован тунгстенит, отличаются от первого как более грубозернистой структурой (зерна форстерита 3–5 мм в поперечнике) и большей долей серпентина (около 15 объем. %), который выполняет не только трещины в зернах форстерита, но и интерстиции между этими зернами, образует более мощные (0.5–1.5 мм) прожилки и гнездообразные скопления до 5 мм в поперечнике, так и большей долей сульфидов и более крупными их обособлениями (до 8–10 мм в наибольшем измерении). Более точной количественной оценки минерального состава породы не проводилось ввиду малой представительности имеющихся в нашем распоряжении образцов. Форстерит имеет выдержанный состав (табл. 1) и характеризуется крайне малой железистостью, даже более низкой, чем та, что приводится для форстерита из Кухи-Лаала другими исследователями (Россовский, Зильберфарб, 1963; Киселев, Буданов, 1986), и близкой к данным А.Н. Лабунцова (1930). Возможно, что железо во время кристаллизации форстерита связывалось в сульфиды – в породе кроме сульфидов, явно более поздних, чем форстерит (прожилки, секущие его зерна, см. рис. 3б), отмечаются мелкие идиоморф-

ные кристаллы пирротина, заключенные внутри зерен форстерита; выделения пирита (или марказита) и пирротина отмечены также во включениях предположительно минералообразующей среды (рис. 3а) в форстерите. В отличие от недоизученного минерала, близкого к форстериту, описанного А.Н. Лабунцовым (1930), и форстерита, охарактеризованного из этого месторождения в работах (Россовский, Зильберфарб, 1963; Киселев, Буданов, 1986), наш форстерит имеет суммы анализов, близкие к 100%. Клинохлор представлен в породе единичными белыми пластинчатыми зернами, визуально похожими на слоду, размерами до 1 см в наибольшем измерении. Он характеризуется весьма низкой железистостью (табл.1, ан. 6). Примесь калия, возможно, связана с включениями (реликтами?) флогопита, так как в клинохлоре часто наблюдаются вросшие параллельно плоскости спайности тончайшие пластинки флогопита, т.е. индивиды клинохлора могут быть гомоосевыми псевдоморфозами по флогопиту. Хризотил (диагностированный по рентгеновской порошковой диаграмме и ИК-спектру) в породе представлен опаловидными полупрозрачными разностями с восковым блеском («серпофитом»), и его состав (табл. 1, ан. 7) может быть выражен формулой (в расчете на 4 атома кремния): $(Mg_{5.67}Fe_{0.07})_{5.74}Si_4O_{10}(OH)_{7.47}$. Апатит в породе представлен удлиненными кристаллами до 0.3 мм в поперечнике, заключенными в крупные зерна форстерита (рис. 2б) или приуроченными к скоплениям сульфидов (рис. 3б). Апатит высокохлористый, что характерно для магnezияльных скарнов. В большинстве анализов атомное отношение фтора к хлору близко к 1.0, чаще незначительно преобладает F, реже – Cl. В породе присутствуют три карбоната: доломит, кальцит состава $(Ca_{0.94}Mg_{0.06})CO_3$ и встречающийся более редко магнезит. Из сульфидов самым распространенным в изученных образцах является пирротин состава $Fe_{0.92}S$, который присутствует в виде как мелких идиоморфных кристаллов, заключенных в форстерите, так и более крупных выделений в виде гнезд и прожилков (рис. 3б). Пирит представлен прожилками (возможно, псевдоморфозами по пирротину) (рис. 4а) и кристаллами (1–5 мкм), заключенными в форстерит. Галенит обычен, но встречается в очень мелких выделениях, как правило около 1 мкм, приуроченных к границам зерен и агрегатов пирротина. Сфалерит состава $(Zn_{0.76}Fe_{0.21}Mn_{0.03})S$ и халькопирит редки и представлены зернами, имеющими размеры 1–10 мкм.

Тунгستنит образует в форстеритовой породе агрегаты зерен (рис. 2а, 5) размерами от 1.5 до 8 мм, отделенные от форстерита тонким прослоем полупрозрачного хризотила. Агрегаты сложены пластинчатыми до тонколистоподобными индивидами, иногда деформированными, размерами в наибольшем измерении от 0.3 до 1 мм и толщиной в среднем

0.1 мм. Часто тунгстенит представлен уплощенными гексагональными кристаллами (рис. 4б) и их сростками, на поверхности некоторых выделений наблюдается очень сложный микро рельеф (рис. 5, 6), интерпретация которого неоднозначна. Видимая микроскульптура может рассматриваться как сочетание элементарных фигур роста и вициналей, а может содержать элементы индукционных поверхностей совместного роста с серпентином или с форстеритом, который мог быть замещен серпентином по границе с тунгстенитом. Ограниченное количество материала и желание сохранить образец не позволило провести препарирование агрегатов тунгстенита для выяснения природы микро рельефа.

Таблица 1. Химический состав (мас.%) форстерита (ан. 1–5), клинохлора (ан. 6) и хризотила (ан. 7) из ассоциации с тунгстенитом с Кухи-Лала (Ю-3 Памир)

Компонент	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	42.89	42.61	42.69	42.52	42.40	30.98	41.28
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	20.68	0.08
P ₂ O ₅	0.03	0.05	0.03	0.05	0.03	0.00	0.00
TiO ₂	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
MnO	0.01	0.02	0.01	0.03	0.02	0.00	0.00
FeO	0.30	0.40	0.41	0.39	0.40	0.12	0.87
MgO	57.21	56.90	56.59	57.01	57.05	33.09	39.22
CaO	0.01	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.27	0.00
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00
Сумма	100.45	99.99	99.74	100.01	99.92	85.20	81.45
Формульные коэффициенты, расчет на:							
	O = 4			O = 14 O = 7			
Si	1.001	1.000	1.003	0.998	0.996	2.93	2.04
Al	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	1.07	0.00
P	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.00	0.00
Σ	1.002	1.001	1.004	0.999	0.997	4.00	2.04
Mg	1.990	1.990	1.983	1.994	1.998	4.66	2.88
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00
Al						1.23	0.00
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00
Mn	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.00	0.00
Fe	0.006	0.008	0.008	0.008	0.008	0.01	0.04
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.03	0.00
Na	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.01	0.00
Σ	1.997	1.998	1.991	2.002	2.006	5.94	2.92

Примечание: ан. 1–5 выполнены с помощью волново-дифракционных спектрометров на микроанализаторе JСХА-733 при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе зонда 30 нА, времени набора на пиках 80 с, на точках фона 40 с; ан. 6–7 – выполнены с помощью энергодисперсионного Si(Li)-спектрометра и системы анализа INCA при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 1 нА.

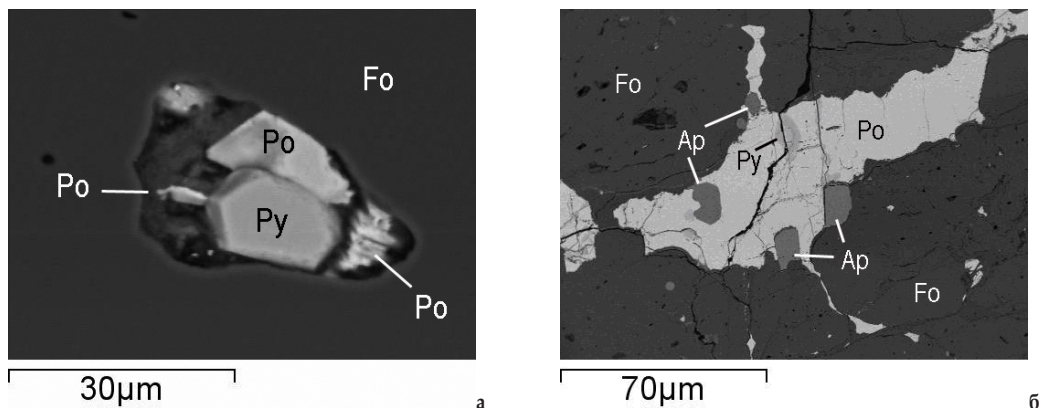


Рис. 3. Форстеритовая порода, в которой обнаружен тунгстенит, из Кухи-Лалского месторождения. а) – вскрытое при полировке включение с пиритом или марказитом (Py), пирротиниом (Po) в форстерите (Fo). Остальное заполнение включения – силикат магния с небольшой примесью железа (количественный анализ из-за отрицательного рельефа оказался невозможен). Более темный тон этой массы по сравнению с форстеритом говорит о том, что ее средний атомный номер меньше, чем у форстерита. б) – вид полированного шлифа форстеритовой породы с прожилком пирротина (Po) в режиме BSE. Fo – форстерит, Py – пирит, Ap – высокохлористый фторапатит. Около трещины в пирротине видно развитие пирита по пирротину – структура «птичьего глаза».

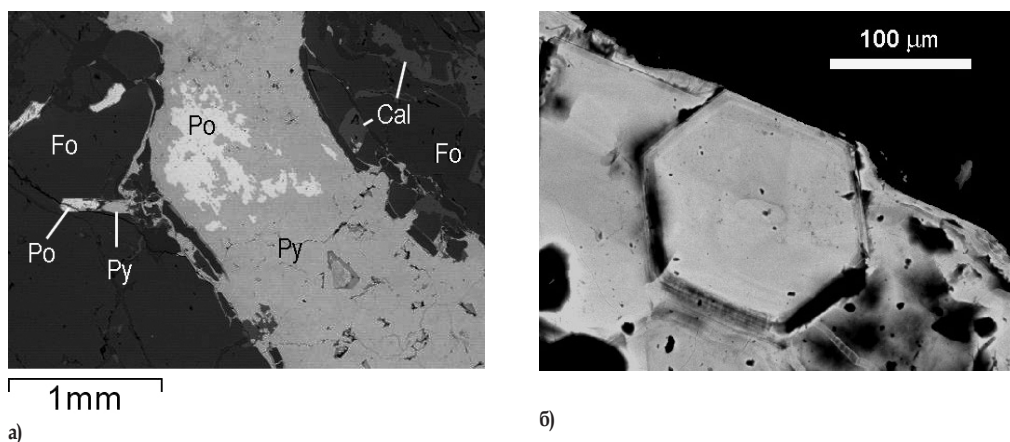


Рис. 4. а) – прожилок, сложенный пиритом (Py) в котором видно выделение пирротина (Po) весьма сложной формы с сильно изрезанной границей с пирротиниом, вероятно, реликт от замещения пирротина пиритом. В пользу этого говорит и расположенный слева от прожилка пластинчатый кристалл пирротина, частично замещенный пиритом. Fo – форстерит, Cal – кальцит. б) – табличчатый гексагональный кристалл тунгстенита, выросший на пластинку тунгстенита. Оба изображения в режиме BSE.

Цвет тунгстенита серебристо-серый, похожий на цвет молибденита. От графита тунгстенит визуально отличается отсутствием коричневатого оттенка и более сильным металлическим блеском. Спайность весьма совершенная по {0001}, индивиды легко расщепляются на тонкие гибкие листочки. Минерал мягкий, микротвердость (VHN), измеренная на ПМТ-3 при нагрузке 10 г, составляет 28 (разброс 25–29), что близко к величине микротвердости тунгстенита из Тамватнейского месторождения – VHN 20.6–32 (Муштинская, 1983), но заметно ниже, чем приводимая для минерала с Ангокитского месторождения – VHN 60 (Гетманская и др., 1979). Анизотропии твердости на разрезах, пер-

пендикулярных спайности, не наблюдается – отпечатки имеют контуры правильных квадратов, но сопровождаются трещинками по спайности. В отраженном свете минерал белый, отражательная способность умеренная. Спектры отражения, полученные на микроспектрофотометре UMSP-50 по стандарту WTiC от участков с разным составом, приведены на рис. 7. Более высокую отражательную способность имеют зоны тунгстенита, обогащенные молибденом. Полученные значения отражательной способности значительно выше, чем у тунгстенита с месторождения Эмма, Юта, США (Чвилева и др., 1988), но несколько ниже, чем приводимые для минерала с Ангокитского месторождения (Гетманская и др., 1979).



Рис. 5. Агрегат зерен тунгстенита в образце форстеритовой породы, представленной на рис. а). Пластинчатые, участками деформированные зерна тунгстенита находятся в полупрозрачном опаловидном агрегате хризотила на форстерите. Ширина поля зрения 3,5 мм. Фото М.А. Миракова.

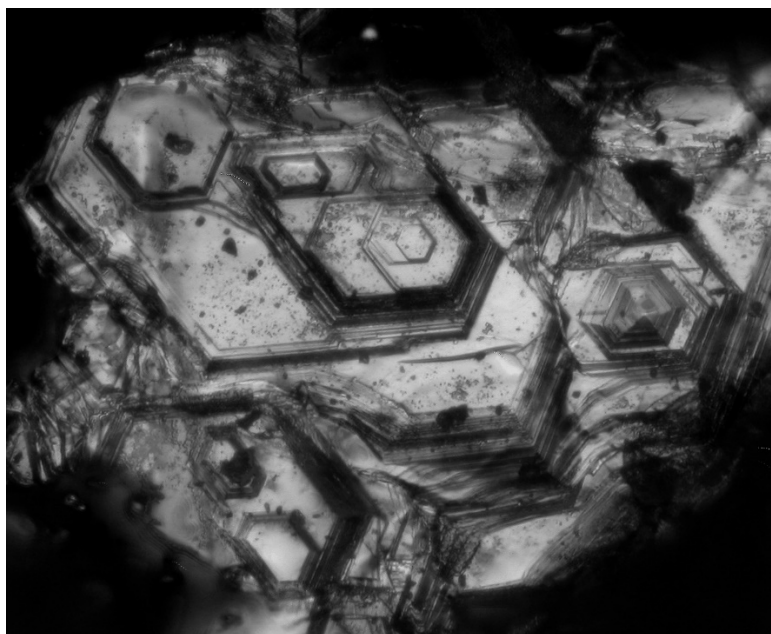


Рис. 6. Микрорельеф поверхности пластинчатого выделения тунгстенита. Снимок под бинокулярным микроскопом, косое освещение. Ширина поля зрения 0,7 мм. Фото М.А. Миракова.

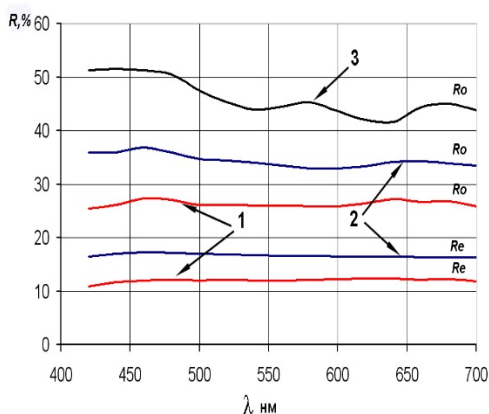
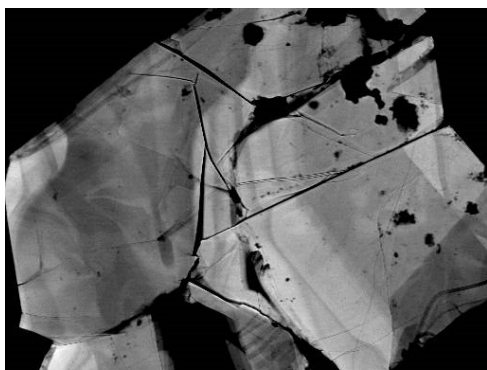


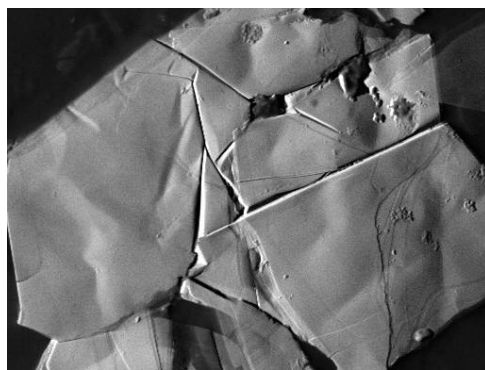
Рис. 7. Спектры отражения тунгстенита с Кухи-Лала: 1 – с низким содержанием молибдена (1.2 мас. % Mo), 2 – с высоким содержанием молибдена (13 мас. % Mo); 1–2 – получены на полированных сечениях зерен, перпендикулярных спайности, 3 – с плоскости спайности по {0001} неполированного спайного выколка.

Поскольку довольно сложно получить хорошо отполированную поверхность тунгстенита, то, веро-

ятно, все замеры в аншлифах отражательной способности минерала в той или иной мере занижены. Отражательная способность нашего тунгстенита со свежего скола (отщепленной по спайности чешуйки) оказалась выше, чем приводимая в литературе. Спектр имеет сложный профиль с двумя максимумами в красной области (спектр 3 на рис. 7). К сожалению, получить относительно точные данные о составе в области (по данным ЭДС анализа, 10 ± 1 мас. % Mo), с которой был получен спектр отражения, не удалось. Осложнения связаны с ростовой зональностью в распределении примесного молибдена в тунгстените, которая хорошо проявлена и в сечениях, параллельных {0001}, и с тем, что тонкая пластинка минерала, помещенная на электропроводную углеродную ленту, несколько деформируется при нанесении токопроводящего углеродного покрытия и под воздействием пучка зонда при анализе на WDS (рис. 8). Двухотражение и анизотропия у тунгстенита очень сильные, хорошо видимые на воздухе. Цветные эффекты ясные в коричневато-серых тонах.



а



б

Рис. 8. Чешуйка (спайный выкол) тунгстенита. а) – вид в режиме BSE (COMPO) – контраста по среднему атомному номеру. Видны зоны роста, отличающиеся содержанием молибдена. б) – вид того же зерна в режиме TOPO (отражающем топографию), на котором видно, что зональность, видимая на предыдущем снимке, действительно связана с различиями в химическом составе разных зон роста, а не обусловлена рельефом.

Химический состав тунгстенита с Кухи-Лала и ассоциирующих с ним минералов

Химический состав тунгстенита с Кухи-Лала и ассоциирующих с ним минералов изучался на сканирующем электронном микроскопе JSM-35CF фирмы JEOL с энергодисперсионным Si(Li)-спектрометром с системой анализа ISIS фирмы Oxford Instruments в Институте геологии АН Республики Таджикистан в г. Душанбе и на рентгеновском микроанализаторе JXA-733 фирмы JEOL, укомплектованном энергодисперсионным Si(Li)-спектрометром с системой анализа INCA Energy 350 фирмы Oxford Instruments и пятью волно-дисперсионными спектрометрами в лаборатории Минера-

логического музея им. А.Е. Ферсмана РАН. Количественный химический состав тунгстенита и карты распределения элементов получены с помощью волно-дисперсионных спектрометров (WDS) при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 25 нА. Анализ проводился по следующим аналитическим линиям с использованием следующих кристаллов-анализаторов и стандартов: S K α (PET) – пирит, W M α (TAP) – W металлический, Mo L L β (PET) – Mo металлический. Время счета на пике – 20 с, на точках фона – по 10 с. Результаты анализов (табл. 2) показывают, что тунгстенит из Кухи-Лалского месторождения содержит от 1 до 30 мол. % MoS₂, а по рентгеновским картам распределения элементов

(рис. 10) видно, что разные зоны роста отличаются содержанием молибдена. Еще более широкие вариации величины отношения W/Mo зафиксированы в минералах ряда тунгستنит – молибденит из шеелитового месторождения Фельберталь, Зальцбург,

Австрия (Höll, Weber-Diefenbach, 1973), и из глиноземистых фенитов Хибинского щелочного массива, Кольский полуостров, Россия (Яковлева и др., 2010).

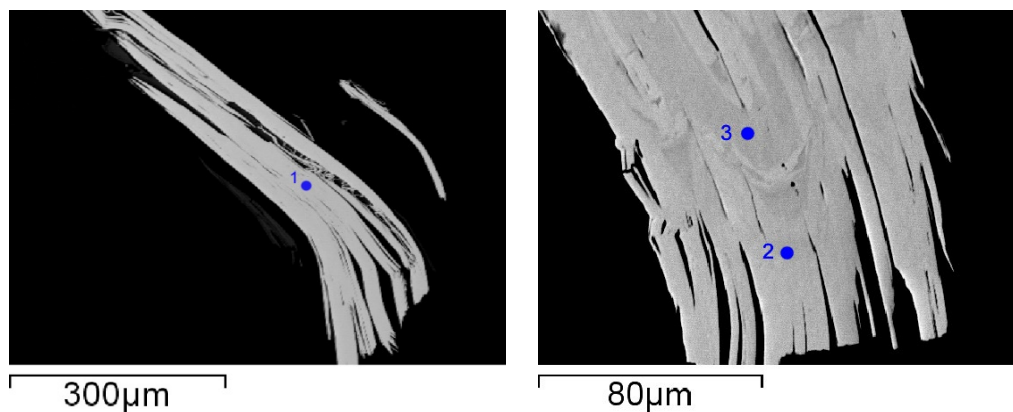
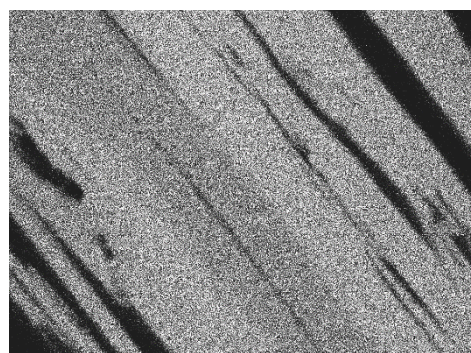
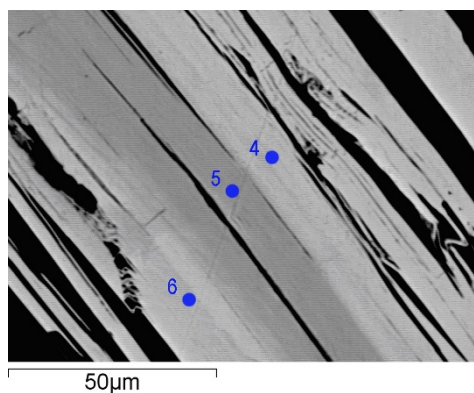
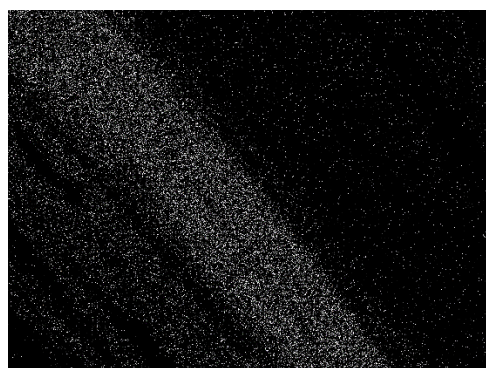


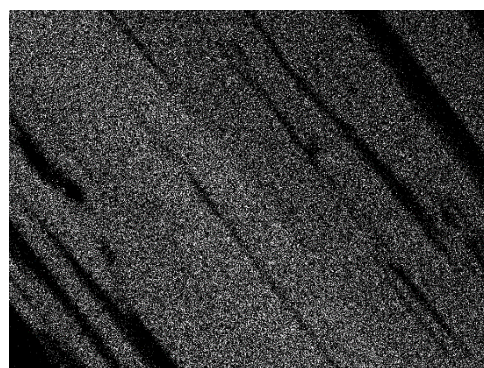
Рис. 9. Сечения поперек спайности пластинок тунгстенита, смонтированных в эпоксидной смоле (черное). Синие точки и цифры – участки анализа и номера анализов в табл. 2.



W Mα



Mo Lβ



S Kα

Рис. 10. Зональность в зерне тунгстенита, видимая в режиме BSE (COMPO) и на рентгеновских картах распределения указанных под рисунками элементов. Синие точки и цифры на изображении в режиме BSE – участки и номера анализов, соответствующие номерам анализов в табл. 2.

Таблица 2. Химический состав тунгстенита (мас.%)

Компо- нент	Кухилал, Ю-3 Памир						Ангокит Бурятия	Vitkov, Чехия
	1	2	3	4	5	6	7	8
W	73.01	67.81	68.00	70.95	56.20	70.33	73.8	68.59
Mo	0.58	4.48	4.71	1.16	12.90	3.40		4.07
S	26.21	27.27	27.45	26.34	30.93	26.73	25.5	27.23
Сумма	99.80	99.56	100.16	98.45	100.03	100.46	99.3	99.89
Формульные коэффициенты при расчете на Σ атомов = 3								
W	0.98	0.87	0.87	0.95	0.65	0.92	1.01	0.88
Mo	0.01	0.11	0.12	0.03	0.29	0.08		0.10
Σ	0.99	0.98	0.99	0.98	0.94	1.00	1.01	0.98
S	2.01	2.02	2.01	2.02	2.06	2.00	1.99	2.01

Примечание. 1–6 – наши данные, номера анализов в табл. соответствуют номерам точек анализов на рис. 9, 10; 7 – микронзондовым ан. (Гетманская и др., 1979); 8 – среднее по 6 микронзондовым ан. (Pašava e.a., 2015).

Рентгеновское изучение тунгстенита

Рентгеновская дифрактограмма тунгстенита с Кухи-Лала получена на дифрактомете ДРОН-3 на Си-излучении с Ni-фильтром в пошаговом режиме (шаг 0.02° , время накопления на точку – 8 с), в качестве внутреннего стандарта использовался германий. Результаты расчета рентгеновской порошковой диаграммы приведены в табл. 3. Они соответствуют полноте $2H$, что хорошо согласуется с микроморфологией рельефа на пластинчатых выделениях минерала. Параметры элементарной ячейки, вычисленные методом наименьших квадратов: $a = 3.161(1)$, $c = 12.343(3)$ Å. Так как для съемки дифрактограммы использовался порошок, полученный из нескольких зерен, которые с большой вероятностью (по аналогии с изученными зернами) были зональными, то рассчитанные параметры ячейки относятся к усредненному составу этих зерен. В твердом растворе $\text{MoS}_2 - \text{WS}_2$ при увеличении доли

вольфрама параметр a изменяется мало, лишь немного уменьшаясь, а параметр c возрастает. Параметры элементарной ячейки тунгстенита с Кухи-Лала занимают промежуточное положение между параметрами чистых MoS_2 и WS_2 , и, конечно же, ближе к параметрам тунгстенита. На рис. 11 показан график зависимости параметра c от состава твердого раствора $\text{MoS}_2 - \text{WS}_2$ с нанесенным на него результатом расчета параметра c для нашего образца. Отметим, что к оценке состава минералов ряда молибденит-тунгстенит по изменению параметров элементарной ячейки следует относиться осторожно, так как отсутствуют данные о параметрах промежуточных членов этой серии, а параметры для чистой фазы WS_2 , приводимые в литературе и в картотеке JCPDS-ICDD имеют заметный разброс.

Таблица 3. Рентгеновские порошковые данные тунгстенита-2H

Тунгстенит Кухи-Лал		Тунгстенит-2H ICDD, 65-7515			Тунгстенит Кухи-Лал		Тунгстенит-2H ICDD, 65-7515		
d, Å	I	d, Å	I	hkl	d, Å	I	d, Å	I	hkl
6.17	100	6.18	999	002			1.5280	85	112
3.086	7	3.09	59	004	1.483	<1	1.4828	26	107
2.738	1	2.7314	179	100			1.4046	27	114
2.672	1	2.6670	263	101	1.362	<1	1.3657	13	200
2.498	<1	2.4983	121	102			1.3574	24	201
2.279	3	2.2765	533	103	1.345	<1	1.3447	23	108
2.057	6	2.0600	65	006			1.3335	12	202
		2.0465	28	104	1.298	<1	1.2963	60	203
1.833	2	1.8328	193	105	1.252	<1	1.2522	53	116
1.645	<1	1.6446	42	106			1.2491	30	204
1.581	<1	1.5770	102	110	1.235	<1	1.2360	4	0.0.10
1.543	3	1.5450	28	008	1.226	<1	1.2269	25	109

Образец с тунгستنитом из Кухи-Лалского месторождения записан в Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН под № 5376/1.

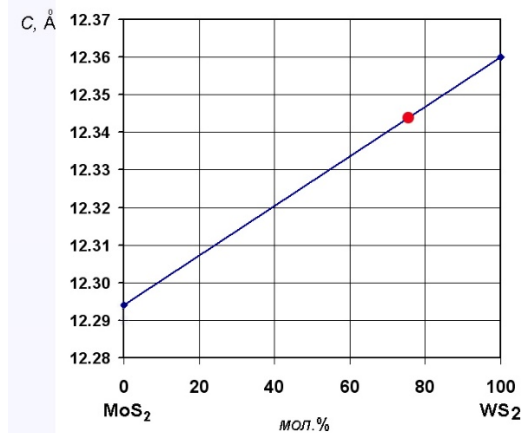


Рис. 11. Зависимость параметра c элементарной ячейки твердого раствора $\text{MoS}_2\text{-WS}_2$, полученная интерполяцией между данными для чистых MoS_2 (из карточки JCPDS-ICDD 65-1954) и WS_2 (из карточки JCPDS-ICDD 65-7515). Красная точка на графике – данные для тунгстенита из Кухи-Лала.

Список литературы:

- Гетманская Т.И., Рябева Е.Г., Сидоренко Г.А., Юркина К.В. (1979) Тунгстенит – новая находка в СССР. // Докл. АН СССР. Т. 247. № 1. С. 194–198.
- Доинчикова О.А., Горшков А.И., Раденко Н.Л., Сивцов А.В., Успенский Е.И. (1994) Включения редкоземельных минералов и тунгстенита в шеелите Верхнекайрактинского месторождения: (Центральный Казахстан) // Записки РМО. Т. 123. № 1. С. 118–130.
- Иванова Г.Ф. (1972) Геохимические условия образования вольфрамитовых месторождений. М.: «Наука». 152 с.
- Киевленко Е. Я. (2000) Геология самоцветов. М.: Земля. 582 с.
- Киселев В.И., Буданов В.И. (1986) Месторождения докембрической магнетизально-скарновой формации Юго-Западного Памира. Душанбе: Дониш. 224 с.
- Лабунцов А.Н. (1930) Геолого-минералогические исследования на Западном Памире и в провинции Бадахшан в Афганистане в 1928 г. // Памирская экспедиция 1928 г. Труды Памирской экспедиции. Вып. IV. Минералогия. Л. С. 1–32.
- Литвиненко А.К. (2003) Генетическая позиция благородной шпинели в магнетизальных скарнах Юго-Западного Памира // Записки ВМО. № 1. С.76–82
- Морозов С.А., Гуревич Я.А. (1973) О физико-химических условиях образования месторождения благородной шпинели Кухилаал на Памире // Докл. АН Тадж.ССР. Т. 16. № 3. С. 47–50.
- Муцинская П.А. (1983) Промышленная концентрация

Выводы

На знаменитом месторождении благородной шпинели Кухи-Лал на Юго-Западном Памире обнаружен тунгстенит-2Н. Эта находка, по-видимому, является первой для тунгстенита в Таджикистане. Возможно, это и первая его находка в магнетизальных скарнах.

Появление тунгстенита на Кухи-Лале свидетельствует о том, что на какой-то стадии формирования месторождения существовали резко восстановительные условия при высокой активности S^{2-} , а наблюдаемая зональность в кристаллах тунгстенита может быть связана с колебаниями $f\text{S}_2/f\text{O}_2$. Возможно, образование тунгстенита происходило в ту же стадию, что и интенсивная графитизация эндо- и экзоскарнов (Россовский, Зильберфарб, 1963; Файзиев, Эльназаров, 2016). Представляется интересным проведение дополнительных работ на месторождении для установления парагенетической ассоциации тунгстенита и его места в общей схеме формирования месторождения.

Благодарности

Авторы благодарят за помощь в проведении полевых работ Ф.К. Рахими, Р.Д. Бахтдавлотова, И. Оймухаммадзода, Р.У. Сабирову и С.А. Эльназарова и за замечания и обсуждение статьи И.В. Пеккова, Д.И. Белаковского, Э.М. Спиридонова, В.Ю. Карпенко и П.Ю. Плечова.

тунгстенита в вольфрамово-ртутном месторождении Тамватней (Северо-Восток СССР) // Зап. Узб. отд. ВМО. Вып. 36. С. 44–48.

Некрасов И.Я., Конюшок А.А. (1982) Физико-химические условия образования тунгстенита // Минер. журн. Т. 4. № 1. С. 33–40.

Поляков А.Ю. (2018) Синтез и оптические свойства нанокompозитов золота и серебра с дисульфидами молибдена и вольфрама с тубулярной и луковичной структурами. Дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук. Москва, 168 с.

Рафаилович М.С., Шевкунов А.Г., Колоскова С.М., Ежов Ю.Б. (2012) Вольфрам как индикатор крупных месторождений золота в черносланцевых толщах // Известия НАН Республики Казахстан. Серия геологии и технических наук. № 6. С. 23–43.

Римская-Корсакова О.М., Троянов М.Д. (1956) Новые данные о тунгстените. // ЗВМО. Ч. 85. № 3. С. 277–285.

Россовский Л.Н., Зильберфарб Л.С. (1963) Шпинель-форстеритовые образования в магнетитовых мраморах месторождения благородной шпинели Кутиаал // Мат. по геол. Памира, вып. 1. С. 274–291.

Спиридонов Э.М., Мурашко М.Н. (2010) Генетическая минералогия Ge, Ga, W, Mo, V, Sn эндогенных руд колчеданно-полиметаллического месторождения Цумб, Намибия // <http://www.minsoc.ru/2010-1-101-0>

Файзиев А.Р., Киселев В.И., Искандаров Ф.Ш., Алидов Б.А. (1978) Температурные условия минералооб-

разования в магнезиально-скарновом месторождении Кухилаал (Юго-Западный Памир) // Термобарогеохимия земной коры и рудообразование. М.: Наука. С. 177–179.

Файзиев А.Р., Эльназаров С.А. (2016) Минералогические особенности и генезис Кухилаалского месторождения благородной шпинели (Юго-Западный Памир). Душанбе: Дошиш, 135 с.

Чайлыгин И.В. (2016) Рудная минерализация высоко-температурных фумарол вулкана Кудрявый (Курилы) // Металлогения древних и современных океанов. Миасс: ИМин УрО РАН. С. 134–137.

Чайлева Т.Н., Безсмертная М.С., Спиридонов Э.М., Азроскин А.С., Папаян Г.В., Виноградова Р.А., Лебедева С.И., Завьялов Е.И., Филлимонова А.А., Петров В.К., Раутиан А.П., Свешишкова О.Л. (1988) Справочник-определитель рудных минералов в отраженном свете. М.: Недра. 504 с.

Эльназаров С. А. (2014) Минералогические особенности и генезис Кухилаалского месторождения шпинели (Юго-Западный Памир). Автореферат дисс. на соискание ученой степени канд. геол.-минер. наук. Казань. 24 с.

Яковлева О.С., Пеков И.В., Брызгалов И.А., Меньшиков Ю.П. (2010) Халькогенидная минерализация в глиноземистых фенитах Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров, Россия) // Новые данные о минералах. Вып. 45. С. 33–49.

Barkov A. Y., Martin R. F., Poirier G., Men'shikov Y. P. (2000a) Zoned tungsten- and molybdenite from a fenitized megacrystalline in the Khibina alkaline complex, Kola Peninsula, Russia // *Canad. Miner.* Vol. 38. № 6. P. 1377–1385.

Barkov A.Y., Martin R.F., Men'shikov Y.P., Savchenko Y.E., Thibault Y., Laajoki K.V.O. (2000b) Edgarite, FeNb₃S₆, first natural niobium-rich sulfide from the Khibina alkaline complex, Russian Far North: evidence for chalcophile behavior of Nb in a fenite // *Contributions to Mineralogy and Petrology.* 138(3), P. 229–236.

Cabral A.R., Zeh A., da Silva Viana N.C., Schirmer T., Lehmann B. (2017) Graphite-(Mo,W)S₂ intergrowth as a palaeoenvironmental proxy in metasedimentary rocks // *Lithos.* 294. P. 412–417.

Canet C., Alfonso P., Melgarejo J.C., Jorge S. (2003) PGE-bearing minerals in Silurian sedex deposits in the Poblet area,

southwestern Catalonia, Spain // *Canad. Miner.* Vol. 41. № 3. P. 581–595.

Gaït R.I., Mandarino J.A. (1970) Polytypes of tungstenite // *Canad. Miner.* Vol. 10. P. 729–731

Harcourt G.A. (1942) Tables for the identification of ore minerals by X-ray powder patterns // *Amer. Min.* V. 27. № 2. P. 63–113.

Harris D.C., Roberts A.C., Thorpe R.I., Criddle A.J., Stanley C.J. (1984) Kiddcreekite, a new mineral species from the Kidd Creek mine, Timmins, Ontario and from the Campbell ore-body, Bisbee, Arizona // *Canad. Miner.* V. 22. № 2. P. 227–232.

Höll R., Weber-Diefenbach K. (1973) Tungstenite-molybdenite solid-solution series from the scheelite deposit of Felbertal (Hohe Tauern, Austria) // *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* H. 1. P. 27–34.

Hsu L.C. (1977) Effects of oxygen and sulfur fugacities on the scheelite-tungstenite and powellite-molybdenite stability relations // *Econ. Geol.* 72, P. 664–670.

Pasava J., Veselovsky F., Drabek M., Svojtko M., Pour O., Klominsky J., Skoda R., Durisova J., Akerman L., Halodova P., Haluzova E. (2015) Molybdenite-tungstenite association in the tungsten-bearing topaz greisen at Vitkov (Krkonoše-Jizera Crystalline Complex, Bohemian Massif): indication of changes in physico-chemical conditions in mineralizing system // *Journal of Geosciences.* 60(3). P. 149–161.

Pekov I.V., Yapaskurt V.O., Polekhovskiy Y.S., Vigasina M.F., Sidra O.I. (2014) Ekplexite (Nb,Mo)S₂(Mg_{1-x}Al_x)(OH)_{2+x}, kaskasite (Mo,Nb)S₂(Mg_{1-x}Al_x)(OH)_{2+x} and manganokaskasite (Mo,Nb)S₂(Mn_{1-x}Al_x)(OH)_{2+x}, three new valleriite-group mineral species from the Khibiny alkaline complex, Kola peninsula, Russia // *Miner. Mag.* V. 78(3). P. 663–679.

Schutte W. J., De Boer J. L., Jelinek F. (1987) Crystal structures of tungsten disulfide and diselenide // *Journal of Solid State Chemistry.* 70. №. 2. P. 207–209.

Stempok M. (1971) The iron – tungsten – sulphur system and its geological application // *Mineral. Deposita.* 6. P. 302–312.

Wells R. C., Butler B. S. (1917) Tungstenite, a new mineral // *Journal of the Washington Academy of Sciences.* V. 7. №. 20. P. 596–599.