

6. Гайдукова В.С. Процессы изменения пирохлора в карбонатитовых месторождениях. — В кн.: Минеральное сырье. 1960, вып. 1, с. 111–120.
7. James T.S., McKie D. Alteration of pyrochlore to columbite in carbonatites of Tanganyika. — Miner. Mag., 1958, vol. 31, N 240, p. 559–570.
8. Gasperin M. Identification aux rayens X des produits obtenus lors de la recristallisation de la betafites. — Bull., Soc. franc. mineral. et cristall. vol. 80, N 4–6, 1957.
9. Lima-de-Faria J. Heat treatment of metamict euxenite, polymignite, yttriotantalite, samarskite, pyrochlore and allanite. — Miner. Mag., 1958, vol. 31, p. 941.
10. Комков А.И. Замечания к статье С.А. Горжевской и Г.А. Сидоренко "Структурный тип самирезита" — Рентгенография минерального сырья, 1971, вып. 8, с. 60–62.
11. Комков А.И., Дубик О.Ю. Кристаллические фазы в системах UO_2 ($U_3O_8 - Nb_2O_5$) и их рентгеновские характеристики. — Рентгенография минерального сырья, 1971, вып. 8.

УДК (549.351.1+549.331.1):553.21

Ю.М. ДЫМКОВ, Т.И. ЛОСЕВА, В.Е. БОЙЦОВ

ИЗМЕНЕНИЕ Cu–Fe-СУЛЬФИДОВ В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ БЕРЦЕЛИАНИТА НА МЕСТОРОЖДЕНИИ РОЖНА (МОРАВИЯ, ЧССР)

В процессе исследования парагенезиса селенидов меди в жилах с различных, преимущественно урановых, месторождений особое внимание уделялось генетическим взаимоотношениям их с сульфидами. Первоначально было установлено, что сульфиды меди образуются позже селенидов и замещают их [1]. Затем было обнаружено замещение борнита умангитом и отмечено, что селениды появляются как эпизод в развитии сульфидной минерализации [2], изучено образование эскеборнита по халькопириту [3], построена схема эволюции сульфидов и селенидов меди [4]. Однако, материалов для детального изучения генетических взаимоотношений ранних сульфидов меди с селенидами не было. Оставался загадкой механизм образования крупных массивных гнезд селенидов — в большинстве месторождений это берцелианит ($Cu_{2-x}Se$) — которые, как правило, встречаются обособленно от сульфидов.

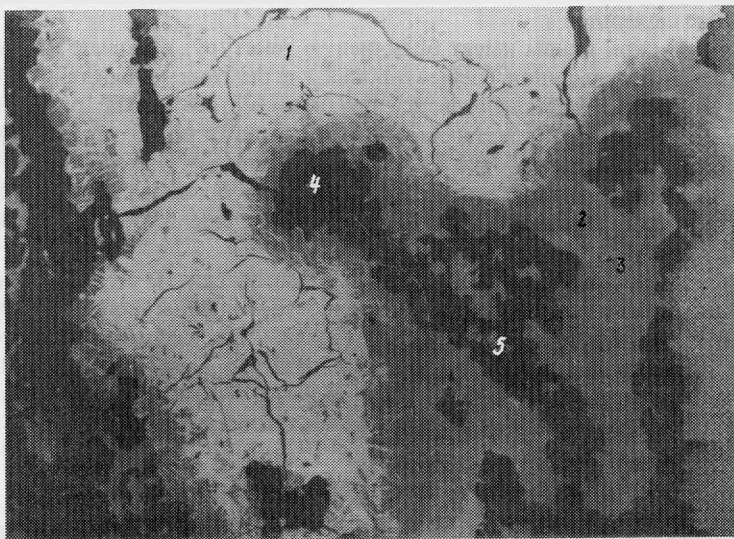


Рис. 1. Перекристаллизованные реликты халькопирита (1) с каймой борнита (2) и халькозина (3).
Микрофото аншлифа, увел. 200
4 — кальцит, 5 — гетит

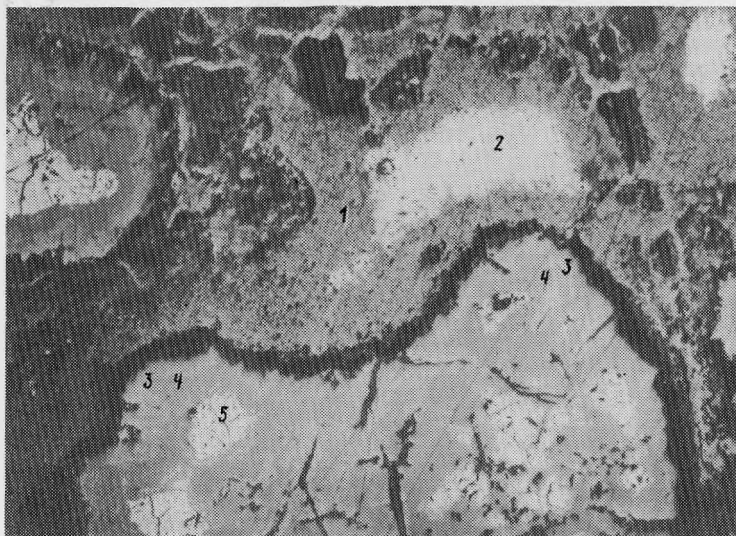


Рис. 2. Контакт берцелианита (1) с гнездами тиррелита (2) и сульфидами меди. Микрофото аншлифа, увел. 50

3 — халькозин, 4 — борнит, 5 — халькопирит. Черное — кальцит-гематитовый агрегат

В этом плане оказались интересными образцы селенидов меди с участка замещения берцелианитом сульфидной линзы, присланные в минералогический музей АН СССР из ЧССР с месторождения Рожна (Моравия).

Один из образцов с разрешения дирекции музея был взят авторами на исследование, разрезан на серию отполированных затем пластин и изучен минераграфически и на микрозонде.

В полированных образцах можно наблюдать четкую картину образования типичных для месторождения Рожна берцелианитовых гнезд в результате замещения сульфидов меди (халькопирита, борнита и халькозина), что существенно уточняет общие представления о генезисе селенидов.

Участок сульфидной линзы имеет брекчиевую текстуру: обломки крупнокристаллического кальцита и сульфидов сцементированы агрегатом кальцита с более мелкими обломками. Отчетливо наблюдаются все признаки метасоматоза: реликты сульфидов меди окружены и пронизаны метасоматическими прожилками красно-бурого агрегата кальцита и окислов железа (рис. 1), широко развиты "раскрошенные" структуры с различным изменением отдельных реликтов. В реликтах сульфидов меди установлены халькопирит, борнит, халькозин и Co-Ni-Cu-сульфид; среди окислов железа — гематит и гетит.

Участок селенидов более плотный; это небольшое (до 10 см) линзовидное гнездо массивной или пятнистой текстуры, сложенное преимущественно берцелианитом, с мелкими (до 1 см в поперечнике) микрогнездами тиррелита, круксита и клаусталита. Берцелианит с микрогнездами тиррелита проникает между реликтами сульфидов, пересекает гетит-гематитовые прожилки (рис. 2), т.е. характеризуется однозначно более поздним по отношению к сульфидам временем образования.

Реликты сульфидов меди

Минераграфически среди сульфидов меди установлены халькопирит, борнит, халькозин в виде нескольких, отличающихся по цвету, разновидностей, а также светлокремовый недиагностированный минерал. Электронно-зондовым микроанализом определен состав сульфидов меди, в том числе отдельных фаз халькозина (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав сульфидов по данным микронзондового анализа, в вес. %
(аналитик Т.И. Лосева, МГРИ)

Халькопирит (эталон Cu, FeS ₂)	Борнит (эталон Cu, FeS ₂)	Халькозин				
		Железистый	Голубая фаза	Голубая фаза	Бледно-серая фаза	Серая фаза
Cu 34,2	62,0	75,5	79,9	80,3	80,7	81,2
Fe 29,0	11,2	4,2	0,27	0,30	0,02	0,33
S 33,0	23,6	17,9	19,8	18,1	18,2	17,9
Se 0,45	1,2	2,5	0,5	0,2	0,3	0,6
Σ 96,65	98,0	100,1	100,5	98,9	99,2	100,0
Cu _{1,045} Fe _{1,005} (S, Se) ₂	Cu _{5,15} Fe _{1,06} (S, Se) ₄	Cu _{2,15} S	Cu _{1,98} S	Cu _{2,24} S	Cu _{2,22} S	Cu _{2,26} S

Микроанализатор Самеса, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток, проходящий через образец 25 кА.
Эталоны и аналитические линии см. в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав сульфида Co, Ni, Cu (аналитик Т.И. Лосева, МГРИ)

Элементы	Эталон	Аналитические линии	Содержание, вес. %	Атомные количества
Co	Co метал.	CoK _α	27,4	0,465
Ni	Ni ₃ S ₂	NiK _α	21,8	0,372
Cu	CuS	CuK _α	9,6	0,151
Fe	FeS ₂	FeK _α	0,9	0,016
S	CuS	SK _α	39,8	1,242
Se	CdSe	SeK _α	0,2–0,3	–
Сумма	–	–	99,5	–

Формула: (Co, Ni, Cu)_{3,22}S₄.

Светло-кремовый сульфид имеет идеальную формулу (Ni, Co, Cu)₃S₄ (табл. 2), т.е. принадлежит к группе линнеита. Отношение катионов Co:Ni:Cu ≅ 3:2:1. Однородность распределения элементов в сульфиде не изучалась. Если основываться на справочных данных, то отмеченный минерал в химическом плане можно рассматривать как промежуточный между зигенитом – (Co, Ni)₃S₄ с a₀ = 9,42Å и карролитом – Co₂CuS₄ с a₀ = 9,48Å. Содержание катионов в зигените (в вес. %) колеблется в пределах: Co 15–26; Ni 29–31; Cu 0–4. В карролите: Co 35–42; Ni 1,7–5,7; Cu 15–20 вес. % [5]. Рентгенографически изученный сульфид определяется как зигенит с параметром кристаллической решетки a₀ = 9,43Å (аналитик Е.Н. Завьялов).

Co-Ni-Cu-сульфид в виде тонкой зернистой метасоматической каймы окружает зерна халькопирита, борнита, образуется по зальбандам кальцит-гетит-гематитовых прожилков, пересекающих зерна сульфидов Cu-Fe. В некоторых зернах ядра халькопирита окружены каймой Co-Ni-Cu-сульфида, а затем каймой борнита. Мелкие линзовидные зернистые прожилки этого минерала (рис. 3) можно встретить во всех сульфидах меди.

Выделено несколько фаз халькозина, отличающихся по цвету в отраженном свете (табл. 1). Почти во всех фазах обнаружены примеси железа и селена. Железо обычно содержится в количестве от 0,02 до 0,33 вес. %, однако встречаются зерна с содержанием железа в количестве от 1,64 до 5,7 вес. %.

Во всех сульфидах обнаружен селен, причем в центре крупных зерен количество

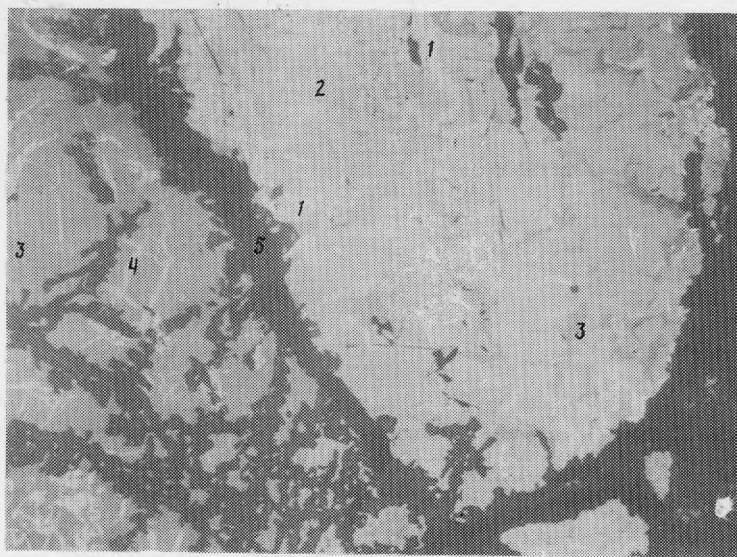


Рис. 3. Зигенит (1) в халькозине (2). Микрофото аншлифа, увел. 100
3 — борнит, 4 — халькопирит, 5 — кальцит-гематитовый агрегат

селена уменьшается примерно вдвое. По этой причине мелкие зерна содержат больше селена, чем крупные — признак вытеснения серы сульфидов селеном. В мелких зернах халькозина количество селена достигает 2 вес. %. По краям зерен содержание селена в халькопирите в среднем 0,1%, в сульфиде Co, Ni, Cu — 0,2–0,3%, в борните 0,9–1,1%.

Селениды

Гнездо берцелианита, как уже отмечалось, более плотное: оно имеет местами массивную текстуру с мелкими пятнистыми выделениями зерен кальцита (рис. 4), с удлиненными (до 1 см в длину) микрогнездами тиррелита, с которым вместе ассоциирует круксит (рис. 2,5).

Селениды, как и сульфиды, изучались на микрозонде и ниже показаны некоторые химические особенности отдельных минералов (табл. 3).

Берцелианит. В ранее изученных на микрозонде образцах селенидов с этого же месторождения, наряду с серой, изоморфно входящей в состав берцелианита, были обнаружены микровключения Cu_2S . Наличие таких включений, по мнению Н.Д. Синдеевой, говорит об ограниченном характере изоморфизма серы и селена [6]. Известно, что с увеличением температуры и давления пределы изоморфных замещений расширяются, а с уменьшением их — сужаются. Поэтому форма нахождения серы в селенидах в виде Cu_2S может служить указателем на их образование в процессе низкотемпературного метасоматоза.

В исследованном образце берцелианита из контактной зоны микровключений сульфидов не обнаружено. Содержание серы в разных частях зерна составляло 0,2–1,1%. По-видимому, вся сера изоморфно замещает селен. Изучение распределения серы (рис. 5,6) показало, что края зерен берцелианита обогащены серой, где ее содержание достигает 1,12%, в то время как центр зерна обеднен серой: содержание серы здесь составляет 0,2–0,3 вес. %.

Тиррелит. Химический состав тиррелита значительно изменяется при переходе от одного зерна к другому, что отличается от результатов, полученных Г.П. Кудрявцевой (см. анализы 1,2 табл. 2 в работе [7]).

В изученных нами зернах тиррелита содержания Ni колебались от 15,8 до 28,4%,

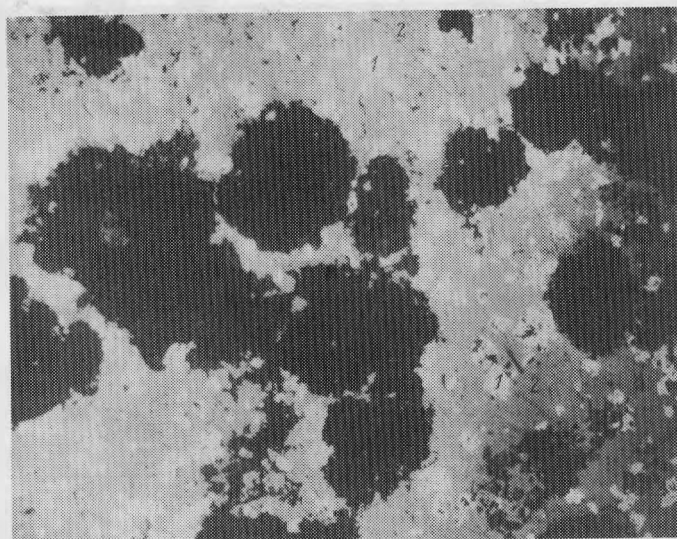


Рис. 4. Тиррелит (1) в берцелианите (2). Микрофото аншлифа, увел. 200

содержания Co — от 1,7 до 14,2%, содержания Cu — от 6,1 до 11,1%. Наиболее часто зерна тиррелита имеют состав, приведенный в табл. 4.

Иногда встречаются зерна тиррелита почти не содержащие кобальта, как, например, это имеет место в зерне 1 (рис. 7). Состав этого зерна, приведенный в табл. 3, показывает, что тиррелит здесь представлен почти чистой разновидностью $(Ni, Cu)_3Se_4$.

Кроме того, в изученных зернах тиррелита наблюдаются значительные изменения состава в пределах одного и того же зерна вследствие зональности зерен тиррелита. Как показывает рис. 7, в 1-м зерне содержание Ni значительно превосходит его содержания во 2-м и 3-м зернах, в то время как содержание Co в нем значительно меньше (всего 1,7% вес.), чем в двух других зернах.

Зерна 2 и 3 имеют ярко выраженную зональность: края зерен обогащены никелем и обеднены кобальтом, следующая зона наоборот обеднена никелем и обогащена ко-

Таблица 3
Химический состав селенидов (аналитик Г.И. Лосева)

Элементы	Берцелианит		Тиррелит		Круксит		Неизвестный минерал		Клаусталит
	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А
Cu	65,0	1,02	6,1	0,096	53,8	0,845	18,1	0,285	1,76
Co	—	—	1,7	0,029	—	—	—	—	0,22
Ni	—	—	28,4	0,485	—	—	—	—	0,65
Pb	—	—	—	—	—	—	59,5	0,288	71,5
Tl	—	—	—	—	15,1	0,074	—	—	—
Se	35,1	0,443	62,0	0,785	30,4	0,385	22,2	0,281	25,7
S	0,14	0,004	0,2	0,006	0,10	0,03	—	—	0,10
Сумма	100,24	—	98,4	—	99,4	—	99,8	—	99,93
Формула	$Cu_{2,28}(Se, S)$		$(Ni, Cu, Co)_{3,09}Se_4$		$(Cu, Tl)_{2,22}(Se, S)$		Cu, Pb, Se		$Pb_{1,1}Se$

А — содержание в весовых процентах, Б — атомные количества.

Эталонные: CuS, CdSe, PbS. Микроанализаторы Сатеса, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток, проходящий через образец, 25 нА.

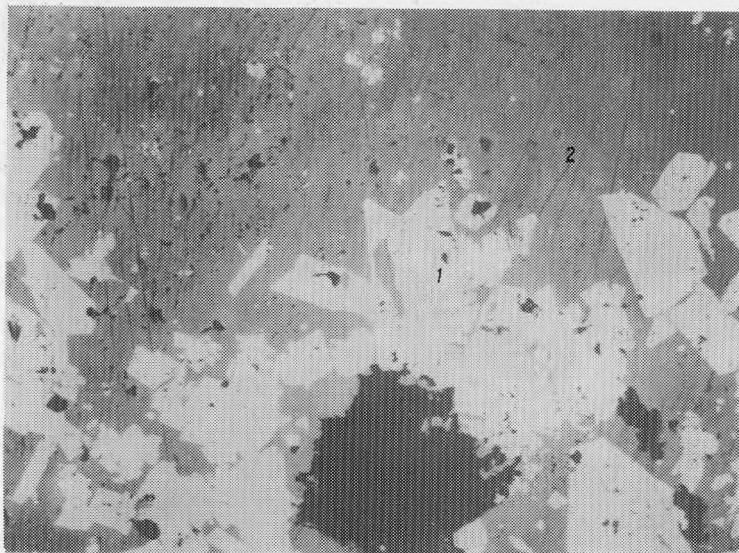


Рис. 5. Кристаллы тиррелита (1) в берцелианите (2)
Микрофото аншлифа, увел. 200

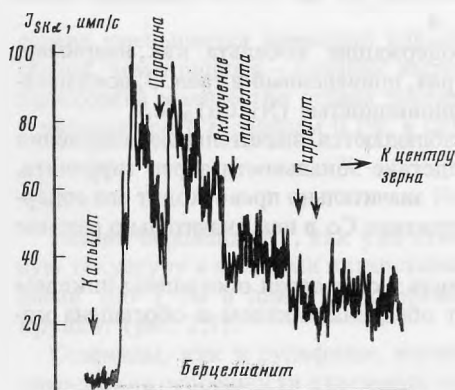


Рис. 6. График распределения серы в краевой части зерна берцелианита

бальтом, а в центре зерна снова наблюдается увеличение содержания никеля и уменьшение содержания кобальта. Из концентрационных кривых (рис. 7) видно, что Ni и Co имеют обратную корреляционную связь, в то время как для Cu и Co характерна (для данных зерен) прямая корреляционная зависимость.

Параметр кристаллической решетки тиррелита (проба из крупного не анализированного на микрозонде зерна) определен Е.Н. Завьяловым (МГРИ), он имеет значение $a_0 = 9,97\text{\AA}$.

Круксит. Химический состав приведен в табл. 3. Серебро, как и в некоторых ранее анализированных образцах в количествах, превышающих 0,1% вес., не обнаружено. Количественный анализ выполнен по эталонам CuS, CdSe и PbS, использованному для определения таллия (в связи с отсутствием эталона на таллий).

Клаусталит. В анализированных зернах обнаружены значительные количества меди (до 5% вес.). Известно, что "наличие небольших количеств Co, Hg и Cu в анализе клаусталита объясняется присутствием минеральных включений" [6]. Однако электронно-зондовые исследования показали, что распределение меди в исследованных зернах клаусталита равномерное, что было бы невозможно при наличии микровключений Cu-содержащих минералов. В тех случаях, когда в исследованных зернах клауста-

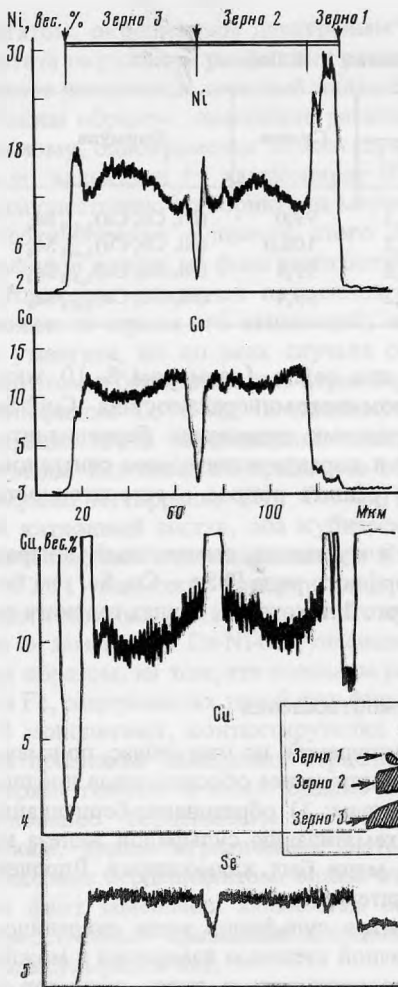


Рис. 7. Графики распределения никеля, кобальта, меди и селена в тиррелите

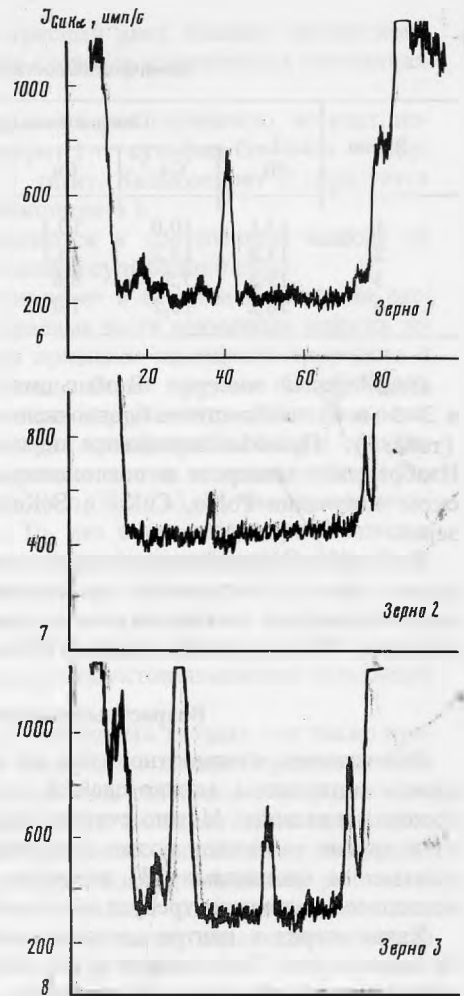


Рис. 8. График распределения меди в клаусталите

лита имеются микровключения тиррелита, они отчетливо фиксируются на концентрационной кривой $\text{CuK}\alpha$, хотя размеры некоторых из них не превышают 0,3 мкм.

В отдельных микрогнездах обнаружена зависимость содержания в клаусталите от размера зерен, которую можно выразить в первом приближении следующим образом: размер зерен ≥ 100 мкм — содержание Cu 0,5–0,7%; размер зерен < 100 мкм — содержание Cu 2–5%.

На рис. 8 представлены концентрационные кривые Cu в разных зернах клаусталита. Кривые 6 и 7 характеризуют распределение меди в клаусталите с размером 90 мкм, а кривая 8 — 30 мкм. Содержание меди в зерне 2 (кривая 7 на рис. 8) примерно 3%, а в зерне 1 (кривая 6) примерно 2%, т.е. при одинаковых размерах зерен содержание меди в них различно. Это говорит о том, что флуоресцентное излучение матрицы, т.е. тиррелита, не ответственно за наличие меди в клаусталите. В противном случае количество меди в обоих зернах было бы одинаковым.

Наложение каких-либо спектральных линий также не может привести к псевдооткрытию меди, так как в районе линии CuK расположена лишь линия $\text{PbL}_{\gamma 4}$, интенсивность которой лежит за пределами обнаружения электронно-зондового метода.

Таблица 4
Химический состав тиррелита (аналитик Т.И. Лосева)

Зерно	Содержание, вес. %					Сумма	Формула
	Ni	Co	Cu	Se	S		
1	17,1	10,0	10,1	62,4	0,2	99,0	(Ni, Co, Cu) _{3,10} Se ₄
2	15,8	11,2	10,1	62,9	0,2	100,0	(Ni, Co, Cu) _{3,08} Se ₄
3	19,8	7,5	8,6	63,3	0,2	99,4	(Ni, Co, Cu) _{2,98} Se ₄
4	16,2	13,2	7,0	62,8	0,2	99,4	(Ni, Co, Cu) _{3,00} Se ₄

Неизвестный минерал. В кальците обнаружены два зерна (размером 8–10 мкм и 3–5 мкм) неизвестного бледно-желтого в отраженном свете минерала состава CuPbSe (табл. 3). Проанализированное зерно окружено тонкими полосками берцелианита. Изображение минерала в поглощенных электронах и характеристическом рентгеновском излучении Pb α , CuK α и SeK α не позволяет решить вопрос о гетерогенности зерен.

Поскольку медь обнаружена и в изученных зернах клаусталита, неизвестный минерал можно также рассматривать как крайний член изоморфного ряда PbSe – Cu₂Se, тем более, что известен соответствующий сульфидный аналог. В некоторых зернах галенита из Абакамы (Чили) установлено до 17% меди [8].

Возрастные и генетические взаимоотношения

Генетические взаимоотношения все еще требуют уточнений, но уже сейчас, по имеющимся материалам, можно сделать некоторые более или менее обоснованные предположения и выводы. Можно считать твердо установленным: 1) образование берцелианита и других селенидов позже сульфидов меди; 2) гематизацию сульфидов железа на контакте с селенидами; 3) первичным сульфидом меди был халькопирит. Впрочем последнее положение требует дополнительных доказательств.

Халькопирит в центре сложных зональных реликтов сульфидов меди сохранился не повсеместно. Халькопирит в них отличается различной степенью изменения и можно наблюдать все переходы от плотного первичного халькопирита в ядрах реликтов к трещиноватым (рис. 1, 2) и полностью перекристаллизованным.

Перекристаллизация здесь не совсем обычна и сопровождается регенерацией, т. е. переотложением с растворением или иным разрушением первичного материала. Появляется халькопирит II, образующий линзовидные метасоматические прожилки в борните (по типу "структур распада"), причем эти прожилки разрастаются от ядер первичного халькопирита (рис. 1). Метасоматический процесс идет по схеме: халькопирит \leftarrow борнит \leftarrow халькопирит II (здесь стрелками указана направленность замещения).

Создается впечатление, что количество железа, вынесенного из халькопирита, было меньше, чем требовалось для образования борнита и избыточное железо пошло на образование халькопирита II.

Одним из ранних метасоматических минералов является сульфид Co-Ni-Cu. Отчетливо видно, что этот сульфид замещает халькопирит и первым откладывается на фронте метасоматических прожилков. Под микроскопом выявляются детали таких взаимоотношений: сульфид Co-Ni-Cu корродируется или пересекается тончайшими прожилками борнита, халькопирита II, халькозина.

Халькозин образует внешнюю зону сложных реликтов сульфидов меди и образует тончайшую вкрашенность, образовавшуюся на разных стадиях метасоматического диспергирования. Замещая реликты халькопирита I или борнит, он создает в отдельных участках ложное представление о последовательности явлений.

Метасоматические прожилки в реликтах сульфидов сложены кальцит-гематитовым

агрегатом, окрашенным дисперсным гематитом в красный цвет. Каемки дисперсного гематита окружают сульфидные реликты, но в более крупных кальцитовых прожилках в центре появляется лучистый желто-бурый гетит.

Таким образом, замещение развивается в отдельном зерне ступенчато, но идет, по-видимому, одновременно на всех ступенях: халькопирит I \leftarrow сульфид Co-Ni-Cu \leftarrow борнит \leftarrow халькозин \leftarrow халькопирит II \leftarrow гематит \leftarrow гетит. Халькопирит II образуется преимущественно по борниту на месте реликтов халькопирита I.

Геохимическая сущность этого процесса заключается в постепенном выносе из сульфидов железа, на фоне частичного выноса и окисления сульфидной серы.

Отложение селенидов начинается с тиррелита. Тиррелит в берцелианите также расположен по краям его выделений; он вырастает в краевые части единичных мелких зерен умангита, но во всех случаях обнаруживаются признаки замещения тиррелита и умангитом, и берцелианитом. Зерна тиррелита несколько более крупные по сравнению с сульфидом Co-Ni-Cu; в количественном отношении тиррелит преобладает и концентрация его в берцелианите выше, чем концентрация сульфида Co-Ni-Cu в сульфидах меди. Нет никаких признаков образования тиррелита за счет замещения Co-Ni-Cu-сульфида. И тиррелит $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu})_3\text{Se}_4$ и сульфид $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu})_3\text{S}_4$ имеют одинаковый катионный состав, оба кубические минералы. То, что в тиррелите преобладает в количественном отношении никель ($\text{Ni} > \text{Co} \cong \text{Cu}$), а в сульфиде кобальт ($\text{Co} : \text{Ni} : \text{Cu} \cong 3 : 2 : 1$) возможно говорит лишь о различии условий кристаллизации.

Хотя прямых доказательств этому нет, логически можно подойти и к предположению о замещении Co-Ni-Cu-сульфида тиррелитом. Это предположение основано, главным образом, на том, что селениды развиваются среди продуктов изменения сульфидов Cu и Fe, содержавших такой сульфид.

В монолитных, контактирующих с сульфидами, селенидных гнездах нет также прямых признаков замещения берцелианитом линзы сульфидов: гнезда берцелианита не содержат гематит и гетит. Однако на контакте сульфидов и селенидов мы видим проникновение берцелианита с крукситом и тиррелитом по кальцит-гематитовым прожилкам, видим ограниченное вытеснение гематит-гетитового агрегата и замещение халькозина берцелианитом, видим оторочки берцелианита вокруг зональных реликтов. Сам факт замещения халькозина берцелианитом не вызывает сомнений, однако непосредственных признаков псевдоморфного образования гнезда селенидов на месте гнезда сульфидов нет.

Образование берцелианита происходило в процессе полного разложения сульфидов. Этот процесс сопровождался выносом железа и сульфидной серы при высокой активности углекислоты. Реликты кальцита в берцелианите перекристаллизованы и некоторые из них приобрели волокнистое строение. С высокой активностью углекислоты связан и вынос окисного железа и активная перекристаллизация в процессе замещения халькозин \leftarrow берцелианит. Гнездо берцелианита формировалось за счет разложения или изменения и полного перераспределения вещества в контактирующем с ним гнезде халькопирита.

Последовательность образования среди селенидов расшифрована недостаточно. Тиррелит встречен в виде относительно крупных кристаллов в гнездах среди берцелианита, а также внутри берцелианитовых зерен; по краям гнезда селенидов и вблизи включений тиррелит образует более мелкие кристаллы (см. рис. 4). Мелкие кристаллы тиррелита в берцелианите окружают кристаллы круксита в то время как крупные кристаллы тиррелита идиоморфны по отношению к крукситу и время образования их неясно.

В промежутках между крупными гнездами берцелианита в кальците можно встретить мельчайшие включения умангита, единичные зерна ферроселлита и других селенидов. В относительно крупных зернах умангита удастся установить, что цепочки идиоморфных мелких кристаллов тиррелита развиваются по границам зерен в умангите, но не известно, какой минерал здесь замещен умангитом. Повсюду в мелких зернах умангита можно видеть признаки замещения его берцелианитом.

Резкая разница в условиях образования селенидов, слагающих мелкие зерна в каль-

ците и более или менее монолитные гнезда может быть вызвана двумя причинами: 1 — мелкие зерна умангита образовались позже основной массы берцелианита; тогда здесь умангит замещается берцелианитом II; 2 — условия в кальцитовых гнездах и в берцелианитовых гнездах были настолько различны, что одновременно в них формировались разные минералы.

Интересно ведут себя окислы железа. Непосредственно по борниту, халькозину или же вокруг зерен халькозина развивается кайма дисперсного буро-красного гематита. В более широких промежутках между реликтами сульфидов, где появляется кальцит, гематитовые, кальцит-гематитовые красные каймы переходят в гетитовые (кальцит-гетитовые, желтые); гетит в них еще дисперсный, но вокруг скоплений зернистого кальцита он перекристаллизовывается в "самшетку" — "бархатные" корочки, сложенные тонковолокнистыми сферокристаллами.

Заключение

Последовательность минералогических и геохимических событий, предшествующих и сопровождающих образование гнезд берцелианита, вырисовывается следующим образом:

Изменение сульфидов:

халькопирит ← борнит ± образование зигенита ← (переотложение халькопирита) ← халькозин + вынос железа

Эволюция окисных форм железа:

разложение халькопирита и других сульфидов = извлечение окисного железа (в халькопирите железо окисное — Fe^{3+}) и образование дисперсного гематита ← гидратация и фазовый переход гематита в гетит ← перекристаллизация гетита.

Отложение селенидов (а/б или а — б?):

а) Монолитные гнезда: тиррелит I ← берцелианит I (основной, резко преобладающий селенид) + крусит;

б) Тонкая вкрапленность: ферроселит (время не уточнено) ← умангит (место? по эскеборниту?) ← тиррелит II ← берцелианит II ← эвкайрит + клаусталлит + $CuPbSe$.

Полученные данные служат важным звеном представлений о генезисе селенидов меди в общем плане.

Образование селенидов по халькопириту может начаться на любой стадии его изменения, причем во всех случаях образуется близкий по соотношению катионов и анионов селенид. По Б.В. Бродину [2], образование селенидов начинается с умангита, замещающего борнит. Изучен ряд селенидов, возникающих при непосредственном замещении халькопирита эскеборнитом и "Cu-Fe-селенидом" (буковитом) [3]. В данной работе прослежено образование селенидов при далеко зашедшем окислении халькопирита — замещение халькозина берцелианитом.

Таким образом, полная картина замещения халькопирита селенидами может быть отображена рядами:



ЛИТЕРАТУРА

1. Бойцов В.Е. Об ассоциации настурана и селенидов в рудах гидротермального месторождения урана. — Атомная энергия, 1966, т. 20, 46.
2. Бродин Б.В. Гидротермальная настурано-коффинито-селенидная ассоциация. — В кн.: Вопросы прикладной радиогеологии. М.: Атомиздат, 1967, вып. 2.
3. Бойцов В.Е., Дымков Ю.М. Уран-селен-ва-

- надиевое оруденение карбонатно-настурановых жил. — В кн.: Месторождения урана: зональность и парагенезисы. М.: Атомиздат, 1973.
4. Дымков Ю.М. Природа урановой смоляной руды. Вопросы генетической минералогии. М.: Атомиздат, 1973.
 5. Минералы. Справочник, т. I. Изд-во АН СССР, 1965.
 6. Синдеева Н.Д. Геохимия и минералогия селена. — В кн.: Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. М.: Наука, 1964, т. 1, 2.
 7. Коваленкер В.А., Бойцов В.Е., Вьяльсов Л.Н., Кудрявцева Г.Н., Басова Г.В. Новые данные по минералогии селенидов Моравии (ЧССР). — Изв. АН СССР, Сер. геол., 1976, № 5.
 8. Clark A., Sillitoe R.H. Cuprum galena solid solution. Zibillir mining district, Abacama. — Amer. Miner., 1961, vol. 56, N 11—12.

УДК 549.514.8: (543.226+542.422.8)

Г.А. ДЫМКОВА, П.В. ПРИБИТКОВ, Н.Г. НАЗАРЕНКО,
Ю.М. ДЫМКОВ, И.И. ШИЛЯКОВА, В.Д. КОЗЫРЬКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННОСТИ НАСТУРАНОВ И ПРОДУКТОВ ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

Обширные материалы по минералогии и кристаллохимии природных окислов урана-настурана и уранинита неоднократно обсуждались в печати; в последние годы — Е.С. Макаровым [1], В.А. Киркинским [2], Ю.М. Дымковым [3], Г.А. Сидоренко [4] и др. Тем не менее ряд важных представлений до сих пор надежно не обоснован. Так, все еще недостаточно доказательств существования в природе самостоятельной фазы U_4O_9 , хотя она и положена Г.Б. Наумовым [5] в основу термодинамических расчетов при построении модели гидротермального процесса уранового рудообразования. Установленная В.А. Киркинским [6] пропорциональность изменения (при прокаливании) параметра решетки окислов урана и содержания свинца в них, по-видимому, недостаточна для подтверждения "принудительного" изоморфизма $Pb^{2+} \rightarrow U^{4+}$. Вместе с тем зависимость размера кристаллической решетки от содержания свинца в настуранах, которая могла бы служить прямым подтверждением изоморфизма, по мнению В.М. Ершова и др. [7], отсутствует. Многие вопросы, в том числе и положение свинца в кристаллической решетке настурана и уранинита, пытаются решить путем прокаливании минералов. Надо сказать, что здесь также еще далеко не все ясно. Так, например, В.И. Жукова (цит. по [3]) сомневается в правильности отнесения появляющейся при прокаливании фазы с $a_0 = 5,38 \text{ \AA}$ к окислу урана $UO_{2,6}$. Ею высказано предположение в том, что продукты прокаливании настуранов с $a_0 \approx 5,38 \text{ \AA}$ принадлежат уранату кальция — CaU_2O_6 . В этом плане проведена ревизия материалов.

Большое значение для генетической и технологической минералогии окислов урана имеют сведения о гетерогенности настуранов. Расшифровка неоднородности сферолитов и сферокристаллических зерен настурана помогает восстановить онтогенетические и парагенетические особенности первичных руд, в частности, установить скрытые признаки преобразования и изменения настурана¹. Данные о растворении отдельных фаз настурана и коффинита могут быть использованы для качественной оценки технологических свойств руд в отношении подземного выщелачивания и переработки [10].

В процессе минералого-технологических исследований урановых смолков были получены новые данные о гетерогенности (многофазности) настуранов, которые существенно дополняют ранее опубликованные [3, 11, 12] материалы.

В ранее проведенных работах исследовались выделения настурана из жил пятиметальной формации Рудных гор, из калцит-настурановых и доломит-настурановых жил U-Pb-Zn-формации Судет и Богемского массива. В настоящей работе полученные данные дополнены результатами изучения образцов настурана из железоурановой (обр. 1204, 001, 430, 533, 370), уран-молибденовой (обр. 221, А-3) и пятиметальной формации

¹ Примеры можно найти в работах [8, 9].