

Ф. В. ЧУХРОВ, В. М. СЕНДЕРОВА, М. Т. ЯНЧЕНКО

О СОДЕРЖАНИИ СВИНЦА И МЕДИ В ВИСМУТИНАХ  
ИЗ СЕВЕРО-КОУНРАДСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Висмутин принадлежит к числу наиболее распространенных минералов Северо-Коунрадского молибдено-вольфрамового месторождения (Прибалхашье).

Особенно характерна ассоциация этого минерала с вольфрамитом. Более редкими его спутниками являются пирит и халькопирит. Распределение висмутина в рудных жилах неравномерное. Наблюдается известная концентрация его выделений в призальбандовых частях жил. По отношению к жильному кварцу висмутин обнаруживает ясный идиоморфизм. Частью он образует выделения в периферических частях крупных кристаллов кварца, местами выдается из них в друзовые полости. По сравнению с вольфрамитом и пиритом кристаллизация висмутина происходила раньше, что подтверждается его идиоморфизмом по отношению к этим минералам. По периферии выделений висмутина часто наблюдаются выделения халькопирита.

Зерна висмутина в большинстве случаев более или менее удлиненные, монокристалльные. Некоторые кристаллы по длинной оси образуют слабые коленчатые изгибы; в местах изгибов наблюдаются признаки перелома. Длина выделений висмутина достигает 4—5 см. Внутри их нередко наблюдаются включения кварца, вытянутые по длинной оси кристаллов висмутина.

Для выяснения особенностей состава висмутина были выполнены анализы четырех образцов с глубины 50 м (табл. 1) и одного образца — с глубины 150 м (обр. 5).

Для всех анализированных висмутинов характерно повышенное содержание свинца и меди. Заметные под микроскопом включения свинцовых минералов в анализированных образцах отсутствуют. Чтобы решить вопрос, входят ли свинец и медь в решетку висмутинов или образуют в массе последних тончайшие выделения, неразличимые под микроскопом, было проведено специальное рентгеновское изучение анализированных висмутинов.

Возможность вхождения свинца и меди в решетку висмутина достаточно обоснована в литературе (Wickman, 1952). Как показал Падера (Padera, 1956), существует изоморфный ряд висмутинов ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) — айкинит ( $\text{CuPbBiS}_3$ ), членами которого следует считать рецбаниит, гладит, хамарит, линдстрёмит.

По Викману (Wickman, 1952), замещение висмута свинцом в висмутине компенсируется вхождением в решетку одновалентной меди, ионы которой настолько малы, что могут занимать интерстиции без значитель-

Таблица 1

Компоненты	Обр. 1		Обр. 2		Обр. 3		Обр. 4		Обр. 5	
	вес. %	атомные количества	вес. %	атомные количества	вес. %	атомные количества	вес. %	атомные количества	вес. %	атомные количества
Bi	71,09	0,340	72,90	0,349	61,89	0,296	67,25	0,322	62,30	0,298
Pb	8,50	0,041	5,02	0,024	10,40	0,050	9,56	0,046	13,73	0,066
Cu	2,00	0,031	3,18	0,050	6,53	0,102	5,36	0,084	4,76	0,074
Fe	0,20	—	0,00	—	0,10	0,001	0,00	—	0,02	—
Ca	0,00	—	0,00	—	0,00	—	0,00	—	—	—
Mg	0,00	—	0,00	—	—	—	0,00	—	—	—
Mn	0,00	—	0,00	—	—	—	—	—	—	—
Ag	—	—	—	—	1,08	0,010	0,11	0,001	0,91	0,008
S	17,98	0,561	17,82	0,557	18,20	0,568	17,63	0,551	17,77	0,555
Sb	—	—	Следы	—	—	—	0,10	0,001	—	—
As	0,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Se	0,04	0,0005	0,06	0,0007	—	—	Следы	—	—	—
Te	0,12	0,001	0,13	0,001	0,30	0,0024	—	—	—	—
Нерастворимый остаток	0,70	—	1,01	—	0,68	—	—	—	0,48	—
Сумма	100,63	—	100,12	—	99,18	—	100,01	—	99,97	—
Отношение атомных количеств: (Cu + Ag): (Pb + Fe): (Bi + Sb): (S + Se)	0,031:0,041:0,340:0,562		0,050:0,024:0,349:0,557		0,112:0,051:0,296:0,568		0,085:0,046:0,323:0,551		0,082:0,066:0,298:0,555	
Формула	0,016 Cu <sub>2</sub> S:0,041 PbS:0,170 Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . Дефицит серы — 0,05		0,025 Cu <sub>2</sub> S:0,024 PbS:0,175 Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . Дефицит серы — 0,016		0,056 Cu <sub>2</sub> S:0,051 PbS:0,148 Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . Избыток серы — 0,017		0,042 Cu <sub>2</sub> S:0,046 PbS:0,161 Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . Дефицит серы — 0,020		0,041 Cu <sub>2</sub> S:0,066 PbS:0,149 Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . Избыток серы — 0,001	
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> : PbS	4,14:1,00		7,29:1,00		2,96:1,00		3,50:1,00		2,26:1,00	
Pb: Cu	1,32:1,00		0,48:1,00		0,45:1,00		0,55:1,00		0,80:1,00	

ного расширения решетки. Данные химических анализов висмутинов из Северо-Коунрадского месторождения показывают, что в них наряду со свинцом содержится медь, причем в образце 1 отношение числа атомов свинца к числу атомов одновалентной меди составляет  $1,32 : 1,00$ , в образцах 2—4 — около  $0,5 : 1,0$ , в образце 5— $0,83 : 1,00$ , т. е. количество меди в первом образце является недостаточным (неполная компенсация), а в остальных образцах — избыточным, очевидно, за счет очень тонкой примеси медных минералов; из них в образце 3 обнаружены тонкие включения халькопирита, а в образце 4 — пленки ковеллина.

По весовому составу и по соотношениям молекулярных количеств  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  и  $\text{PbS}$  образцы 3 и 4 существенно не отличаются от устарасита ( $\text{PbS} \cdot 3\text{Bi}_2\text{S}_3$ ), который М. С. Сахарова (1955) рассматривает как самостоятельный минеральный вид. Образец 5 по соотношению молекулярных количеств  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  и  $\text{PbS}$  близок к бончевиту ( $\text{PbBi}_4\text{S}_7$ ), описанному И. Костовым (I. Kostov, 1958).

Чтобы выяснить, насколько компенсация медью при замещении висмута свинцом характерна для висмутинов, рассмотрим некоторые данные о висмутинах из других месторождений.

По Коху (Koch, 1930), для чистого висмутита из Вошкё в Румынии характерно следующее содержание примесей (в процентах):  $\text{Cu} - 0,57$ ,  $\text{Pb} - 0,69$ ,  $\text{Fe} - 0,40$ , отношение атомных количеств ( $\text{Pb} + \text{Fe}$ );  $\text{Cu}$  равно  $1,00 : 0,90$ . В висмутине из Синелоо в Мексике содержится  $6,032\%$   $\text{Pb}$  и  $1,67\%$   $\text{Cu}$  (Mellville, 1892), что отвечает атомному отношению  $\text{Pb} : \text{Cu} = 1,0 : 0,93$ . Висмутин из месторождения Кара-Оба в Бет-Шак-Дала содержит  $3,24\%$   $\text{Pb}$  и  $0,80\%$   $\text{Cu}$ ; атомное отношение  $\text{Pb} : \text{Cu} = 1,00 : 0,81$ .

Из приведенных выше данных следует, что для некоторых висмутинов, содержащих свинец, характерен недостаток меди, необходимый для полной компенсации вхождения свинца в решетку висмутита. По литературным данным, недостаток меди характерен также и для некоторых рецбаниитов, которые рассматриваются как промежуточные члены изоморфного ряда айкинит — висмутин (Padera, 1956). В висмутине из Устарасая в Западном Тянь-Шане, содержащем  $3,37\%$   $\text{Pb}$ , медь не обнаружена; в минерале, названном устараситом и содержащем  $10,51-11,35\%$   $\text{Pb}$ , содержится всего лишь  $0,30-0,74\%$   $\text{Cu}$ , что не позволяет рассматривать этот минерал как член ряда висмутинов — айкинит. Практически не содержащие меди висмутины и устараситы, возможно, содержат тонкие включения галенита, неразличимые под микроскопом.

Для решения вопроса о форме фиксации свинца и меди висмутита из Северо-Коунрадского месторождения были подвергнуты рентгеновскому изучению.

Приготовление образцов и получение рентгенограмм проводилось по возможности в одинаковых условиях, чтобы исключить различия, обусловленные продолжительностью экспозиции, условиями проявления и другими причинами. Это в данном случае весьма важно, так как свинец и медь содержатся в висмутинах в относительно небольших количествах, и независимо от того, входят ли они в решетку висмутита или принадлежат тонким включениям других минералов, о различиях в рентгенограммах можно говорить лишь после устранения объективных помех.

Как известно, рентгенограммы отдельных членов изоморфных рядов могут отличаться от рентгенограмм других членов тех же рядов значениями межплоскостных расстояний и, следовательно, параметрами, а также интенсивностями соответствующих отражений. Изменение параметров объясняется различием величины радиусов ионов, которые изоморфно замещают друг друга.

Таблица 2

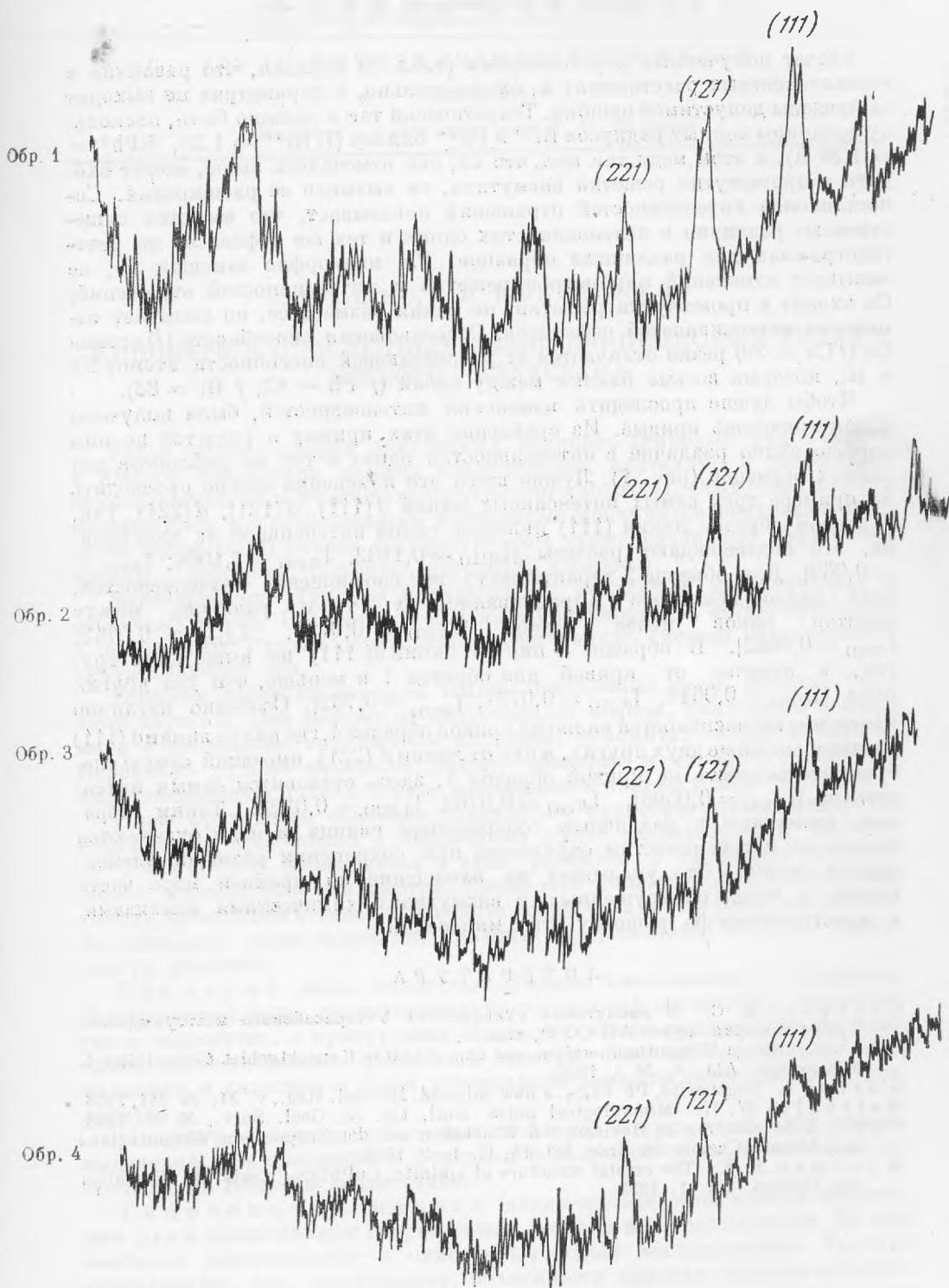
## Межплоскостные расстояния висмутина

I		II		III		IV		hkl
I	d	I	d	I	d	I	d	
4	3,91	3	4,05	3	3,94	3	3,95	(220)
10	3,54	10	3,54	7	3,54	8P	3,51	(130) (411)
10	3,10	10	3,12	10	3,10	10	3,13	(121)
7	2,82	8	2,82	10	2,81	10	2,83	(040) (221)
3	2,71	2	2,72	3	2,72	1	2,73	(410)
3	2,61	2	2,63	3	2,63	2	2,64	(131) (330)
6P. дВ	2,52	5	2,50	4P. дВ	2,44	3	2,48	(240) (420)
5	2,25	5	2,24	2	2,32	3	2,25	(150)
				2	2,22			
3	2,11	4	2,11	3	2,11	3	2,11	(250) (421)
3	1,991	4	2,00	7	1,995	6	2,00	(440) (051)
10P. дВ	1,916	8	1,946	7	1,948	6	1,952	(431) (151)
3	1,886			7	1,922			(202) (600)
3	1,859							(441)
10	1,733	9	1,736	7P	1,733	7	1,736	(351) (132)
4	1,560	4	1,567	5	1,560	7	1,572	(270)
2	1,530	2	1,533					(370)
2	1,501	3	1,495	5	1,495	3	1,504	
5	1,481							
3дФ	1,431	4	1,435	2дФ	1,445	3	1,449	
4	1,384	5	1,387	6	1,383	6	1,383	
3	1,353	2	1,358	2	1,356			
7дФ	1,309	7	1,315	6	1,310	7	1,316	
3дФ	1,250	4	1,266	3дФ	1,262	6	1,265	
3	1,212				1,186			
3дФ	1,188			2	1,161	6	1,144	
9	1,141	6	1,143	4дФ	1,144			
1	1,126							
4	1,102	4	1,103	3дФ	1,109			
2	1,084							
1	1,069	3	1,069					
8	1,057							
3	1,034							
3	1,020							
ддФ	1,010							

Минералы изоморфного ряда висмутинов — айкинит принадлежат к одной пространственной группе  $Pbnm = D_{2h}^{16}$ ; их постоянные решетки существенно не отличаются:

для  $\text{CuPbBiS}_3$   $a = 11,64 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,00 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,30 \text{ \AA}$ ;

для  $\text{Bi}_2\text{S}_3$   $a = 11,27 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,97 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,13 \text{ \AA}$ .



Фотометрические кривые для четырех образцов висмутита из Северо-Коунрадского месторождения

Расчет полученных рентгенограмм (табл. 2) показал, что различия в межплоскостных расстояниях и, следовательно, в параметрах не выходят за пределы допустимой ошибки. Теоретически так и должно быть, поскольку величины ионных радиусов  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  близки ( $R \text{Bi}^{3+} = 1,20$ ,  $R \text{Pb}^{2+} = 1,26 \text{ \AA}$ ), и атом меди так мал, что он, как отмечалось выше, может входить в промежутки решетки висмутита, не вызывая ее расширения. Сопоставление интенсивностей отражений показывает, что имеются существенные различия в интенсивностях одних и тех же рефлексов на рентгенограммах для различных образцов. Pb, изоморфно замещая Bi, не вызывает изменений параметров решетки и интенсивностей отражений; Cu входит в промежутки решетки, не меняя размера ее, но вызывает изменение интенсивностей рефлексов. Рассеивающая способность ( $f$ ) атомов Cu ( $f \text{Cu} = 29$ ) резко отличается от рассеивающей способности атомов Pb и Bi, которые весьма близки между собой ( $f \text{Pb} = 82$ ;  $f \text{Bi} = 83$ ).

Чтобы лучше проследить изменения интенсивностей, были получены фотометрические кривые. Из сравнения этих кривых и расчетов по ним хорошо видно различие в интенсивностях одних и тех же рефлексов для разных образцов (рис. 1). Лучше всего эти изменения можно проследить на примере трех самых интенсивных линий  $d(111)$ ,  $d(121)$ ,  $d(221)$ . Так, в первом образце линия (111) является самой интенсивной из этой тройки, что подтверждают расчеты [ $I_{d(111)} = 0,1132$ ;  $I_{d(121)} = 1,1004$ ;  $I_{d(221)} = 0,069$ ]. Для образца 2 характерно то же соотношение интенсивностей, хотя видно некоторое выравнивание их, т. е. различие между высотой пиков менее резкое [ $I_{d(111)} = 0,0758$ ;  $I_{d(121)} = 0,0742$ ;  $I_{d(221)} = 0,0682$ ]. В образце 3 пик от линии  $d(111)$  не выше двух других, в отличие от кривой для образца 1 и меньше, чем два других пика [ $I_{d(111)} = 0,0649$ ;  $I_{d(121)} = 0,0737$ ;  $I_{d(221)} = 0,762$ ]. Особенно наглядно изменение интенсивностей видно на кривой образца 4, где пик от линии  $d(111)$  значительно ниже двух других, а пик от линии  $d(221)$ , имеющий самую слабую интенсивность на кривой образца 1, здесь становится самым интенсивным [ $I_{d(111)} = 0,0596$ ],  $I_{d(121)} = 0,0769$ ,  $I_{d(221)} = 0,0828$ . Таким образом, висмутиты с различным содержанием свинца и меди отличаются только по интенсивностям отражений при сохранении размеров элементарной ячейки. Это указывает на вхождение по крайней мере части свинца и меди, обнаруженных в висмутитах химическими анализами, в кристаллическую решетку этих минералов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Сахарова М. С. О висмутовых сульфосолях Устарасайского месторождения. Труды Минерал. музея АН СССР, вып. 7, 1955.
- K o s h S. Einige Wismuthminerale aus dem Bănăter Kontaktgebiet Centralblatt f. Mineralogie, Abt. A, № 2, 1930.
- K o s t o v I. Bonchevite,  $\text{Pb Bi}_4\text{S}_7$ , a new mineral. Mineral. Mag., v. 31, № 241, 1958.
- M e l l v i l l e W. H. Mineralogical notes. Bull. Un. St. Geol. Surv., № 90, 1892.
- P a d e r a K. Beitrag zu Revision der Mineralien aus der Gruppe von Wismuthglanz und Alkinit. Chemie der Erde, Bd. 18, H. 1—2, 1956.
- W i c k m a n F. E. The crystal structure of aikinite,  $\text{CuPbBiS}_3$ . Arkiv för Mineralogi och Geologi, Bd. 1, 1952.