

УДК 551.21

© 1995 г. ГЛАВАТСКИХ С. Ф.

МЕТАЛЛООБРАЗОВАНИЯ В ПРОДУКТАХ ЭКСГАЛЯЦИЙ БОЛЬШОГО ТРЕЩИННОГО ТОЛБАЧИНСКОГО ИЗВЕРЖЕНИЯ (Камчатка)

В результате проведенных исследований на Втором конусе Северного прорыва БТТИ в камере «Трубка» установлены самородные металлы, интерметаллические соединения, сплавы, металлы, карбидная минерализация и сопутствующие им минералы. Все они являются индикаторами миграции и концентрации рудных компонентов в особых восстановительных условиях, которые создавались при фракционировании эндогенного флюида, отделившегося от базальтового расплава. Переход от магматического процесса к постмагматической стадии (пневматолитовой) вызывает самородное металлообразование. Накопление продуктов эксгаляций происходит в участках интенсивной газовой фильтрации и является ее минеральным отражением. Выявлены и охарактеризованы минеральные зоны, условия их распространения и место в последовательном развитии эксгаляционного процесса. Показаны условия локализации, пути трансформации частиц в конкретные кристаллические фазы, тенденция перехода в другие минеральные виды вследствие разнообразных причин, главным образом за счет понижения температуры металлоносной газовой смеси. Установлены соотношения самородных металлов, интерметаллидов, а также включения в них, что исключает техногенную природу и свидетельствует о дефиците серы при их образовании. Перенос металлов, вероятно, осуществляется в форме комплексных соединений галогенидов и в виде элементоорганических соединений.

METAL FORMATIONS IN EXHALATIVE PRODUCTS OF THE LARGE TOLBACHIK FISSURE ERUPTION (KAMCHATKA), by G l a v a t s k i k h S. P. Native metals, intermetal compounds, metallites, carbides and associated minerals were identified in the Trubka chamber at the Second cone of the Northern breakthrough of the Large Tobachik Fissure Eruption. All of them are indicators of migration and concentration of ore components in specific reducing conditions which can arise at fractionation of endogenic fluid separated from basaltic melt. Transition from magmatic process to postmagmatic (pneumatolytic) stage causes native mineral formation. Accumulation of exhalative products occurs in the area of intensive gaseous filtration and is its mineral reflection. Mineral zones, conditions of their distribution and their place in the consecutive development of the exhalative processes are described. This paper discusses the conditions of localization, ways of particle transformation into specific crystal phases, and tendency to grade to the other mineral species as a result of different factors, mainly decrease of temperature of metal-bearing gaseous mixture. Rations are determined of native metals and intermetal compounds. Inclusions in them are also distinguished that excludes their technogenic nature and testifies to sulfur deficit during their formation. Metals are probably transported as complex halide compounds and element-organic compounds.

(Received April 29, 1994)

Institute of Volcanology, Far East Division, Russian Academy of Sciences, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683006, Russia

Настоящая статья является логическим продолжением предыдущих работ автора по современному эксгаляционному минералорудообразованию на базальтовом шлаковом конусе Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения (БТТИ). В работе приведены новые данные, а также расширены и детализированы результаты исследований по самородным металлам, интерметал-

лическим соединениям и сопутствующим им минералам, но не представлен полный список обнаруженных минеральных фаз, поскольку исследование их еще не закончено. Охарактеризованы минеральные зоны, условия их распространения и место в последовательном развитии эксгаляционного процесса. Показаны условия локализации, пути трансформации частиц в конкретные кристаллические фазы, тенденция перехода в другие минеральные виды вследствие разнообразных причин, главная из которых — понижение температуры металлоносной газовой смеси. Установлены соотношения самородных металлов, интерметаллидов, а также включения в них, что исключает техногенную природу и свидетельствует о дефиците серы при их образовании.

Накопление продуктов эксгаляций, сформированных из высоковосстановительного газового флюида происходит в участках интенсивной газовой фильтрации. Минералогические исследования позволили определить пути движения флюида и выявить широкий комплекс минералообразующих фаз [3].

Второй конус Северного прорыва БТТИ сложен шлаками, средний состав их отвечает магнезиальному типу базальтов с умеренной щелочностью. На южном склоне кратера этого конуса проходит кольцевая трещина, которая соединяется с магмовыводящим каналом, расположенным непосредственно на оси прорыва БТТИ [1]. Здесь на месте пересечения кольцевой трещины с радиальной существовал сосредоточенный выход газа (450°C) — фумарола «Трубка». Состав газа наиболее высокотемпературной фумаролы «Новая» (700°C), расположенной гипсометрически выше на той же кольцевой трещине (мас. %): H_2O — 4,88; HF — 0,037; HCl — 0,0261; SO_2 — 0,0856; O_2 — 19,65; $\text{N}_2 + \text{Ar}$ — 75,35. В конденсатах определены значительные содержания NH_4 , Na , K , Al , Si , Zn , Pb , Sn , Cu , в частности (мг/м^3): Zn — 10,3; Cu — 0,09; Ni — 0,01; Fe — 4,6; S — 217 [9]. Из-под экрана глыбы плотного базальта уплощенной формы (размером $1 \times 1,3$ м) в настоящее время наблюдается выход (5×6 см) фумаролы «Трубка», с поверхности обрамленной корочкой фторидов с налетом гематита и тенорита.

Зона мощностью от 1—2 до 20 см вокруг камеры «Трубка» представлена различными по величине обломками вулканитов, обеленными вследствие развития фторидных корок и слабо проявленного процесса пневматолитового метасоматоза. В целом здесь преобразование базальтовых шлаков носит узколокальный характер. Величина площади, глубина и степень изменения пород зависят от количества сосредоточенных выходов и длительности активно действующих газовых струй. Для зон интенсивной газовой фильтрации характерно образование фторидных и фторидно-кремнистых метасоматитов, в которых ральстонит занимает ключевые позиции.

Воздействие вулканического газа на шлаки выразилось в развитии продуктов эксгаляций на стенках пустот, трещин либо на контактах обломков частично уплотненного сыпучего материала в виде корочек и налетов. Они представлены срастаниями мелких кристаллов диопсида, ортоклаза, флогопита, кварца, в которых установлены (в виде включений и нарастаний) зерна ильменита и магнетита. В порах присутствуют галит, сильвин, магнетит, ильменит, рутил, анатаз, гематит, тенорит, шербинаит, корунд, шарики стекла и редкие округлые выделения кварца диаметром до 2 мм. В то же время в камере «Трубка» в порах шлака обнаружены самородные металлы, интерметаллические соединения, сульфиды, карбиды. С глубиной количество, разнообразие интерметаллидов и самородных металлов увеличивается, а количество окислов уменьшается. Состав эксгаляционных продуктов свидетельствует о многофакторной природе, связанной с интенсивностью газового флюида, а главное — с температурой. Кроме того, в камере «Трубка» удачно сочетаются высокая активность газового флюида, естественная структурная «ловушка» и восстановительный потенциал среды. Благодаря совокупности этих факторов создались условия для комплекса минералов, синтезированных в этой зоне.

Расчистка вдоль канала выхода газа в камере «Трубка» на глубину до 1,5 м показала, что промежутки между обломками шлака нередко выполнены галитом

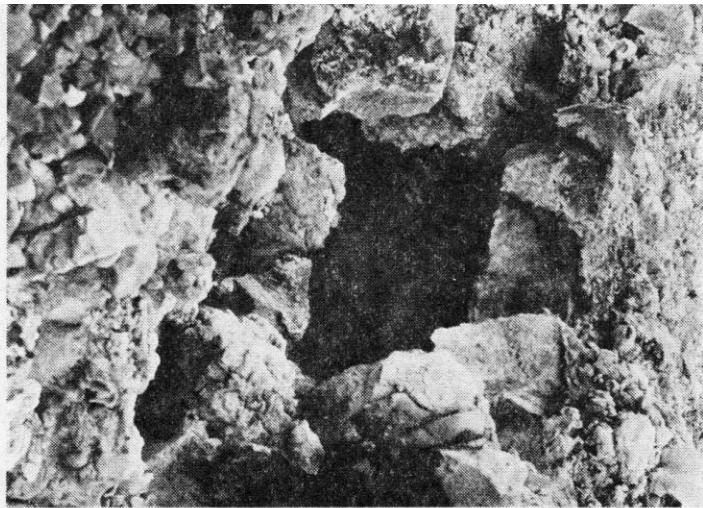


Рис. 1. Общий вид камеры «Трубка» после расчистки

и сильвином в тесной ассоциации с гематитом и теноритом. Химический состав базальтового шлака (мас. %): SiO_2 — 50,28; TiO_2 — 1,31; Al_2O_3 — 15,42; Fe_2O_3 — 9,03; FeO — 0,72; Mn — 0,13; Mg — 7,16; CaO — 7,56; Na_2O — 3,02; K_2O — 3,78; H_2O ; — не обнаружено; H_2O^+ — 0,07; P_2O_5 — 0,31; Cl^- — 0,21; S — не обнаружено; F^- — 0,98; сумма — 99,98 (аналитик А. М. Округина). В целом базальтовые шлаки по сравнению со свежими базальтами до исследуемой глубины (1,8 м) не изменены. Однако они более окислены и имеют слегка повышенное содержание калия за счет заполнения пор и трещинок сильвинитом, что означает слабую химическую активность газов с вмещающими породами.

Петрографическое изучение прозрачных шлифов показало, что микролиты плагиоклазов совершенно свежие, а вкрапленники оливина и клинопироксена несут лишь следы окисления как по периферии зерен, так и по трещинам спайности и отдельности, выполненным гематитом или лимонитом. В основной массе породы довольно широко развит вторичный гематит; поры в разной степени заполнены возгонами.

В 1989 г. место выхода камеры «Трубка» оказалось перекрытым осypью базальтового шлака мощностью до 1 м (рис. 1). В камере после расчистки осypи вскрыты шлаки с налетом возгонов до глубины 0,8 м. Глубже прослеживался переход камеры «Трубка» в открытую активную трещину. Здесь в месте перехода в открытую трещину, а также непосредственно в ней были отобраны (глубина 2,2 м) штупные образцы базальтового шлака, через которые интенсивно фильтровались газы сосредоточенной струи с температурой 360°C . Ранее, в 1978 г., температура вулканического газа в этой трещине превышала 700°C . Как показывает химический анализ породы, состав базальтового шлака из штупной пробы аналогичен приведенному выше и лишь наблюдаются некоторые колебания в содержании окислов K , Na и Ca , не превышающие десятых долей процента.

Методы исследования

Расчистки проводились вдоль выходов газа в камере «Трубка» для взятия штупных образцов. Штупы отобраны до глубины 1,5 м при температуре выше 550°C . В 1989 г. удалось увеличить глубину отбора проб от 1,8 до 2,4 м.

Петрографическое изучение 20 шлифов проведено, чтобы выявить влияние газа на вмещающую породу под экраном до глубины 2,2 м. Специальное внимание обращено на изменение пород в связи с близостью к газовой струе. В контакте с этой струей отмечается некоторое поокисление с приближением к поверхности (увеличение содержания Fe_2O_3).

Минералогическое изучение аншлифов позволило выявить взаимоотношение минералов в полированных шлифах и включения в них. Установлено самородное железо с каймой самородного цинка и с включениями троилита. Определены шарики Pb и Sn в порах базальтового шлака; самородного олова с включениями свинца; выявлена морфология выделений сплавов Bi—Pb—Sn и соединений системы Cu—Zn, Cu—Al, Fe—Ni—Cr. В полированных шлифах изучена отражательная способность зерен с сильным металлическим блеском и установлена их принадлежность к стандартному галениту, пириту, халькопириту и сфалериту.

Бинокулярная лупа. Самородные металлы, интерметаллические соединения и сопутствующие им минералы выделены под бинокулярной лупой как путем очистки иглой поровых полостей, трещинок в базальтовом шлаке, так и энергичным встряхиванием преимущественно штучных образцов над листом ватмана, что позволило избежать заражения проб техногенными примесями. Полученный таким образом материал в каждом случае разделяли по гранулометрическому составу с последующим выделением тяжелой и легкой фракций. Затем отбирали новообразованные фазы эксгальционных рудных и нерудных минералов, первичная диагностика которых осуществлялась визуально под бинокуляром. Под бинокулярной лупой просмотрены корочки на обломках шлака из камеры «Трубка». Установлено, что они состоят из тесных плотных сростаний разных минеральных фаз.

Микронзондовый анализ. Уточнение химического состава минеральных фаз проведено на микронзонде «Самбах». На нем также обнаружены алюминиды меди (Cu—Al) и дан их количественный анализ. Определены сростания фаз цинкистой меди; установлены составы самородных металлов; выделены мономинеральные фазы и сростки. С помощью микронзонда выявлены составы включений в самородных металлах. В отраженных электронах определены структурные соотношения фаз Pb и Sn. В поглощенных электронах получены снимки, где видно распределение элементов в пределах рудного сростания силицилов железа. Выделение их из фракции крайне осложнялось вследствие их сходства по облику и морфологии с металлическими шариками иного состава. В качестве основы для такого разделения использованы рентгенометрические данные, которые отвечали вюститу, гематиту, магнетиту, титаномагнетиту, самородному железу. На микронзонде установлены шарики вулканического стекла с оболочкой магнетита или гематита, имеющие разный химический состав. С помощью микронзонда определен также химический состав природного соединения силицида железа для двух шариков размером 80—90 микрон.

Травление полированных шлифов, изготовленных из изогнутопластинчатых вытянутых выделений самородного железа, соляной кислотой (1 : 1) проводились с целью выявления модификаций, структурно-текстурных особенностей и включений в нем. Так, при кислотном протравливании ряда зерен самородного железа становятся заметными нетравящиеся изометричные карбидные включения. В этих же аншлифах в отраженном свете обнаружены изотропные зерна белого цвета с едва различимым желтоватым оттенком, которые принадлежат железомарганцевой минеральной фазе. По отношению к реакциям травления в зернах самородного железа выделяются травящаяся и нетравящаяся фазы, причем первая, по данным «Кевех», содержит обычно хром до 1%, а во второй примесь хрома не превышает 0,1%.

Фотомикроскоп «Opton». В полированных шайбах сняты самородные металлы, а также включения в них, интерметаллиды и сульфиды.

Сканирующий микроскоп «Stereoscan-600». На сканирующем микроскопе сняты почти все минеральные фазы, при этом для некоторых из них выявлены структурно-текстурные особенности.

Рентгенометрический анализ и электронный микроскоп EM-100C. Исследование частиц α -титана проведено рентгенометрическим методом и на аналитическом электронном микроскопе EM-100C, оборудованном гониометрическим столиком с углом поворота $\pm 60^\circ$ C и энергодисперсионной приставкой «Кевех»

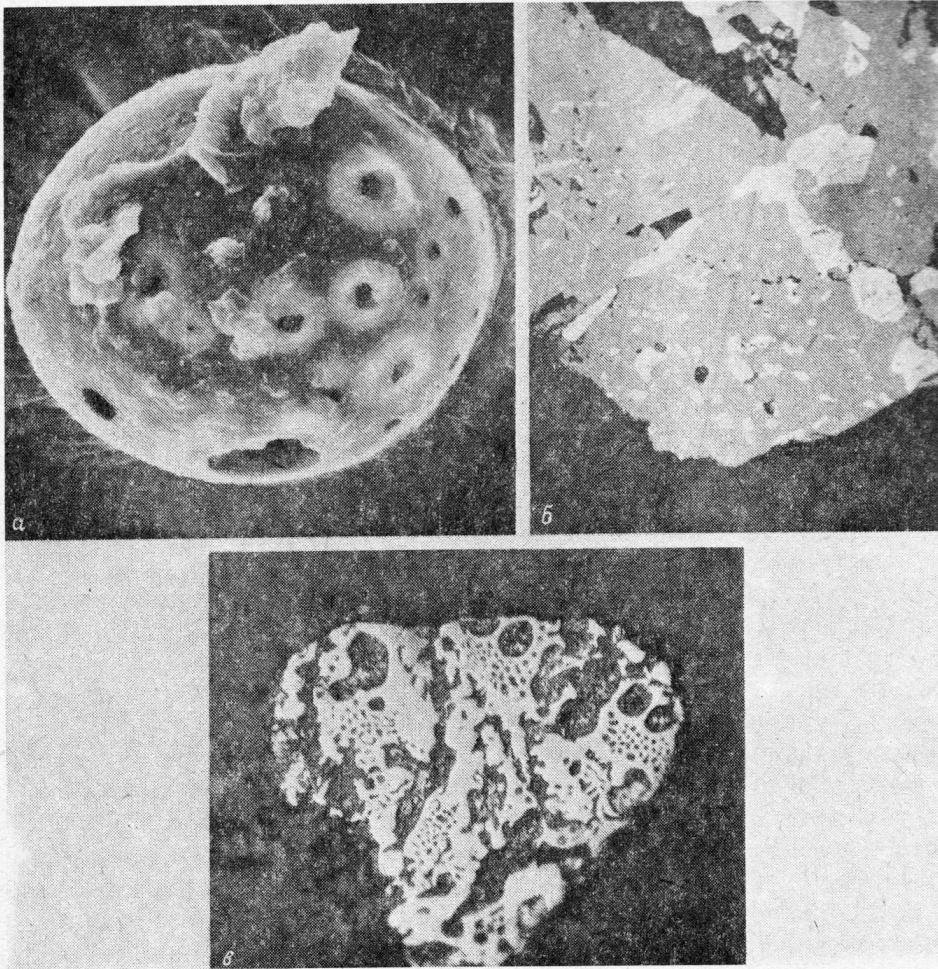


Рис. 2. Шарик самородного железа (а) со следами газовых пузырей, сканирование, 3000×; б — включения троилита (светлое) в самородном железе (серое); снято в отраженных электронах, 1000×; в — структура зерен самородного железа после протравливания (белое), темные включения — карбид железа; полированный шлиф, 200×

5100». Электронно-микроскопический препарат готовили по методу суспензий. С каждой частицы вещества (ее изображение фиксировалось последовательно) получена электронограмма, дающая структурную характеристику данной частицы, и энергодисперсионный спектр, отражающий ее элементный состав. К сожалению, рентгенометрические данные получены только для ряда минералов вследствие ограниченности имеющихся материалов и трудности отделения мономинеральных фаз из соединений, поскольку они часто состоят из тончайших сростаний индивидов.

Ассоциации природных соединений в продуктах эксталяционного минералорудообразования

В рассматриваемой современной ассоциации природных металлов наиболее широким распространением пользуется самородное железо. Цвет стально-серый с металлическим блеском, излом крючковатый, ковкое, с сильно выраженными магнитными свойствами. Оно представлено тремя морфологически четко выраженными формами выделения.

Первая доминирующая форма — это пластинки, характеризующиеся неустойчивой толщиной и изогнутыми неровными, иногда «рваными» краями, нередко

напоминающими листочки, размеры которых варьируют от десятых долей миллиметра до 0,3 см. На многих пластинках видны следы тончайших бороздок, повторяющих структуру порового субстрата, и в некоторых частичках нередко проявляется чешуйчатое строение и бугорчатый микрорельеф на поверхности. Кроме того, встречаются проволоковидная и закругленная форма зерен, обладающая волокнистой структурой, подобной природной латуни. В более крупных зернах железа наблюдаются признаки частичного или полного окисления, которое проявляется в развитии пленки побежалости.

2) Вторая форма — шарики, идеальные, порой деформированные от соприкосновения друг с другом, но тем не менее не слившиеся. Размер шариков достигает 20 мкм в поперечнике, а в единичных — до 0,5 мм. Они находятся обычно в порах базальтового шлака, значительно реже — на стенках негладких трещинок породы. Среди шариков выделяются плотные, как дробинки, иногда с резко ограниченным сферическим мениском, полые и с пустотами — следами газовых пузырей (рис. 2,а). Некоторые шарики имеют зональное строение; ядро сложено самородным железом, а оболочка — вюститом. Одновременно обнаружены шарики, состоящие из вюстита, но иногда частично или полностью преобразованные в гематит, являющийся более поздним по времени образования. Вюстит также диагностирован в темно-бурой кайме крупных выделений самородного железа лапчатой конфигурации. Главные линии его рентгенограмме: 2,43(4)—2,158(8)—1,526(9)—1,238(1).

3) Третья форма — спорадически встречающиеся кристаллы самородного железа октаэдрического габитуса со слегка сглаженными углами, размером до 1 мкм, а также мелкие кубические кристаллы с притупленными вершинами. Полученные данные соответствуют железу, содержащему незначительную примесь (в сумме не более процента), в которой постоянное и первое место занимает хром, следующее — марганец; на остальные — Cu, Au, Sn, Si — приходятся сотые доли процента (табл. 1). Среди зерен самородного железа установлены две разновидности — высокотемпературное α -Fe и низкотемпературное α' -Fe. Ведущим минералом до глубины 1,5 м в камере «Трубка» является α -Fe в устойчивой ассоциации, включающей природные металлы, интерметаллиды, металлиды и другие минералы-спутники (см. далее).

Марганцовистое железо обнаружено в тяжелой магнитной фракции в виде зерен размером до 0,5 мм. Состав железомарганцовистых самородных фаз приведен в табл. 2. Количество железа в них обычно достигает 82—85% при довольно устойчивом содержании Mn (11,9—12,6%); остальная часть приходится на постоянную примесь Cr, Si, изредка — Al. Марганцовистое железо является структурным аналогом тэнита. Образование Fe—Mn-фаз осуществляется при совместном переносе Fe и Mn в высокотемпературной восстановительной среде, но при этом фугитивность кислорода и серы слишком мала для того, чтобы марганец фиксировался в собственных кислородных или сульфидных фазах.

4) Троилит встречен в виде обособленных включений в зернах самородного железа. Размер зерен колеблется от первых микрон до 0,1 мм. Зерна характеризуются плавными, сглаженными очертаниями (рис. 2,б). На микрозонде изучен состав зерен троилита в их центральных и периферических частях. Определен состав включающего их самородного железа (табл. 3). Состав троилита фактически аналогичен составу троилита из уникального палласита планеты. Этот метеорит упал в 1981 г. и относится к самым древним объектам Солнечной системы [8].

Сплавы на основе железа представляют собой неупорядоченный твердый раствор системы Fe—Ni—Cr. Они найдены в камере «Трубка» (интервал глубин 1,2—2 м) в виде пластинчато-изогнутых зерен, внешне не отличающихся от выделений самородного железа. По данным микрозондового анализа состав сплава (мас. %): Fe — 69,2... 72,11; Cr — 16,5... 22,16; Ni — 7,17... 9,29. В качестве примесей присутствуют: Si — до 1,39; Mn — до 0,65. Из рудных отмечены:

Состав металлов и интерметаллических соединений, мас. %

Но- мер зерна	Природная латунь		Номер зерна		Самород- ный свинец		Номер зерна		Самородное олово		Номер зерна				Самородное железо						Номер зерна						Самородный алюминий					
	Cu	Zn	Pb	Sn	Sn	Sb	Fe	Cu	Au	Sn	Fe	Cu	Au	Sn	Al	Fe	Sn	Cu	Au	Si	Al	Fe	Sn	Cu	Au	Si						
1	52,6	47,4	99,42	0,53	11	84,27	4,73	16	100,0	—	—	—	—	21	99,99	0,01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
2	52,8	47,2	99,64	0,46	12	95,78	3,67	17	100,0	—	—	—	—	22	99,997	—	0,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
3	60,3	39,6	99,96	0,30	13	96,75	3,26	18	99,98	0,02	—	—	—	23	99,99	—	—	0,01	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
4	60,7	39,5	100,0	0,05	14	97,35	2,46	19	99,96	—	—	0,04	—	24	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,001	—	—					
5	61,0	39,0	100,0	0,03	15	98,41	1,55	20	99,99	—	—	—	0,01	25	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,001					

Примечание. Составы определены на рентгеновском микроанализаторе «Самебах»; № 6—15 — составы самородных свинца и олова из сростков металлов. Аналитик В. В. Ананьев.

Таблица 2

Состав железомарганцевых самородных фаз, мас. %

Элемент	Зерно			
	1	2	3	4
Fe	82,53	82,51	84,46	85,39
Mn	11,90	12,58	12,30	11,83
Cr	0,04	0,06	0,12	0,13
Si	0,03	—	0,83	0,77
Al	—	0,09	—	—
Сумма	94,50	95,24	97,71	98,12

Примечание. Анализы выполнены на микрозонде «Самебах». Аналитик В. М. Чубаров.

Таблица 3

Самородное железо с включением троилита, мас. %

Элемент	Центр троилита	Периферия троилита	На границе с самородным железом	Самородное железо с включением троилита
Fe	64,2	64,52	64,4	99,7
S	37,6	36,9	37,6	0,01
Cu	0,44	0,38	0,7	0,1
Ni	0,024	0,0	0,0	0,07
Co	0,0	0,0	0,02	0,08
Cr	0,01	0,08	0,01	0,01
Mn	0,2	0,3	0,2	0,0
Сумма	102,2	101,8	102,4	100,0

Примечание. Анализы выполнены на микрозонде «Самебах». Аналитик В. А. Батырев.

Таблица 4

Сплавы на основе железа, мас. %

Элемент	Зерно						
	1	2	3	4	5	6	7
Fe	71,55	71,20	72,11	71,01	71,23	71,26	71,28
Cr	20,68	20,68	22,16	19,23	17,50	17,53	17,38
Ni	8,30	8,48	7,17	9,28	8,86	9,74	8,63
Si	0,72	0,68	0,68	0,55	1,39	1,49	1,39
Mn	0,65	0,43	0,31	0,43	0,46	—	0,36
Cu	—	—	—	—	0,1	—	0,13
Al	—	—	—	—	0,08	—	—
Сумма	101,9	101,46	102,44	100,5	99,62	100,02	99,21

Примечание. Анализы выполнены на микрозонде «Самебах», 1—4 — аналитик В. М. Чубарев; 5—7 — аналитик В. А. Батырев.

Cu — 0,13; Al — 0,08 (табл. 4). Природные сплавы Fe—Ni—Cr близки по составу кислотостойким сплавам марки IX-18H9 [10].

Самородный никель встречен в магнитной фракции в виде изометричных зерен размером до 0,5 мм. Цвет темно-серый, блеск ярко выраженный метал-

Состав самородного никеля, мас. %

Элемент	Зерно					
	1	2	3	4	5	6
Ni	99,24	100,12	101,16	96,45	98,12	97,44
Cu	1,40	0,26	—	0,11	4,82	0,04
Сумма	100,64	100,38	101,16	96,62	102,94	97,54

Примечание. Анализ выполнен на микрозонде «Самебах». Аналитик В. М. Чубаров.

Таблица 6

Химический состав природного соединения Fe—Si, мас. %

Но- мер зерна	Эле- мент	Анализ шарика от центра к перифе- рии (1 → 5)					Но- мер зерна	Анализ шарика от центра к периферии (1 → 4)			
		1	2	3	4	5		1	2	3	4
I	Fe	87,42	87,37	87,03	86,95	86,92	II	85,34	86,00	85,75	85,86
	Si	12,21	12,18	12,17	12,44	12,36		12,93	12,58	13,06	12,52
	Сумма	99,63	99,55	99,20	99,39	99,27		98,27	98,59	98,81	98,38

Примечание. Анализы выполнены на микрозонде «Самебах». Аналитик В. М. Чубаров.

лический. По данным микрозондового анализа содержание никеля в самородном металле достигает 99,9%; в качестве примеси установлена медь (табл. 5).

Силициды железа обнаружены в виде стально-серых металлических шариков иногда с шагреневой или матовой поверхностью, максимальный размер которых до 0,2 мм в поперечнике. Исследован химический состав природного соединения силицида железа в двух шариках размером 80—90 мкм (табл. 6). Первый шарик содержит (мас. %): Fe — 87, Si — 12; второй: Fe — 85, Si — 13. Во всех участках отдельных зерен колебания содержаний Fe и Si составляют не более процента. Примеси в первом зерне не обнаружены (в пределах точности анализа); во втором зерне отмечены Cu и Cr (первые десятые процента). На снимках силицида железа выявлено однородное распределение элементов в пределах рудного сростка, что характерно для строения сплавов. Силициды железа аналогичного состава отмечены в трубках взрыва на Центральном Алдане [13].

Карбид железа обнаружен в тяжелой магнитной фракции, основную долю в которой составляло самородное железо. Он представлен изометричными и округлыми зёрнами серовато-желтого цвета с матовым металлическим блеском, размер которых колеблется от 0,05 до 0,5 мм. Изучение этих зерен в запрессовках показало, что они сложены железокогенитовыми агрегатами, обладающими пластинчатыми, губчатыми, мирмекитовидными эвтектоидными структурами, которые отчетливо проявляются при протравливании их кислотами (рис. 2, в). Диагностика когенита подтверждена рентгеноструктурным анализом (табл. 7).

Карбид вольфрама обнаружен в тяжелой фракции среди обильного самородного железа. Цвет серовато-черный, блеск матовый. Размеры изометричных или пластичных зерен не превышают 0,5 мм. Данные рентгеноструктурного анализа подтверждают, что исследуемая фаза является аналогом искусственного соединения карбида вольфрама (табл. 7).

Состав карбида вольфрама (мас. %): W — 87,41; Si — 0,26; сумма — 87,67. Анализ выполнен на микрозонде «Самебах». Аналитик В. М. Чубаров.

Карбиды железа и вольфрама распространены во всем разрезе камеры «Трубка» от 0,8 до 2,4 м (глубина исследований). Участки с максимальным количеством зерен карбидов Fe и W отражают самые высокотемпературные зоны газовой

Результаты рентгенометрического анализа минералов

Муассанит		Карбид железа *		Карбид вольфрама *		Пириг		Магнетит **		Гематит **		Гаюин		Аурихальцит	
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
0,5	2,654	5	3,16	5	2,84	10	2,70	3	3,86	1	3,61	3	4	1	7,183
3	2,531	5	2,40	10	2,52	10	2,42	5	3,45	10	2,69	10	3,74	1	6,751
1	2,369	2	2,26	9	1,888	8	2,20	2	3,27	8	2,51	4	2,90	1	4,493
2	1,544	4	2,21	3	1,456	5	1,93	4	3,12	7	2,208	5	2,64	1	4,075
2	1,314	6	2,11	2	1,420	8	1,63	2	3,00	1	2,113	2	2,29	0,5	3,869
		5	2,10	4	1,300	10	1,04	8	2,84	7	1,847	5	2,13	10	3,683
		10	2,03ш	4	1,260	8	1,01	7	2,71	10	1,690	5	1,77	1	3,267
		6	1,992	5	1,238	5	1,236(30)	6	2,56	5	1,475	5	1,609	0,5	3,093
		6	1,934	5	1,155	10	2,32	10	2,32	6	1,445	2	1,52	2	2,931
		3	1,867	4	1,017	4	2,21	4	2,21	1	1,331	2	1,47	5	2,614
		2	1,820			5	2,13	5	2,13	1	1,309	3	1,37	1	2,459
		4	1,771			9	2,02	9	2,02	1	1,228	2	1,31	1	2,334
		2	1,693			3	1,934	3	1,934	1	1,186	3	1,23	1	2,3136
		5	1,640			2	1,869	2	1,869	1	1,168	3		1	2,1271
		2	1,591			3	1,714	3	1,714	2	1,143	1		1	2,0043
		3	1,526			5	1,648	5	1,648	2	1,101	1		1	1,7761
		3	1,427			4	1,609	4	1,609	1	1,048	1		1	1,764(5)
		1	1,360			4	1,573	4	1,573			1		1	1,6493
		2	1,332			6	1,539	6	1,539			1		1	1,5148
		3	1,246			9	1,428	9	1,428			1		1	1,4691
		4	1,221			3	1,394	3	1,394			1		1	1,3687
		8	1,171ш											1	1,3117
														1	1,2767
														1	1,2369

Примечание. Условия съемки: камера РКД 57,3; Fe-излучение, образец 0,3 мм. Аналитик И. М. Марсий (ИГЕМ).

* Аналитик Д. И. Кринов (ИГЕМ).

** Аналитик Г. В. Соколова (ГИН); камера Гандольфи, «ш» — широкая линия.

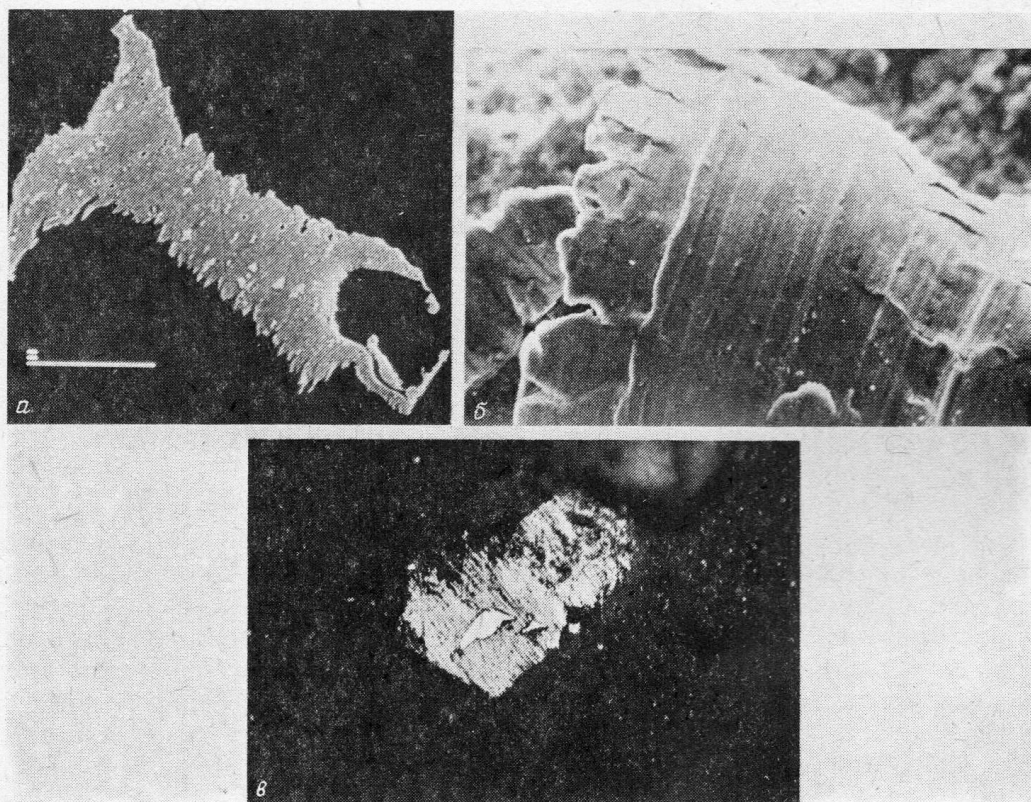


Рис. 3. Форма выделений самородной меди (а), почти полностью замещенной теноритом; светлая фаза — медь, серая — тенорит; снято в отраженных электронах, 1000 ×; б — изогнуто-пластинчатые выделения цинкистой меди, сканирование, 5000 ×; в — включение природной латуни (белое) в кристалле пирита; полированный шлиф, 300 ×

стру. Постоянным спутником их является карбид кремния. Наиболее тесно карбиды Fe, W и Si ассоциируют со сплавами на основе Fe; некоторое незначительное уменьшение их наблюдается в участках развития сплавов на основе Cu—Al; они не встречены в зоне массового развития свинцово-оловянных фаз.

Самородная медь наблюдается в виде ксеноморфных пластинок, проволок, моховидных образований длиной до 1 мм. Визуально под биноклем эти образования медно-красного цвета, но с поверхности всегда в той или иной степени окислены и чаще всего покрыты черными дендритовидными выделениями тенорита, которые легко осыпаются, если прикоснуться иглой (рис. 3, а). Тенорит вторичен по отношению к самородной меди и является результатом ее окисления. Примеси Pb, Zn и Fe в самородной меди составляют не более одного процента. В аншлифах наряду с самородной медью встречены синего цвета зернышки, принадлежащие ковеллину.

Оловянистая медь обнаружена в легкой фракции, полученной из штуфного образца, отобранного в камере «Трубка» на глубине 1,8 м. Она представлена тонкими пластинками серого цвета с металлическим блеском. При микрондировании зерна получен следующий состав (мас.%): количество Cu колеблется от 93,97 до 95,94; Sn — 6,21...6,67; элементы примесей: W — 0,07...0,3; Cr — 0,01...0,02; реже Pb — 0,03 (табл. 8).

Цинкистая медь резко выделяется латунно-желтым цветом и образует разнообразие по морфологии типы: неровные пластинки с зазубренными контурами и тончайшими полосками, параллельными удлинению; изогнутые проволоки; неправильные и бесформенные сростки зерен, обладающие в отдельных случаях сглаженными краями и волокнистой структурой. Последняя всегда прослеживается поперек удлинения минеральной фазы (рис. 3, б).

Таблица 8

Состав самородной оловянистой меди, мас. %

Элемент	Зерно			
	1	2	3	6
Cu	95,28	95,94	93,97	95,18
Sn	6,26	6,31	6,67	6,34
Pb	—	—	0,03	—
W	0,01	0,30	—	0,07
Cr	0,01	0,02	—	—
Сумма	101,56	102,57	100,66	101,63

Примечание. Анализы выполнены на микрозонде «Сатебах». Аналитик Т. М. Философова.

При съемке золотистых пластинок на сканирующем микроскопе выявлена параллельная микрослоистость и развитие в трещинках ряда зерен индивидуализированных обособлений самородной меди. Размеры соединения бинарной фазы не превышают 1,3 мм. Наиболее крупные зерна цинкистой меди, как правило, имеют форму стружки и синевато-черный цвет за счет пленки окисления. По химическому составу для нее характерны устойчивые содержания меди и цинка (Cu 62,5...63, Zn — 36,3...37 мас.%) и практически — отсутствие примесей. В целом — это природный сплав цинкистой разновидности самородной меди, являющейся аналогом искусственной латуни.

В сростках фаз отмечаются также вариации соотношений Cu и Zn, где содержание этих элементов колеблется (мас. %): Zn — 39,0...47,4, Cu — 52,6...61,0 (табл. 1). Кроме того, в порах базальтового шлака на глубине 2,2 м найдены единичные спутанно-волоконистые выделения — пучки золотистого цвета. Рентгенографический анализ их отвечает составу техногенного соединения Cu_5Zn_8 (табл. 9). Экспериментальные исследования поведения ряда металлических соединений системы Cu—Zn позволяют считать, что γ -фаза сплава Cu—Zn представляет собой твердый раствор на основе соединения Cu_5Zn_8 [7, 12].

Изучение латуни-желтых кристаллов пирита показало присутствие в них ксеноморфных включений природной латуни и силикатных фаз (рис. 3, в). Природная латунь обнаружена в околожерловой зоне измененных базальтовых шлаков на древнем конусе «Высота 1004», расположенном на оси прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения. Эти минералы встречены здесь под кремнисто-фторидным экраном в пустотах базальтового шлака на глубине 0,8 м. Наряду с этим встречены пирит-марказитовые агрегаты, а также включения и каймы игольчатого марказита в нескольких зернах пирита. Игольчатый марказит образуется позже пирита и частично замещает его. Кристаллы пирита отобраны из пор базальтового шлака (глубина 2—2,2 м), их количество исчислялось первым десятком, а размер не превышал 0,2 мм. Рентгенограмма пирита приведена в табл. 7. Обнаружение в пирите включений цинкистой меди является убедительным доказательством ее природного происхождения и свидетельствует о дефиците серы при формировании.

Самородный алюминий обнаружен в виде плотных пластинок с неровными краями, плоских тончайших чешуйчатых масс, размер которых по длинной оси составляет десятые доли миллиметра. Цвет стально-серый с металлическим блеском. Пластинки, изогнутые проволочки обнаружены в порах базальтового шлака, а чешуйчатые налеты — обычно на стенках трещин и в местах их пересечения. Исследование пластинок самородного алюминия показало, что они образуют параллельные сростки, состоящие из тончайших чешуек, наслаивающихся друг на друга, иногда с небольшим наплывом (рис. 4). Величина этих

Результаты рентгенометрического анализа самородных металлов и интерметаллидов

Алюминий		Цинкистая медь					Цинк		Свинец		Олово		
1		2		3			4		5		6		
<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	ASTM 6-0657	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	ASTM 4-0673
10	2,33	2	2,358	5	2,35		2	2,74	3	3,156	10	2,90	2,91(100)
8	2,04	2	2,309	10	2,12	212(100)	8	2,470	9	2,86	7	2,76	2,79(90)
6	1,41	10	2,090	2	2,04		5	2,30	8	2,480	5	2,06	2,06(34)
10	1,22	2	1,848	5	1,84	1,83(80)	10	2,092	3	1,930	8	2,02	2,01(74)
2	1,168	05	1,624	2	1,43		2	1,860	9	1,753	2	1,66	1,65(17)
2	1,01	3	1,316	6	1,30	1,30(80)	8	1,682	4	1,646	4	1,49	1,48(23)
		3	1,207	2	1,22	1,22(30)	4	1,475	10	1,494	2	1,46	1,46(13)
		3	1,115	1-	1,17		1	1,352	5	1,431	8	1,43	1,44(20)
		1	1,032	6	1,11		8	1,336	10	1,137	8	1,30	1,30(15)
				4	1,06	1,06(60)	2	1,291	10	1,108	8	1,29	1,29(15)
							3	1,232	9	1,010	10	1,204	1,205(20)
							7	1,173			10	1,097	1,095(13)
							2	1,156			10	1,04	1,04(5)
							6	1,123			8	1,03	1,03(2)
							5	1,089			8	1,02	1,02(5)
							4	1,044					

Примечание. Условия съемки: 1, 4, 5 — камера РКД-57,3, Fe-излучение, $d_{обр} = 0,2$ мм, аналитик Г. В. Соколова; 2 — камера Гандольфи, Fe-излучение, $d_{обр} = 0,3$ мм, $2R = 57,3$, аналитик Л. В. Звездинская; 3, 6 — камера РКД-57,3, Fe-излучение, $d_{обр} = 0,3$ мм; 2 — Cu_2Zn ; 3 — Cu_5Zn_8 ; аналитик И. М. Марсий.

поликристаллических выделений достигает 1 мм, тогда как размеры монокристаллических частичек в них составляют первые микроны. Рентгенограмма самородного алюминия, полученная из серебристо-серых пластинок, аналогична эталонной (табл. 9). Самородный алюминий содержит галит и сильвин как в виде включений, так и в виде налетов на поверхности зерен. Микрондовый анализ показал, что химический состав на 99,997 мас.% представлен алюминием, а остальная часть принадлежит примеси Fe, Cu, Pb, Zn, Si.

Медистый алюминий — в виде серебристо-серых зерен, по внешнему облику сходных с самородным алюминием, но имеющих состав (мас.%): Al — 95,9; Cu — 3,76; Mg — 1,93; примеси — Fe, Si, Mn, Zn — десятые доли процента; Cr, Ni — сотые доли процента (микронд «Самбах»; аналитик В. А. Батырев). Наличие зерен самородного алюминия с разным составом элементов примесей и ассоциация их с самородными металлами (Fe, Cu, Pb, Zn, Sn, Ti) исключает возможность его происхождения в результате техногенного заражения и свидетельствует о сильно восстановительном характере среды появления данных фаз.

Алюминиды меди (Cu—Al) образуют серебристо-серые удлиненные пластинки, по форме напоминающие «лодочки», а также угловатые зерна с зазубренными очертаниями. Блеск металлический, минерал немагнитен. Размер выделений от 2 до 7 мкм. Количественный анализ показал, что из 15 зерен пять принадлежат самородному алюминию, а остальные 10 — соединению системы Cu—Al с переменным содержанием меди и алюминия (мас.%): Cu — 22,67...74,79; Al — 22,78...76,80. Среди примесей в алюминидах меди неизменно присутствуют Pb, Fe, Ni, реже Zn и Co (табл. 10). Медь и алюминий распределены в агрегатах неоднородно. Так, на участке зерна алюминида меди, снятого в аншлифе на фотомикроскопе Opton, видна разная оптическая ориентировка системы Cu—Al.



Рис. 4. Строение пластинок самородного алюминия в поперечном срезе; сканирование, 10 000 ×

Рентгенометрические данные для алюминидов меди не удалось получить ввиду малого насыщения резинового шарика минеральной фазой.

Впервые природные интерметаллические соединения Al, Cu и Zn встречены в гипербазитах дунит-гарцбургитовой формации, приуроченной к Хатырскому глубинному разлому (Карякско-Камчатская складчатая область). Среди открытых там интерметаллидов наиболее близок к эксгаляционным алюминидам меди минерал хатыркит $(\text{Cu}, \text{Zn}) \text{Al}_2$. Химический состав его (мас. %): Cu — 54,9...53,5; Al — 44,7...45,5; Zn — 0,87...1,91. Рентгенограмма хатыркита соответствует синтетическому CuAl_2 [12].

Таким образом, встречены три разновидности самородного алюминия: 1) самородный алюминий с незначительными примесями железа, меди, кремния; 2) самородный алюминий со стабильным содержанием меди (3,76%), магния (1,93%) и устойчивыми примесями Fe, Si, Mn, Zn; 3) самородный алюминий с аномально высоким содержанием меди (до 74,79%), с образованием выделений сплава состава $\text{Cu}-\text{Al}_2$.

Самородный висмут обнаружен в тончайших листоватых и пластинчатых выделениях размером до 8 мкм. Цвет серебристо-серый, иногда свинцово-серый. Блеск металлический, хрупок. По данным микрозондового анализа, состав их соответствует 100% Bi. Исследование наиболее крупных пластинок с помощью микрозонда показало, что большая часть их состоит из сростаний, представленных тремя системами: Bi—Sn—Pb, Pb—Bi—Sn и Sn—Pb—Bi, где содержание Bi колеблется от 2,33 до 68,19 мас.% (табл. 11) [4].

Самородный свинец установлен в виде пластинок, проволокообразных палочек, шариков, размер которых не превышает 0,1 мм. Изредка встречаются скопления округлых выделений свинца, «погруженных» в сплюсненной формы металл аналогичного состава. Цвет серебристо-серый. Зерна обладают большой пластичностью и легко деформируются от прикосновения стальной иглы. Установлено, что овоиды светло-серого металлического вещества сложены самородным свинцом (табл. 9; рентгенометрический анализ). Изучение пластинчатых образований выявило, что самородный свинец наблюдается как в виде мономинеральной фазы, так и в виде сростаний, в которых количество свинца колеблется от 1,14 до 98,89, а олова — от 1,39 до 98,89 мас.% (табл. 11). В свинцово-цинковых соединениях выявлено структурное соотношение фаз, выраженное в субграфическом страстании самородного свинца и олова, где каркас выполнен фазой свинца с незначительной примесью олова, а полости — оловом с содержанием сурьмы 1—5% (табл. 1; отраженные электроны). В разрезе камеры «Трубка» в

Таблица 10

Химический состав природного соединения системы
Cu—Al, мас. %

Cu	Al	Примеси						Сумма
		Pb	Zn	Fe	Co	Ni	Sn	
22,67	76,80	0,17	0,08	0,09	0,01	0,19	—	100
24,95	74,56	0,11	0,07	0,09	—	0,20	0,01	100
31,50	67,84	0,22	0,11	0,09	—	0,22	0,01	100
32,56	66,78	0,16	0,11	0,12	0,02	0,27	—	100
38,96	59,93	0,35	0,12	0,23	0,01	0,39	—	99,99
39,97	59,14	0,30	0,11	0,19	0,03	0,37	—	100
40,38	58,73	0,27	0,17	0,09	—	0,35	0,01	100
52,09	45,37	0,18	—	0,83	0,16	0,02	—	99,05
52,92	46,68	0,42	0,19	0,16	0,02	0,64	—	100
74,79	22,78	0,6	0,31	0,42	0,01	0,46	0,07	99,44

Примечание. Анализ выполнен на приборе «Самебах». Исследовано 10 зерен.
Аналитик В. В. Ананьев.

Таблица 11

Химический состав самородных Bi, Pb, Sn и их интерметаллических соединений, мас. %

Самородный металл											Интерметаллические соединения			
но- мер зерна	Bi	Pb	Sn	но- мер зерна	Pb	Sn	но- мер зерна	Sn	Pb	Bi	но- мер зерна	Bi	Pb	Sn
1	100,0	—	—	14	100,0	—	23	100,0	—	—	35	68,19	7,07	24,72
2	100,0	—	—	15	100,0	—	24	100,0	—	—	36	30,46	68,50	0,96
3	100,0	—	—	16	98,61	1,39	25	98,86	1,14	—	37	32,68	67,47	1,42
4	99,82	0,18	—	17	97,19	2,81	26	98,79	1,21	—	38	31,65	65,92	2,43
5	99,30	0,7	—	18	96,94	3,06	27	98,76	1,24	—	39	33,19	64,30	1,66
6	99,11	0,89	—	19	96,54	3,46	28	98,75	1,25	—	40	32,87	64,23	2,90
7	98,96	0,03	1,01	20	96,21	3,79	29	98,73	1,27	—	41	—	59,83	39,89
8	98,70	1,30	—	21	88,38	13,62	30	97,49	2,51	—	42	—	54,50	45,50
9	98,64	1,36	—	22	88,29	11,71	31	96,85	0,92	2,23	43	—	52,08	47,92
10	98,43	1,57	—				32	96,56	1,17	2,27				
11	98,24	0,24	1,52				33	96,09	0,95	2,97				
12	98,16	0,34	1,50				34	86,18	7,93	5,87				
13	97,82	2,18	—											

Примечание. Составы определены на рентгеновском микроанализаторе «Самебах», № 1—34 — составы самородных висмута, свинца и олова из сростков металлов; № 35—43 — самородные металлы и их интерметаллические соединения. Аналитики В. В. Ананьев и В. М. Чубаров.

полированных шлифах обнаружено несколько зерен с сильным металлическим блеском (в интервале глубин 1,5—2,2 м), которые определены как стандартный галенит.

Самородное олово наблюдается в виде серебристо-серых пластинок, капле-видных форм, округлых образований до 0,3 мм в поперечнике. Встречаются мельчайшие шарики, расположенные на поверхности более крупных овоидов, обладающих, как правило, сглаженным основанием, образовавшимся на месте прикрепления их к поре базальта (рис. 5), причем чем больше площадь сопри-

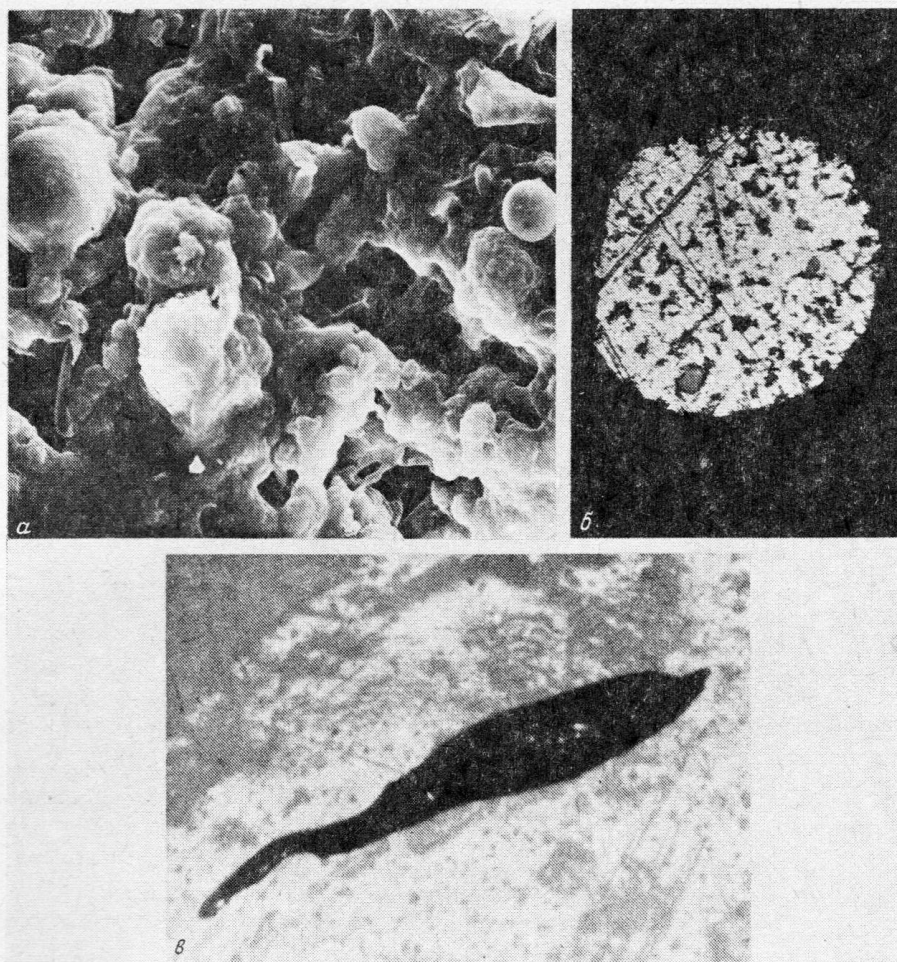


Рис. 5. Свинцово-оловянные шарики (а) в порах базальтового шлака; сканирование, 1000 ×; б — шарик самородного олова (белое) с включениями свинца (серое); полированный шлиф, 300 ×; в — формы выделения свинцово-оловянной эвтектики; 200 ×, снимок под бинокулярным микроскопом

косновения металла с породой, тем более уплощены шарики, вплоть до лепешковидных форм. В ряде случаев можно видеть, что частички сплошной рудной массы порой состоят из спрессованных шарообразных форм, фрагменты которых просматриваются на поверхности вытянутых пластинок с овальными очертаниями. Данные рентгенометрического анализа серебристой «дробинки» оказались идентичны эталону искусственного олова (табл. 9). Изучение химического состава зерен с помощью микрозонда показало, что часть их представлена почти чистым оловом, но наиболее значительная часть — сростаниями олова, свинца и висмута. Содержание олова в сростках достигает 47,92 мас.%. Самые мягкие металлические пластинки, слабое прикосновение которых к бумаге дает черту, содержат Pb — 54,50 и Sn — 45,50 мас.% (табл. 11) [14].

Необходимо отметить, что при исследовании аншлифов диагностированы рудные фазы, состоящие из сростков олова, свинца и цинкистой меди, образование которых связано с проявлением базальтового вулканизма, а это в свою очередь свидетельствует об их эндогенном происхождении.

В процессе изучения морфологии выделений самородных металлов прослеживается механизм возникновения полигональных минеральных форм, наиболее ярко выраженный на примере олова и свинца. Этот механизм изначально представлял собой вариации концентраций шариков твердого раствора, которые вследствие слипания, слияния и деформации капель металла в последующем преоб-

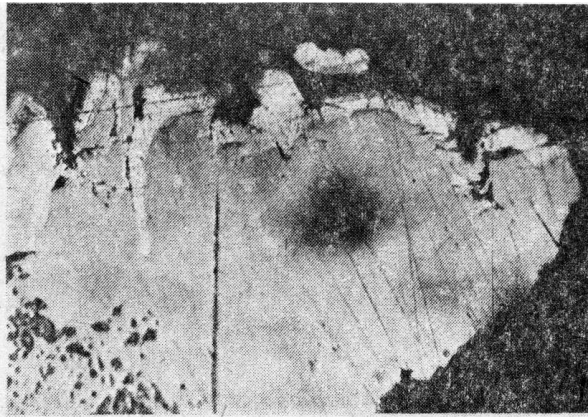


Рис. 6. Самородное железо с каймой самородного цинка; полированный шлиф, 300 ×

разовались в спрессованные частички. Морфологические особенности минералов контролируются прежде всего условиями их кристаллизации. Так, при ограниченности свободного пространства, когда фильтрующаяся среда не способствует формированию крупных минеральных агрегатов, из газа, находящегося в распыленном состоянии, образуются тонкодисперсные частицы. Именно такие обычно характерны для самородных металлов, скопления которых чаще всего отмечаются в участках базальтовых шлаков с минимальным размером пор. В целом значительная часть компонентов, мигрирующих в составе газов, выпадает в твердую фазу по пути восходящего движения газов.

Самородный цинк встречается в виде единичных пластинчатых выделений светло-серого цвета с металлическим блеском, размер которых не превышает 0,1 мм, но обычно измеряется первыми микронами; мягкий, пластичный. Отмечаются единичные находки пленочных налетов самородного цинка на вытянутых тонких и прозрачных осколках вулканического стекла, длиной $\leq 0,5$ мм. Пластинчатые формы металла по составу почти аналогичны чистому цинку (табл. 11; рентгенометрический анализ).

Самородный цинк обнаружен также вокруг зерен самородного железа (рис. 6). Состав каймы, по данным микрозондового анализа, на 95,7% представлен цинком; остальная часть приходится на примесь Fe, Cu, Ni, Cr и Si (табл. 12).

Наряду с самородным цинком, в аншлифах отмечаются редкие зернышки типичного сфалерита, ассоциирующего с галенитом. В сфалерите встречены мельчайшие обособленные эпизодические включения, отражательная способность которых соответствует халькопириту.

α -Титан обнаружен в виде серых металлических частичек размером до 8 мкм, обладающих ярко выраженной пенистой структурой. Изученное вещество представлено на электронно-микроскопических снимках частицами — обломками более крупных кристаллов, образовавшихся при их диспергировании. Размеры частиц 3—6 мкм и более. В составе частиц зафиксирован только один элемент — титан. Анализ электронограмм, полученных от ряда частиц, показал, что они содержат набор отражений, характерный для поликристалла, в то же время проявления разного типа отражений не одинаковые: *hko*-рефлексы обычно фиксируются в виде полных колец; *hkl*-отражения проявляются как дискретные кольца, а рефлексы — в виде отдельных точек или групп. Расчет электронограмм и рентгенометрический анализ приведены в табл. 13. По набору межплоскостных расстояний и качественно оцененным интенсивностям рефлексов исследованный природный минерал идентичен искусственному α -титану (ASTM 5-682) [5].

Самородный кремний обнаружен в виде частичек со слегка зазубренными краями и неровной поверхностью. Максимальный размер зерен не превышает

Таблица 12

Состав самородного цинка, мас.%

Элемент	1	2	3
Zn	94,58	95,74	0,56
Fe	2,33	1,89	96,57
Ni	2,07	0,12	0,09
Cu	0,31	0,26	0,15
Cr	0,36	0,18	0,14
Mn	—	0,08	0,50
Si	1,00	0,25	0,29
Al	—	—	0,04
Сумма	98,65	98,52	98,34

Примечание. 1, 2 — Состав каймы самородного цинка; 3 — состав зерна самородного железа; окаймленного цинком. Микрозонд «Сатевбах». Аналитик В. А. Батырев.

Таблица 13

Рентгеновские и электронографические характеристики искусственного и природного α -титана

Ti α *			Природный аналог α -титана				
			рентгенометрические данные **		электронографические данные		
<i>d</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>
2,557	30	010	2,5630	10	2,55	Ср.	010
2,342	26	002	(2,4790)	20	—	—	—
2,244	100	011	2,3490	50	2,34	»	002
1,726	19	019	2,2370	100	2,25	Сл.	011
1,475	17	110	(1,9050)	20	—	—	—
1,332	16	103	1,7270	70	1,72	»	012
1,276	2	200	1,6280	5	—	—	—
1,247	16	112	1,4730	80	1,465	»	110
1,233	13	201	(1,3750)	2	—	—	—
1,1708	2	004	1,3340	80	1,325	»	103
1,1220	2	202	1,2870	5	1,27	Оч.сл.	200
1,0653	3	014	1,2490	80	1,238	Сл.	112
0,9895	6	203	1,2340	65	1,23	»	201
0,9452	11	211	1,1770	5	—	—	—
0,9175	10	114	1,1210	15	1,13	Оч.сл.	202
0,8927	4	212	1,0660	20	—	—	—
0,8796	4	015			0,99	То же	203
0,8674	2	204			0,94	»	211
0,8514	4	300			0,2	»	114
0,8211	12	213			0,89	»	212
0,8005	9	302					

Примечание. Ср — средняя интенсивность, сл. — слабая, оч. сл. — очень слабая.

* ASTM 5-682; гексагональный a_0 — 2,950; c = 4,686 Å.

** Условия съемки; камера РКД-57,3, Fe-излучения, $d_{обр}$ = 0,2. Аналитик О. В. Кувшинова (ИГЕМ).

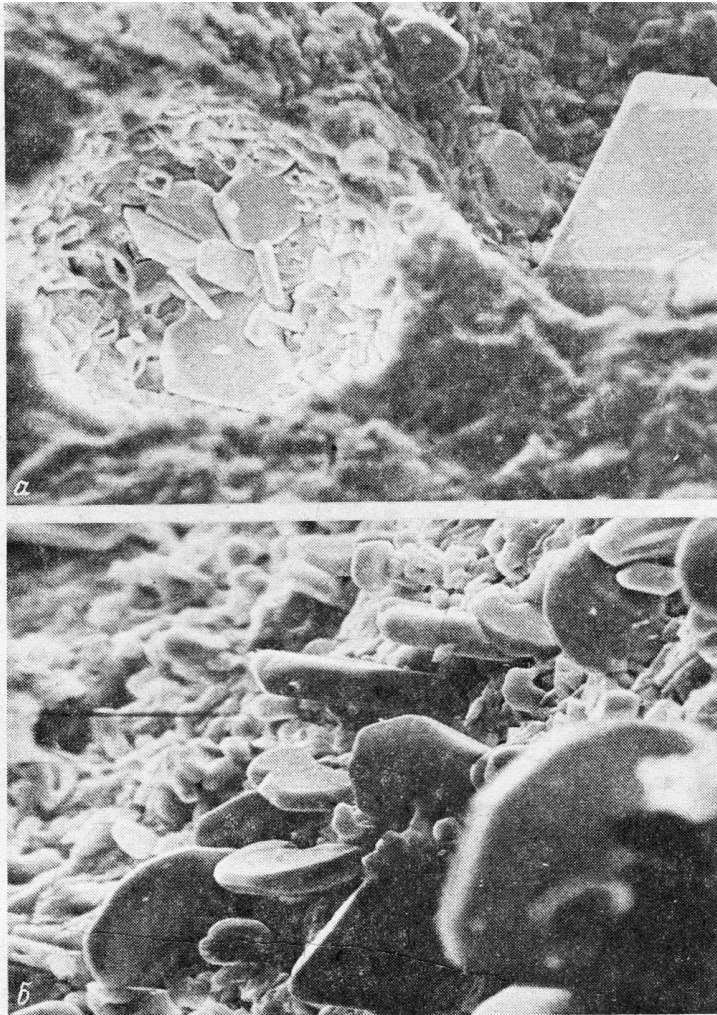


Рис. 7. Эксгальационные минералы (а) в поре базальтового шлака, сканирование, 1000 ×; б — фрагмент рис. 7, а; на переднем плане — кристаллы гематита; сканирование, 2000 ×

0,1 мм по длинной стороне. Цвет серый, блеск металлический. Наряду с единичными выделениями самородного кремния встречено зерно муассонита в сростании с металлическими чешуйками. Микрозондовый анализ этих чешуек показал, что они на 99,9% представлены кремнием (аналитик В. М. Чубаров).

Сопутствующие минералы

В камере «Трубка» на стенках обломков, трещинах базальтового шлака наблюдались белесые корочки и каймы минерального вещества. Наиболее часто они встречаются в интервале 0,5—0,6 м, ниже — эпизодически, а глубже одного метра почти полностью отсутствуют. С поверхности корочки и каймы покрыты налетом гематита, рутила, ильменита и других окислов, причем количество заметно возрастает с приближением к кровле камеры (рис. 7). Просмотр корочек под бинокулярной лупой показал, что они состоят из тесных и плотных сростаний различных минеральных фаз. Результаты микрозондового анализа показали, что они представлены диопсидом, ортоклазом, амфиболом (паргаситом), флогопитом, мусковитом, лейцитом, гаюином, нозеаном, кварцем, шпинелью (табл. 14). Среди минералов в корочках преобладают алюмосиликаты, затем — слюды, лейцит, гаюин, нозеан, на последнем месте — шпинель. Следует отметить, что из пере-

Состав минеральных кайм в обломках базальтовых шлаков, мас. %

Элемент	Минерал каймы								
	ортотлаз	пироксен	амфибол	флого- пит	мусковит	лейцит	гаюин	нозен	шпинель
SiO ₂	63,02	50,39	40,41	54,84	44,74	55,11	34,20	34,87	0,0
TiO ₂	0,03	0,03	0,02	0,00	1,36	0,00	0,03	0,00	0,60
Al ₂ O ₃	18,53	4,47	15,15	22,53	10,87	22,64	28,72	30,22	17,78
FeO	0,61	4,17	5,77	0,67	1,47	0,61	0,85	0,20	25,77
MnO	0,01	0,27	0,17	0,00	0,17	0,00	0,04	0,01	0,33
MgO	1,47	14,62	17,44	0,00	24,73	0,01	0,21	0,05	10,76
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,31	0,38	44,29
CaO	0,34	24,41	13,52	0,00	0,01	0,00	5,57	3,88	0,0
Na ₂ O	0,06	0,31	2,83	0,03	0,75	0,03	18,42	20,38	0,0
K ₂ O	16,12	0,02	0,86	20,32	10,73	20,13	0,74	1,99	0,0
Cl	—	—	—	0,01	—	0,00	0,48	1,42	—
S	—	—	—	0,01	—	0,01	9,91	8,28	—
Сумма	100,20	98,70	96,18	98,39	94,83	98,55	99,47	101,69	99,53

Примечание. Составы определены на рентгеновском микроанализаторе «Самбах». Аналитик В. В. Ананьев.

численных выше минералов на глубине от 1 до 2, 3 м обнаружены единичные зерна шпинели и гаюина. Последний встречен в виде округлых зерен от 0,1 мм и меньше. Цвет синий, блеск стеклянный, на изломе — жирный. Рентгенометрический анализ гаюина приведен в табл. 7.

В целом ассоциации минералов в корочках, в том числе и их количество, подчинено вертикальной миграции газов и варьирует по отношению как к газовому каналу, так и к глубине его; в то время как морфологические особенности минералов контролируются прежде всего условиями их кристаллизации.

По преобладающему количеству диагностированных разновидностей вещества в разрезе камеры «Трубка» (до 2,4 м) выделяется пять минеральных зон по мере снижения температуры газового флюида: 1 — самородные металлы, интерметаллические соединения, сплавы, металлиды, карбиды, сульфиды; 2 — плагиоклазы, пироксены, амфиболы, слюды; 3 — окислы; 4 — сульфаты и хлориды меди; 5 — фториды, опал, гематит, тенорит на выходе из камеры и в ореоле газовой струи. Сквозными минералами являются галит и сильвин, хотя повсеместное присутствие их заметно сокращается с глубиной, но обычно сохраняется в ассоциации с самородными металлами, тогда как встречаемость муассонита, количество и величина зерен до исследованной глубины (2,4 м) в камере «Трубка» заметно возрастает. Подобная минеральная зональность является отражением специфической обстановки среды, вызванной сменой режима газового флюида (от более восстановительного к более окисленному) в зависимости от падения температуры и его активности. Формирование природных металлов, их срстаний, сплавов, металлидов ограничено пределами области существования газового флюида и характеризуется неравномерным распределением их как по вертикали, так и по объему породы, охваченной фильтрацией.

Таким образом, в камере «Трубка» происходит фактически одновременное формирование высокотемпературных минералов, в том числе самородных металлов, интерметаллидов, систем соединений, карбидов, которые служат индикаторами физико-химических и термодинамических параметров среды и свидетельствуют о сложном процессе минералорудообразования.

Установлено развитие разных минеральных видов в природных морфологических формах (камеры, полости). При кристаллизации из газовой фазы в

пустотах базальтового шлака формируются: окислы Fe, Cu, Al, Ti, Si, V, а также галит и сильвин; плагиоклазы, пироксены, амфибол, слюды, кварц; самородные металлы, интерметаллиды, сплавы, металлиды, карбиды, сульфиды, среди которых наблюдаются включения галита и сильвина.

Текстурно-структурные взаимоотношения минеральных ассоциаций указывают на одновременность их образования. При более низкой температуре в присутствии кислорода образуются окислы, главным образом железа и титана, с некоторой тенденцией увеличения разнообразия (рутил, анатаз, брукит) и количества окислов во времени. При повышении температуры в условиях возрастающего восстановительного потенциала среды образуются самородные металлы и интерметаллиды, являющиеся индикаторами высокотемпературного газового флюида современной рудообразующей системы. В целом спектр элементов, входящих в состав эксгалационных минералов и сконцентрированных в зоне камеры «Трубка», отражает (с повышением температуры и глубины камеры) наличие тех же элементов, но уже в нуль-валентном состоянии и в виде интерметаллидов, участки развития которых совпадают с путями высокотемпературных газовых струй. Минеральные комплексы, сосредоточенные в возгонных корочках (плагиоклазы, пироксены, амфибол, слюды, в меньшей степени кварц и другие окислы), на протяжении длительного времени стабильны. Доказательством природного происхождения перечисленных выше фаз являются следующие данные исследований автора: 1) включения латуни в кристаллах пирита; 2) обрастание самородного железа цинком; 3) сплавы на основе самородного железа; 4) включения троилита в самородном железе; 5) железомарганцевая фаза, аналог тэнита; 6) оловянистая медь; 7) самородный алюминий с примесями Cu и Mg; 8) медно-алюминиевая фаза; 9) карбиды Fe, W, Si, углеродистое вещество.

Обсуждение результатов

В настоящей работе приведены, проанализированы и детализированы составы самородных металлов, интерметаллических соединений, природных твердых растворов металлов, карбидов и сопутствующих минералов. Данные минералы являются индикаторами концентрации и миграции рудных компонентов в особых восстановительных условиях, которые создавались благодаря снижению температуры и давления при переходе от магматического процесса к постмагматической стадии (пневматолитовой) и способствовали формированию самородного металлообразования.

Накопление продуктов эксгалаций, сформированных из высоковосстановительного газового флюида, происходит в участках интенсивной газовой фильтрации и является ее минеральным отражением.

В работе подчеркивается, что условия локализации, пути трансформации частиц в конкретные кристаллические фазы, тенденция перехода в другие минеральные виды являются следствием разнообразных причин, главная из которых — понижение температуры металлоносной газовой смеси. В целом образование самородных металлов и интерметаллических соединений происходит с резким градиентом температур минералообразования — от 1120° С (кристаллизация систем) до 200° С (олово-свинцовых эвтектоидных агрегатов).

По характеру нахождения самородные металлы, интерметаллиды и их сплавы следует разделить на две группы. К первой относятся элементы и их сплавы, присутствующие в виде сростков, кайм или отдельных зерен с ассоциирующими минералами, ко второй — элементы и их соединения, обнаруженные в виде включений в различных минералах. Показана ограниченная масштабность формирования минеральных видов и приуроченность их к фронтальной части восстановительных газовых струй в базальтовых шлаках.

Минеральные зоны в камере «Трубка» охарактеризованы, исходя из условий и времени их распространения; эти зоны фиксируют последовательное развитие эксгалационного процесса.

Выявлены особенности состава самородных элементов, интерметаллидов, твердых растворов, карбидов в продуктах эксгаляций БТТИ, которые зависят не только от окислительно-восстановительных условий, но и от механизма концентрации элементов, в первую очередь рассеянных в нуль-валентном состоянии.

Формирование ассоциаций самородных металлов, интерметаллических соединений, сплавов, металлидов, карбидов является неопровержимым доказательством резко восстановительного потенциала среды, возникновение которой возможно при фракционировании эндогенного флюида, отделившегося от базальтового расплава.

Перенос металлов, вероятно, осуществляется в форме комплексных соединений галогенидов и в виде элементоорганических соединений [2, 6, 11].

Обнаружение новых и редких минералов, самородных элементов и их парагенезисов в продуктах эксгаляций БТТИ имеет не только научное значение для разработки минералого-геохимических аспектов рудогенеза, но и практическую значимость для определения критериев потенциальной продуктивности рудно-магматических систем.

Автор выражает благодарность аналитикам В. М. Чубарову и В. В. Ананьеву за проведение неординарной аналитической работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Большое трещинное Толбачинское извержение. Камчатка 1975—1976 гг. М.: Наука, 1984. 637 с.
2. Буслаева Е. Ю., Новгородова М. И. Элементоорганические соединения в проблеме миграции рудного вещества. М.: Наука, 1989. С. 135—142.
3. Главатских С. Ф. Самородные металлы и интерметаллические соединения в продуктах эксгаляций БТТИ (Камчатка)//Докл. АН СССР. 1990. Т. 313. № 2. С. 433—437.
4. Главатских С. Ф. Новые данные о продуктах эксгаляций БТТИ (Камчатка)//Докл. РАН. 1994. Т. 334. № 5. С. 619—623.
5. Главатских С. Ф., Горшков А. И. Природный аналог α -титана в продуктах эксгаляций БТТИ (Камчатка)//Докл. РАН. 1992. Т. 327. № 1. С. 126—130.
6. Григорьева Т. А. Калиево-галогенидная модель образования самородного алюминия//Минерал. журн. 1987. Т. 9. № 2. С. 72—76.
7. Кефели Л. М., Лельчук С. Л. О структуре скелетных катализаторов//Докл. АН СССР. 1952. Т. 84. № 2. С. 285—288.
8. Колесников Ю. А., Пляшкевич А. А., Саева Н. Е. Троилит из уникального палласита планеты//Природа. 1994. № 1. С. 88.
9. Меньяйлов И. А., Никитина Л. П., Шапарь В. Н. Геохимические особенности эксгаляций БТТИ. М.: Наука, 1980. 235 с.
10. Мошин И. Г., Токмакова Л. Е. Справочник термиста. М.: Трудрезервиздат, 1958. С. 63—64.
11. Новгородова М. И. Самородные металлы в гидротермальных рудах. М.: Наука, 1983. 287 с.
12. Разин Л. В., Рудашевский Н. С., Вяльсов Л. Н. Новые природные интерметаллические соединения алюминия, меди и цинка — хатырkit — CuAl_2 , купалит — CuAl и алюминиды цинка — из гипербазитов дунит-гарцбургитовой формации//Зап. ВМО. 1985. Вып. 1. С. 90—92.
13. Рябов В. В. Ликвация в природных стеклах на примере траппов. Новосибирск: Наука, 1989. 88 с.
14. Хансен М., Андеркс К. Структура двойных сплавов. Т. 1. М.: Металлургия, 1962. 607 с.

Институт вулканологии ДВО РАН,
Петропавловск-Камчатский

Поступила в редакцию
23.05.1994