

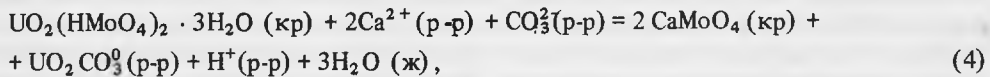
Рис. 1. Диаграмма зависимости растворимости иригинита от pH при $T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1$ бар

Сплошная линия — при отсутствии сульфатного и карбонатного анионов; прерывистая — при $a_{\Sigma\text{SO}_4} = a_{\Sigma\text{CO}_2} = 10^{-25}$ моль/кг H_2O

Рис. 2. Диаграмма полей преобладания соединений Mo в координатах Eh—pH

Значения активностей: $\Sigma\text{CO}_2 = \Sigma\text{SO}_2 = 10^{-25}$ моль/кг H_2O , $\Sigma\text{Mo} = \Sigma\text{U} = 10^{-6}$ моль/кг H_2O , $T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1$ бар; при расчете равновесий в качестве потенциалопределяющей в системе серы принята реакция $\text{S}_{\text{р-р}}^{2-} = \text{S}_{\text{кр}} + 2e$, обратимая в стандартных условиях [11]

лит, который, как показывают расчеты, выполненные в соответствии с уравнением реакции



при фоновых концентрациях кальция, близких к 10^{-3} моль/кг H_2O , должен замещать иригинит в интервале pH 4,9–5,8 в зависимости от суммарной активности урана, варьирующей в пределах $10^{-6} - 10^{-4}$ моль/кг H_2O .

На рис. 2 приведена построенная с учетом полученной величины произведения растворимости диаграмма полей преобладания соединений молибдена в координатах Eh—pH. Поле иригинита располагается в кислой окислительной области, сменяясь в сторону усиления щелочности среды полем молибдат-иона (в ассоциации с уранилкарбонатными комплексами), в сторону ультракислой области полем молибденовой кислоты и катионов Mo (в ассоциации с уранил-ионом), в сторону восстановительной обстановки полем молибденита (в ассоциации с окислами U^{IV}). Соответственно иригинит может формироваться в природных условиях как при окислении первичных уран-молибденовых руд, так и при резком снижении pH щелочных или близонейтральных водных растворов, богатых ураном и молибденом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белова Л.Н. Зона окисления гидротермальных месторождений урана. М.: Недра, 1975. 158 с.
2. Жильцова И.Г., Карпова Л.Н., Сидоренко Г.А., Валуева А.А. Образование метастабильной и стабильной модификаций иригинита при воздействии на повеллит урансодержащих растворов // Геохимия. 1970. № 8. С. 1019–1023.
3. Жильцова И.Г., Шмариович Е.М., Полупанова Л.И., Перлина С.А. Физико-химические условия образования рудной карнотитовой минерализации // Литология и полез. ископаемые. 1982. № 6. С. 49–60.
4. Жильцова И.Г., Полупанова Л.И., Шмариович Е.М., Перлина С.А. Физико-химические условия формирования рудной уранилфос-

- фатной минерализации // Литология и полез. ископаемые. 1985. № 6. С. 71–82.
5. *Казыцын Ю.В.* Кристаллооптическое и рентгеновское исследование иригинита // Материалы Всесоюз. н.-и. геол. ин-та. 1961. Вып. 45. С. 117–124.
 6. *Карпова Л.Н., Жильцова И.Г., Сидоренко Г.А.* и др. Об условиях образования иригинита // Геохимия. 1968. № 2. С. 166–172.
 7. *Наумов Г.Б., Ходаковский И.Л., Рыженко Б.Н.* Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
 8. *Рафаэльский Р.П.* Термодинамический анализ равновесий в геохимии и некоторые условия осаждения урана в зоне гипергенеза // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1978. № 1. С. 96–108.
 9. *Сидоренко Г.А.* Кристаллохимия минералов урана. М.: Атомиздат, 1978. 216 с.
 10. *Скворцова К.В., Жильцова И.Г., Карпова Л.Н.* Геохимические особенности образования молибдатов и ураномолибдатов в зоне гипергенеза // Геохимия. 1973. № 4. С. 595–602.
 11. *Стацук М.Ф.* Проблема окислительно-восстановительного потенциала в геологии. М.: Недра, 1968. 208 с.
 12. *Черников А.А.* Поведение урана в зоне гипергенеза. М.: Недра, 1981. 208 с.
 13. *Шмаринич Е.М., Жильцова И.Г., Пакульнис Г.В., Шугина Г.А.* Роль изменения рН среды в формировании первичного слюdkового оруднения // Сов. геология. 1982. № 2. С. 33–43.
 14. *Эпштейн Г.Ю.* О молибдатах урана – молибдураниите и иригините // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1959. Ч. 88, вып. 5. С. 564–570.

УДК 549.355

*В.А. КОВАЛЕНКЕР, Д. ЦОНЕВ, В. БРЕСКОВСКА, Н.В. ТРОНЕВА,
М.Т. ДМИТРИЕВА, В.С. МАЛОВ*

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ГОЛДФИЛДИТЕ: ПЕРВАЯ НАХОДКА В МЕСТОРОЖДЕНИЯХ БОЛГАРИИ

Теллуристая разновидность блеклой руды известна с начала века, однако минерал этот, названный голдфилдитом по месту первой находки (месторождение Голдфилд, Невада, США), был недостаточно полно изучен и долгие годы считался сомнительным. К группе блеклых руд голдфилдит был отнесен Р.М. Томсоном [10] в 1946 г. на основании рентгеноструктурных исследований. Вплоть до начала 70-х годов для голдфилдита предлагались различные формулы, включавшие медь, теллур и серу, причем чаще всего теллур объединялся с серой. Характерно, что мышьяк в формулах голдфилдита не упоминался и название "голдфилдит" обычно рассматривалось как синоним теллуристого тетраэдрита [4]. Только применение в практике минералогии электронного микронзонда позволило уточнить состав и формулу этого минерала, которая сейчас в обобщенном виде записывается так: $Me_{12}(Te_{3-4} \dots)_4S_{13}$ [5].

Голдфилдит относится к числу весьма редких минералов. По данным Н.Н. Мозговой и А.И. Цепина [5], теллур в количестве более 1 мас.% обнаружен лишь в 48 из 1294 учтенных анализов блеклой руды. Еще реже встречается собственно голдфилдит, к которому мы относим минерал с $Te > (Sb, As, Bi)$, а Н.Н. Мозгова и А.И. Цепин [5] – блеклую руду, содержащую более трех атомов теллура в формуле. До настоящего времени известно всего несколько местонахождений голдфилдита: месторождения Голдфилд и Бьютт в США, Калабона на о-ве Сардиния в Италии, Кочбулак, Биттибулак и некоторые рудопроявления Камчатки и о-в Кунашир в СССР [1, 3, 5, 7, 9]. В последнее время высокие содержания теллура (до 10–15 мас.%) установлены В.А. Коваленкером в висмутосодержащих блеклых рудах малоглубинных рудопроявлений Кайрагач и Актурпак в Средней Азии.

В месторождениях Болгарии голдфилдит до настоящего времени не был известен, хотя небольшие содержания теллура (до 1 мас.%) отмечались в существенно цинковистых теннантитах – тетраэдритах месторождения Персенк [5].

Нами голдфилдит с содержанием теллура 20–25 мас.% установлен в медно-колчеданных месторождениях Челопеч и Елшица, расположенных в Центральном Средне-

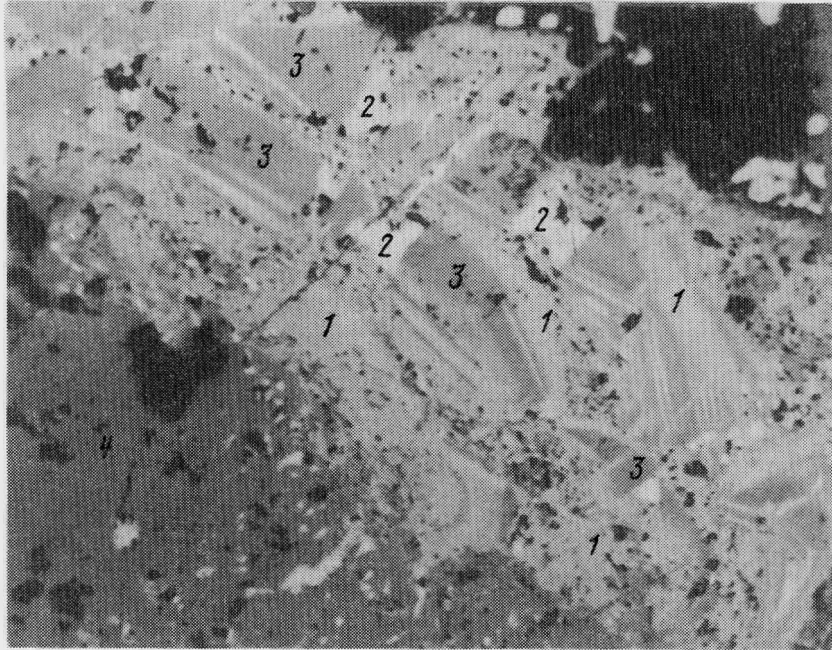


Рис. 1. Тонкая эмульсионная вкрапленность халькопирита (1) и самородный теллур (2), возникающие при замещении голдфилдита (3) теннантитом (4)

Черное — карбонат. Месторождение Челопеч. Ахшиф, увел. 200

горье. Месторождение Челопеч приурочено к Челопечской синклинали, простирающейся в субширотном направлении (110°). Рудоконтролирующими и рудовмещающими являются субпараллельные, кулисообразно расположенные сложнопостроенные субширотные зоны разломов, имеющие почти вертикальное падение. Разнообразные по морфологии и степени сульфидности рудные тела (штокверки, штоки, линзы, жилы) тяготеют к указанным выше зонам разломов и располагаются среди гидротермально измененных пород вулканогенно-туфогенного комплекса. Минеральный состав руд Челопеча, по данным Г. Терзиева [8], весьма сложен. Основные рудные минералы — пирит, халькопирит, сфалерит, галенит, энаргит, люционит, теннантит и борнит. В небольших количествах встречаются марказит, галлит, идаит, халькозин, дигенит, ковеллин, фаматинит, реньерит, колусит, изостаннин, хемусит, виттихенит, ширмерит, висмутин, тетрадимит, теллуrowисмутит, сильванит, костовит, нагиагит, алтаит, эвкайрит, теллур. Присутствие большинства из указанных минералов подтверждено нами с помощью инструментальных количественных методов, однако некоторые минералы (галлит, нагиагит, эвкайрит, реньерит и др.) при изучении руд Челопеча мы не встретили. Дополнительно к приведенному списку минералов нами диагностированы клаусталит, колорадоит, моусонит, айкинит, арсеносульванит, а также голдфилдит.

Рудная минерализация месторождения Елшица (штокверки, штоки, линзы) приурочена к андезитам, трахиандезитам, плагиолипаритам и их туфам, выполняющим лкнеаментный геосинклинальный желоб, вытянутый в субширотном направлении и ограниченный с севера альпийскими гранодиоритами Елшицкого плутона, а с юга кристаллическими сланцами. Минеральный состав руд месторождения более простой, чем в Челопече. Здесь встречаются пирит, халькопирит, борнит, ковеллин, халькозин, сфалерит, галенит, тетрадимит, теннантит, энаргит, бетехтинит, а также гематит, магнетит и касситерит. Кроме перечисленных минералов и голдфилдита, нами в рудах Елшицы установлены самородный теллур и алтаит.

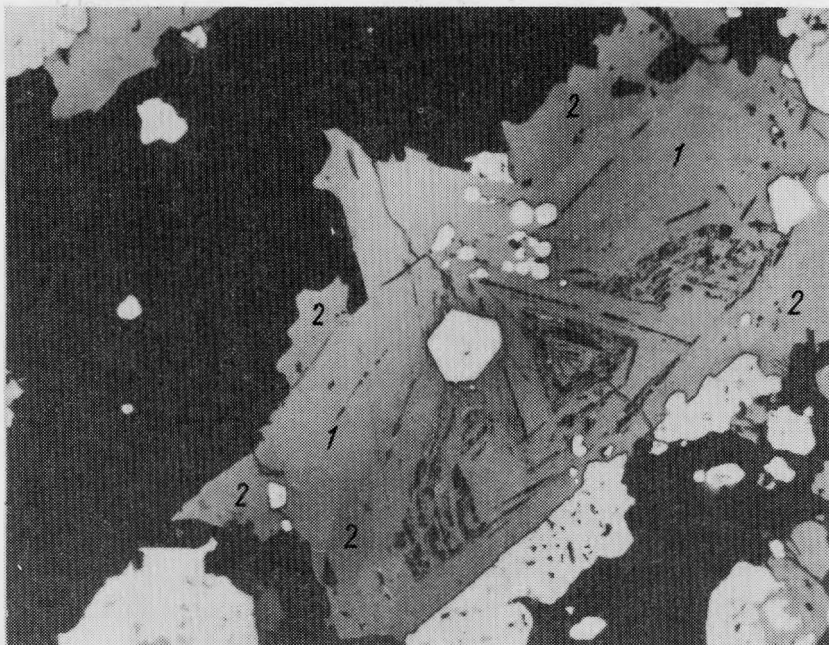


Рис. 2. Агрегат зональных зерен голдфилдита (1) замещается теннантитом (2)

Белые рельефные зерна — пирит; черное — карбонат. Месторождение Елшица. Аншлиф, увел. 200

В месторождении Челопеч голдфилдит слагает реликтовые агрегаты зональных зерен среди теннантита (рис. 1), халькопирита и энаргита. Минерал тесно ассоциирует с самородным теллуrom, костовитом, алтаитом и колорадоитом. Голдфилдит интенсивно замещается теллуросодержащим цинковистым теннантитом состава $\text{Cu}_{10,42}(\text{Zn}_{1,30}\text{Fe}_{0,37})_{1,67}(\text{As}_{3,52}\text{Sb}_{0,24}\text{Te}_{0,22})_{3,98}\text{S}_{13}$. При этом происходит разложение голдфилдита — в его полях возникает множество эмульсионных выделений халькопирита, а по границам зон образуются мелкие включения алтаита и теллура.

В рудах Елшицы голдфилдит встречен в виде изолированных зональных кристаллов и их агрегатов (рис. 2), располагающихся как среди теннантита, пирита и халькопирита, так и среди жильных минералов. Здесь голдфилдит также замещается теннантитом, но в его составе в отличие от Челопеча железо преобладает над цинком, а сурьма отсутствует: $\text{Cu}_{10,48}(\text{Fe}_{1,22}\text{Zn}_{0,06})_{1,28}(\text{As}_{3,86}\text{Te}_{0,15})_{4,01}\text{S}_{13}$. При разложении голдфилдита появляются мельчайшие зерна новообразованных пирита, алтаита и теллура.

Ближние картины замещения и разложения голдфилдита в рудах Кочбулака В.А. Коваленкером и В.Л. Русиновым интерпретировались как результат изменения окислительной обстановки на восстановительную в ходе минералообразующего процесса [2].

Химический состав голдфилдита из Челопеча и Елшицы изучен на микронзонде MS-46 "Камека". Использовались аналитические линии: K_{α_1} — для Fe, Zn, Cu, As и S, L_{α_1} — для Bi, Te, Sb, Se. Эталоном сравнения служили CuFeS_2 , NiAs, PbSe и чистые Zn, Sb, Bi, Te. Ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда на образце 15–20 нА.

Результаты измерений приведены в табл. 1. Все анализы удовлетворительно рассчитываются на кристаллохимическую формулу голдфилдита. В минерале из Челопеча (№ 1–3) содержание теллура варьирует от 17,64 до 26,16 мас.%, мышьяка — от 2,48 до 6,42 мас.%, сурьмы — от 1,45 до 2,26 мас.%, висмута — от 0,21 до 0,69 мас.%, железа — от 0,51 до 4,06 мас.% и меди — от 39,64 до 45,34 мас.%. В голдфилдите из Елшицы содержания теллура (19,83–26,44 мас.%) и меди (42,48–46,56 мас.%) изменяются примерно в тех же пределах, мышьяка — в более узкой (4,05–6,84 мас.%), а висмута —

Т а б л и ц а 1

Химический состав голдфилдита (в мас.%) из месторождений Челопеч и Елшица

№ п/п	Номер образца	Cu	Fe	Zn	Sb	As	Te	Bi	S	Сумма
1	Чп-1/1	39,64	4,06	Не обн.	2,02	2,48	26,16	0,34	24,79	99,48
2	Чп-1/2	40,30	3,89	"	1,45	4,29	24,38	0,21	24,90	99,40
3	Чп-2/1	45,34	0,51	0,45	2,26	6,42	17,64	0,69	25,28	98,59
4	Ел-1/4	42,48	0,27	0,03	0,23	4,05	26,44	2,62	25,68	101,80
5	Ел-1/3	44,95	0,16	0,04	0,27	4,32	25,85	0,47	25,43	101,49
6	Ел-1/8	43,38	0,39	Не обн.	0,23	5,30	25,74	Не обн.	25,55	100,59
7	Ел-1а	43,62	0,42	"	0,31	5,33	25,64	0,31	25,69	101,32
8	Ел-2/6	42,71	0,64	"	0,15	4,75	24,52	3,38	25,25	101,40
9	Ел-2е	42,49	0,55	0,03	0,38	5,66	24,38	1,38	25,51	100,38
10	Ел-1/7	44,72	0,15	Не обн.	0,20	5,23	23,97	0,17	26,43	100,87
11	Ел-2/5	43,35	0,20	"	0,39	5,04	23,75	0,23	26,13	99,09
12	Ел-2/8	43,07	1,03	0,03	0,16	5,26	23,01	1,30	25,71	99,57
13	Ел-1/6	45,15	0,63	0,04	0,20	6,39	22,31	0,14	26,72	101,58
14	Ел-2/7	43,83	0,84	Не обн.	0,16	6,44	22,07	0,07	26,14	99,45
15	Ел-2/4	44,83	0,13	"	0,36	6,84	21,26	1,49	26,51	101,42
16	Ел-2/2	44,47	0,26	"	0,18	5,47	21,24	2,96	26,52	101,10
17	Ел-1/2	46,56	0,20	"	0,14	6,84	19,83	0,27	26,35	100,19

П р и м е ч а н и е. В образцах Чп-1/2 и Ел-22 установлен также селен соответственно 0,19 и 0,15 мас.%.

в более широкой области (0,07–3,38 мас.%). Сурьма и железо здесь играют подчиненную роль. Минерал из Елшицы имеет более ярко выраженное зональное строение с изменением состава зон от центра к периферии. По сравнению с центральной зоной кристаллов (Ел-1а и Ел-2е в табл. 1) ближайшая к ней зона (Ел-1/2 и Ел-2/2, 2/4, 2/7) обогащается медью и мышьяком, но обедняется теллуром. В следующих двух зонах (соответственно Ел-1/7, 2/5, 1/3, 2/8 и Ел-1/4, 1/8, 2/6) по направлению к краевым частям происходит последовательное снижение концентрации меди, мышьяка и возрастание — теллура. Приведенные данные можно рассматривать как свидетельство вариаций активностей компонентов в минералообразующем флюиде при кристаллизации голдфилдита.

Приведенные данные и сравнение их с опубликованными анализами голдфилдита [1, 3, 5, 7, 9] показывают, что голдфилдит из Челопеча и Елшицы содержит наибольшее количество теллура (до 80% голдфилдитовой молекулы) среди природных блеклых руд. При этом видно, что изученные голдфилдиты принадлежат не тетраэдрит-голдфилдитовому ряду, как минералы из Кочбулака [1, 6], а относятся к ряду теннантит-голдфилдит, максимально приближаясь к конечному теллуоровому члену. К этому же ряду относятся минералы из Бьют и Биттибулаха, но они содержат значительно меньшие количества теллура (30–50% голдфилдитовой молекулы).

Параметр элементарной ячейки голдфилдита из Елшицы (~ 26 мас.% Те) рассчитан по рентгенограмме, полученной в камере РКУ-114,6 мм на FeK_{α_1} -излучении. Систематические ошибки в определении параметра исключены за счет введения внутреннего стандарта — кремния. Значения параметров элементарных ячеек образцов голдфилдита из Елшицы, Кочбулака [6] и теннантита (ASTM-11-102), а также соответствующие межплоскостные расстояния приведены в табл. 2.

Сходство дифракционных данных и величин элементарных ячеек голдфилдита из Кочбулака и исследованного минерала из Елшицы в определенном смысле следует рассматривать как случайное, обусловленное различным влиянием взаимозамещающихся ионов полуметаллов на размеры элементарных ячеек этих двух образцов. В первом

Таблица 2

Результаты расчета и сравнения рентгенограммы голдфилдита из Елшицы

№ п/п	Голдфилдит из Елшицы ($a_0 = 10,32 \pm 0,007 \text{ \AA}$)			hkl	Голдфилдит из Коч-булака [6] ($a_0 = 10,33 \text{ \AA}$)		Теннантит ASTM-11-102 ($a_0 = 10,21 \text{ \AA}$)	
	J	$d_{\text{эксп}}$	$d_{\text{теор}}$		J	$d_{\text{эксп}}$	J	$d_{\text{эксп}}$
1	2	5,16	5,160	002	2	5,17		
2	1	4,63		β (112)				
3	2	4,19	4,21	112	2	4,20	10	4,15
4	2	4,00		β (022)				
5	3	3,64	3,649	022	5	3,66	5	3,60
6	4	3,29		β (222)	6	3,29	5	3,23
7	10	2,98	2,979	222	10	2,98	100	2,94
8	2	2,83		β (004)	3	2,84		
9	2	2,759	2,758	123	4	2,763	10	2,71
10	1	2,666		β (033, 114)	2	2,679		
11	4	2,580	2,580	004	8	2,579	20	2,55
12	3	2,430	2,432	033, 114	6	2,432	20	2,40
13	1	2,338*						
14	3	2,309	2,308	024	2	2,306		
15	1	2,202	2,200	233	1	2,232	5	2,17
16	1	2,186*						
17	2	2,108	2,107	224	3	2,108	5	2,07
18	1	2,076		β (125)				
19	4	2,004	2,024	015	6	2,009	20	1,994
20	3	1,880	1,884	125	5	1,885	20	1,855
21	9	1,820	1,824	044	10	1,823	80	1,801
22	3	1,672	1,674	116	5	1,675	20	1,653
23	2	1,632	1,632	026				
24	8	1,556	1,556	226	10	1,555	50	1,535
25	1	1,522	1,522	136	1	1,522		
26	2	1,491	1,490	444	3	1,490	10	1,467
27	2	1,457	1,459	017	4	1,459	10	1,439
28	1	1,422*						
29	1	1,403	1,404	127,255	2	1,404	5	1,386
30	2	1,379	1,379	246			5	1,358
31	3	1,290	1,290	008	5	1,289	5	1,296
32	2	1,271	1,270	118	3	1,271	20	1,274
33	1	1,250	1,251	028				
34	2	1,233	1,233	356	5	1,233	10	1,217
35	2	1,200	1,200	138, 347	7	1,199	20	1,185
36	3	1,183	1,184	266	7	1,184	30	1,169
37	2	1,153	1,154	048			5	1,139
38	1	1,125	1,126	248			10	1,100
39	2	1,114	1,113	129				
40	3	1,087	1,088	039	5	1,088	5	1,074
41	2	1,064	1,064	239, 367	4	1,065	5	1,052
42	4	1,051	1,053	448			30	1,041

* Рефлексы в размерах элементарной ячейки голдфилдита не индицируются.

случае замещение теллуrom (22 мас.%) сурьмы в решетке тетраэдрита ($a_0 = 10,349$, ASTM-25-281) не вызывает заметного изменения размера ячейки последнего, что объясняется близостью их ионных радиусов ($RSb^{3+} = 0,90 \text{ \AA}$, $RTe^{4+} = 0,89 \text{ \AA}$). Существенное увеличение параметра a_0 голдфилдита из Елшицы относительно параметра теннантита связано с заметно большим размером ионного радиуса у Te^{4+} , чем у As^{3+} (0,69Å).

Примечательной особенностью голдфилдита является то, что входящий в его состав теллур выполняет роль катиона с высоким зарядом (Te^{4+}).

В ассоциирующих с голдфилдитом фаматините (Кочбулак, Кайрагач) или люцитините и энаргите (Актурпак, Калабона, Бьютт, Биттибулах, Челопеч, Елшица) полуметаллы также находятся в высшей степени окисления (Sb^{5+} , As^{5+}). Эти данные показывают, что образование голдфилдита может происходить при относительно высоком потенциале кислорода. Так, для голдфилдита из Кочбулака В.А. Коваленкером и В.Л. Русиновым [2] показано, что его отложение происходило при повышенных значениях fO_2 ($lg fO_2$ до -18) и в относительно кислой (рН до 3–5) среде. Высокоокислительные условия характерны и для образования $Te-Vi$ -содержащего теннантита в месторождении Биттибулах [3]. Такие условия обычны при формировании минерализации в условиях малых глубин. Характерно, что ассоциации голдфилдита с фаматинитом, люцитинитом и энаргитом развиты, как правило, на самых верхних горизонтах месторождений.

Другое необходимое условие для образования голдфилдита — относительно высокая активность серы. Действительно, все месторождения, в которых установлен голдфилдит, характеризуются значительной ролью сульфидов в рудах. Именно низкой активностью серы можно объяснить отсутствие голдфилдита в близповерхностной, но убого-сульфидной золото-серебряной минерализации Северо-Востока СССР, хотя собственно теллуриды играют в ней заметную роль.

В заключение отметим, что находка голдфилдита в месторождениях Болгарии не только расширила географию его распространения и представления о пределах вхождения теллура в природные блеклые руды, но и позволила сделать вывод о типоморфном значении этого минерала для близповерхностной, обогащенной сульфидами минерализации. В этой связи следует ожидать присутствие голдфилдита на верхних горизонтах месторождений Радка, Красен, Бор и других, близких по типу к Челопечу и Елшице.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коваленкер В.А., Тронева Н.В., Доброниченко В.В. Особенности состава главных рудообразующих минералов трубообразных рудных тел Кочбулакского месторождения // Методы исследования рудообразующих сульфидов и их парагенезисов. М.: Наука, 1980. С. 140–164.
2. Коваленкер В.А., Русинов В.Л. Парагенезисы минералов — индикаторы условий формирования золото-сульфидно-кварцевых руд // Минеральные ассоциации, структуры и текстуры руд. М.: Наука, 1984. С. 150–188.
3. Логинов В.П., Магриби А.А., Русинов В.Л. и др. Первая находка голдфилдита в месторождении колчеданного типа // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273, вып. 2. С. 437–440.
4. Минералы. М.: Изд-во АН СССР. 1960. Т. 1. 618 с.
5. Мозгова Н.Н., Цепин А.И. Блеклые руды. М.: Наука, 1983. 280 с.
6. Новгородова М.И., Цепин А.И., Дмитриева М.Т. Новый изоморфный ряд в группе блеклых руд // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1978. Ч. 107, вып. 1. С. 100–110.
7. Сахарова М.С., Лебедева Н.В., Чубаров В.М. Первая находка на Камчатке редких минералов теллура — голдфилдита, раклиджита, самородного теллура // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278, № 5. С. 1217–1220.
8. Терзиев Г. О гипогенной зональности руд полиметаллического месторождения Челопеч // Геология руд. месторождений. 1966. № 3. С. 37–48.
9. Frenzel G., Otteman J., Manhal Al-Tabaghcali, Nuber B. The Calabona copper ore deposits of Alghero, Sardinia // Neues Jb. Mineral. Abh. 1975. H. 2. S. 107–155.
10. Tompson R.M. Goldfieldite: tellurian tetrahedrite // Univ. Toronto Stud. Geol. Ser. 1946. N 50.