

4. Frick I.M., Hildebrand F.A. An occurrence of molybdenian stolzite in Arizona. — Amer. Miner., 1958, v. 43, N 1–2.
5. Kosakevitch A. Presence de stolzite dans le filon du signal de la mine de plomb du IBEL Aouam (Massif Hercynien du Maroc Central). — Notes serv. geol. Maroc, 1970, v. 30, N 225.
6. Эшкин В.Ю. Штольцит из хрусталоносного месторождения Приполярного Урала. — Записки Всесоюз. минерал. о-ва, 1962, вып. 2.
7. Sadao H. Stolzite-bearing tungsten deposits in the Hidaka mine, Yamaguti district, South-West Japan. — Bull. geol. surv. Japan, 1978, v. 29, N 2.
8. Рыдник В.Е., Боровский И.Б. К методике локального рентгеноспектрального анализа. — Зав. лабор., 1965, № 8.
9. Гетманская Т.И., Рябева Е.Г., Юркина К.В. Тунгстенит — новая находка в СССР. — ДАН, 1979, т. 244, N 1.
10. Дэна Д.Д., Дена С., Пэлач, Берман Г., Фрондель К. Система минералогии. т. II, п/т 2. Ил. 1954.

УДК 549 (283 + 755.14)

А.А. ГОРШКОВ, Е.Г. РЯБЕВА, Л.С. ДУБАКИНА

### О ПЕРВОЙ НАХОДКЕ В СССР САМОРОДНОЙ МЕДИ В АССОЦИИ С МИНЕРАЛАМИ ВАНАДИЯ

Самородная медь встречается в ассоциации с различными минералами, причем, как правило, образуется в восстановительных условиях [1]. Нами самородная медь впервые в СССР обнаружена в ассоциации с хеггитом и ближнеопределенным силикатом ванадия.

Хеггит — очень редкий минерал ванадия — был открыт и изучен Н.Т. Эвансом и М.Е. Мроуз в сильно минерализованных глинистых сланцах формации Лакота в Вайоминге (США) [2–3]. Позднее он был обнаружен в пестроцветной толще пород Воронежской антеклизы [4]. В обоих случаях идентификация минерала была проведена по рентгенометрическим данным, химический анализ в связи с малыми количествами минерала не производился.

Позднее хеггит был обнаружен в Туркмении и в Сыр-Дарьинской депрессии [5]. Микрорентгеноспектральный анализ показал, что хеггит является безводным окислом с формулой  $V_2O_5$ . В обоих последних случаях этот минерал был обнаружен вместе с самородными элементами — селеном (Сыр-Дарья) и медью (Туркмения), но если с селеном непосредственных контактов не наблюдалось, то с самородной медью эти контакты очень тесные. Хеггит в ассоциации с ближнеопределенным из-за малых размеров (первые микроны) силикатом ванадия окаймляется мелкими (30–40 мкм) округлыми выделениями самородной меди, причем медь обнаруживается только непосредственно на минералах ванадия или рядом с ними.

Парагенетическая минеральная ассоциация самородной меди с хеггитом и силикатом ванадия образовалась в ходе многостадийного процесса эндогенного минералообразования, наложенного на отложения надшорсафедской свиты алайского яруса эоцена в Туркмении. В результате проявления того же процесса несколько ранее указанной ассоциации образовались кварц-халцедоновая и кальцит-целестин-баритовая ассоциации, а более поздние ассоциации представлены арагонит-целестиновой и др.

Образование изученной парагенетической минеральной ассоциации, а также сопутствующих ей кварц-халцедоновой, кальцит-целестин-баритовой и арагонит-цеолитовой ассоциаций происходило из низкотемпературного гидротермального флюида.

Вмещающие минерализацию существенно глинистые прибрежно-морские отложения надшорсафедской свиты имеют буровато-красный цвет. Лишь около каверн, размеры которых не превышают 5 мм в поперечнике, и около разноориентированных прожилков мощностью до 3 мм, выполненных хеггитом и сопутствующими ему самородной медью и силикатом ванадия, цвет вмещающих пород ореольно изменен на зеленовато-серый. Ширина этого ореола обычно превышает размер выделения в 8–10 раз (рис. 1).

Самородная медь образует округлые выделения с зазубренными краями. В отраженном свете минерал насыщенно розового цвета, мягкий, характеризуется очень сильной эллиптической поляризацией. Полируется плохо. Спектр отражения снят на двухлучевом микроспектрофотометре МСФП-1 с автоматической регистрацией по эталону WTiC на участках размером 10 мкм с точностью 1,5% относительных. Спектр приведен на рис. 2 и в табл. 1. По спектру отражения рассчитаны характеристики цветности и координаты цвета для источников А, В, С и Е, они приведены в табл. 2.

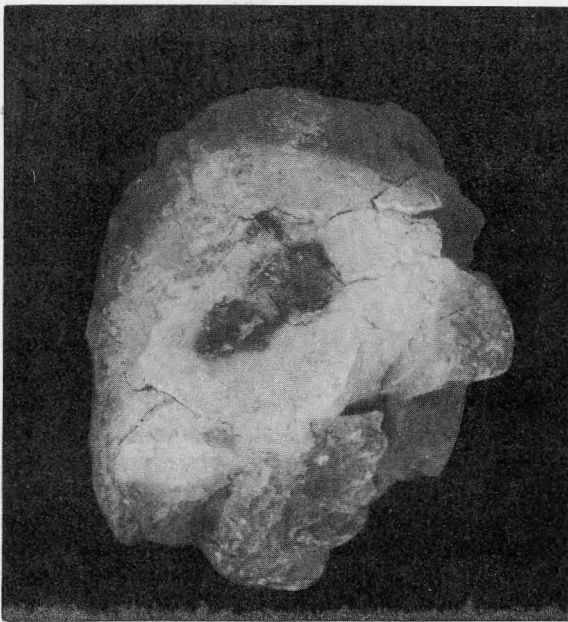


Рис. 1. Включение ассоциации хеггит—самородная медь ореол освещения вмещающей породы; увел. 2

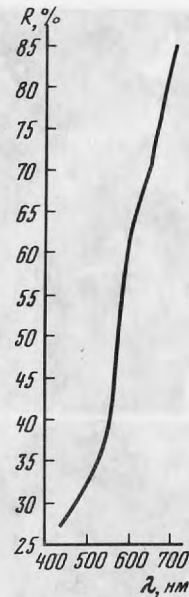


Рис. 2. Спектр отражения самородной меди

В связи с малыми размерами выделений самородной меди определить микротвердость и выполнить рентгенометрическое исследование оказалось невозможным.

Состав самородной меди исследован на микрозондовых анализаторах JXA-3A и Camebax при напряжении 20 кВ и силе тока 30—40 нА. В качестве эталонов на медь и ванадий применялись чистые металлы, на кремний — кварц. Исследование проведено по аналитическим линиям  $k_{\alpha}$ . Микрофотографии выделений самородной меди в ассоциации с минералами ванадия приведены на рис. 3 в поглощенных электронах и в характеристическом рентгеновском излучении меди, ванадия и кремния (увеличение

Таблица 1  
Спектр отражения самородной меди

Длина волны, нм	Отражение, %	Длина волны, нм	Отражение, %	Длина волны, нм	Отражение, %	Длина волны, нм	Отражение, %
440	27,3	520	33,9	580	53,0	660	74,0
460	28,6	540	36,5	600	62,0	680	78,5
480	30,3	560	41,5	620	65,7	700	83,0
500	32,0			640	69,4		

Таблица 2  
Характеристики цветности и координаты цвета самородной меди

Характеристика	Источник			
	А	В	С	Е
$x$	63,4518	52,6850	49,7306	52,247
$y$	49,3050	46,1292	44,9709	45,828
$z$	10,1926	24,0055	35,2244	27,583
$m$	122,9494	122,8197	129,9259	125,686
$\bar{x}$	0,516	0,429	0,383	0,416
$\bar{y}$	0,401	0,376	0,346	0,365
$\bar{z}$	0,083	0,195	0,271	0,219

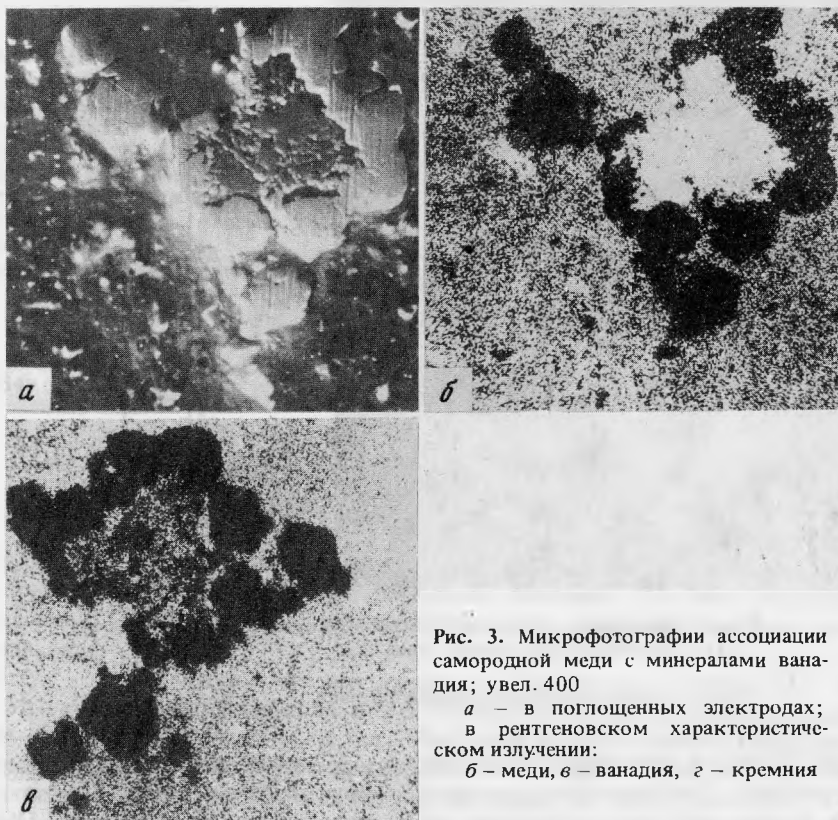


Рис. 3. Микрофотографии ассоциации самородной меди с минералами ванадия; увел. 400

*a* — в поглощенных электродах; в рентгеновском характеристическом излучении:

*б* — меди, *в* — ванадия, *г* — кремния

400). Самородная медь очень чистая — в пределах чувствительности микроанализатора примеси не отмечаются — и соответствует эталонной. Эта особенность характерна для вторичной меди [1].

Условия и механизм образования соединения  $V_2O_5$  в природе долгое время оставались неясными [6]. Хеггит ошибочно считался водосодержащим минералом 3- и 4-валентного ванадия. Первая находка природного  $V_2O_5$ -щербинаита в продуктах вулканических извержений [7] показала, что минерал образуется в окислительной обстановке. Есть основания полагать, что и хеггит образуется так же. Процесс образования самородной меди в зоне окисления изучен неоднократно [8] — он происходит при взаимодействии растворов меди с растворами сульфатов железа [8].

Изученная минеральная ассоциация хеггит — самородная медь обнаружена ниже зоны гипергенеза и не содержит минералов железа, не говоря уже о сульфатах железа. Поэтому в данном случае образование минеральной ассоциации хеггит — самородная медь, как показывают минералогические наблюдения, происходило иначе — при распаде гидротермального флюида, причем ванадий окислялся до хеггита (т.е. до высшего окисла), а медь одновременно восстанавливалась до самородной. Об этом, по-видимому, свидетельствует и ореол восстановления вокруг выделений рассмотренного парагенезиса.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Минералы. М.: Наука, 1960, Т. 1.
2. Evans H.T., Mrose M.E. The crystal structure of three new vanadium oxide minerals. — Acta cryst., 1958, v. 11.
3. Сидоренко Г.А., Шарков А.А. Хеггит. Первая находка в СССР. — ДАН, 1972, т. 206, № 5.
4. Evans H.T., Mrose M.E. A crystal chemical study of the vanadium oxide minerals. — Amer. Miner., 1960, v. 45, N 11—12.
5. Рябева Е.Г., Дубакина Л.С., Горшков А.А., Некрасова З.А., Тайчикова Л.И., Хрулёва Т.А. Хеггит — новые данные. — ДАН, 1978, т. 243, № 5.
6. Garrels R.M. Some thermodynamic relations among the vanadium oxides and their relation to the oxidation state of the uranium ores. — Amer. Miner., 1953, v. 38.
7. Борисенко Л.Ф., Серафимова Е.К., Казакова М.Е., Шумяцкая Н.Г. Первая находка кристаллической  $V_2O_5$  в продуктах вулканических извержений Камчатки. — ДАН, 1970, т. 193, № 3.
8. Костов И. Минералогия. М.: Мир, 1971.