

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)

Кафедра минералогии

Сергеева Инна Александровна

**Арсенидная и сульфидная минерализация месторождения Шлема-Альбероде
(Рудные горы, Германия)**

Выпускная магистерская работа
по направлению 020700 «Геология»

Научные руководители:

д.г.-м.н., проф. Кривовичев В.Г.
к.г.-м.н., ст.пр. Перова Е.Н.

Заведующий кафедрой:

к.г.-м.н., доц. Антонов А.А.

Санкт-Петербург
2017

Содержание

Введение	3
Глава 1. Геологическое строение месторождения	6
Глава 2. Минералого-петрографическая характеристика изученных образцов	10
Глава 3. Минеральный состав гидротермальных жил	13
Никелин	15
Группа лёллингита	20
Раммельсбергит	20
Лёллингит	28
Саффорит	35
Группа скуттерудита	39
Самородные элементы	45
Второстепенные и редкие сульфиды	48
Лайтакарит	55
Уранинит	59
Второстепенные и редкие нерудные минералы	63
Глава 4. Последовательность минералообразования	71
Глава 5. Растворимость арсенидов в приповерхностных условиях: экологический аспект	73
Заключение.....	88
Литература.....	89

Введение

Данная работа посвящена изучению минерального состава гидротермальных жил месторождения Шлема-Альбероде, находящегося на территории Германии в Саксонии в пределах Рудных гор. Месторождение относится к пятиэлементной формации и является самым крупным гидротермальным урановым месторождением.

Отдельные рудопроявления с комплексными серебрясодержащими рудами известны на рассматриваемой территории с XVII века, но наиболее интенсивно изучение и разведка этого месторождения началось после Великой Отечественной войны Советско-Германским Акционерным обществом «Висмут». Целью этих работ был уран, добыча которого началась в конце 40-х годов прошлого века. В 1992 г. общество «Висмут» было ликвидировано, добыча урановой руды прекратилась, и начались работы по дезактивации горнодобывающих рудников, по рекультивации территорий, анализу вещественного состава отвалов и т.п. Штольни и шахты были забетонированы, но отвалы так и остались разбросанными на территории в несколько десятков км². В связи с этим, весьма актуальной стало изучение вещественного состава фрагментов гидротермальных жил, которые слагают основную массу рудных отвалов. Таким образом, результаты настоящей работы имеют не только научный, а в первую очередь экологический интерес, что связано с очень широким распространением минералов мышьяка и селена, вредных для здоровья людей. Поэтому важно определить форму нахождения токсичных элементов (в первую очередь, мышьяка и селена) в первичных рудах, с тем, чтобы разработать эффективные модели, позволяющие оценить условия разрушения, миграции и осаждения соединений мышьяка и селена в окружающей среде.

Отсюда вытекает главная цель работы: изучение минерального состава руд в отвалах горнодобывающих предприятий месторождения Шлема-Альбероде.

Следует особо отметить, что в открытой печати практически отсутствуют данные по геологии и, особенно, по минералогии этого месторождения. И только в последние годы информация стала относительно доступной, начали появляться работы немецких и российских ученых.

В настоящей работе представлены результаты минералогического исследования рудных минералов – сульфидов и арсенидов месторождения Шлема-Альбероде из коллекции Томаса Шлотауэра (Фрайбергская Горная академия, Саксония, Германия). Кроме того, мы попытались выяснить, насколько интенсивно и при каких условиях мышьяк может переходить в гидросеть.

Основной целью работы явилось изучение рудных минералов месторождения.

Нами были поставлены следующие задачи:

- определение минерального состава руд;
- выявление геохимических особенностей рудной минерализации, закономерностей изменения морфологии, состава и взаимоотношений рудных минералов;
- выделение парагенетических ассоциаций минералов, позволяющих судить о последовательности выделения минералов в гидротермальных жилах;
- Оценка растворимости арсенидов, определение условий, способствующих наиболее интенсивному выщелачиванию руд.

Методы решения поставленных задач включали в себя:

- визуальное изучение макроскопических образцов
- рудная микроскопия - наблюдение минералов в отраженном свете
- рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ (РСМА) и наблюдение минералов в электронном микроскопе
- рентгенофазовый порошковый анализ (РФА)
- рентгенофазовый анализ «в точке»
- атомно-эмиссионная спектроскопия (ИСП-АЭС)

Во время проведения работы было изучено 20 образцов. Для изучения взаимоотношений минералов и определения их химического состава было изготовлено 5 шайб, 17 аншлифов, а также использовано 5 плоскополированных шлифов, предоставленных Томасом Шлотауэром.

Рентгенофазовый анализ (16 рентгенограмм) был проведен в ресурсном центре *«Рентгенодифракционные методы исследования»* на дифрактометре Rigaku «MiniFlex II». Основные технические характеристики дифрактометра: анод – Cu или Co; номинальный режим работы источника рентгеновского излучения: 30 кВ/ 15 мА; Кб-фильтр. Съемка производилась со скоростью 4 градуса в минуту. Рентгенофазовый анализ «в точке» проводился на дифрактометре Rigaku «Ultima IV». Программное обеспечение, использовавшееся в обработке результатов: пакет программ PDXL и база данных PDF-2.

Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ (900 определений) проводился в двух ресурсных центрах СПбГУ: 1) в *«Центре микроскопии и микроанализа»* с помощью настольного растрового электронного микроскопа-микроанализатора TM3000 (НИТАСНИ, Япония); и 2) в РЦ «Геомодель» с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N с аналитическими приставками. Были проведены как энергодисперсионный анализ, так и волновой с использованием стандартов висмута, селена, серы, мышьяка, никеля, кобальта.

Атомно-эмиссионная спектроскопия проводилась в РЦ «Ресурсный образовательный центр по направлению химия» на аппаратуре Shimadzu ISPE-9000 (Япония).

Изучение образцов в отраженном свете проводилось с помощью микроскопа Leica DM2500P.

Построение диаграмм было выполнено в программах GMB 7.0, Triplot и Origin. Обработка рисунков и оцифровка карт производились в программе Corel DRAW.

В заключение, хочу выразить благодарность своим научным руководителям Е.Н. Перовой и В.Г. Кривовичеву, а также поблагодарить М.В. Чарыкову, Томаса Шлотауэра, С.Ю. Янсон, А.А. Антонова, С.Н. Бритвина, Н.В. Платонову, А.П. Бороздина, М.В. Никитину, а также аналитиков ресурсного центра «Геомодель» за помощь в проведении работы.

Работа выполнена в ресурсных центрах СПбГУ: РЦ «Центр микроскопии и микроанализа», РЦ «Геомодель», РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования», РЦ «Ресурсный образовательный центр по направлению химия» при финансовой поддержке грантов СПбГУ (проект 3.38.286.2015, проект 3.42.981.2016).

Глава 1

Геологическое строение месторождения



Рис. 1 Положение Рудных гор на карте Германии

Месторождение Шлема-Альберода находится в пределах Рудных гор (Саксония, Германия) (рис. 1), которые совпадают с Рудногорско-Пихтовогорским антиклинорием (РПА) в обрамлении Богемского массива, являющегося результатом герцинской складчатости и образованного гнейсами, мигматитами, сланцами, кварцитами нижнего и среднего палеозоя (Величкин, Власов, 2011).

Северо-восточная часть антиклинория является купольной структурой с позднепротерозойскими породами в ядре (рис. 2). Эти породы представлены биотитовыми и двуслюдяными гнейсами, гнейсо-сланцами, гранито-гнейсами.

Их обрамляют предположительно кембрийские кристаллические сланцы. Вторая половина Рудногорско-Пихтовогорского антиклинория, а также породы, окаймляющие его северо-восточную часть, представлены филлитовидными кварц-серицитовыми и альбит-кварц-серицитовыми сланцами ордовикского возраста. В ядрах складок залегают более молодые сланцеватые породы до девона, в основном это филлитовидные сланцы и метадиабазы (Величкин, Власов, 2011).

На большой части антиклинория метаморфиты прорываются магматическими образованиями на разных глубинах. Одним из них является гигантский многокупольный гранитный батолит - Рудногорский плутон площадью 7000 км². По геофизическим данным, верхняя граница батолита

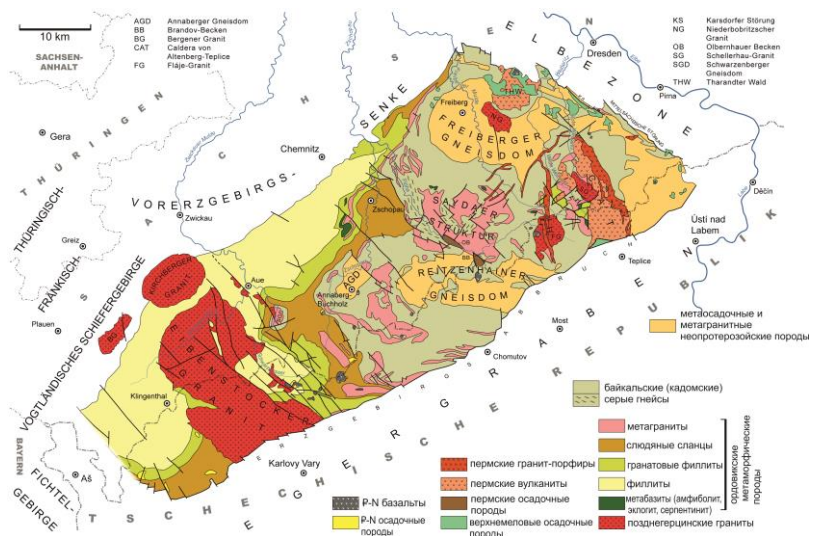


Рис.2 Геологическая карта Рудных гор (no <http://www.hoeckmann.de/>)

расположена на глубине 1-2 км, местами до 4 км и более.

Основная масса плутона сложена так называемыми горскими гранитами - наиболее ранними в его составе, позднекарбоновыми биотитовыми порфиробластовыми гранитами коллизионного типа без литиевых слюд, безрудными. Горские граниты прорваны поздними раннеперскими лейкократовыми гранитами, рассматриваемые как позднеколлизионные и получившие название рудногорские (рис. 3).

На поверхности Рудногорского плутона располагается серия куполовидных поднятий, часть из которых вскрыта эрозией. Поднятие и растяжение пород Рудногорского плутона обусловлено внедрением гранитов, которое вызвало дополнительные деформации и перекристаллизацию. В юго-западной части антиклинория обнажены граниты Айбенштоцкого, Кирхбергского и Бергенского массивов и штоки Ауэ-Шварценбергского купольного поднятия. В центральной части граниты залегают на глубине 1-1,5 км. В восточной части граниты находятся на меньшей глубине. Также можно отметить сопровождающую образование гранитов серию разновозрастных даек

аплитов, гранит-порфиров, лампрофиров.

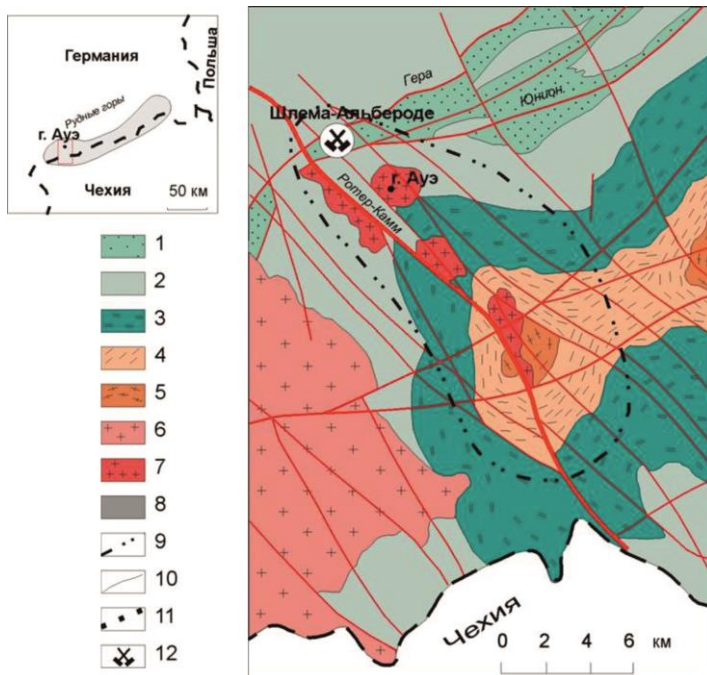


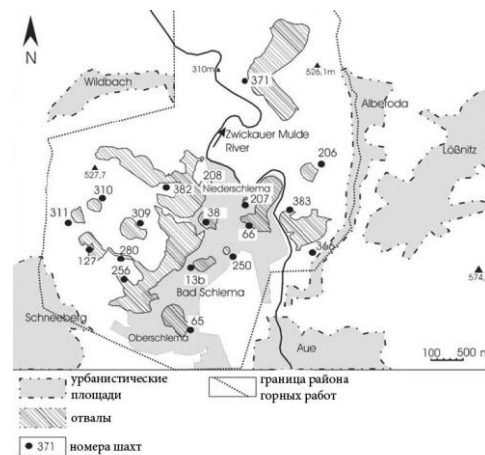
Рис. 3
Схема геологического строения Ауэ-Шварценбергского поднятия и план (по Величкину, Влсову, 2011)

1 – хлорит-серицитовые, углисто-кремнистые, углисто-карбонатные, эпидот- и амфибол-хлоритовые сланцы и метадиабазы (O3-S и D);
2 – филлиты и филлитовидные сланцы (O2); 3 – кварц-слудистые сланцы (Є); 4 – кристаллические сланцы (R3); 5 – гнейсы (R1-2); 6 – гнейсы и гранитоидные гнейсы (R1-2); 7 – лейкограниты (C2-P1); 8 – биотитовые граниты (C2); 9 – контур Ауэ-Шварценбергского поперечного поднятия; 10 – месторождение Шлема-Альберода.

На территории РПА расположены зоны разломов различной ориентировки, возраста, глубины. Крупнейшие - допалеозойские глубинные тектонические зоны разломов - Нойдек-Криммичауская (с-з направления) и Лесниц-Цвеницкая (в-с-в направления). Вторая зона совпадает с северо-западной границей Рудногорского антиклинория. Именно

к пересечению данных тектонических зон приурочено месторождение Шлема-Альберода .

Шлема-Альберода - крупнейшее жильное месторождение урана в районе Рудных гор, оно находится в 15 км на юго-восток от города Цвиккау. Разработка месторождения происходила с 1946 по 1991 год, сейчас оно находится в законсервированном состоянии, потенциал его заключен как и в неразработанных жилах, так и в многочисленных не до конца выработанных отвалах



(рис. 4). За все время эксплуатации было добыто около 91 тысячи тонн урана. Первые десятилетия

Рис. 4 Схема отвалов месторождения Шлема-Альбероде (по Schlothauer Th)

месторождение разрабатывалось только на уран, позднее стали попутно извлекать медь, свинец, серебро, висмут, цинк, кобальт, никель и селен (Th. Schlothauer et al).

Жильная сеть расположена на территории 20 км², жилы распространяются на большие глубины, многие из них не выходят на поверхность. Максимальная глубина шахт превышает больше 1800м. А мощность жил варьирует от 0,1 до 20м. Таким образом, образуется штокверковая система, которая находится в обрамлении замка Лесниц-Цвеницкой синклинали. Штокверк расположен в экзоконтакте гранитного купола Ауэ-Глеесберг в северо-западной части Ауэ-Шварценбергского поднятия.

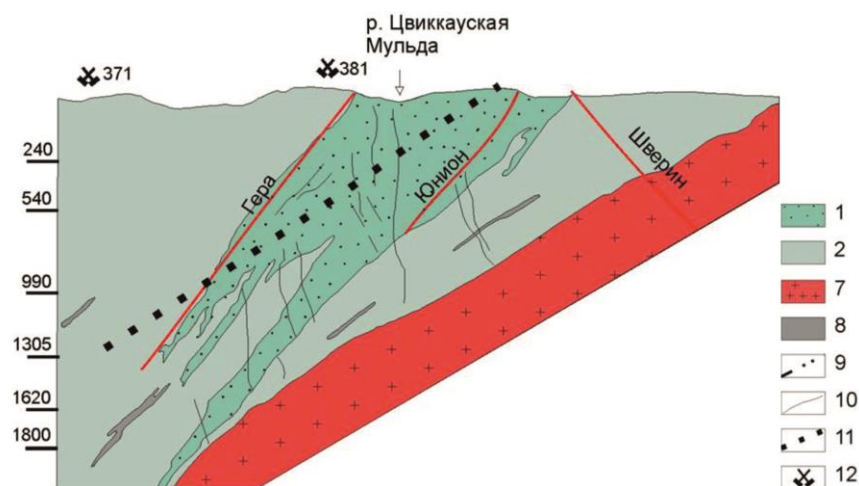


Рис.5 Геологический разрез месторождения Шлема-Альбероде (по Schlothauer Th) 1 – хлорит-серицитовые, углисто-кремнистые, углисто-карбонатные, эпидот- и амфибол-хлоритовые сланцы и метадиабазы (O3-S и D); 7 – лейкограниты (C2-P1); 8 – биотитовые граниты (C2); 9 – контур Ауэ-Шварценбергского поперечного поднятия; 10 – месторождение Шлема-Альберода.

Территория разбита многочисленными сбросами северо-западного простирания, которые пересекаются с разрывными нарушениями Лесниц-Цвеницкой тектонической зоны в пределах штокверка. Эта зона представлена сжатой синклинальной складкой,

разбитой продольными разломами. Ось складки ориентирована с северо-восточном направлении. Ядро представлено рассланцованными углисто-кремнистыми, углисто-карбонатными, кварц-серицит-хлоритовыми сланцами и скарноидами O3-S возраста и D метадиабазы. В области центриклинального замыкания складки сконцентрирована большая часть запасов урана, что позволяет выделить эту зону в продуктивную толщу

Рудоносные жилы месторождения Шлема-Альберода расположены в экзоконтакте гранитов наиболее раннего, горского комплекса (рис. 5, 6). Контакты гранитов - резкие, а зона закалки достигает 20 см. Местами встречаются гранитные апофизы, образующие сеть жил мощностью 100-150 м. Граниты значительно рассечены дайками аплитов и лампрофиров. На месторождении наблюдается большое разнообразие типов гидротермальных образований, встречающихся в Рудных горах. Здесь представлены полевошпат-кварцевые, шеелит-кварцевые, кварцевые, молибденит-кварцевые, сульфидно-кварцевые, настуран-кальцитовые, настуран-кварц-доломитовые, анкеритовые и арсенидо-анкеритовые, кальцитовые жилы и прожилки (расположены в возрастной последовательности от древних к молодым). Также известны магнетитовые и полиметаллические руды в скарнах и касситерит-грейзеновые оруденения. Все гидротермальные образования обусловлены гранитами, но зоны их распространения расположены на разных расстояниях – от 0,8-1,3 км для сульфидно-кварцевых и кварцевых жил до более полутора километра для кальцитовых жил.

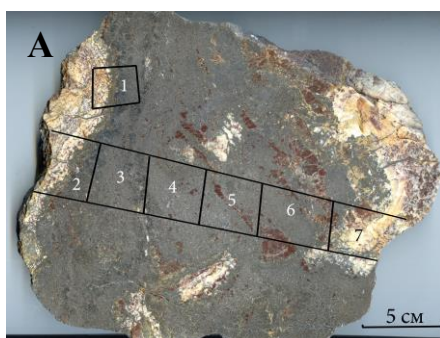
Во всех урановых месторождениях Рудных гор наиболее минерализованными являются разрывные нарушения с-з, з-с-з, и с-с-з простирания, где и сконцентрировано большинство ураноносных жил, а также более бедные ураном продольные нарушения, где рудные жилы хотя и сравнительно мощные, но небольшие по протяженности.

Глава 2

Минералого-петрографическая характеристика изученных образцов

В работе приведены результаты изучения ^А 20 образцов с рудной минерализацией размером от 1,5 до 30 см. Образцы разнообразны: одни представлены преимущественно рудными минералами (обр.36, 6, 2и т.д.), другие же – жильными минералами, преимущественно карбонатами.

Ниже приведена краткая характеристика изученного каменного материала:



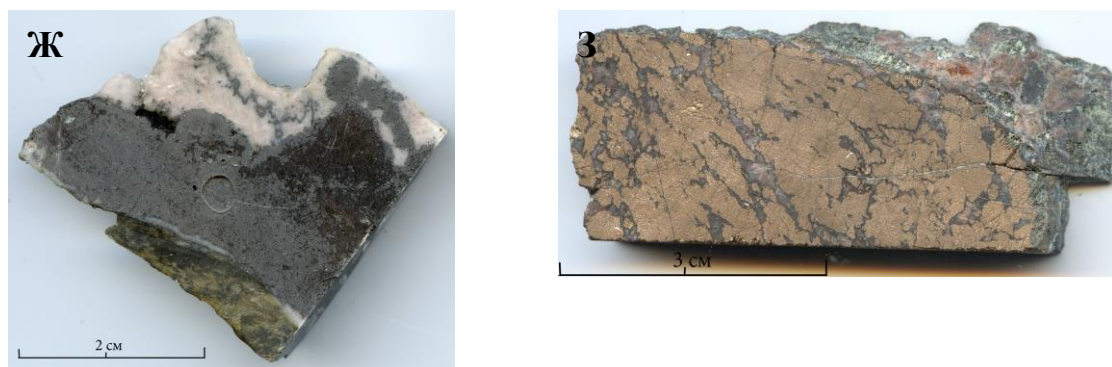


Рис. 7

Макроскопический вид образцов: А,В,Д – фрагменты жил; Б - карбонатная часть; Г – прожилок никелина; Е,Ж - арсениды с вкрапленностью сульфидов; З - сплошной никелин

Некоторые образцы представлены карбонатной породой с включениями рудных минералов (рис. 7-Б). По трещинам и в контактовых зонах карбонаты сильно ожелезнены (рис. 7-Д, 7-В).

Другие образцы являются фрагментами жил разных размеров (рис. 7-А, 7-В). Центральная часть жил выполнена рудными минералами, внешняя – карбонатами. Контакт заливообразный, неровный (рис. 7-Ж, 7-В).

Сплошные массы никелина нередко слагают целые образцы (рис. 7-З) или образуют мономинеральные прожилки в других арсенидах (рис. 7-Г). Макроскопически никелин узнается по его рыжевато-розовому оттенку и медному блеску.

Некоторые рудные минералы, в том числе никелин, срастаясь, образуют нехарактерные почковидные агрегаты (рис. 7-Д).

Многие образцы прорваны многочисленными мелкими прожилками дымчатого кварца (рис. 7-З).

Также иногда на внешних неотполированных частях образцов можно заметить продукты изменения арсенидов (рис. 7-З). Зеленые примазки – продукты изменения арсенидов никеля, розовые – арсенидов кобальта.

В таблице 1 приведены результаты диагностики минералов в изученных образцах методами рентгенофазового анализа (РФА) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

Минеральные ассоциации в образцах

№ образца	РФА	РСМА
36	Никелин, раммельсбергит, Вi	Никелин, раммельсбергит, Вi, уранинит, кварц
17	Никелин, раммельсбергит	Раммельсбергит, никелин, саффорит, леллингит, кварц, анкерит, доломит, кальцит, уранинит, пирит, браннерит, рутил, фторапатит, мусковит, серебро, халькопирит
16	Раммельсбергит, Вi	Скуттерудит, саффорит, халькопирит, Вi, арсенопирит, кобальтин, кварц, доломит, анкерит, гипс, гематит
15	-	Леллингит, As, анкерит, доломит, саффорит
2	Скуттерудит	Никельскуттерудит, саффорит, анкерит, доломит, Ag
9	Саффорит, Вi	Никельскуттерудит, скуттерудит, Вi, кварц
92	Вi	Скуттерудит, Вi, кальцит, кварц
6Н	Вi, раммельсбергит, скуттерудит	Никельскуттерудит, леллингит, Вi, кварц
AsA	Раммельсбергит	Леллингит, Вi, As, мусковит, кварц
1(в)	-	Мусковит, фторапатит, циркон, гематит, кальцит, анкерит, доломит, кварц
1(a)	Раммельсбергит	Никелин, раммельсбергит, саффорит, галенит, леллингит, арсенопирит, халькопирит, гематит, фторапатит, ВiSe, доломит, кальцит, кварц
88	-	Никелин, раммельсбергит, кальцит, анкерит, флюорит, кварц, лайтакарит
1Н	-	Вi, раммельсбергит, никелин, сидерит, мусковит
2-3 plate	-	Никелин, раммельсбергит, скуттерудит, лайтакарит, гематит, кварц, флюорит
2-2 plate	-	Раммельсбергит, никельскуттерудит, Ag
7-2015	-	Вi, скуттерудит, гематит, анкерит, кальцит, кварц
6	-	Саффорит, кварц, висмут, уранинит
3-17	-	Леллингит, кальцит, анкерит, кварц, уранинит
2-17	-	Саффорит, леллингит, кальцит, кварц, уранинит

Глава 3

Минеральный состав гидротермальных жил.

В изученных образцах установлено 30 минеральных вида. Они относятся к следующим классам (табл. 2): металлы, полуметаллы, простые сульфиды, двойные сульфиды, персульфиды, арсениды, оксиды, силикаты, сульфаты, карбонаты, фосфаты и фториды.

По распространенности все изученные минералы подразделяются на три группы (табл. 2): главные, второстепенные и редкие.

В связи с задачами настоящего исследования, нами достаточно полно охарактеризованы лишь главные рудные минералы (арсениды, селениды, сульфиды, минералы урана). Остальные минералы описаны кратко, а для некоторых из них приводятся лишь диагностические признаки.

При описании минералов сначала указываются их морфологические особенности и структурно-возрастные взаимоотношения с другими минералами, а затем дается характеристика химического состава.

Таблица 2

Минералы, диагностированные в образцах из месторождения Шлема-Альберде

Название	Идеальная формула	Примечания	Усл.обозначение
<i>Самородные элементы</i>			
Висмут самородный	Bi	Главный	Bi
Мышьяк самородный	As	Редкий	As
Серебро самородное	Ag	Редкий	Ag
<i>Арсениды</i>			
Леллингит	Fe(As ₂)	Главный	Lol
Никелин	NiAs	Главный	Nik
Раммельсбергит	Ni(As ₂)	Главный	Ram
Саффлорит	Co(As ₂)	Главный	Saf
Скутерудит	Co ₄ (As ₄) ₃	Главный	Skut
Никельскутерудит	Ni ₄ (As ₄) ₃	Главный	NiSkut
<i>Селениды</i>			
Лайтакарит	Bi ₄ (Se,S) ₃	Редкий	BiSe
<i>Арсенидо-сульфиды</i>			
Арсенопирит	Fe(AsS)	Редкий	AsPyr
Кобальтин	Co(AsS)	Редкий	Cob

<i>Сульфиды</i>			
Пирит	$\text{Fe}(\text{S}_2)$	Второстепенный	Pyr
Халькопирит	CuFeS_2	Второстепенный	ChPyr
Галенит	PbS	Редкий	Gal
Висмутин	Bi_2S_3	Редкий	Bis
<i>Оксиды</i>			
Кварц	SiO_2	Главный	Qu
Уранинит	UO_2	Второстепенный	Ur
Гематит	Fe_2O_3	Редкий	Hem
Рутил	TiO_2	Редкий	Rut
Браннерит	$\text{U}(\text{Ti}_2\text{O}_6)$	Редкий	Bran
<i>Карбонаты</i>			
Кальцит	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	Главный	Cal
Анкерит	$\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$	Главный	Ank
Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Главный	Dol
Сидерит	$\text{Fe}(\text{CO}_3)$	Редкий	Sid
<i>Сульфаты</i>			
Гипс	$\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Второстепенный	Gyp
<i>Силикаты</i>			
Циркон	$\text{Zr}(\text{SiO}_4)$	Редкий	Zir
Мусковит	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	Второстепенный	Musk
<i>Фосфаты</i>			
Фторапатит	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	Редкий	Ap
<i>Фториды</i>			
Флюорит	CaF_2	Второстепенный	Flu

Примечание к табл. 2: идеальные формулы минералов даны по В.Г. Кривовичеву

Никелин (NiAs)



Никелин распространен широко и является одним из главных минералов. Он встречается в виде сплошных массивных агрегатов (рис.8), а иногда образует почковидные выделения. Цвет никелина бледный медно-красный. Блеск металлический.

Во многих образцах никелин ассоциирует с раммельсбергитом и

Рис. 8 Образец 36, представленный преимущественно никелином.

селенидом висмута (рис.9-В), а также содержит зерна уранинита (рис.9-А) и пересекается прожилками

самородного висмута.

Данные по химическому составу никелина представлены в таблице 4. В среднем химический состав минерала следующий: As 55,3 вес.% ; Ni 44,7 масс%. Относительно редко в виде примеси встречается Co (до 2 вес.%). Состав минерала постоянный (табл. 4). Диагностика никелина подтверждается рентгеновскими данными (табл. 3).

В отраженном свете отчетливо видно, что раммельсбергит (голубовато-белый) и висмута (белый) развиваются по никелину (розовый) (рис. 10).

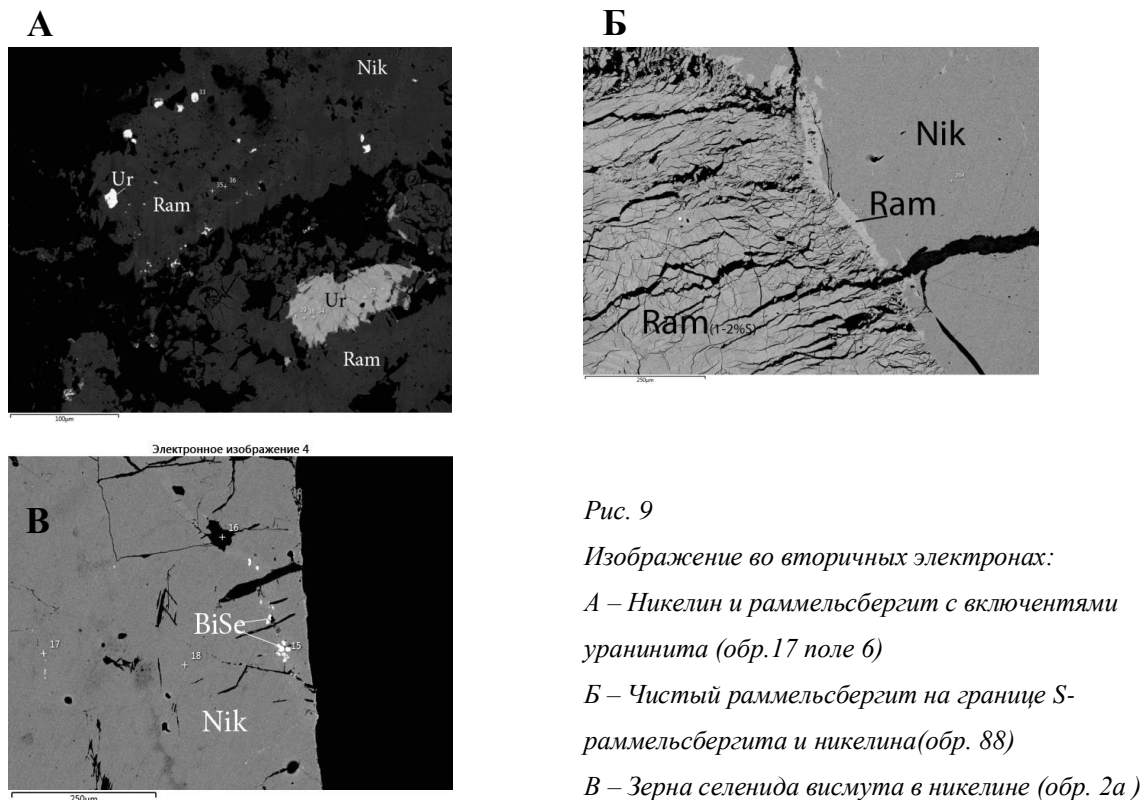


Рис. 9

Изображение во вторичных электронах:

А – Никелин и раммельсбергит с включениями уранинита (обр.17 поле б)

Б – Чистый раммельсбергит на границе S-раммельсбергита и никелина(обр. 88)

В – Зерна селенида висмута в никелине (обр. 2а)

Результаты расчета рентгенограммы никелина

обр.№ 36-1			обр.№ 36-2			обр.№ 17.1			карточка 00-047-1737		
d, Å	I отн.	hkl	d, Å	I отн.	hkl	d, Å	I отн.	hkl	d, Å	I отн.	hkl
3,14	5	100	3,15	6	100	3,17	8	100	3,14	10	100
2,67	97	101	2,67	100	101	2,68	100	101	2,66	100	101
2,52	2	002	2,52	3	002	2,56	7	002	2,52	2	002
1,966	100	102	1,967	81	102	1,973	74	102	1,965	78	102
1,813	37	110	1,814	40	110	1,816	41	110	1,811	42	110
									1,568	0	200
1,499	8	201	1,499	11	201	1,502	9	201	1,498	11	201
1,482	16	103	1,482	12	103	1,487	9	103	1,481	14	103
1,472	2	112	1,472	1	112				1,471	2	112
1,332	11	202	1,332	16	202	1,334	10	202	1,332	11	202
1,26	5	004	1,26	4	004	1,264	3	004	1,26	4	004
									1,169	0	104
1,154	4	211	1,154	5	211	1,155	5	211	1,154	6	211
1,147	3	203	1,147	4	203				1,146	4	203
1,073	5	212	1,073	7	212	1,073	4	212	1,073	7	212
1,045	2	300	1,046	2	300	1,047	2	300	1,046	4	300
1,034	7	114	1,034	7	114	1,036	5	114	1,035	8	114

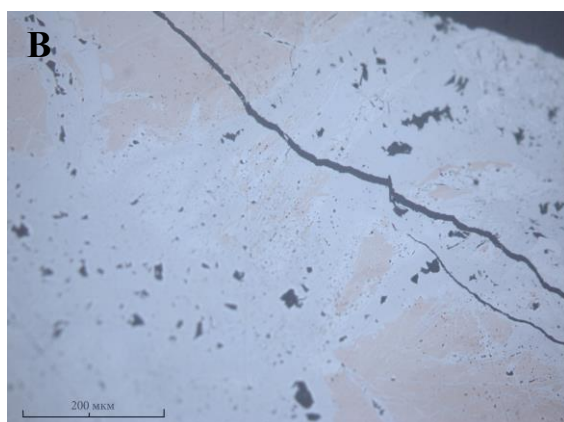
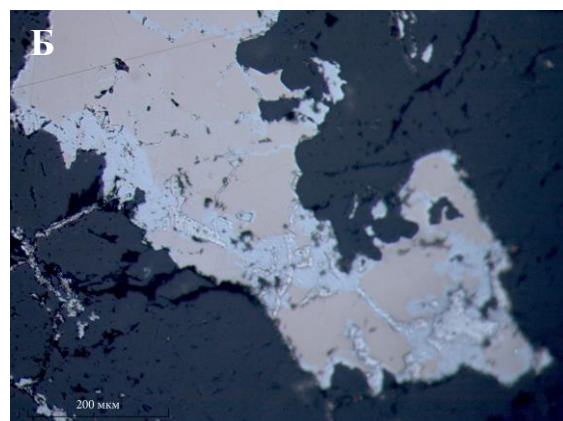
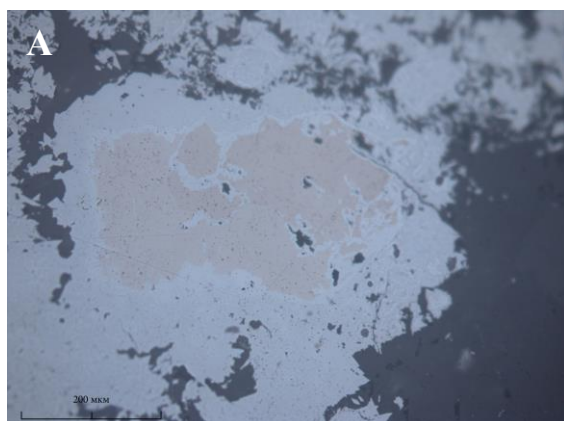


Рис. 10

Изображение во отраженном свете:

А,Б,В –раммельсбергит(белый) развивается по никелину (розовый), черный - нерудный

Результаты химического анализа никелина

Никелин NiAs		Обр. 36 Петергоф												
Участок	Обр. 17	26	26	26	26	28	28	30	30	31	32	31	34	34
№	36	130	131	132	133	139	142	146	150	153	158	154	167	168
Абс.#	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Весовые проценты														
As	53,29	55,58	55,64	55,52	55,26	55,85	55,64	55,13	53,4	55,79	54,71	55,12	55,45	54,86
Co	2,16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,63
Ni	44,55	44,42	44,36	44,48	44,74	44,15	44,36	44,87	46,4	44,21	45,29	44,88	44,55	44,51
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Коэффициенты														
As	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Co	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	1,07	1,02	1,02	1,02	1,03	1,01	1,02	1,04	1,11	1,01	1,06	1,04	1,03	1,04

Примечания к табл. 4: 1 – реликты в раммельсбергите, ассоциирует с уранинитом; 2-5 – с прожилками раммельсбергита; 6-7 – с прожилками висмута; 8-9 – с прожилками висмута и включениями раммельсбергита; 10,12 – раммельсбергит развивается по никелину, ассоциирует с уранинитом; 11 – по трещинкам развивается раммельсбергит; 13-14 – по трещинам – раммельсбергит и висмут

Таблица 4
(продолжение)

Никелин NiAs													
	Обр. 36 город							Обр. 1(а)					
Участок	C1	C1	C1	C1	C3	C3	C3	2М	3М	4М	5М	7М	8М
№	1С	2С	3С	4С	5С	6С	7С	2-1	3-8	4-14	5-18	7-22	8-23
Абс.#	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Весовые проценты													
S	-	-	-	-	-	-	-	0,47	-	0,31	-	-	-
As	55,23	54,5	54,35	54,51	56,61	54,33	53,81	55,23	55,84	55,46	56,21	56,06	55,94
Co	-	-	-	-	-	-	1,22	-	-	-	-	-	-
Ni	44,77	45,5	45,65	45,49	43,39	45,67	44,97	44,30	44,16	44,23	43,79	43,94	44,06
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Коэффициенты													
S	-	-	-	-	-	-	-	0,02	-	0,01	-	-	-
As	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,98	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00
Co	-	-	-	-	-	-	0,03	-	-	-	-	-	-
Ni	1,03	1,07	1,07	1,07	0,98	1,07	1,07	1,00	1,01	1,00	0,99	1,00	1,01

Примечания к табл.4: 15,21 – реликты раммельсбергита в никелине; 16 – заливы и прожилки висмута в никелине; 17-20 – висмут в прожилках и включениях; 22, 25 – в трещинах селенид висмута; 23,24 – контакт с анкеритом; 26 – никелин в кварце; 27 – неровный контакт с Со-раммельсбергитом и саффлоритом.

Таблица 4
(продолжение)

Никелин NiAs		Обр. № 88								Обр. № 2-3 plate								
Участок	43	44	46	47	49	49	50	50	51	61	62	62	64	65	65	67	67	68
№	225	232	243	251	257	258	260	261	264	314	319	320	328	331	334	342	343	344
Абс.#	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
Весовые проценты																		
As	56,01	57,01	55,52	56,15	56,10	55,36	56,80	56,62	55,44	55,93	55,93	56,03	56,45	56,36	57,34	56,12	56,25	55,91
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,15	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	2,47	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Co	-	-	-	-	-	-	-	0,91	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	43,99	42,99	44,48	43,85	43,90	44,64	43,20	40,00	44,56	44,07	44,07	43,97	43,55	43,64	42,51	43,88	43,75	44,09
Сумма	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,00	100,00
Коэффициенты																		
As	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	0,06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Co	-	-	-	-	-	-	-	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	1,00	0,96	1,02	1,00	1,00	1,03	0,97	0,90	1,03	1,01	1,01	1,00	0,98	0,99	0,94	1,00	0,99	1,01

Группа лёллингита

В группу лёллингита входят минералы, кристаллизующиеся в ромбической сингонии, диарсениды железа, кобальта и никеля – лёллингит, саффлорит и раммельсбергит, соответственно. Все эти минералы имеют непрерывные изоморфные ряды.

На рисунке 11 представлена тройная диаграмма изоморфных рядов между лёллингитом, саффлоритом и раммельсбергитом. Все эти три элемента – Ni, Co и Fe – изоморфно замещают друг друга в связи со схожестью их свойств. Изоморфные ряды между ними непрерывные, но все минеральные виды встречаются практически в чистом виде.

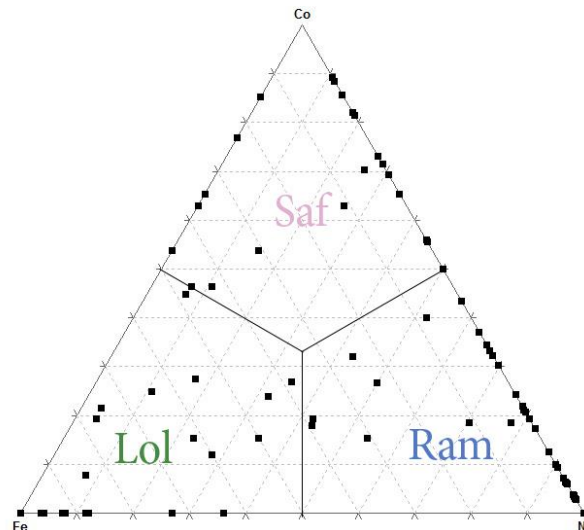


Рис. 11 Диаграмма химического состава арсенидов Ni, Co, Fe

Раммельсбергит (Ni(As₂))

Раммельсбергит представлен сплошными массами (рис. 12-А,В), реликтами в никелине (рис. 12-Г), или наоборот развивается по нему (рис. 13). Он является одним из главных минералов. Цвет раммельсбергита оловянно-белый.

Встречается в образцах 17, 36, 1(а), AsA и др., где он ассоциирует с никелином, скуттерудитом и селенидом висмута. Во многих образцах раммельсбергит контактирует с карбонатами, преимущественно с доломитом. Также он встречается с

самородным висмутом, мышьяком, лёллингитом. Диагностика раммельсбергита подтверждена РФА (табл. 5).

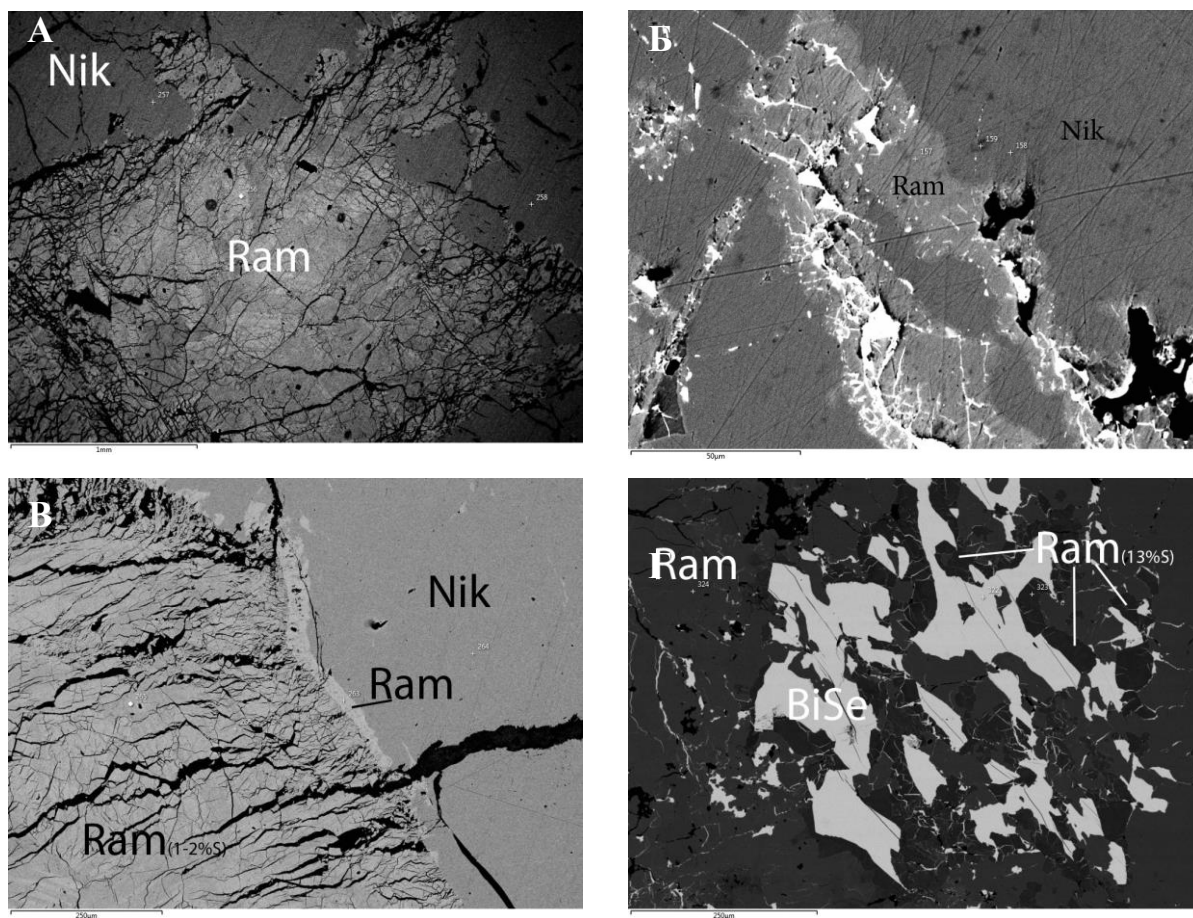


Рис. 12. Изображение в обратно-отраженных электронах: А – Контакт раммельсбергита и никелина, Б – Раммельсбергит развивается по трещинам, В – Чистый раммельсбергит на контакте никелина и сернистого раммельсбергита, Г – Высокосернистый раммельсбергит вокруг селенида висмута

Таблица 5

Результаты расчета рентгенограммы раммельсбергита

обр.№ 36-2(Cu)			обр.№ 17.1(Cu)			обр.№ 17.2(Cu)			обр.№ 16.2(Co)			карточка 33-126		
d, Å	относит	hkl	d, Å	относит	hkl	d, Å	относит	hkl	d, Å	относит	hkl	d, Å	относит	hkl
						3,67	11	110	3,58	8	110	3,675	10	110
						3,01	10	011				3,023	15	011
			2,92	4	020	2,879	55	020				2,897	8	020
2,854	2,9	101	2,851	2	101	2,827	58	101	2,821	63	101	2,841	65	101
2,56	5,39	111	2,563	7	111	2,534	100	111	2,525	100	111	2,552	100	111
			2,498	5	120	2,462	98	120	2,404	16	120	2,474	83	120
												2,379	8	200
			2,213	1	210	2,201	56	210				2,201	11	210
			2,053	4	121	2,015	9	121	1,998	20	121	2,029	12	121
			1,879	6	211	1,862	62	211	1,833	13	211	1,869	62	211
						1,843	51	220				1,838	7	220
			1,816		130	1,785	18	130				1,79	11	130
						1,759	14	002	1,762	2	002	1,772	28	002
1,698	1,05	031	1,698		031	1,685	40	031	1,652	3	031	1,696	33	031
			1,643		221	1,626	17	221				1,632	14	221
			1,601		131	1,592	13	131	1,568	13	131	1,598	15	131
						1,535	5	310				1,53	13	310
									1,49	10	022	1,512	1	022
1,499	-	230	1,502		230							1,499	2	230
1,446	-	040				1,442		301				1,448	5	040
			1,446		122							1,441	24	122
						1,417	12	202				1,421	3	202
									1,385	2	311	1,404	5	311
												1,391	5	320
						1,376	8	212				1,381	6	212
												1,295	3	321
												1,276	3	222
			1,264		132							1,259	5	132
						1,239	7	240				1,237	10	240

В отраженном свете раммельсбергит обнаружен только в виде довольно широкой каймы вокруг никелина. Границы раммельсбергита (голубовато-белый) и никелина (розовый) неровные, заливообразные, что позволяет с уверенностью назвать раммельсбергит минералом, замещающим никелин (рис. 13).

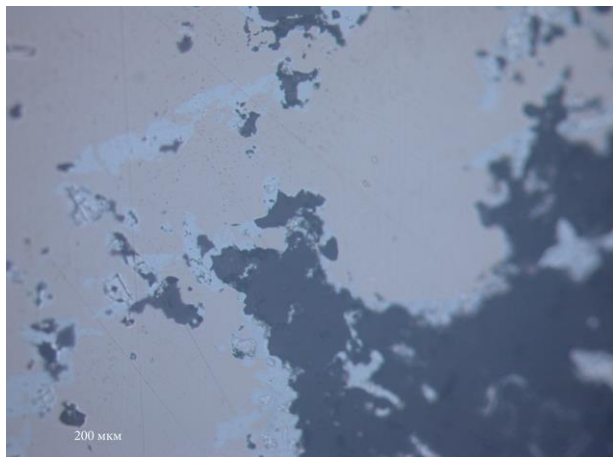


Рис. 13. Изображение во отраженном свете: кайма раммельсбергита вокруг никелина

Химический состав раммельсбергита непостоянен. Содержание As составляет 57-70 вес.%. Характерны примеси серы (до 10 вес. %). Очень часты примеси Fe и Co. Раммельсбергит образует непрерывный изоморфный ряд с саффлоритом. Примесь Co может достигать 15 вес. %, в то время как Fe в основном входит в структуру в незначительных количествах (табл. 6).

Данные по химическому составу, а именно по количеству серы в минерале позволяет выделить как минимум две генерации никелина: первая – со значительными примесями серы, находящаяся обычно вокруг селенида висмута, представлен обломками и, видимо, является реликтами в сплошной массе раммельсбергита второй генерации (рис. 14). Раммельсбергит второй генерации содержит уже меньшее количество серы, около 1-3%, составляет основную массу многих образцов, часто трещиноватую, по сравнению с никелином. Для наиболее молодой безсернистой генерации характерны выделения по контактам (рис. 12-В), что как раз и позволило его выделить как более поздний. Также не содержащий серы раммельсбергит встречается в ассоциации с уранинитом, серебром или лайтакаритом.

Анализируя график зависимости содержания серы от никеля (14-а), можно обратить внимание на нечетко проявленный тренд увеличения количества серы с увеличением количества никеля. Таким образом, мы можем выделить два поля и два типа минерала. Первое поле, как и на графике As-S, соответствует самому раннему низкосернистому раммельсбергиту. Туда попало около двадцати анализов, и никакой зависимости серы от никеля не наблюдается. Минерал здесь часто в ассоциации с уранинитом, образует большие массивные агрегаты. Во втором типе раммельсбергита уже эта зависимость неплохо прослеживается, её удастся проследить в нескольких

образцах. Это может быть связано с тем, что при перекристаллизации минерал стремился очиститься от примесей. В это поле попадают индивиды более ранней генерации, часто они образуют довольно широкие каемки вокруг селенида висмута. Местами ассоциирует с никелином первого типа, в таких образцах видно, что этот ранний раммельсбергит покрыт прожилками висмута, в то время как раммельсбергит первого типа этих прожилков не имеет.

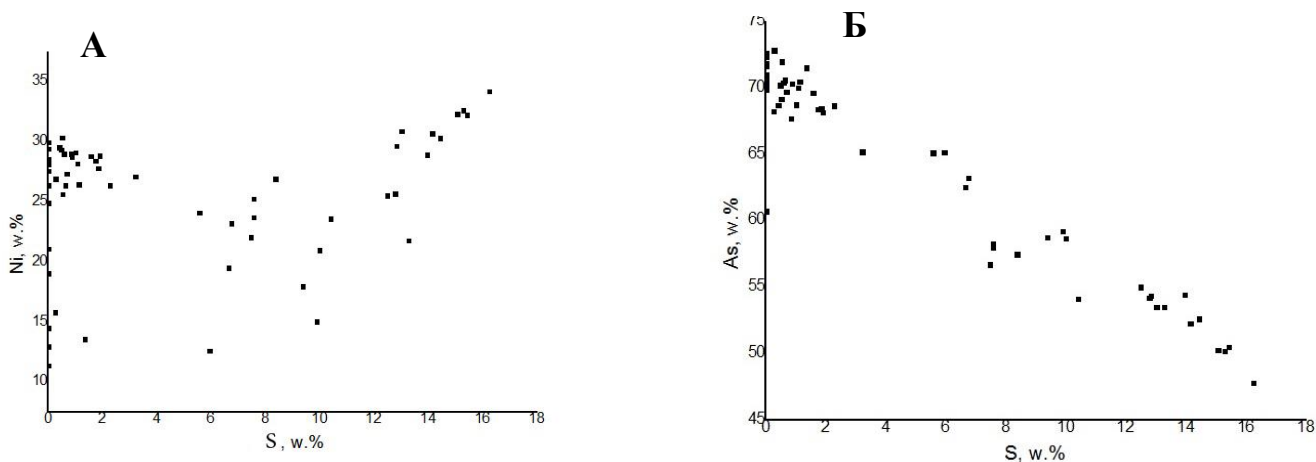


Рис. 14. Зависимости содержания серы в раммельсбергите от концентрации никеля (А; $R=0.83$) и мышьяка (Б; $R=0.98$) (R – коэффициент корреляции).

Зависимость содержания серы в раммельсбергите от концентрации никеля (рис. 14-А) и мышьяка (рис. 14-Б) обусловлены тем, что атомная масса серы значительно меньше атомной массы мышьяка, поэтому относительное весовое количество никеля увеличивается с увеличением содержания серы. Весовой процент никеля в $NiAs_2$ составляет 28,13%, в то время как весовой процент Ni в NiS равен 64,67%. Такая значительная разница и обуславливает данную зависимость.

Таблица 6

Результаты химического анализа раммельсбергита

Раммельсбергит Ni(As ₂)				Обр. 36 Петергоф								Обр. 36 город				Обр. № 6			Обр. AsA	Обр. 1(a)	
Участок	6	11	13	26	31	31	31	32	33	33	34					33M	33M	32M	27M	8M	2M
№	35	62	76	134	152	154	155	157	163	165	169	8C	9C	10C	11C	33-171	33-170	32-165	27-141	8-27	2-4
Абс. #	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66
Весовые проценты																					
S	0,41	-	0,27	1,09	7,58	-	7,58	0,48	1,02	0,85	7,47	-	0,52	8,37	10,42	0,53	6,75	6,66	-	-	-
As	68,7	69,88	68,25	70,00	57,95	70,24	58,30	70,19	68,72	67,69	56,69	70,03	69,15	57,46	54,12	71,99	63,24	62,55	72,75	60,73	71,68
Fe	-	11,84	7,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,35	8,61	-	-
Co	1,34	5,33	8,59	-	10,78	-	8,71	-	0,85	2,38	13,79	-	-	7,27	11,87	1,82	6,81	10,92	4,12	0,30	0,77
Ni	29,55	12,95	15,81	28,21	23,69	29,42	25,25	29,33	29,13	29,07	22,05	29,97	30,33	26,9	23,59	25,66	23,20	19,52	14,51	24,92	27,55
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Коэффициенты																					
S	0,03	-	0,02	0,07	0,47	0,02	0,47	0,03	0,07	0,06	0,47		0,03	0,51	0,62	0,03	0,40	0,40	-	-	-
As	1,97	2,00	1,98	1,93	1,53	1,98	1,53	1,97	1,93	1,94	1,53	2,00	1,97	1,49	1,38	1,97	1,60	1,60	2,00	2,00	2,00
Fe	-	0,45	0,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	0,32	-	-
Co	0,05	0,19	0,32	-	0,36	-	-	-	0,03	0,09	0,47	-	-	0,24	0,38	0,06	0,22	0,36	0,14	0,01	0,03
Ni	1,08	0,47	0,59	0,98	0,80	1,06	0,85	1,05	1,05	1,07	0,76	1,09	1,10	0,89	0,77	0,89	0,75	0,64	0,51	1,05	0,98

Примечания к таблице 6: 46-48 – раммельсбергит с включениями уранинита; 49 – раммельсбергит с уранинитом; 50 – перемтая зона раммельсбергита; 51 – прожилки и залиты в никелине; 52-54 – трещины в кварце с уранинитом. раммельсбергит по никелину

Таблица 6 (продолжение)

Раммельсбергит Ni(As ₂)		Обр. № 88												Обр. № 1H	Обр. 2-3 plate						
Участок	43	45	45	46	46	46	47	49	51	51	51	52	54	56	61	61	63	63	64	64	65
№	226	238	239	244	245	246	248	256	263	265	266	270	279	290	317	321	323	324	327	329	332
Абс. #	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87
Весовые проценты																					
S	1,85	13,97	1,75	12,79	16,25	15,30	13,02	0,88	-	0,59	1,90	0,64	-	1,35	1,13	1,58	12,84	0,69	14,46	2,28	12,49
As	68,44	54,42	68,40	54,21	47,80	50,20	53,50	70,34	71,45	70,41	68,16	70,57	70,97	71,50	70,46	69,63	54,37	69,41	52,27	68,66	54,99
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,61	-	-	-	-	-	-	-
Co	1,92	4,69	1,43	7,30	1,73	1,89	2,60	-	-	-	1,09	2,42	2,68	10,95	1,94	-	3,15	1,54	2,57	2,68	6,98
Ni	27,79	28,92	28,42	25,70	34,21	32,61	30,88	28,78	28,55	29,00	28,85	26,37	26,36	13,59	26,47	28,79	29,64	27,36	30,70	26,38	25,54
Сумма	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0
Коэффициенты																					
S	0,12	0,77	0,11	0,71	0,89	0,83	0,73	0,06	-	0,04	0,12	0,04	-	0,08	0,07	0,10	0,71	0,11	0,79	0,14	0,69
As	1,88	1,23	1,89	1,29	1,11	1,17	1,27	1,94	2,00	1,96	1,88	1,96	2,00	1,2	1,93	1,90	1,29	1,89	1,21	1,86	1,31
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,09	-	-	-	-	-	-	-
Co	0,07	0,14	0,05	0,22	0,05	0,06	0,08	-	-	-	0,04	0,09	0,10	0,37	0,07	-	0,09	0,05	0,08	0,09	0,21
Ni	0,98	0,87	1,00	0,78	1,02	0,97	0,94	1,01	1,02	1,03	1,01	0,93	0,95	0,46	0,92	1,00	0,90	0,95	0,91	0,91	0,77

67– раммельсбергит по никелину; 68-69 – залив в кварце. ассоциация с уранином; 71-75– по трещинам в никелине; 81– реликты в никелине

Таблица 6 (продолжение)

Раммельсбергит Ni(As ₂)														
	Обр. 2-3 plate									Обр. 6H				
Участок	65	67	67	67	68	73	75	75	79	94	95	96	97	98
№	335	338	339	341	345	365	382	384	403	455	459	465	472	474
Абс.#	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101
Весовые проценты														
S	-	14,45	15,43	15,08	13,27	5,95	-	-	-	5,57	3,21	10,00	0,28	9,39
As	71,87	52,61	50,49	50,28	53,52	65,13	71,84	72,35	72,58	65,11	65,17	58,68	72,81	58,76
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	7,25	1,96	3,23	10,40	-	0,71	-	-	-
Co	-	2,62	1,85	2,30	11,45	9,08	5,10	5,39	5,64	5,22	3,81	10,36	-	13,89
Ni	28,13	30,32	32,23	32,33	21,77	12,59	21,10	19,04	11,38	24,10	27,10	20,96	26,91	17,96
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Коэффициенты														
S	-	0,78	0,83	0,82	0,73	0,35	-	-	-	0,33	0,21	0,57	0,02	0,54
As	2,00	1,22	1,17	1,18	1,27	1,65	2,00	2,00	2,00	1,67	1,79	1,43	1,98	1,46
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	0,25	0,07	0,12	0,38	-	0,03	-	-	-
Co	-	0,08	0,05	0,07	0,34	0,29	0,18	0,19	0,20	0,17	0,13	0,32	-	0,44
Ni	1,00	0,90	0,95	0,97	0,66	0,41	0,75	0,67	0,40	0,79	0,95	0,65	0,94	0,57

88-90 залиты в кварце, с висмутом, лёллингитом, никельскуттерудитом; 93– включения в лёллингите, с висмутом, ассоциация с мышьяком; 94– Со раммельсбергит между сафлоритом и никелином ,99– в никелине с селенидом висмута

Лёллингит ($\text{Fe}(\text{As}_2)$)

Лёллингит встречается преимущественно в виде кристаллов. Облик его кристаллов ромбовидный или призматический. Цвет лёллингита серебристо-белый, серый. Из-за формы кристаллов и светло-серого цвета минерал сложно отличить от арсенопирита. Образует двойники и тройники (рис. 16-А,В,Г).

В изученных образцах лёллингит распространен очень широко, являясь одним из главных минералов. Здесь он часто встречается с арсенопиритом, скуттерудитом, никельскуттерудитом, уранинитом, карбонатами, ассоциирует с самородным серебром и висмутом (рис. 16)

Химический состав лёллингита непостоянен. Отношение Fe: As несколько колеблется. В небольших количествах обычно устанавливается S (до 4 вес.%) и иногда Sb. Но по анионной части никаких закономерностей установить не получилось. Часто присутствуют изоморфные примеси Co и Ni и незначительное количество Cu и Mo (около 1 вес. %) (табл. 7). На треугольной диаграмме Co-Fe-Ni (рис. 15) можно видеть несколько полей, отвечающих лёллингиту в разных ассоциациях. Так, в ассоциации с раммельсбергитом и никельскуттерудитом лёллингит довольно сильно обогащен никелем (до 50% никеля в катионной позиции). Лёллингит, значительно обогащенный кобальтом, чаще встречается с самородным висмутом, а находящийся в ассоциации с уранинитом – совсем не имеет примеси кобальта, но может иметь примеси никеля. Диаграмма показывает, что существуют непрерывные изоморфные ряды между лёллингитом и сафлоритом, лёллингитом и раммельсбергитом.

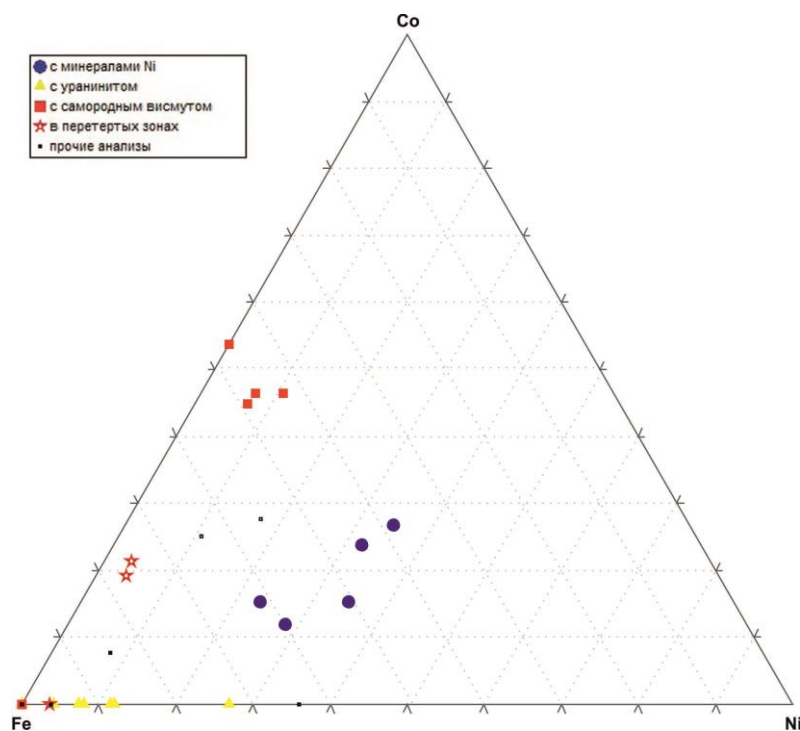


Рис. 15 Треугольная диаграмма Fe-Co-Ni для лёллингита

В отраженном свете лёллингит узнается по характерной ему анизотропии от голубоватых до буровато-розовых цветов (рис 17 – Б). При изучении минерала с помощью рудного микроскопа (рис. 17), удалось отметить разнообразие размеров кристаллов лёллингита – от 10 до 200 мкм. Кристаллы лёллингита идиоморфные, не содержат включений других минералов, иногда представлены в виде обломков, что позволяет предполагать об их ранней кристаллизации. В других же образцах его мелкокристаллические агрегаты содержат реликты других минералов (рис 12-Д – лёллингит (светло-серый) вокруг раммельсбергита (белый), черный - нерудный). Также была замечена некоторая закономерность размещения кристаллов вдоль контакта с карбонатами (рис 17-Г,Д). Так что, возможно, образование лёллингита происходило в несколько этапов.

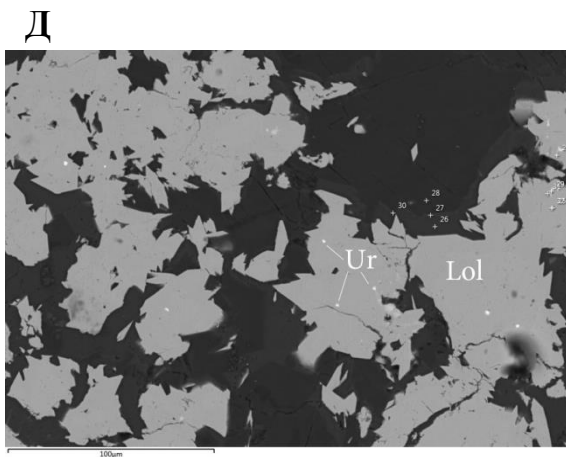
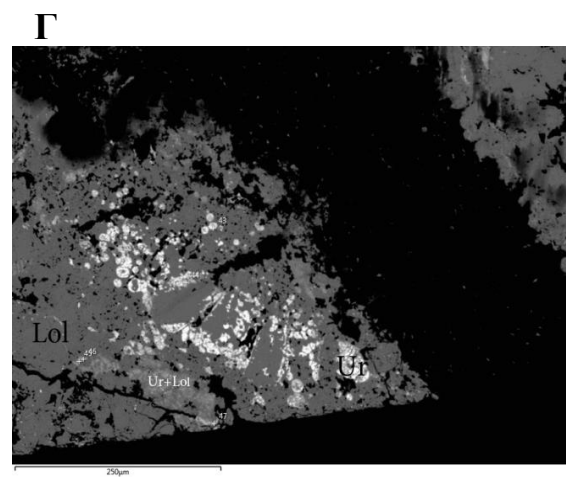
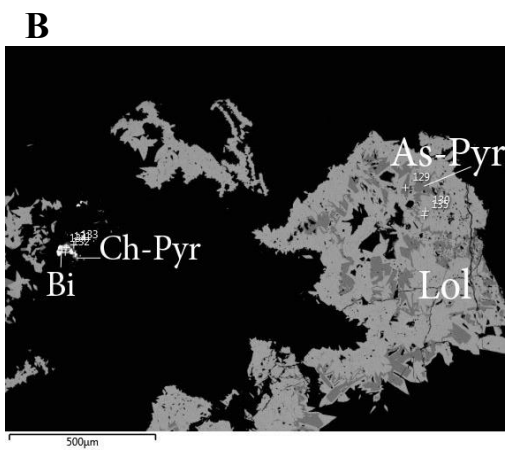
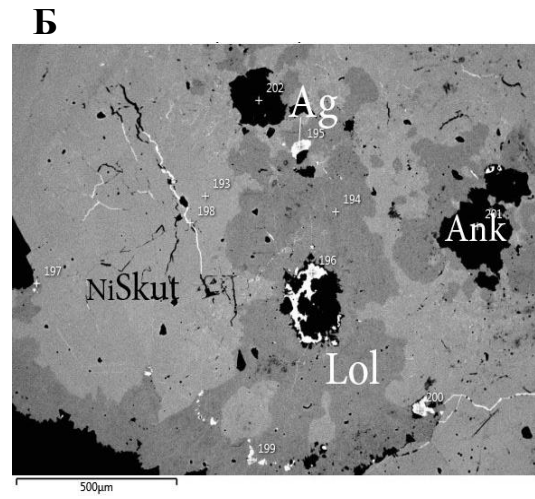
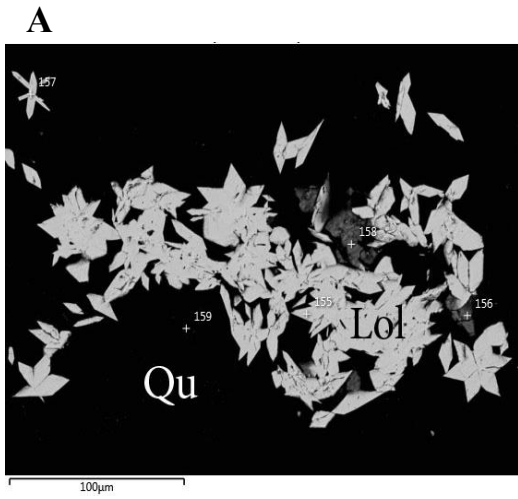


Рис. 16
 Изображение в обратно-отраженных
 электронах:
 А – двойники кристаллов лёллингита
 Б – сплошной лёллингит с никельскуттерудитом
 В – лёллингит с арсенопиритом
 Г, Д – лёллингит с включениями уранинита

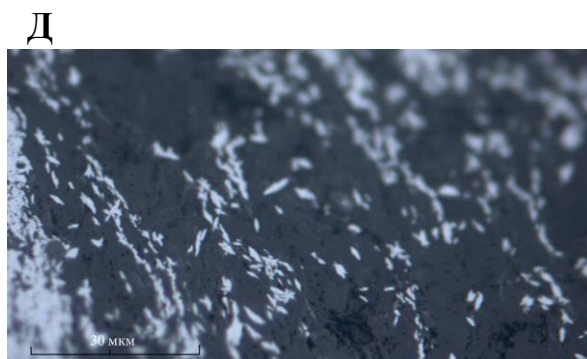
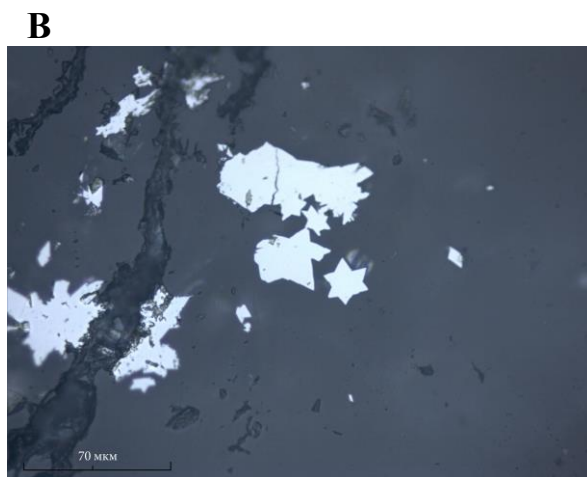
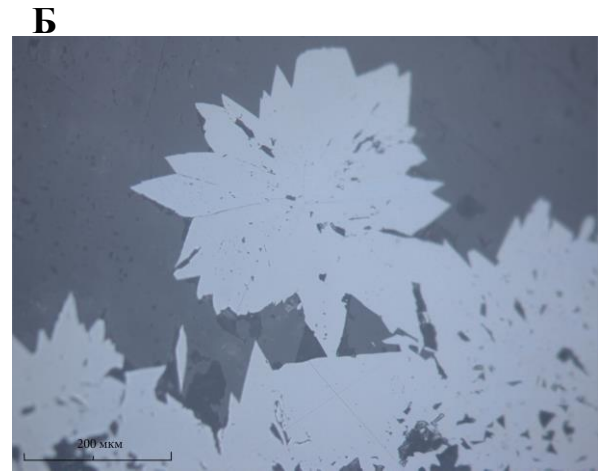
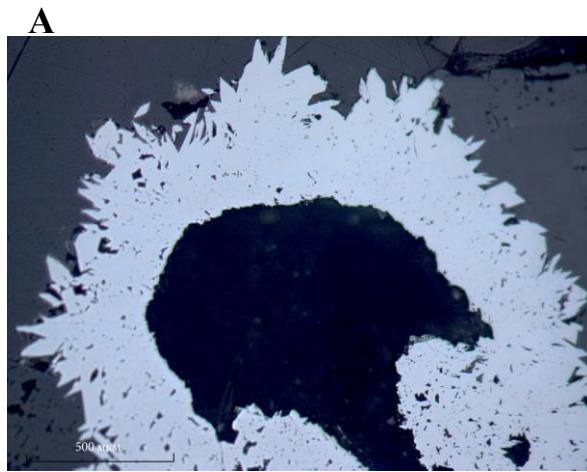


Рис. 17
Изображение в отраженном свете:
А – кристаллы леллингита вокруг нерудного минерала
Б, В – тройники леллингита
Г, Д – мелкие кристаллы леллингита в контактных зонах

Таблица 7

Результаты химического анализа лёллингита

Леллингит Fe(As ₂)																		
	Обр.15 Петергоф					Обр.17 Петергоф												
Участок	20	21	22	23	24	1	1	3	3	4	5	9	9	12	14	14	16	
№	117	118	123	125	126	8	11	14	16	22	31	50	53	67	81	84	96	
Абс.#	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	
Весовые проценты																		
S	1,14	0,19	-	0,22	1,03	0,22	-	0,18	0,32	0,22	-	-	0,42	0,47	-	0,41	0,33	
As	70,70	71,89	72,54	72,09	70,7	72,44	71,5	73,48	71,69	72,55	71,59	75,01	69,72	72,81	69,43	69,39	71,06	
Cu	1,31	1,96	1,10	1,11	2,01	0,68	1,15	-	-	0,44	1,55	-	0,51	-	-	0,66	-	
Fe	26,85	25,85	26,36	26,58	26,26	19,53	23,56	22,39	25,31	26,35	25,23	23,17	27,68	24,11	16,91	18,73	21,49	
Co	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8,50	7,39	6,10	
Ni	-	-	-	-	-	7,13	2,75	3,95	2,68	0,44	0,62	1,82	1,67	2,61	5,16	3,42	1,02	
Mo	-	-	-	-	-	-	1,04	-	-	-	1,01	-	-	-	-	-	-	
Сумма	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	
Коэффициенты																		
S	0,07	0,01	-	0,01	0,07	0,01	-	0,01	0,02	0,01	-	-	0,03	0,03	-	0,03	0,02	
As	1,93	1,99	2,00	1,99	1,93	1,99	1,98	1,00	1,98	1,99	1,98	2,00	1,97	1,97	2,00	1,97	1,98	
Cu	0,04	0,06	0,04	0,04	0,06	0,02	0,04	-	-	0,01	0,05	-	0,02	-	-	0,02	-	
Fe	0,98	0,96	0,97	0,98	0,96	0,72	0,87	0,81	0,94	0,97	0,94	0,83	1,05	0,88	0,65	0,71	0,80	
Co	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,31	0,27	0,22	
Ni	-	-	-	-	-	0,25	0,1	0,14	0,09	0,02	0,02	0,06	0,06	0,09	0,19	0,12	0,04	
Mo	-	-	-	-	-	-	0,02	-	-	-	0,02	-	-	-	-	-	-	

Таблица 7 (продолжение)

Леллингит Fe(As ₂)			Обр. 17 город								Обр. 1(a) Петергоф					
Участок	C7	C7	C12	C12	C12	C14	C14	C14	C14	C14	20M	24M	24M	25M	25M	25M
№	12C	13C	6(1)-3	6(2)-1	6(3)-2	15C	16C	17C	18C	19C	20-98	24-119	24-121	25-130	25-134	25-135
Абс.#	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134
Весовые проценты																
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,45	0,95	1,19	1,27	3,83	0,83
As	73,27	73,08	72,95	71,64	74,15	74,12	71,69	73,57	71,23	72,67	70,84	71,90	72,37	70,76	69,54	71,8
Sb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,88	-	0,60
Cu	-	-	-	-	1,49	-	-	-	-	-	1,16	1,84	1,33	0,55	-	-
Fe	22,95	23,19	23,70	28,36	24,36	23,82	25,95	22,11	25,98	25,70	26,55	25,31	25,11	26,54	25,75	26,77
Co	-	-	-	-	-	-	-	2,19	-	-	-	-	-	-	0,88	-
Ni	3,78	3,73	3,35	-	-	2,06	2,36	2,13	2,79	1,63	-	-	-	-	-	-
Сумма	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0
Коэффициенты																
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,09	0,06	0,07	0,08	0,23	0,05
As	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	1,91	1,94	1,93	1,91	1,77	1,94
Sb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	-	0,01
Cu	-	-	-	-	0,05	-	-	-	-	-	0,04	0,06	0,04	0,02	-	-
Fe	0,84	0,84	0,87	1,06	0,88	0,86	0,97	0,81	0,98	0,95	0,96	0,92	0,90	0,96	0,88	0,97
Co	-	-	-	-	-	-	-	0,08	-	-	-	-	-	-	0,03	-
Ni	0,13	0,13	0,12	-	-	0,07	0,08	0,07	0,10	0,06	-	-	-	-	-	-

Таблица 7 (продолжение)

Леллингит Fe(As ₂)																
	Обр. AsA								Обр.6	Обр. 2			Обр. 1H			2-2 plate
Участок	26M	27M	27M	29M	79	30M	30M	31M	33M	38M	39M	40M	55	55	56	79
№	26-140	27-144	27-145	29-153	402	30-155	30-157	31-161	33-169	38-194	39-204	40-210	281	287	291	402
Абс.#	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150
Весовые проценты																
S	0,28	-	0,26	-	-	-	-	-	-	0,21	0,29	0,25	-	-	2,00	-
As	73,24	73,12	72,11	73,56	72,37	73,74	74,37	73,06	73,61	71,82	71,82	71,89	69,71	70,66	68,48	72,53
Cu	-	0,53	0,88	-	-	-	-	-	-	0,86	0,93	0,8	-	-	-	1,03
Fe	20,11	26,35	16,05	26,44	27,63	26,26	25,63	26,94	16,95	13,73	11,63	10,75	14,71	13,73	12,71	15,40
Co	5,31	-	4,21	-	-	-	-	-	-	4,18	6,99	7,09	13,18	13,57	13,38	3,58
Ni	1,06	-	6,49	-	-	-	-	-	9,44	9,20	8,34	9,22	2,40	2,04	3,44	7,45
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Коэффициент																
S	0,02	-	0,02	-	-	-	-	-	-	0,01	0,02	0,02	-	-	0,13	-
As	1,98	2,00	1,98	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	1,99	1,98	1,98	2,00	2,00	1,87	2,00
Cu	-	0,02	0,03	-	-	-	-	-	-	0,03	0,03	0,03	-	-	-	0,03
Fe	0,90	0,97	0,59	0,96	1,02	0,96	0,92	0,99	0,62	0,51	0,43	0,40	0,57	0,52	0,47	0,56
Co	0,14	-	0,15	-	-	-	-	-	-	0,15	0,25	0,25	0,48	0,49	0,47	0,12
Ni	0,05	-	0,23	-	-	-	-	-	0,33	0,32	0,29	0,32	0,09	0,07	0,12	0,26

Примечания: 105-112-с сафлоритом; 104 – в кварце; 117-119 – ассоциация с уранинитом; 126 в карбонатах с включениями уранинита; 127-131 – в мусковите с апатитом и рутилом; 134 – в кальците ассоциирует с пиритом; 135 – ассоциирует с доломитом и уранинитом; 138 – контактирует с анкеритом; 140-142 – содержит включения уранинита, контактирует с кальцитом; 143-145 – ассоциация с браннеритом, апатитом, рутилом; 146-147 – в анкерите, перетертая смесь+ апатит; 136, 137, 148 – ассоциация с арсенопиритом+ акцессорны: висмут и халькопирит; 149 – в кварце, с мусковитом; 119 – по контакту: с включениями висмута и раммельсбергита; 133 – в кварце; 132 – залиты в кварце с раммельсбергитом и висмутом; 150 – с никельскуттерудитом и серебром в анкерите

Саффорит ($\text{Co(As}_2\text{)}$)

Саффорит образует ромбические кристаллы, похожие на кристаллы арсенопирита и леллингита, но имеет неярко-красновато-розовый оттенок.

Саффорит установлен в образцах 17, 2, 16, 9 и др. Минерал часто представлен сплошными массами в ассоциации с висмутом (рис. 19-В,Г,Д). Местами он образует ромбические кристаллы, похожие на кристаллы арсенопирита, кристаллы обычно брекчированы (рис. 19-А). Минерал встречается с уранинитом, кварцем, самородным висмутом, а также с кальцитом и доломитом.

Диагностика саффорита подтверждена результатами рентгенофазового анализа (табл. 8).

Химический состав саффорита также непостоянен. Примесь S в минерале может отсутствовать полностью или достигать 15 вес.%. Также очень характерны изоморфные примеси Fe и Co (табл. 9). Соотношение этих примесей (рис.18), а также их морфологические особенности позволили выделить две генерации саффорита – более распространенная поздняя – содержит до 40 % примесей железа в позиции кобальта, и совсем не содержит примесей никеля, представлена сплошными массами, образовывавшимися примерно в одно время с висмутом. Местами саффорит развивается по раммельсбергиту, образуя зональные каемки (рис. 19-Г). Другая, более редкая генерация саффорита наоборот содержит значительные (до 45% в катионной позиции) примеси никеля и крайне бедна, вплоть до полного отсутствия, примесями железа. Саффорит этой генерации образует ромбические или призматические кристаллы, которые часто брекчированы и сцементированы самородным висмутом (рис. 19-А,Б).

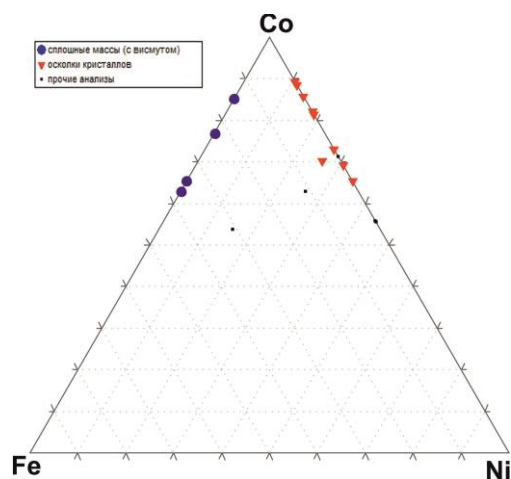
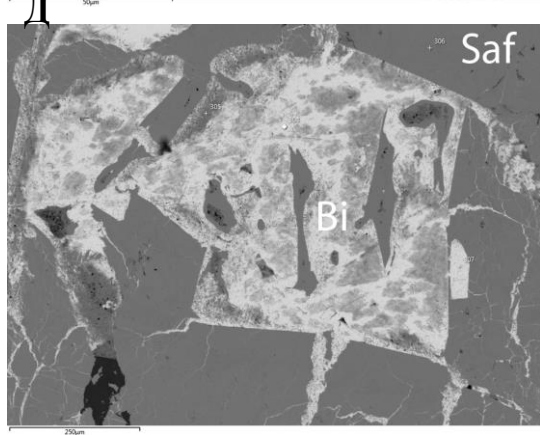
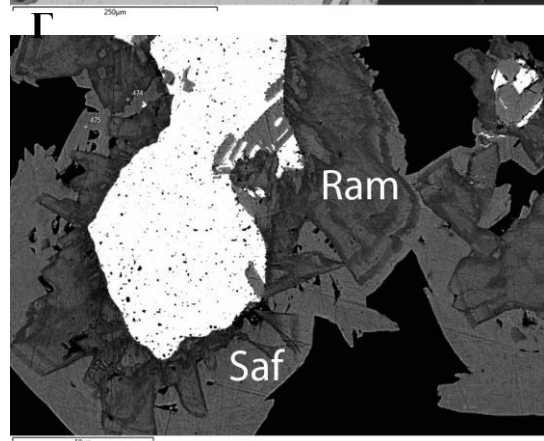
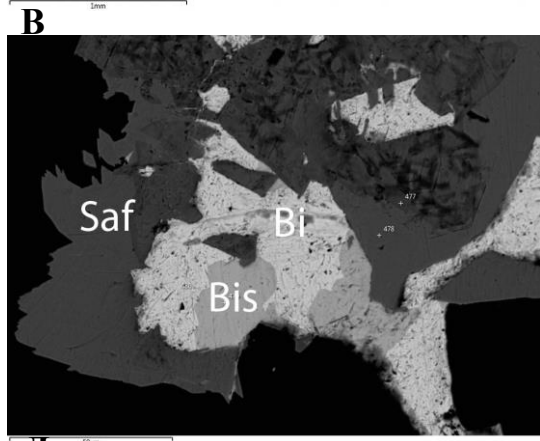
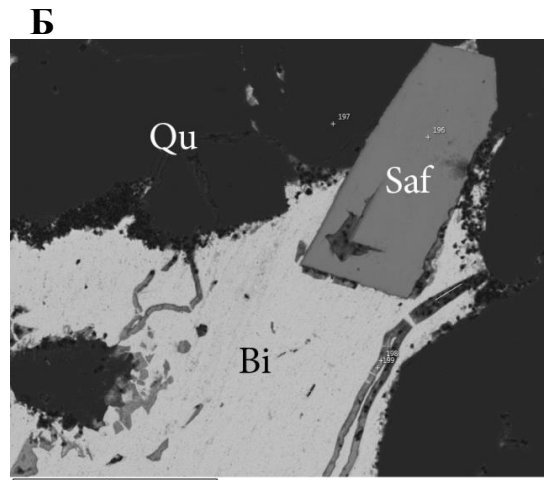
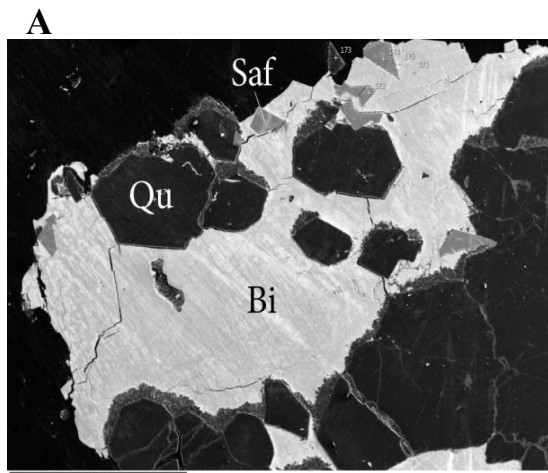


Рис. 18 Треугольная диаграмма Fe-Co-Ni для саффорита



*Рис. 19
Изображение в обратно-отраженных
электронах:
А – кристаллы кварца и сафлорита в
висмуте
Б – призматический кристалл сафлорита
В – сафлорит вокруг висмута и висмутина
Г – сафлорит развивается по
раммельсбергиту
Д – Сафлорит с висмутом*

Таблица 8

Результаты расчета рентгенограммы сафлорита

обр.№ 9			карточка		
d, Å	Интенсит	hkl	d, Å	Интенсит	hkl
			3,83	0	-111
			2,936	12	020
			2,758	18	111
2,659	3,24	011	2,666	45	002
2,593	14,25	120	2,648	45	200
2,577	11	101	2,536	100	-121
			2,429	60	012
			2,413	50	210
2,375	-	111	2,319	25	-212
			2,083	4	-221
			2,045	6	102
1,978	-	220	1,974	6	022
			1,966	4	-220
			1,913	10	-222
1,872	-	211	1,87	30	-113
			1,856	30	-311
			1,829	16	-213
			1,825	25	-131
			1,702	2	013
1,658	9,24	031	1,658	35	131
1,644	-	221	1,637	16	-123
			1,627	18	-321
			1,618	18	-313
1,579	3,23	230	1,578	10	032
			1,574	14	-230
			1,564	16	202
			1,546	6	-232
			1,522	4	023
1,495	-	040	1,487	2	-204
100%-й пик - Вi					

Таблица 9

Результаты химического анализа сафлорита

Сафлорит Co(As ₂)		Обр.16 Петергоф							Обр.17		Обр. 1(a)			Обр.2
Участок	35	35	36	37	37	37	38	41			8M	8M	9M	41M
№	172	174	177	185	189	194	196	212	20С	21С	8-24	8-25	9-31	41-216
Абс.#	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164
Весовые проценты														
S	1,22	1,20	1,00	-	0,96	0,90	0,83	-	0,77	-	14,92	0,18	0,30	0,15
As	69,33	71,16	70,47	72,23	69,48	71,34	70,27	72,44	70,27	72,28	49,72	70,69	70,95	70,74
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5
Fe	0,45	0,46	0,37	0,56	0,54	0,37	0,35	-	1,85	3,36	-	-	-	8,21
Co	25,55	23,98	23,16	18,88	24,63	19,46	22,96	17,57	19,91	17,27	19,39	20,05	15,81	14,44
Ni	3,25	3,20	5,00	8,33	4,39	7,93	5,59	9,99	7,20	7,09	15,98	8,51	12,93	4,41
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Коэффициенты														
S	0,08	0,08	0,06	-	0,06	0,06	0,05	-	0,05	-	0,82	0,01	0,02	0,01
As	1,92	1,92	1,94	2,00	1,94	1,94	1,95	2,00	1,95	2,00	1,18	1,99	1,98	1,99
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02
Fe	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	-	0,07	0,12	-	-	-	0,31
Co	0,90	0,82	0,81	0,66	0,87	0,67	0,81	0,62	0,70	0,61	0,58	0,72	0,56	0,52
Ni	0,12	0,11	0,18	0,29	0,16	0,28	0,20	0,35	0,26	0,25	0,48	0,31	0,46	0,19

Примечания к таблице 9: 151-157– обломки сафлорита и кварца, сцементированные висмутом; 158 – ромбические кристаллы в доломите; 159 – в кальците, ассоциирует с уранинитом; 160-161 - в ассоциации с Со-раммельсбергитом и никелином; 163 – в лёлингите, ассоциирует с карбоната

Группа скуттерудита

Сюда относятся арсениды Ni и Co, образующие изоморфные смеси, в которых в значительных количествах присутствует также Fe.

Скуттерудит – $\text{Co}_4(\text{As}_4)_3$.

Никельскуттерудит – $\text{Ni}_4(\text{As}_4)_3$.

Скуттерудит имеет белый цвет, довольно твердый. Образует призматические иногда зональные кристаллы.

Скуттерудит встречается в образцах 16,2, 9, 92 и др. Часто в ассоциации с висмутом и кварцем. Кристаллы скуттерудита имеют осколочную форму, брекчированы или образуют сплошные массы (рис. 23).

Диагностика скуттерудита также подтверждена данными рентгена (табл. 10).

Другим крайним членом изоморфного ряда является никельскуттерудит (хлоантит).

Никельскуттерудит установлен в образцах 2, 9, 6. Ассоциирует с самородным висмутом, раммельсбергитом, лёллингитом, самородным серебром, карбонатами и кварцем. Образует сплошные массивные агрегаты (рис.23).

Химический состав скуттерудита и никельскуттерудита переменный. Примесь S незначительна, в среднем количество As составляет 77-78 вес.%. Часто присутствует примесь Fe, обычно небольшая, но иногда доходит до 6 вес.%. (табл. 11). Распределение анализов на треугольной диаграмме Co-Fe-Ni (рис.21) и морфология позволили выделить два типа минерала. Никельскуттерудит образует сплошные массы, а его химический состав отличается значительными примесями железа или кобальта. Очень часто встречается в ассоциации с самородным серебром. Второй угол диаграммы – кобальтовый скуттерудит – также можно разделить на две части по содержанию железа в качестве примеси. Этому разделению отвечает зональность кристаллов скуттерудита, наблюдаемая мной во вторичных электронах, а другими исследователями этого месторождения - микроскопически (*Schlothauer Th, 2012*). Зоны обычно неширокие и равномерные, содержание железа варьирует на 1-2 вес.%. Часть зональных кристаллов имеет четкую форму (рис. 23-А), в то время как другие зерна изменили форму, границы

их неровные, зональность разглядеть сложно, но анализы этих неровных зерен так же различаются по железу, что позволяет отнести их к той же генерации.

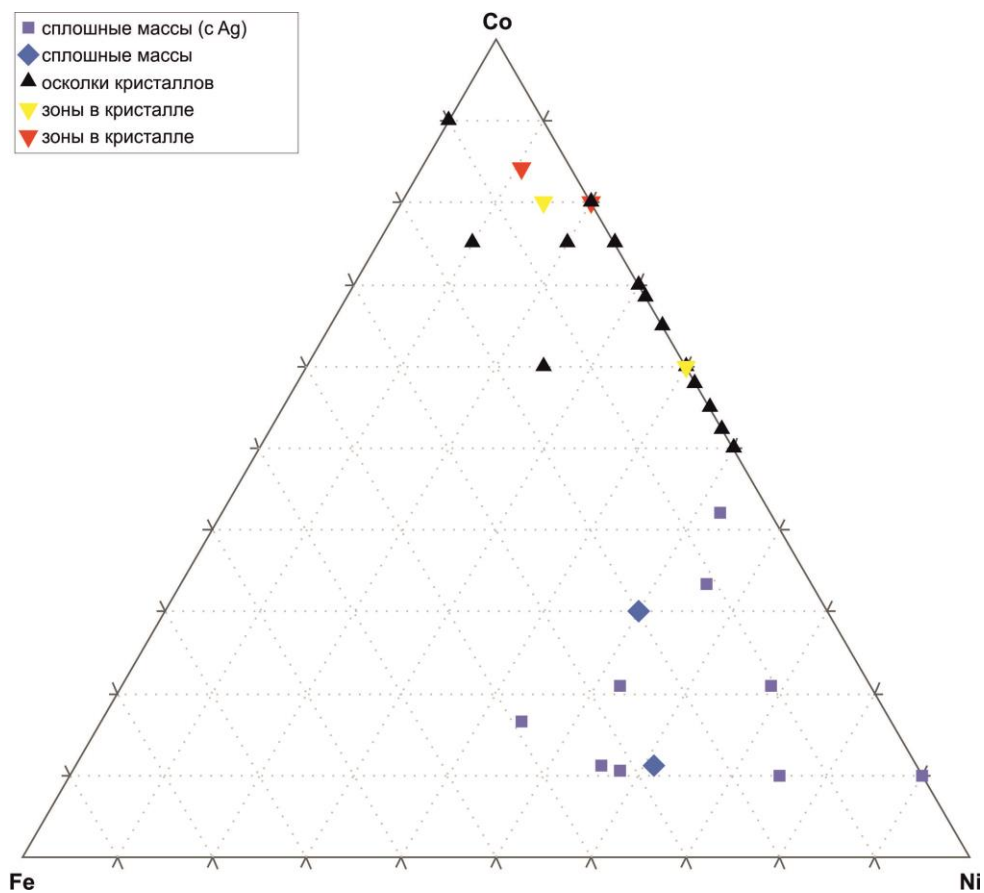


Рис. 21

Диаграмма химического состава минералов группы скуттерудита

С помощью рудной микроскопии удалось обнаружить небольшие обломки кристаллов скуттерудита, кристаллы кубические или ромбические. Поверхность кристаллов слабо поцарапана, за счет высокой твердости минерала (рис.22).

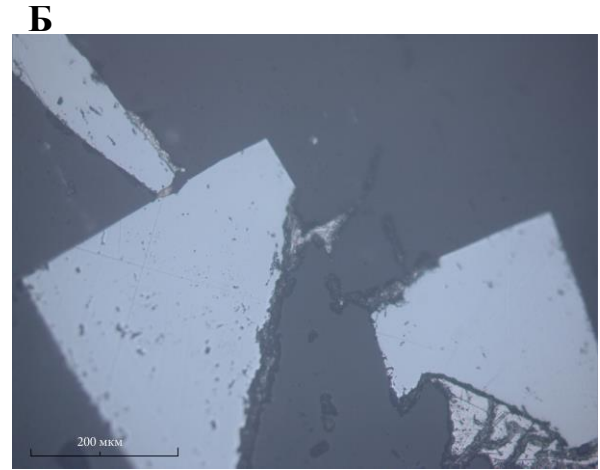
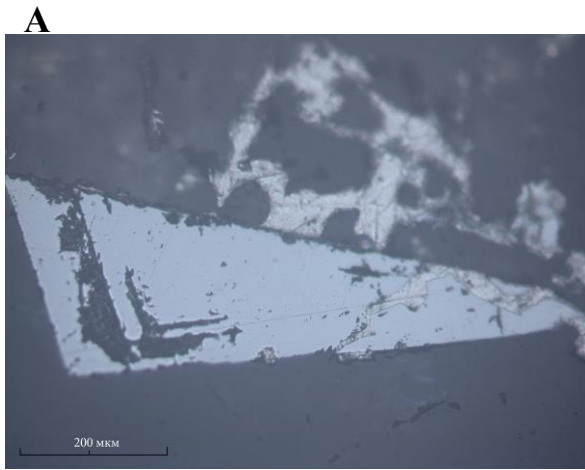


Рис. 22

Изображение в отраженном свете: А,Б – осколки кристаллов скуттерудита

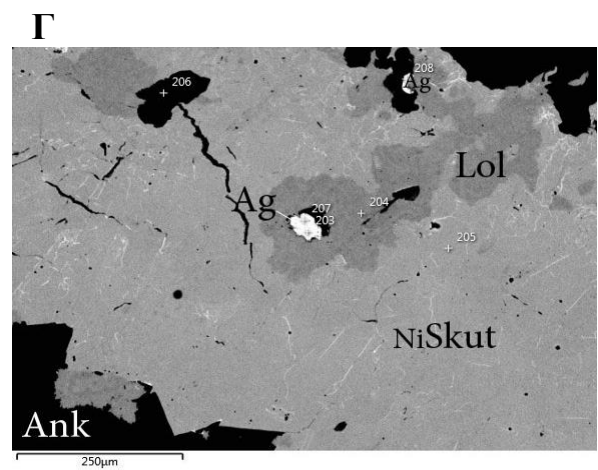
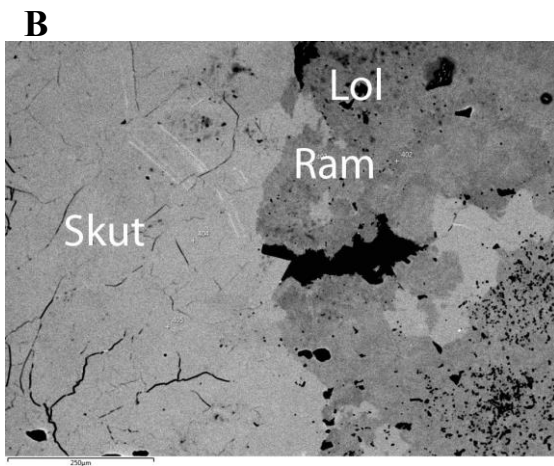
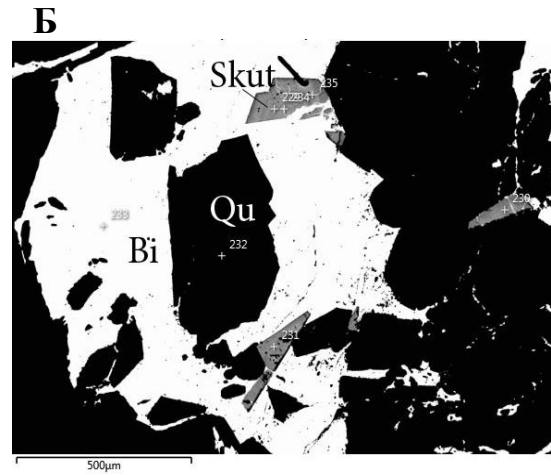
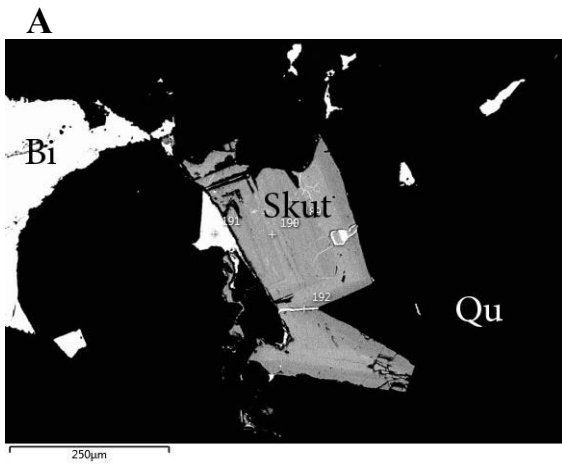


Рис. 23 Изображение в обратно-отраженных электронах: А – зональный кристалл скуттерудита Б – осколки кристаллов скуттерудита в висмуте В – контакт скуттерудита с раммельсбергитом и лёллингитом Г – никельскуттерудит с лёллингитом и серебром

Таблица 10

Результаты расчета рентгенограммы скуттерудита

обр.№ 2			карточка № 10-328		
d, Å	Интенсит	hkl	d, Å	Интенсит	hkl
5,898	6	110	5,8	16	110
6,163	5	200	4,1	12	200
3,396	12	211	3,35	18	211
			2,898	4	220
2,627	100	310	2,592	100	310
			2,368	4	222
2,218	32	321	2,193	35	321
1,955	8	411	1,934	12	411
1,855	39	420	1,835	35	420
1,769	9	332	1,749	12	332
1,693	18	422	1,675	20	422
1,627	32	510	1,609	30	510
1,422	10	530	1,4071	16	530
1,382	3	600	1,3675	8	600
1,344	3	611	1,3312	4	611
1,311	3	620	1,2974	6	620
			1,266	2	541
1,249	4	622	1,237	8	622
1,222	6	631	1,2098	16	631
1,197	2	444	1,1843	6	444
1,173	3	710			
			1,1603	6	550
1,149	2	640	1,137	6	640
1,128	3	721	1,1166	8	721
1,088	4	730	1,0773	12	730
1,052	3	732			
			1,042	10	651
1,035	1	800	1,0256	4	800
			1,0099	4	741
1,005	2	820	0,9949	10	820
0,99	1	653	0,9806	8	653

Результаты химического анализа минералов группы скуттерудита

Скуттерудит $\text{Co}_4(\text{As}_4)_3$ - Никельскуттерудит $\text{Ni}_4(\text{As}_4)_3$				Обр. 16						Обр. 9					Обр. 92			Обр. 9	Обр. 2			Обр. 6
Участок	C17	C17	C19	C19	46M	46M	45M	45M	45M	37M	37M	36M	45M	40M	39M	38M	32M					
№	22С	23С	24С	25С	46- 239	46- 238	45- 231	45- 230	45- 229	37- 190	37- 189	36- 188	45- 235	40- 209	39- 205	38- 193	32- 162					
Абс. #	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181					
Весовые проценты																						
S	0,28	1,07	0,26	0,35	0,97	0,66	1,98	0,69	1,44	0,82	1,93	1,15	0,26	-	-	-	1,10					
As	78,47	77,01	78,92	77,95	78,32	78,64	77,64	78,27	77,56	78,04	76,41	77,33	79,21	79,71	78,95	79,18	77,32					
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,45	-	-					
Fe	-	0,51	-	-	0,30	0,27	2,08	0,35	0,59	-	1,19	0,54	-	2,64	6,14	3,22	1,23					
Co	10,87	15,66	10,35	11,18	11,21	11,90	18,30	12,51	14,33	12,86	16,76	13,14	10,20	6,81	2,68	2,54	8,98					
Ni	10,38	5,75	10,47	10,52	9,20	8,54	-	8,18	6,08	8,28	3,71	7,84	10,33	10,84	10,78	15,06	10,28					
Сумма	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0					
Коэффициенты																						
S	0,1	0,38	0,09	0,12	0,34	0,23	0,67	0,08	0,50	0,29	0,67	0,40	0,09	-	-	-	0,39					
As	11,9	11,62	11,91	11,88	11,66	11,77	11,33	3,92	11,50	11,71	11,33	11,60	11,91	12,00	12,00	12,00	11,61					
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,26	-	-					
Fe	-	0,10	-	-	0,06	0,05	0,41	0,07	0,12	-	0,24	0,11	-	0,53	1,25	0,65	0,25					
Co	2,1	3,00	1,99	2,17	2,12	2,26	3,39	2,39	2,70	2,45	3,16	2,51	1,95	1,30	0,52	0,49	1,71					
Ni	2,01	1,11	2,02	2,05	1,75	1,63	-	1,57	1,15	1,59	0,70	1,50	1,98	2,08	2,09	2,91	1,97					

Таблица 11 (продолжение)

Скуттерудит $\text{Co}_4(\text{As}_4)_3$ – Никельскуттерудит $\text{Ni}_4(\text{As}_4)_3$		Обр. 2-3 plate						Обр. 2-2 plate									Обр. 7_2015	
Участок	70	70	70	73	73	73	73	74	75	77	79	79	80	81	82	82	92	92
№	352	354	355	364	367	369	371	377	383	397	404	405	408	414	415	417	450	451
Абс.#	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199
Весовые проценты																		
S	-	-	0,53	0,74	0,51	-	0,85	-	-	-	-	-	-	0,32	-	-	0,90	0,64
As	78,94	79,55	78,77	78,13	79,34	79,37	78,45	79,39	79,51	80,38	79,09	79,69	79,29	78,93	79,63	78,95	77,59	78,66
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,08	-	-	-	-	-	-	-
Fe	1,23	-	1,73	0,75	-	-	-	2,90	5,36	6,39	7,25	6,90	-	4,22	5,44	4,26	3,34	3,22
Co	15,29	16,41	16,03	15,10	13,97	16,07	16,39	4,06	4,25	2,19	3,77	2,11	2,16	6,04	2,94	6,40	15,41	12,43
Ni	4,54	4,05	2,93	5,28	6,18	4,56	4,30	13,65	10,88	11,03	8,83	11,30	18,55	10,48	11,99	10,39	2,76	5,05
Сумма	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0	100,0 0
Коэффициенты																		
S	-	-	0,19	0,26	0,18	-	0,30	-	-	-	-	-	-	0,11	-	-	0,32	0,22
As	12,00	12,00	11,81	11,74	11,82	12,00	11,70	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	11,89	12,00	12,00	11,68	11,78
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,19	-	-	-	-	-	-	-
Fe	0,25	-	0,35	0,15	-	-	-	0,59	1,09	1,28	1,48	1,39	-	0,85	1,10	0,87	0,67	0,65
Co	2,95	3,15	3,06	2,88	2,65	3,09	3,11	0,78	0,82	0,42	0,73	0,40	0,42	1,16	0,56	1,24	2,95	2,37
Ni	0,88	0,78	0,56	1,01	1,18	0,88	0,82	2,63	2,10	2,10	1,71	2,17	3,58	2,01	2,31	2,02	0,53	0,97

Примечания к табл.11: 165,169 – обломки скуттерудита в кварце; 170-172 – жилка висмута в скуттерудите; 174-180 – обломки скуттерудита в кварце, прорваны жилками висмута; 182-183 – обломок зонального скуттерудита с висмутом в кварце.

Самородные элементы

Висмут самородный

Самородный висмут обнаружен в образцах 16, 36, 9, 92, 6, AsA. Форма выделения – сплошные массы, жилки и заливы в никелине, раммельсбергите. Он часто находится в ассоциации с никельскуттерудитом. Является цементирующим минералом для обломков сафлорита, скуттерудита, кварца, кальцита. Ассоциирует также с доломитом, анкеритом, кварцем (рис.25). Рентгеновские данные представлены в табл.12.

Характерны примеси As – до 5 вес.%, Fe –до 1,5 вес.%, Ni – до 1 вес.%. Обнаружен также и чистый самородный висмут.

В отраженном свете висмут диагностировался по своему высокому коэффициенту отражения ($R=60-68$) и низкой твердости (2-2,5), явно выделяясь на фоне арсенидов. Висмут является цементирующим по отношению к другим минералам и часто образует прожилки, что позволяет отнести его к самым поздним минералам(рис.24).



Рис. 24

Изображение в отраженном свете: А,Б – висмут (белый, с царапинами) в нерудном минерале

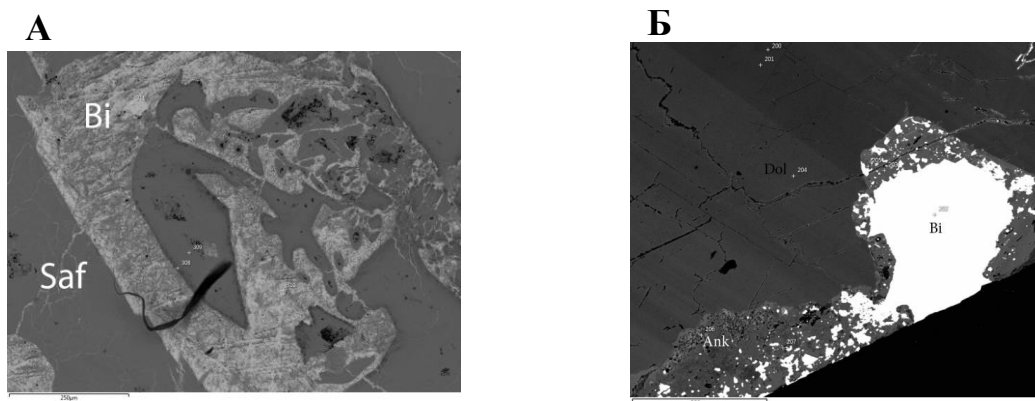


Рис. 25

Изображение в обратно-отраженных электронах: А – висмут с сафлоритом, Б – анкерит вокруг висмута

Результаты расчета рентгенограммы висмута

Результаты съемки															Карточка № 44-1246											
обр.№ 92-1(Co)			обр.№ 92-2(Co)			обр.№ 92-3(Co)			обр.№ 9(Cu)			обр.№ 36(Cu)			обр.№ 16.1(Co)			обр.№ 16.2(Co)								
d, Å	Иотн.	hkl	d, Å	Иотн.	hkl	d, Å	Иотн.	hkl	d, Å	Иотн.	hkl	d, Å	Иотн.	hkl	d, Å	Иотн.	hkl	d, Å	Иотн.	hkl	d, Å	Иотн.	hkl			
3,94	4	003	3,97	4		3,96	4	003	3,99	4	003	3,98	5	003	3,958	4	003	3,93	10	003	3,954	6	003			
3,72	2	101	3,76	1	101	3,74	1	101	3,76	1	101				3,74	2	101				3,737	2	101			
3,27	100		3,29	100		3,28	100	012	3,3	100	012	3,29	100	012	3,283	100	012	3,28	100	012	3,28	100	012			
2,36	36	104	2,37	22	104	2,37	30	104	2,37	38	104	2,37	27		2,37	35	104	2,363	63	104	2,369	27	104			
2,27	48	110	2,28	29	110	2,275	40	110	2,28	41	110	2,28	39	110	2,274	48	110	2,267	76	110	2,273	29	110			
2,03	7		2,036	5		2,033	6	015	2,037	6	015	2,036	7		2,033	8	015	2,028	12	015	2,032	5	015			
1,974	6	006	1,978	5	006	1,981	5	006	1,978	8	006				1,978	7	006	1,973	18	006	1,9766	6	006			
1,968	6					1,972	3	113							1,971	5	113				1,9711	6	113			
1,939	1					1,944	1	021													1,9423	1	021			
1,866	23	202	1,872	11	202	1,869	18	202	1,873	30	202	1,872	17		1,869	24	202	1,865	29	202	1,8686	13	202			
1,638	14	024	1,643	9		1,641	12	024	1,644	14	024	1,643	10	024	1,641	16	024				1,6505	7	024			
1,555	4	107	1,558	3	107	1,557	4	107	1,56	4	107	1,559	3	107	1,557	5	107	1,555	8	107	1,5565	3	107			
1,514	2					1,516	2	205	1,518	2	205				1,515	3	205				1,515	1	205			
1,491	11	116	1,493	6	116	1,492	11	116	1,495	10	116	1,494	7	116	1,492	14	116	1,49	19	116	1,491	8	116			
1,467	1														1,492	1	211				1,4766	1	211			
1,442	19	122	1,445	10	122	1,444	17	122	1,446	14	122	1,446	12		1,443	22	122	1,441	23	122	1,4436	10	122			
1,387	3	018	1,389	2	018	1,388	2	018	1,39	2	018	1,386	3	018	1,388	4	018	1,385	4	018	1,3875	2	018			
1,329	10	214	1,331	6	214	1,331	9	214	1,332	7	214	1,332	-		1,33	12	214	1,328	12	214	1,3303	5	214			
1,317	1					1,319	1	009							1,318	1	009				1,3179	1	009			
1,312	6	300	1,314	3	300	1,313	6	300	1,314	4	300	1,314	3	300	1,313	8	300	1,311	8	300	1,3126	2	300			

Самородное серебро

Серебро в макроскопических образцах и в отраженном свете не обнаружено.

Минерал определен в образцах № 2, 17 и 2-2 plate. Форма выделения - ксеноморфные зерна и жилки в леллингите, никельскуттерудите, анкерите (рис. 26). Содержит значительные примеси Hg, достигающие иногда до 25%. Примеси других элементов небольшие: Fe и Ni до 1,5%

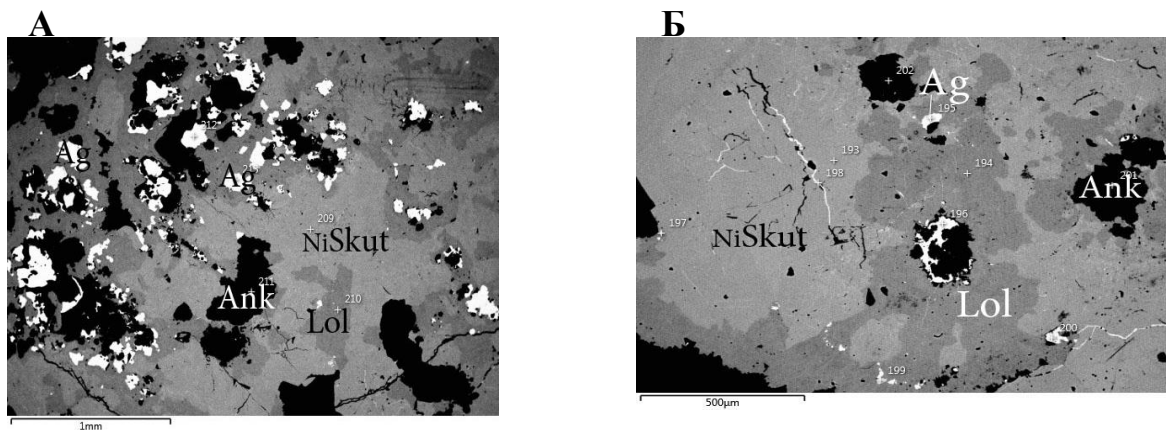


Рис. 26 Изображение в обратно-отраженных электронах: А, Б – никельскуттерудит и леллингит вокруг серебра.

Самородный мышьяк

Самородный мышьяк обнаружен в образце AsA (рис. 28) в виде сплошной массы. Ассоциирует с раммельсбергитом, лёллингитом и самородным висмутом. Содержание As доходит до 99 вес.%. Примесью является Fe.

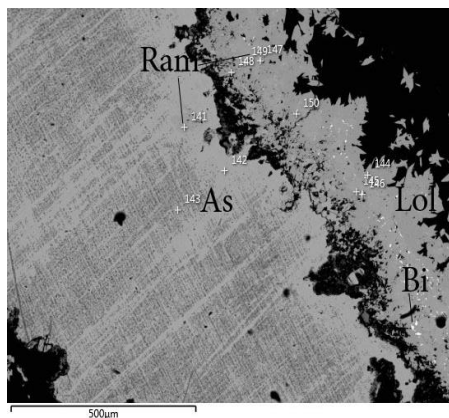


Рис. 27. Изображение в обратно-отраженных электронах: самородный мышьяк с раммельсбергитом



Рис. 28 Фотография образца AsA

Второстепенные и редкие сульфиды

Пирит ($\text{Fe}(\text{S}_2)$)

Пирит обнаружен в образце 17. Представлен в виде ксеноморфных зерен, прожилков в карбонатах. Имеет латунно-желтый цвет. Находится в ассоциации с леллингитом, доломитом, кальцитом, кварцем (рис. 29).

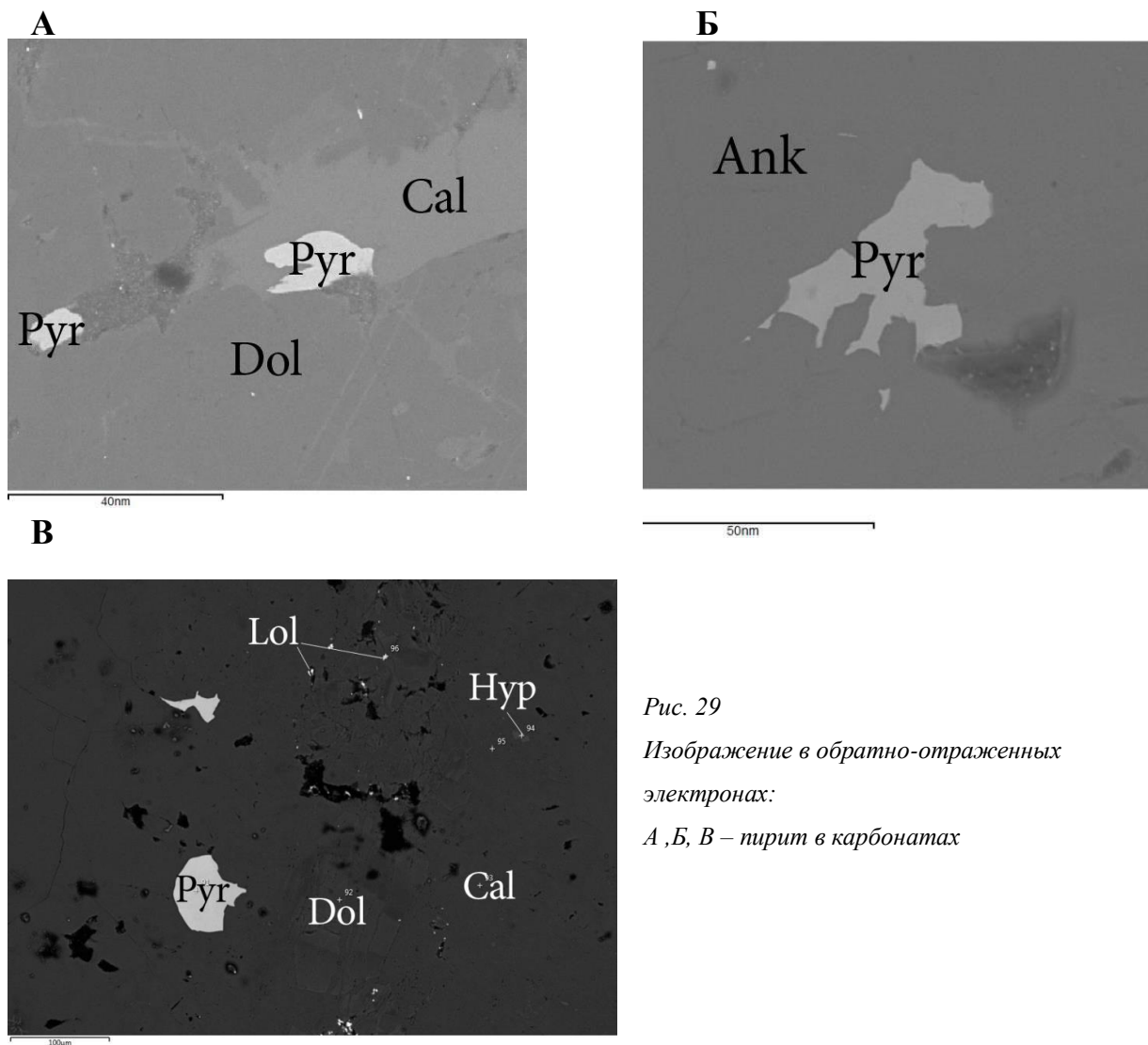


Рис. 29

Изображение в обратно-отраженных электронах:

А, Б, В – пирит в карбонатах

В представленном образце состав пирита относительно постоянен. Количество Fe составляет около 46%, но в позицию серы изоморфно входит As (до 3%). Также двумя анализами пирит определен как чистая минеральная фаза (табл. 13).

Результаты химического анализа пирита

Пирит Fe(S ₂)						
	Обр. 17					Обр.17 Петергоф
Участок	C21	C21	C22	C24	C24	16
№	26С	27С	28С	29С	30С	91
Абс.#	200	201	202	203	204	205
Весовые проценты						
S	54,2	53,56	52,12	54,12	51,84	51,28
As	-	-	1,96	2,21	2,59	2,78
Fe	45,8	46,44	45,92	43,67	45,57	45,94
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Коэффициенты						
S	2	2	1,97	1,97	1,96	1,95
As	-	-	0,03	0,03	0,04	0,05
Fe	0,97	1	1	0,91	0,99	1,01

Примечания к табл.13: 200-201 - ксеноморфные выделения пирита в кальците и доломите; 202 – пирит в анкерите; 203 – прожилок пирита в анкерите; 204 – образование пирита и лёллингита в анкерите; 205 – пирит в кальците и доломите.

Арсенопирит (Fe(AsS))

Арсенопирит обнаружен в образце 1(а), где он ассоциирует с лёллингитом, образуя сростки. Форма выделения арсенопирита: псевдоромбические кристаллы (рис.30,31).

В отраженном свете арсенопирит отличается от лёллингита слабым розоватым оттенком и другими цветами анизотропии. Образует сростки с лёллингитом, поэтому можно предполагать, что они формировались примерно в одно время(рис.31).

Соотношение элементов в составе минерала постоянно. В одном образце присутствует примесь Sb(1,5 вес.%).(табл.14)

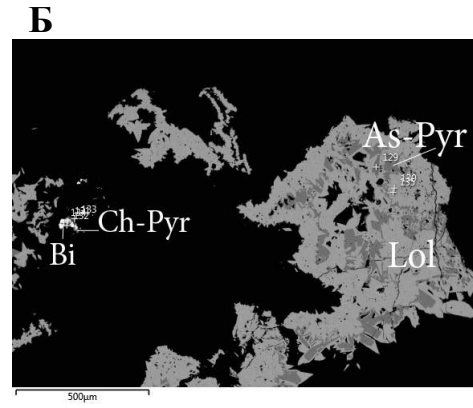
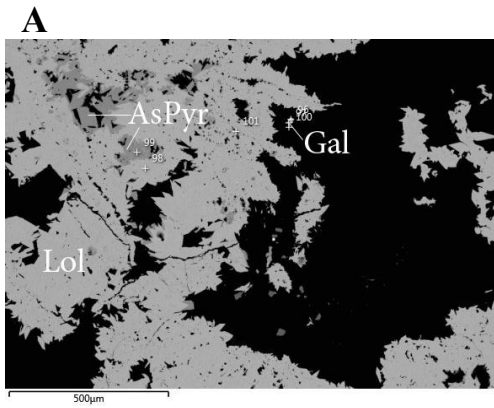


Рис. 30
Изображение в обратно-отраженных электронах: А,Б – арсенопирит с леллингитом.

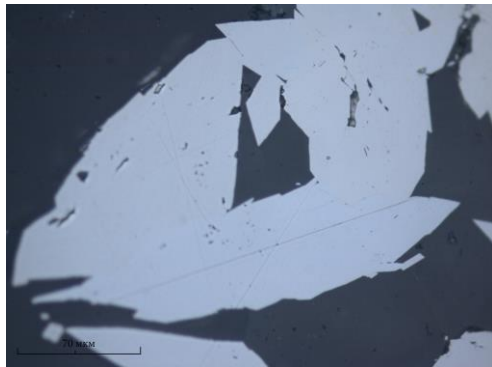


Рис. 31
Изображение в отраженном свете :Обр 1(а) сростание лёллингита(белый) и арсенопирита(розовато-белый); черный – нерудный минерал

Таблица 14

Результаты химического анализа арсенопирита

Арсенопирит FeAsS		
	Обр. 1(а)	
Участок	20М	25М
№	20-99	25-129
Абс.#	206	207
Весовые проценты		
S	19,877	18,73
As	46,27	46,56
Sb	-	1,50
Fe	33,96	33,21
Сумма	100,00	100,00
Коэффициенты		
S	1,00	0,97
As	1,00	1,03
Sb	-	-
Fe	0,99	0,99

Примечания к табл. 14: 206-207– сростки арсенопирита и лёллингита.

Халькопирит CuFeS_2

Халькопирит обнаружен в небольших количествах в образцах 16 , 17 и 1(а). Представлен в виде мелкой вкрапленности или прожилков в карбонатах. Находится в ассоциации с висмутом, лёллингитом и уранинитом (рис.31).

Халькопирит из разных образцов несколько отличается соотношением Cu:Fe , но в общем химический состав минерала можно назвать постоянным. Единственной присутствующей примесью является As , количество которого обычно не достигает 1 вес.% (табл. 15)

Халькопирит в отраженном свете имеет характерный желтый цвет, он обнаружен в образцах 1(а) и 17. Кристаллизовался, предположительно, в одно время с уранинитом (серый) (рис.32).

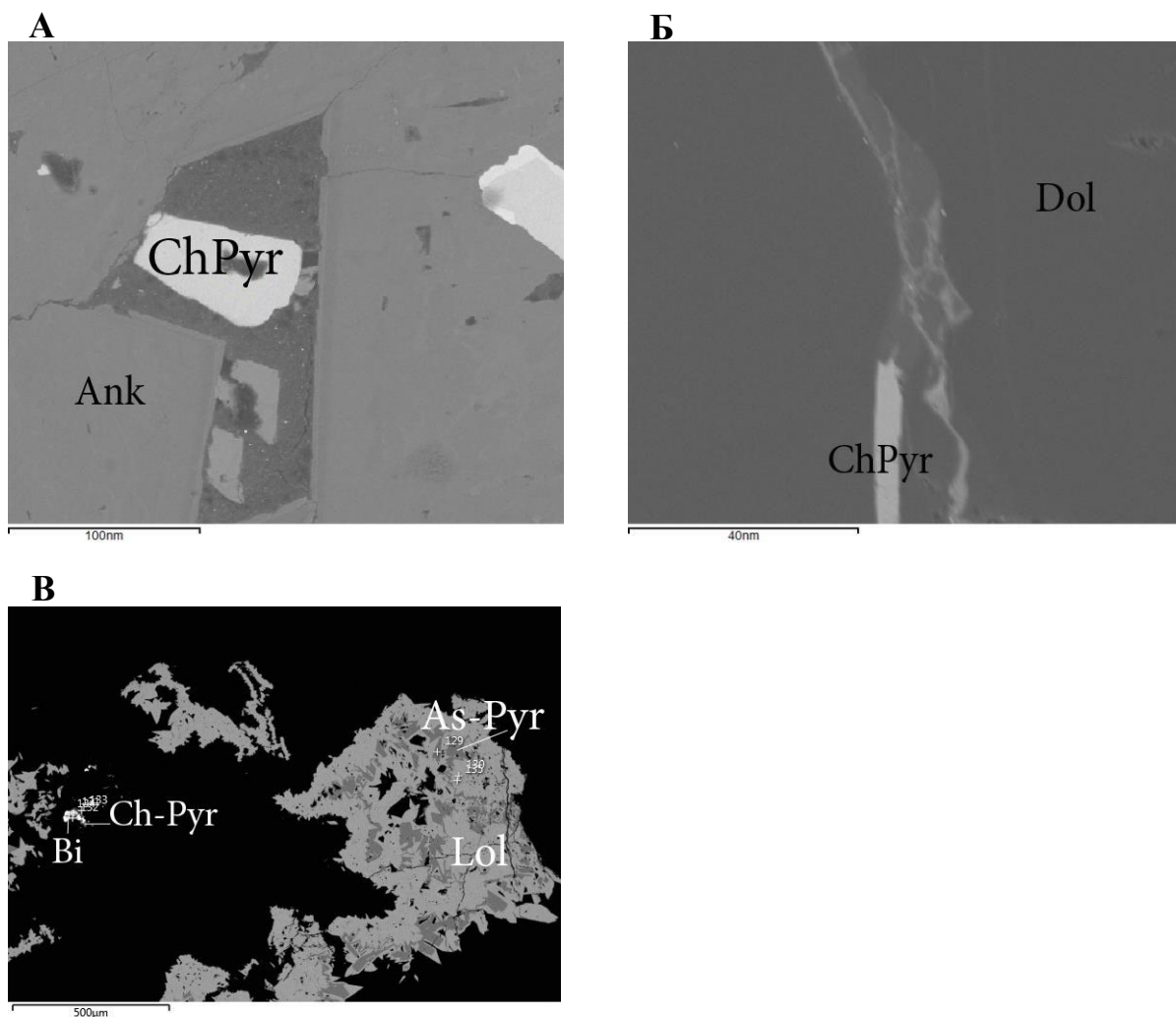


Рис. 31. Изображение в обратно-отраженных электронах: А, Б - халькопирит в карбонатах; В – халькопирит с висмутом

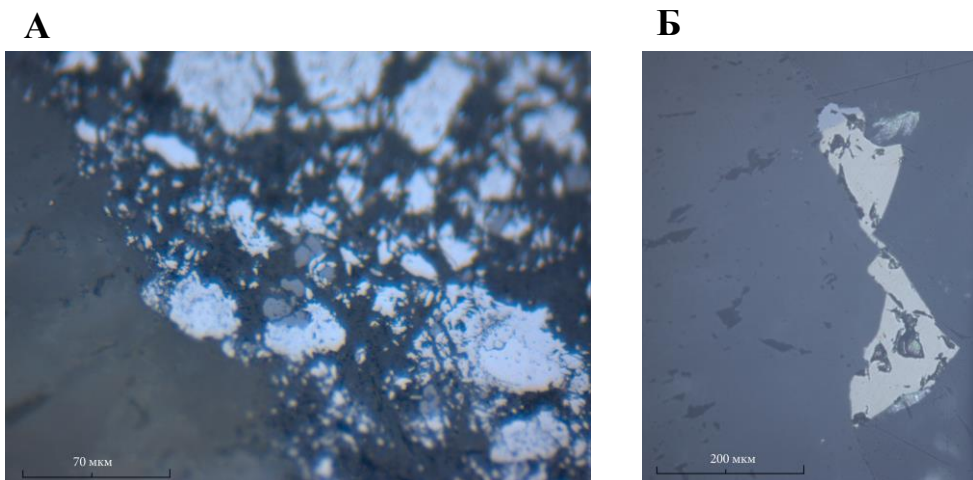


Рис. 32

Изображение во вторичных электронах :А – халькопирит (светло-желтый) с леллингитом(белый) и уранинитом (светло-серый). Б – халькопирит(желтый) в карбонате.

Таблица 15

Результаты химического анализа халькопирита

	Обр.16	Обр. 1(а)					
Участок	C27	20M	20M	23M	24M	24M	25M
№	31С	20-97	20-101	23-118	24-120	24-125	25-133
Абс.#	208	209	210	211	212	213	214
Весовые проценты							
Cu	38,77	33,62	32,97	34,19	33,80	33,66	34,03
Fe	28,49	30,29	31,20	30,15	30,64	30,28	30,54
S	32,74	36,09	35,32	35,66	35,09	35,84	35,42
As	0,00	0,00	0,51	0,00	0,47	0,22	0,00
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Коэффициенты							
Cu	1,19	0,94	0,94	0,97	0,97	0,95	0,97
Fe	1,00	0,96	1,01	0,97	1,00	0,97	0,99
Сумма катионов	2,19	1,90	1,95	1,94	1,97	1,95	1,96
S	2,00	2,00	1,99	2,00	1,99	1,99	2,00
As	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00

Примечания к табл. 18: 154 – жилка халькопирита и анкерита в доломите; 155-157 – мелкая вкрапленность в карбонатах; 158-159 – мелкая вкрапленность в леллингите; 160 – мелкие зерна халькопирита и висмута в карбонатах

Кобальтин (Co(AsS))

Кобальтин определен лишь в одном образце, как включения в скуттерудите. Представлен небольшими ксеноморфными зернами (рис.33).

Единственный химический анализ показал следующие результаты:

As – 46,93% , Co - 23,26%, S – 15,71%, Ni – 12,95%, Fe – 1,15%.

Примесь никеля в минерале значительна.

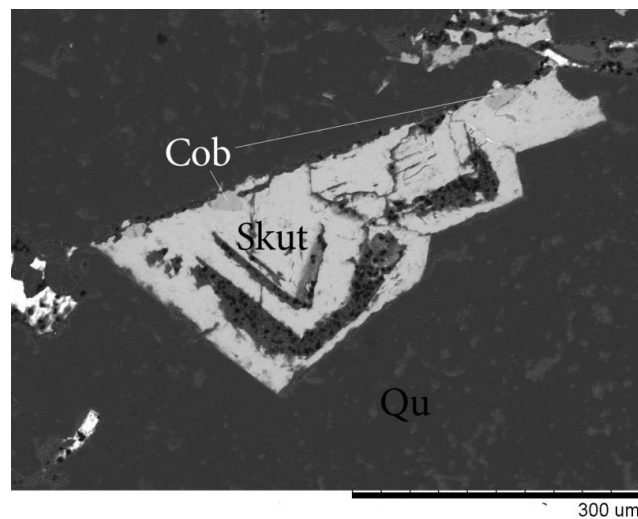


Рис. 33. Изображение в обратно-отраженных электронах: кобальтин со скуттерудитом

Галенит (PbS)

Галенит определен в образце 1(а), где он образует мелкие агрегаты, округлые зерна, а также встречается в виде вкрапленности в карбонатах и леллингите. Ассоциирует также с халькопиритом и арсенопиритом (рис.34).

Характерной примесью в галените является Fe (до 1,18 вес.%) и As (до 1,41 вес. %). Также присутствует незначительная примесь Cu (табл. 16).

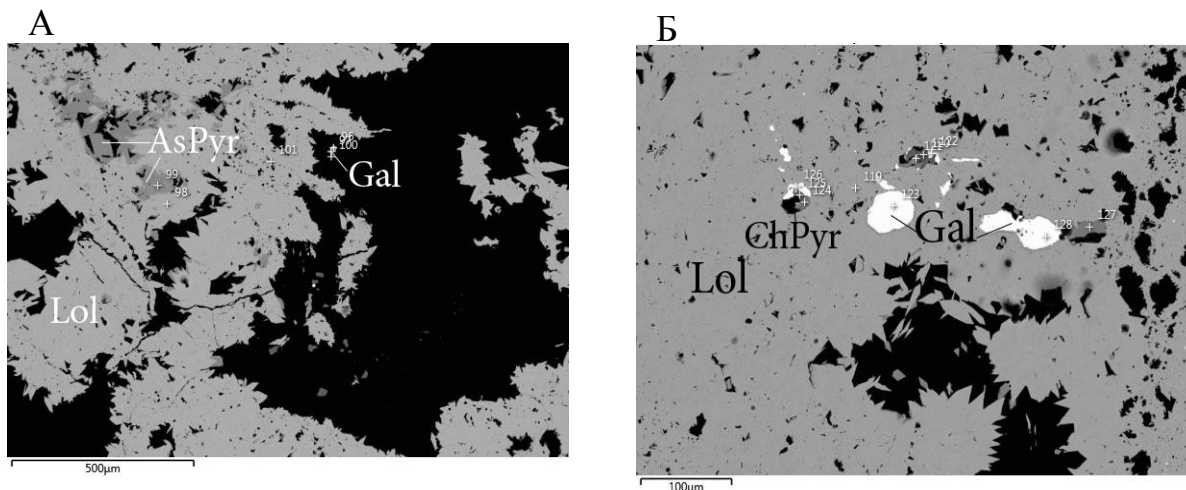


Рис. 34

Изображение в обратно-отраженных электронах: А, Б – галенит с леллингитом

Таблица 16

Результаты химического анализа галенита

	Обр. 1(а)						
Участок	20М	20М	24М	24М	24М	24М	25М
№	20-96	20-100	24-122	24-123	24-126	24-128	25-131
Абс.#	215	216	217	218	219	220	221
Весовые проценты							
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,63
Fe	0,80	0,98	1,18	0,00	1,01	0,50	0,41
Pb	85,97	86,33	85,64	86,46	85,79	84,91	86,00
S	12,81	12,70	12,71	12,38	12,55	13,18	12,83
As	0,43	0,00	0,47	0,00	0,65	1,41	0,00
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Коэффициенты							
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
Fe	0,04	0,04	0,05	0,00	0,05	0,02	0,02
Pb	1,02	1,05	1,03	1,08	1,03	0,95	1,04
Сумма катионов	1,06	1,09	1,08	1,08	1,08	0,97	1,08
S	0,99	1,00	0,98	1,00	0,98	0,96	1,00
As	0,01	0,00	0,02	0,00	0,02	0,04	0,00

Примечания: 215-216 – ассоциирует с халькопиритом; 217-2196 – включения в леллингите; 220– с халькопиритом и висмутом

Лайтакарит (Bi_4Se_3)

Ещё одним редким обнаруженным нами минералом является лайтакарит. Он обнаружен в трех образцах (1(a), 88, 2-3 plate) в виде небольших зерен или прожилков на контакте никелина и раммельсбергита (рис. 35).

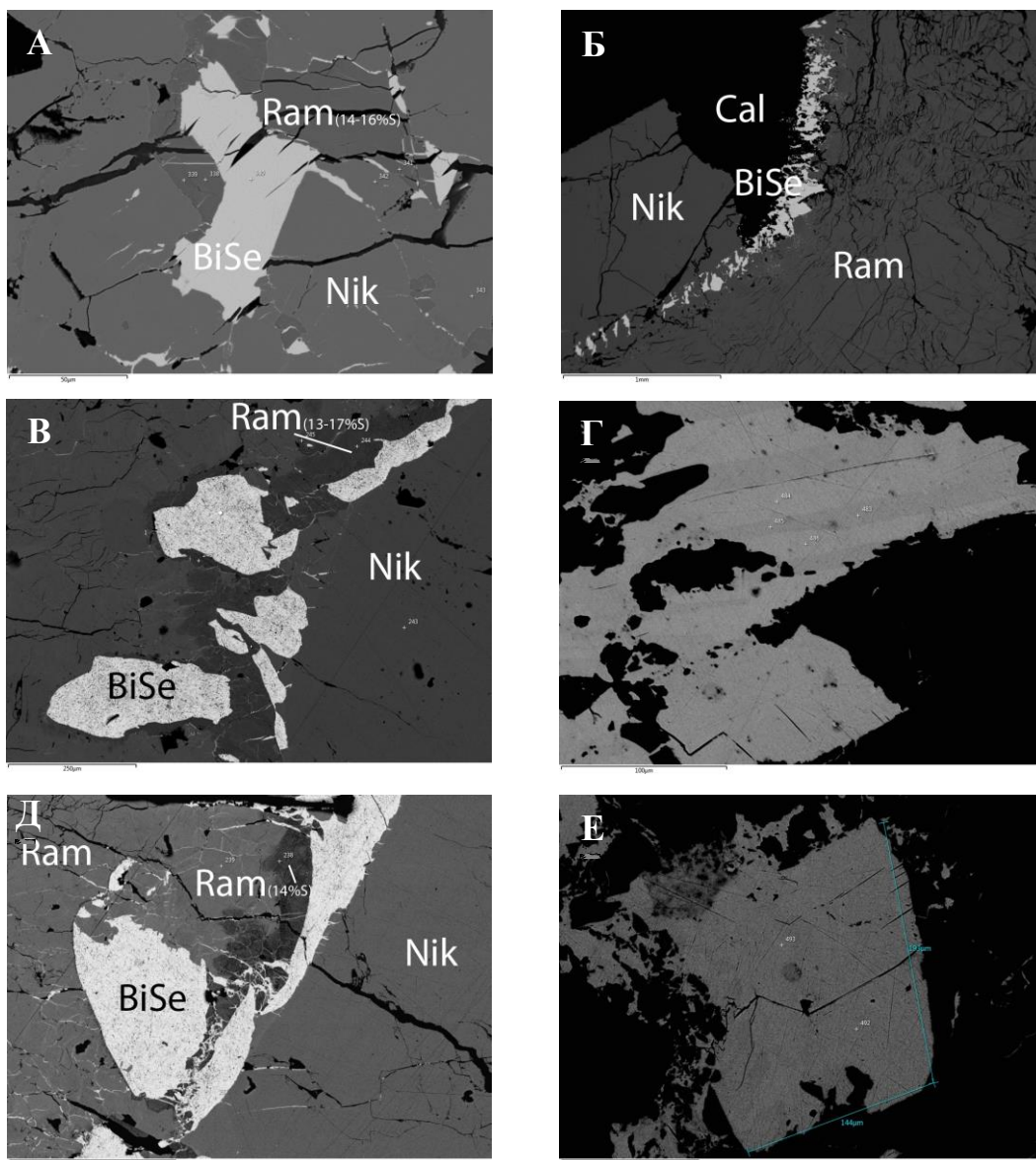


Рис. 35

Изображение в обратно-отраженных электронах: А – прожилки селенида висмута:

Б– селенид на контакте раммельсбергита и никелина, Д- мелкозернистая масса селенида и никелина на контакте раммельсбергита и никелина, Г,Е – селенид в флюорите

Для определения химического состава минерала было проведено более тридцати микрозондовых анализа, семь из которых было сделано с волновой приставкой (табл. 17,18). Нужно отметить, что соотношение висмута и селена в образцах, анализированных с волновой приставкой, остается постоянным и равняется примерно 1,42. В то время как результаты энергодисперсионного анализа варьируют в более

широких пределах. В литературе лайтакарит описывают как промежуточный член между Bi_4Se_3 и Bi_4S_3 и чаще записывают его формулу как $\text{Bi}_4(\text{Se,S})_3$, так как этот минерал практически всегда встречается со значимым количеством серы. Наши анализ показали, что мы имеем дело с практически крайним членом ряда, т.к. количество серы в анализах мало и колеблется от 0,9 вес.% S до 0,05 вес.% S.

Была также составлена многослойная карта ЭДС (рис. 37), которая четко показала распределение химических элементов в минералах, контактирующих с лайтакаритом. Была установлена повышенная концентрация серы и кобальта в раммельсбергите на контакте с селенидом (рис. 37 – А, Б), что позволило выделить вторую генерацию раммельсбергита.

Также удалось диагностировать минерал в отраженном свете и установить, что минерал бесцветный, с небольшим коэффициентом отражения (точное значение R не измерялось).

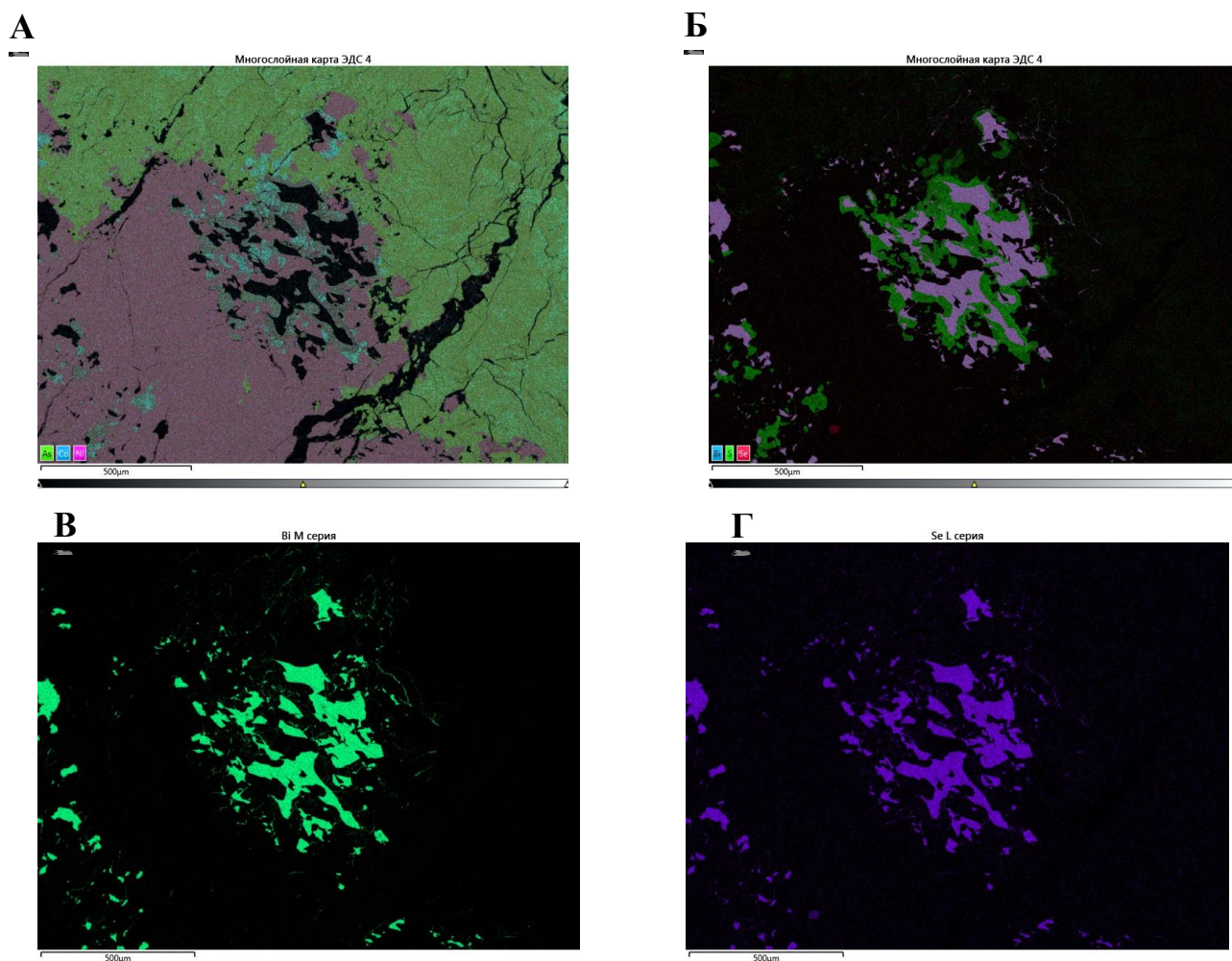


Рис.37 ЭДС карта распределения элементов: А – As- зеленый, Co-голубой, Ni-розовый; Б – S-зеленый, Bi-голубой, Se-розовый; В – Bi; Г – Se.

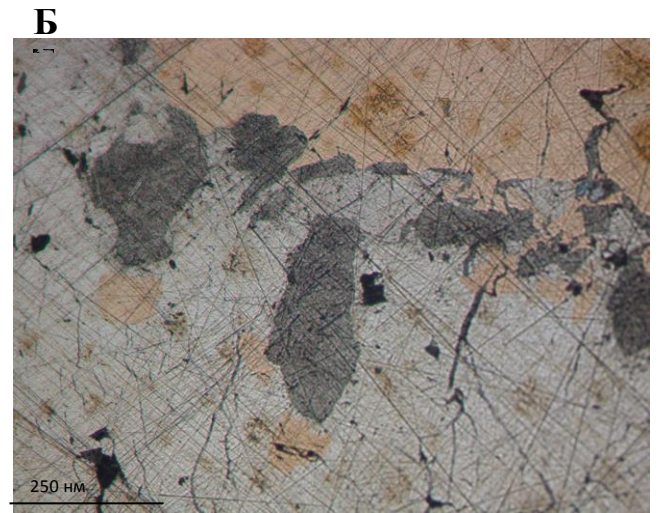
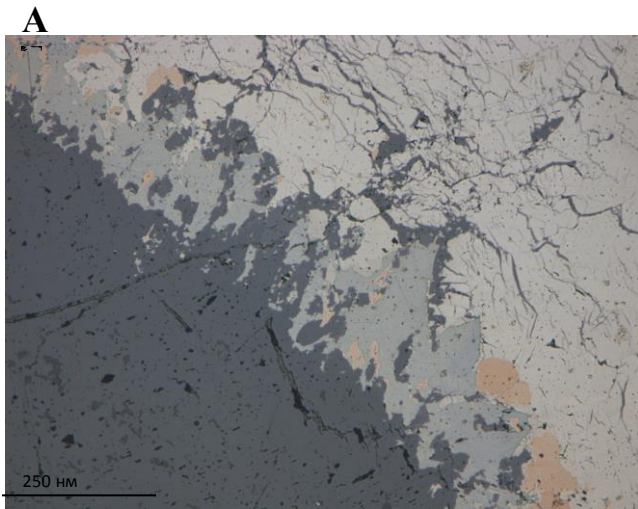


Рис.38 Изображение в отраженном свете: А, Б- лайтакарит (серый) на границе раммельсюргита (белый) и никелина (розовый) с карбонатами(темно-серый).

Таблица 17. Результаты химического анализа лайтакарита

Bi ₄ Se ₃														
	Обр. 88						2-3plate							
Поле-spectrum	43-227	43-228	43-229	44-233	48-252	48-254	61-313	104-495	104-494	104-496	101-486	101-483	100-482	101-484
Абс.#														
Весовые проценты														
Se	19,62	19,58	21,49	20,05	20,34	20,95	20,36	19,12	19,17	19,70	19,71	19,47	19,36	19,51
S	-	-	-	-	-	-	-	0,85	0,78	-	-	-	-	-
Bi	80,38	80,42	78,51	79,95	79,66	79,05	79,64	80,03	77,94	80,3	80,29	80,53	80,64	80,49
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Коэффициенты														
Se	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	2,70	2,73	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
As	-	-	-	-	-	-	-	0,30	0,27	-	-	-	-	-
Bi	4,64	4,66	4,14	4,52	4,44	4,28	4,43	4,28	4,19	4,62	4,62	4,69	4,72	4,68
An	3													

Результаты химического анализа лайтакарита с волновой приставкой

Bi ₄ Se ₃							
№	WD9	WD10	WD11	WD12	WD13	WD16	WD28
Абс.#	264	265	266	267	268	269	270
Весовые проценты							
Se	18,793	18,895	18,658	19,286	19,437	19,569	19,478
S	0,798	0,737	0,847	0,917	0,737	0,751	0,458
As	0,095	0,068	0,075	0,054	0,078	0,134	0,160
Bi	77,08	77,302	78,374	78,978	79,543	80,031	79,372
Ni	-	0,120	-	0,223	0,258	0,105	0,110
Сумма	96,766	97,122	97,984	99,458	100,053	100,590	99,578
Коэффициенты							
Se	2,70	2,73	2,69	4,68	2,73	2,72	2,81
S	0,28	0,26	0,30	0,31	0,26	0,26	0,16
As	0,01	0,09	0,09	0,09	0,09	0,9	0,09
Bi	4,19	4,22	4,27	4,14	4,23	4,21	4,33
Ni	-	0,02	-	0,04	0,05	0,02	0,02

Уранинит (UO₂)

Уранинит (UO₂) – основной источник урана, являлся предметом добычи на месторождении Шлема-Альбероде.

Уранинит встречается в образцах 17 и 36, но распространен довольно широко. Формирует как крупные агрегаты, так и мелкие сферолиты (рис.39). Можно выделить две разновидности: 1) уранинит, образующий кубические кристаллы, и настуран (урановая смолка) с формой выделения в виде почковидных, сферолитовых агрегатов (рис. 39,40). Настуран встречается гораздо чаще, чем уранинит.

Уранинит ассоциирует с леллингитом, раммельсбергитом, никелином. Встречается также с кварцем, кальцитом, доломитом.

В чистом виде уранинит не обнаружен. Всегда в нём присутствует примесь Са, достигающая 3,5%. Также характерна примесь Y (0-13 вес.%). В единичных образцах обнаружены следы Pb (табл.19).

Обнаружить уранинит с помощью рудного микроскопа удалось только при большом увеличении. Размер сферолитовых образований настурана составляет 5-10 мкм. Формирование настурана происходило до образования лёллингита, который в итоге является окаймляющим уранинит минералом (рис. 21).

Также, судя по изображениям 40-А,В, можно выделить как минимум две стадии формирования уранинита: первая – практически чистый уранинит в виде небольших округлых зерен, которые кристаллизовались ещё до никелина и раммельсбергита, так как являются пойкилитовыми включениями в них; вторая стадия – высокоитриевого крупные ксеноморфные образования, содержащие мелкие обломки раммельсбергита и имеющие заливообразный контакт с ним, что свидетельствует о более позднем образовании уранинита.

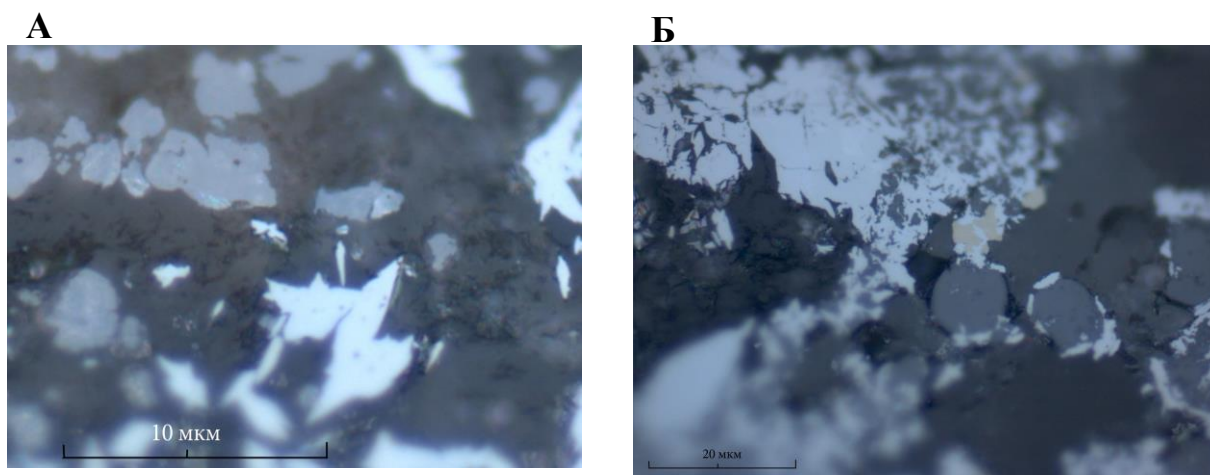


Рис. 39

Изображение в отраженном свете:

А, Б – сферолиты уранинита (светло-серый) с кристаллами лёллингита (белый), халькопирит – желтый.

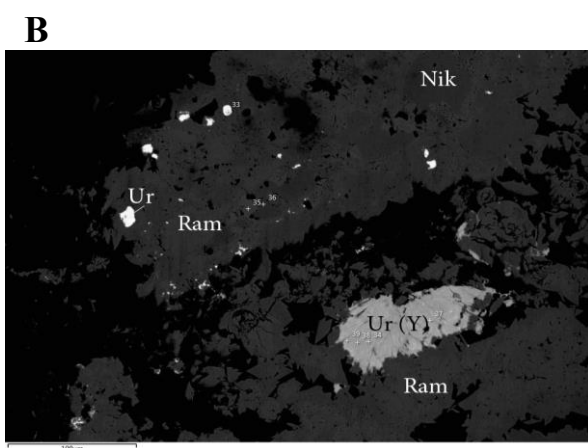
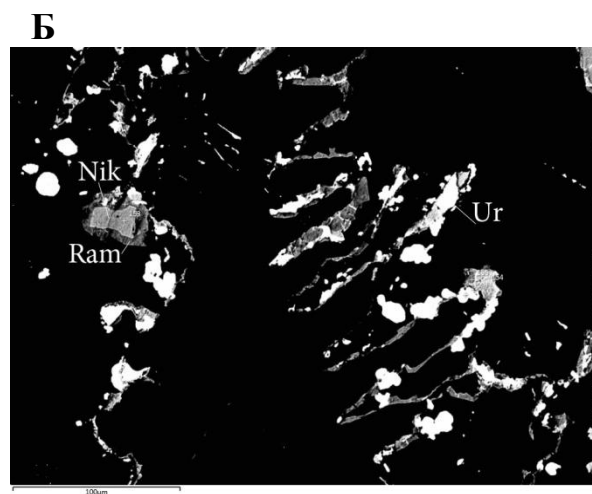
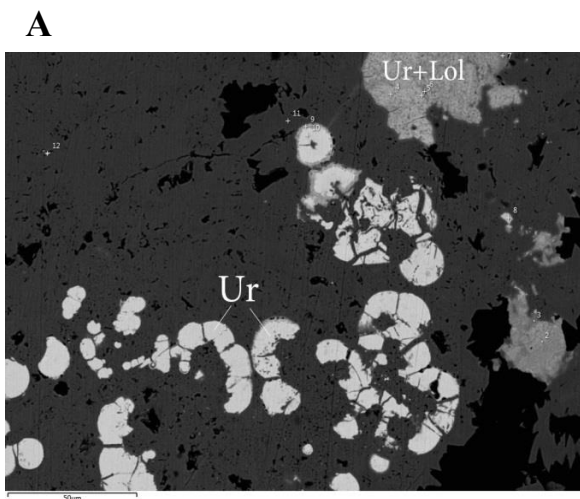


Рис. 40
 Изображение в обратно-отраженных
 электронах:
 А,В – сферолиты уранинита и ксеноморфный
 уранинит в раммельсбергите
 Б – уранинит в кварце

Таблица 19

Результаты химического анализа уранинита

Поле-спектрум	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-7	1-9	1-10	3-13	4-20	6-33	6-34	6-37	6-38	6-39	8-47	30-148	30-151	33-164
Абс.№	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289
	Обр. 17															Обр. 36			
Оксидные проценты																			
UO ₂	96,56	90,78	85,16	94,94	93,53	90,02	97,89	95,13	97,40	97,79	96,88	89,35	90,13	89,13	90,07	93,34	96,74	93,55	90,04
Y ₂ O ₃	-	6,82	12,82	2,43	1,91	7,95	-	1,65	-	-	-	8,37	4,63	8,43	7,36	4,27	-	3,30	6,59
CaO	3,44	2,40	2,02	2,63	2,72	2,03	2,11	3,22	2,60	2,21	3,12	2,28	3,04	2,44	2,57	2,39	3,26	3,15	3,37
PbO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,20	-	-	-	-	-	-
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Коэффициенты																			
UO ₂	0,87	0,82	0,77	0,86	0,84	0,82	0,92	0,84	0,90	0,91	0,88	0,81	0,80	0,80	0,81	0,85	0,87	0,83	0,79
Y ₂ O ₃	-	0,07	0,14	0,03	0,02	0,09	-	0,02	-	-	-	0,09	0,05	0,09	0,08	0,05	-	0,04	0,07
CaO	0,13	0,10	0,09	0,11	0,12	0,09	0,08	0,14	0,10	0,09	0,12	0,10	0,13	0,11	0,11	0,10	0,13	0,13	0,14
PbO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02	-	-	-	-	-	-

Примечания к табл.19: 271,278– сферолит настурана; 272-273 – ксеноморфное зерно в кварце; 274,275 – ксеноморфное образование, смесь с лёллингитом; 276– кайма вокруг сферолита настурана; 277 – заливообразная граница настурана и лёллингита; 279 – кубический кристалл уранинита; 280-281 – небольшие гипидиоморфные зерна уранинита в раммельсбергите и никелине; 282-283 – большое ксеноморфное образование с включениями раммельсбергита; 284 – сферолиты уранинита в лёллингите; 285-286 – мелкие выделения уранинита в никелине; 287 – округлые зерна уранинита и образования раммельсбергита в кварце.

Второстепенные и редкие нерудные минералы

Браннерит ($U(Ti_2O_6)$)

Браннерит обнаружен в образце 17 в широкой зоне контакта карбонатных и рудных минералов. Там он ассоциирует с мусковитом, апатитом, рутилом, лёллингитом.

Главным основанием для выделения браннерита в отдельную минеральную фазу явилась карта распределения элементов (рис.41,43), на которой отчетливо видно распределения Ti и U по одним и тем же областям. Эти же участки характеризуются пониженным содержанием As, Ni и Co и повышенным содержанием Si, который может входить в позицию титана, и Ca, который изоморфно замещает U. Железо, которое, судя по литературным данным, часто входит в позицию титана в тетраэдры в браннерите, отмечается пониженным содержанием, и, как видно на карте, связано в первую очередь с As, т.е. целиком идет в арсениды.

Анализируя карту распределения элементов, также можно выявить следующие тенденции:

- Si и Al преимущественно сконцентрированы в вытянутых продолговатых зонах в мусковите. Концентрация других элементов в этой области низкая.
- Ni и Co изоморфно замещают друг друга, образуя минералы сафлорит(в верхней части карты) и раммельсбергит(в левой части карты). Эти участки обеднены железом. То есть железо преимущественно образует собственные фазы, а не является примесью в других арсенидах.
- яркие белые пятна на карте распределения Ca – это, судя по всему, апатит.
- сера рассеяна довольно равномерно за исключением двух участков, в одном из которых она связывается с Ni, в другом – с Co. Кроме того, сравнивая карты распределения серы и никеля, можно заметить, что в левой части изображения зерна раммельсбергита обеднены серой, а в средней части есть зерно, оогащенной серой. Что ещё раз указывает на существование двух генераций раммельсбергита.

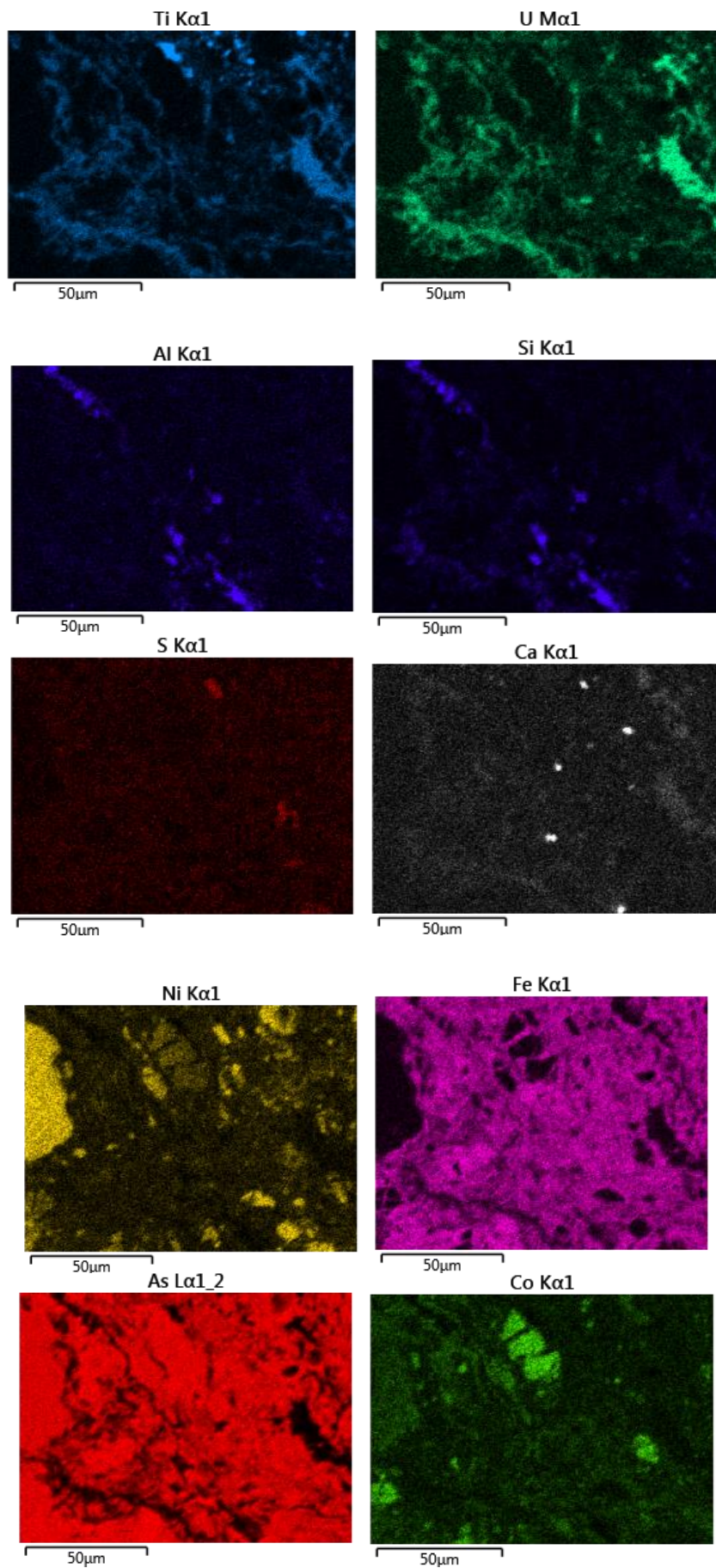


Рис. 41 Карты распределения элементов

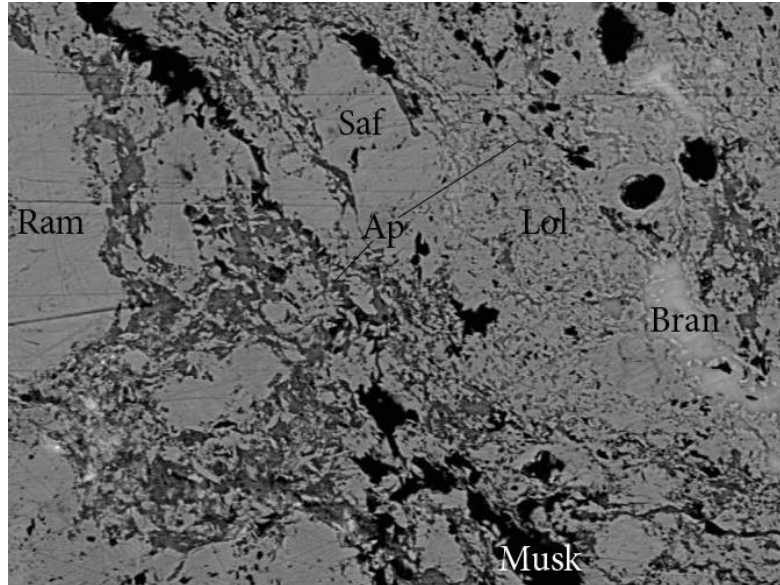


Рис.42 Изображение в обратно-отраженных электронах:

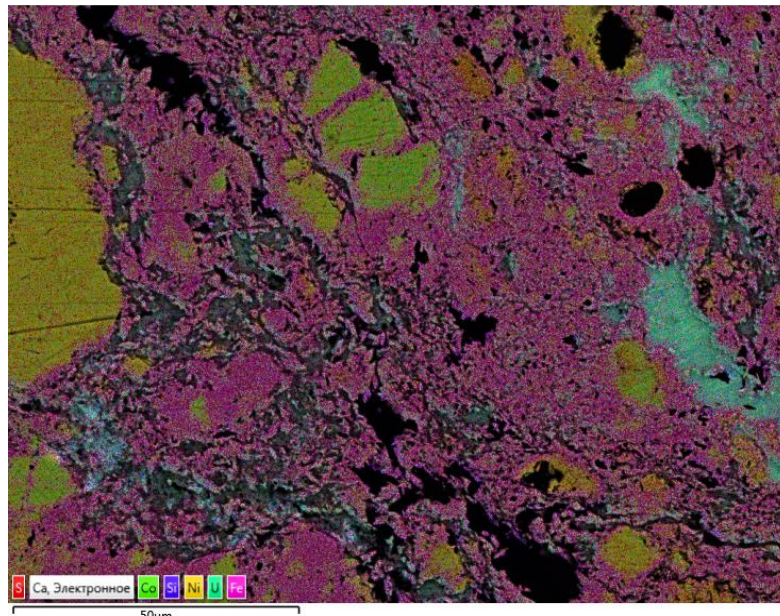


Рис. 43. Многослойная карта распределения элементов: U (голубой), Co (зеленый), Ni (желтый), Fe (розовый), S (красный), Si (фиолетовый), Ca (белый)

Мусковит ($KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$)

Мусковит обнаружен в образцах 17, 1(в), 1(а) и AsA. Представлен в виде сплошных чешуйчатых перетертых масс, широких полос на контакте рудных и карбонатных пород. Ассоциирует с лёллингитом, кварцем, доломитом и такими акцессорными минералами как рутил, циркон, апатит (рис.44).

Химический состав мусковита постоянен, но соотношение Al:Si несколько колеблется: содержание составляет Si от 49,4 до 51,8 вес.%, Al – от 33 до 37 вес.%, K – от 10,6 до 11 вес.%. Характерными примесями являются Mg (до 2,3 вес.%), Ti (до 0,7 вес.%), Na (до 1,1 вес.%). В некоторых образцах также обнаружена примесь Fe.

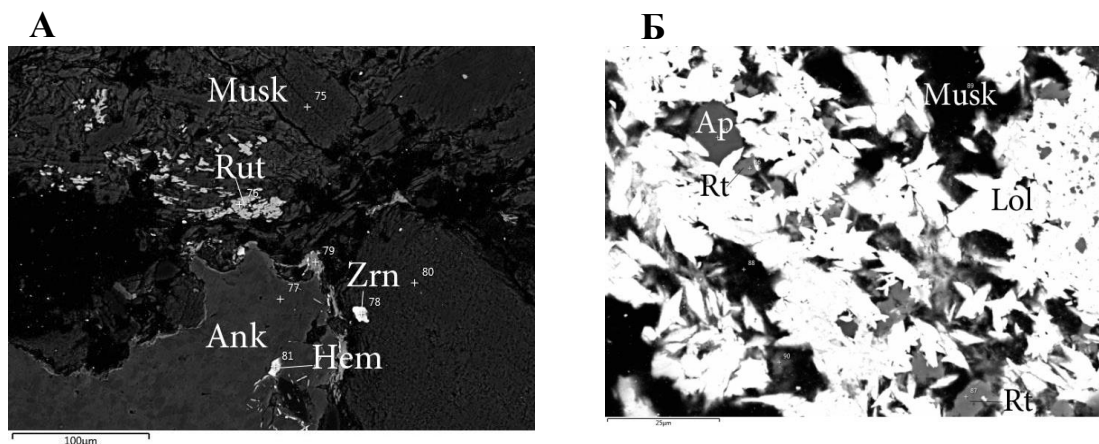


Рис. 44. Изображение в обратно-отраженных электронах: А – мусковит в перетертых зонах; Б – мусковит с леллингитом

Фторапатит ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$)

Фторапатит обнаружен в образцах 1(а), 1(в), 17 в зонах контакта минералов пород и карбонатов. Апатит представлен некрупными гипидиоморфными зёрнами, контактирует с мусковитом, лёллингитом, доломитом, рутилом, цирконом (рис. 45).

Основным анионом является F, но иногда также содержатся примеси Cl.

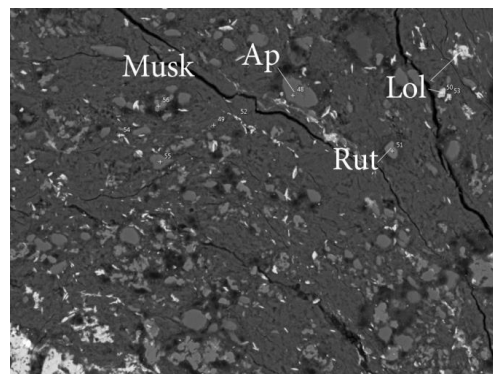


Рисунок 45. Изображение в обратно-отраженных электронах: апатит в перетертой контактной зоне

Гематит (Fe_2O_3)

Гематит определен в образцах 16, 1(а), 1(в), где он находится в разных формах. Игольчатые кристаллы гематита образуют что-то вроде концентрической конкреции. В другом образце он представлен в виде мелкой вкрапленности и ассоциирует с мусковитом, апатитом, рутилом, цирконом или вместе с висмутом выполняет трещины в карбонатах (рис.46).

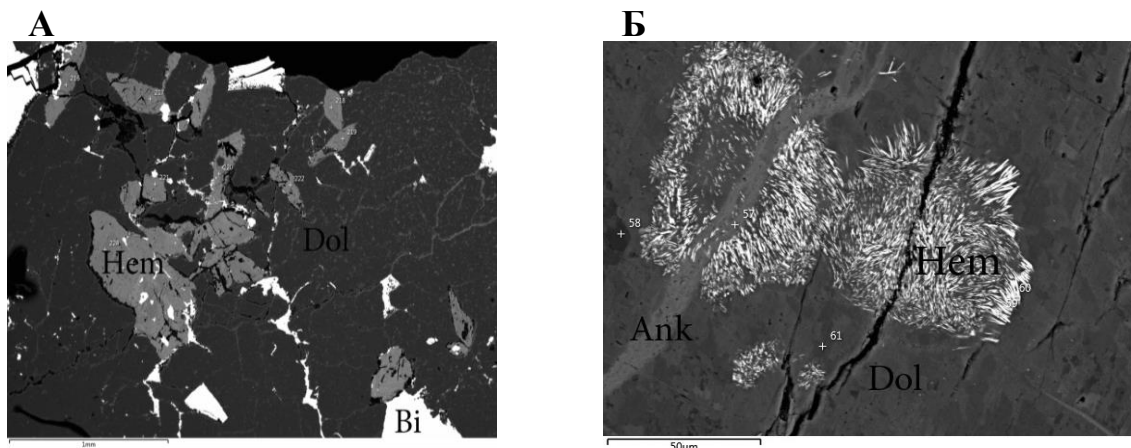


Рис. 46 Изображение в обратно-отраженных электронах: А,Б – гематит в доломите

Гематит содержит большое количество примесей – Mn до 3,5 вес.%; Ca – 0,5 вес.%; Ti - до 1 вес.%; Al – 0,3 вес.%. Количество железа также колеблется от 55 до 65 вес.%

Циркон ($Zr(SiO_4)$)

Циркон определен в одном образце – 1(в). Он представлен зернами, находящимися в ассоциации с мусковитом, лёллингитом, апатитом, рутилом, гематитом, доломитом (рис.47).

Химический состав цирконов непостоянный, присутствует большое количество примесей. Количество ZrO_2 составляет от 50% до 67,5% в то время как количество SiO_2 остается постоянным (31-32%). Характерными примесями являются Al, Fe. Также часто встречается примесь Hf (1,2-1,3 вес. %). В одном анализе обнаружено большое количество В – 10,5%.

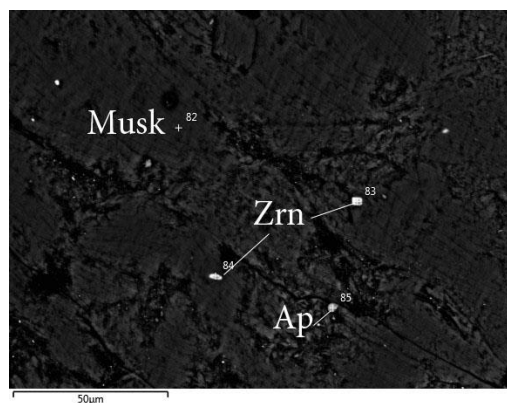


Рисунок 47
Изображение в обратно-отраженных электронах:
циркон перетертой контактной зоне

Рутил (TiO₂)

Рутил диагностирован в образцах 17 и 1(в). Кристаллы рутила гипидиопорфные, обнаружены в зонах контакта карбонатных и сульфидных пород в ассоциации с мусковитом, лёллингитом, доломитом и апатитом (рис.48). Приурочен к зонам контакта сульфидных и карбонатных пород.

Во всех анализах рутила определен небольшое процент Fe – до 2 вес.% (табл.20).

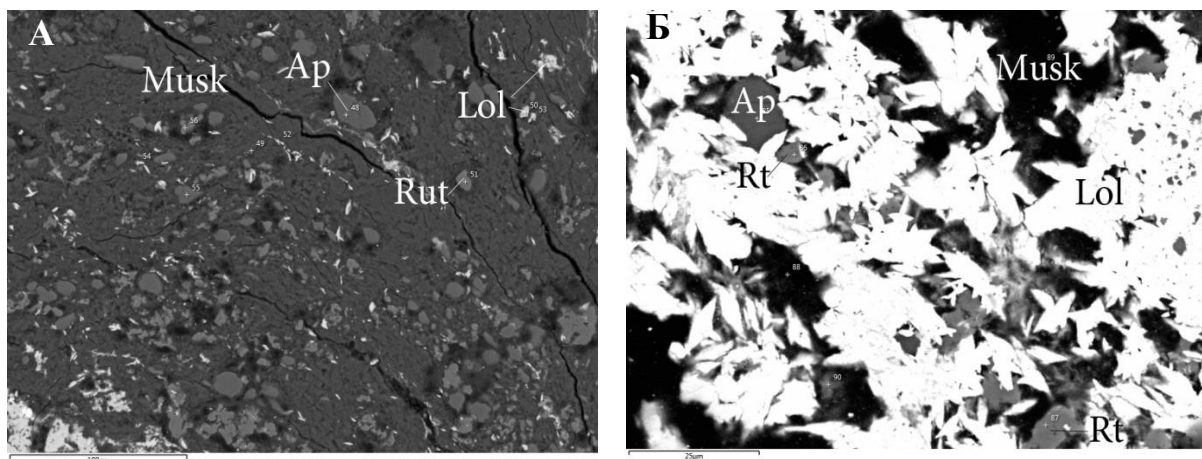


Рис. 48 Изображение в обратно-отраженных электронах: А,Б – рутил в перетертой контактной зоне

Таблица 20

Результаты химического анализа рутила

Участок	9	9	115	17М
№	51	56	86	17-76
Абс.№	290	291	292	293
	Обр. 17			Обр.1(в)
Оксидные проценты				
TiO ₂	97,52	99,03	98,21	99,14
FeO	2,02	0,97	1,79	0,86
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00
Коэффициенты				
TiO ₂	0,98	0,99	0,98	0,99
FeO	0,02	0,01	0,02	0,01

Примечания к табл.20: 290-292 – небольшие округлые зерна в мусковите с фторапатит и лёллингитом; 293 – линейное скопление зерен в мусковите, ассоциирует с цирконом, гематитом, анкеритом.

Флюорит (CaF₂)

Флюорит обнаружен в образце 1(в). Вместе с сидеритом является жильным минералом в анкерите и доломите. Минерал ассоциирует также с селенидом висмута, мусковитом и кварцем. Находится в зоне контакта карбонатных и сульфидных пород. Относится к поздним минералам (рис. 49).

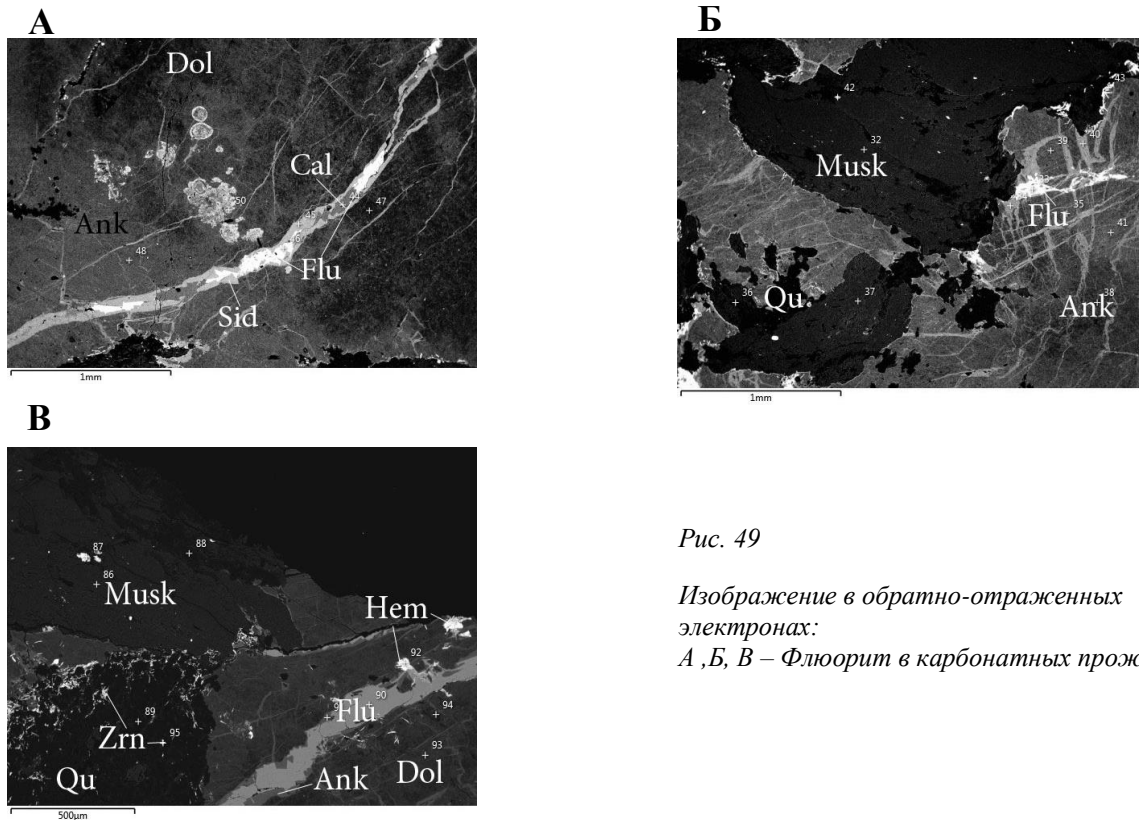


Рис. 49

Изображение в обратно-отраженных электронах:

А, Б, В – Флюорит в карбонатных прожилках

Химический состав флюорита на удивление стабильный. В четырех сделанных анализах совсем не обнаружено примесей, а соотношение Ca:F остается довольно постоянным. Количество фтора составляет 47,5 - 48,4%(табл.21).

Таблица 21

Результаты химического анализа флюорита

Участок	10М	11М	12М	19М
№	10-33	11-40	12-51	19-90
Абс.#	294	295	296	297
	Обр. 1(в)			
	Весовые проценты			
Ca	51,60	51,45	52,35	52,23
F	48,40	48,55	47,65	47,77
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00
	Коэффициенты			
Ca	1,01	1,00	1,04	1,04
Сумма катионов	1,01	1,00	1,04	1,04
F	2,00	2,00	2,00	2,00

Примечания к табл.21: 294 – жилки флюорита и более Fe-анкерита в анкерите; 295-296 – жилка, выполненная сидеритом, флюоритом, кальцитом; 297 – прожилок флюорита и анкерита с гематитом в доломите.

Гипс ($\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Гипс диагностирован в образце 17 и 16 в ассоциации с анкеритом, кальцитом, висмутом. Гипс представлен небольшими включениями в кальците или заливами в анкерите (рис.50).

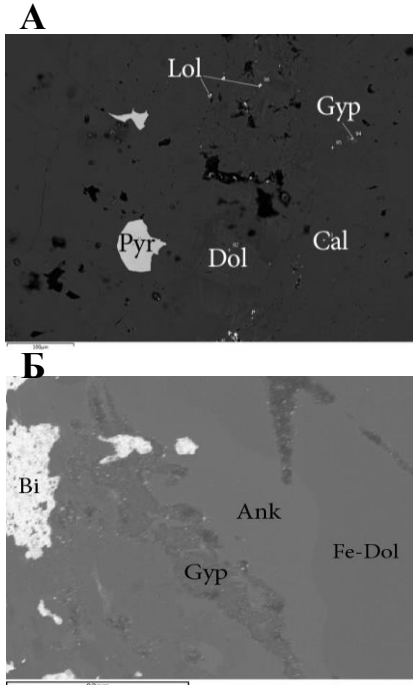


Рис. 50 Изображение в обратно-отраженных электронах: А,Б – гипс в карбонатах

Карбонаты

Карбонатные породы представлены в изученных образцах кальцитом, анкеритом, доломитом и сидеритом. Распространены очень широко, не встречаются лишь в некоторых образцах, ассоциация в которых представлена арсенидами никеля, висмутом и кварцем.

Наиболее распространенным является доломит. На границе с рудными минералами, особенно с лёллингитом или висмутом, по доломиту часто развивается анкерит.

Кальцит представлен также в виде заливообразных образований в доломите, или он иногда является минералом, цементирующим вместе с висмутом обломки кварца. Сидерит встречается крайне редко. Довольно распространенное явление – это зональные карбонаты. Зональность обычно выглядит таким образом при приближении к рудным минералам: кальцит – доломит – железистый доломит – анкерит, дальше иногда следует гипс. Анкерит иногда выполняет жилки в доломите, а сидерит представлен только жильным минералом в ассоциации с флюоритом.

Кварц (SiO_2)

Кварц аналогично карбонатам, очень широко распространен в образцах. Он не обнаружен только в образце 15, где главными породами являются анкерит, доломит и лёллингит. В некоторых образцах, как в образце 36, он представлен прожилками дымчатого кварца, в других – белым молочным кварцем. Иногда образует двойники. Формирование кварца, предположительно, происходило в несколько этапов. Об этом свидетельствует его нахождение в разных формах: в виде обломков кристаллов и в виде прожилков.

Глава 4

Последовательность минералообразования

Судя по ранним работам (*Th. Schlothauer et al*), на месторождение было выделено семь основных стадий (табл. 22). Возраст наиболее ранней и самой высокотемпературной стадии составляет 278 млн лет, а температура образования оценивается примерно в 285-335 °С. На месторождении было выделено три главных ураноносных ассоциации.

- 1) кальцит, кварц, флюорит
- 2) доломит, халькопирит и другие сульфиды
- 3) кальцит, сидерит, Co-Ni-Fe-арсениды

Таблица 22

Рудные ассоциации, основные жильные и рудные минералы месторождения Шлема-Альбероде (по: Th. Schlothauer et al.)

Ассоциации	Кварцевая	Кварц-кальцит-урановая	Кварц-флюоритовая	Карбонат-уранинитовая	Ag-Bi-Co-Ni-As	Серебро-сульфидная	Железистая
Основные минералы	Кварц, кальцит, флюорит, вольфрамит, шеелит	Кварц, кальцит, флюорит, уранинит, гематит, лепидокрокит, сульфиды, коффинит, ангидрит	Кварц, флюорит, (хлорит, турмалин), сульфиды, Rb-Zn-Cu-Fe	Доломит, уранинит, селениды, ангидрит, гипс	Барит, кварц, карбонаты, арсениды, Co-Ni-Fe, висмут, серебро, уранинит, селениды, мышьяк	Кальцит, сульфосоли, серебро, аканит	Кварц, оксиды железа
Температура, °С	285-335	80-175	190-230	115-145	92-165	30-40	?
Возраст, млн лет	278	274-278	181	155-158	112-120	80	>10

Наш каменный материал представлен в основном образцами пятой стадии – Ag-Bi-Co-Ni-As (T=92-165 °С, возраст 112-120 млн лет). Томас Шлотхауэр выделяет в эту стадию арсениды кобальта, никеля и железа, самородный висмут, самородный мышьяк, уранинит, селениды. Карбонаты этой стадии, по словам исследователя, представлены преимущественно анкеритом и кальцитом, а доломит отнесен к предыдущей стадии минералообразования. У нас же доломит является нередким карбонатом, и, похоже, что образовывался он приблизительно в одно время с анкеритом.

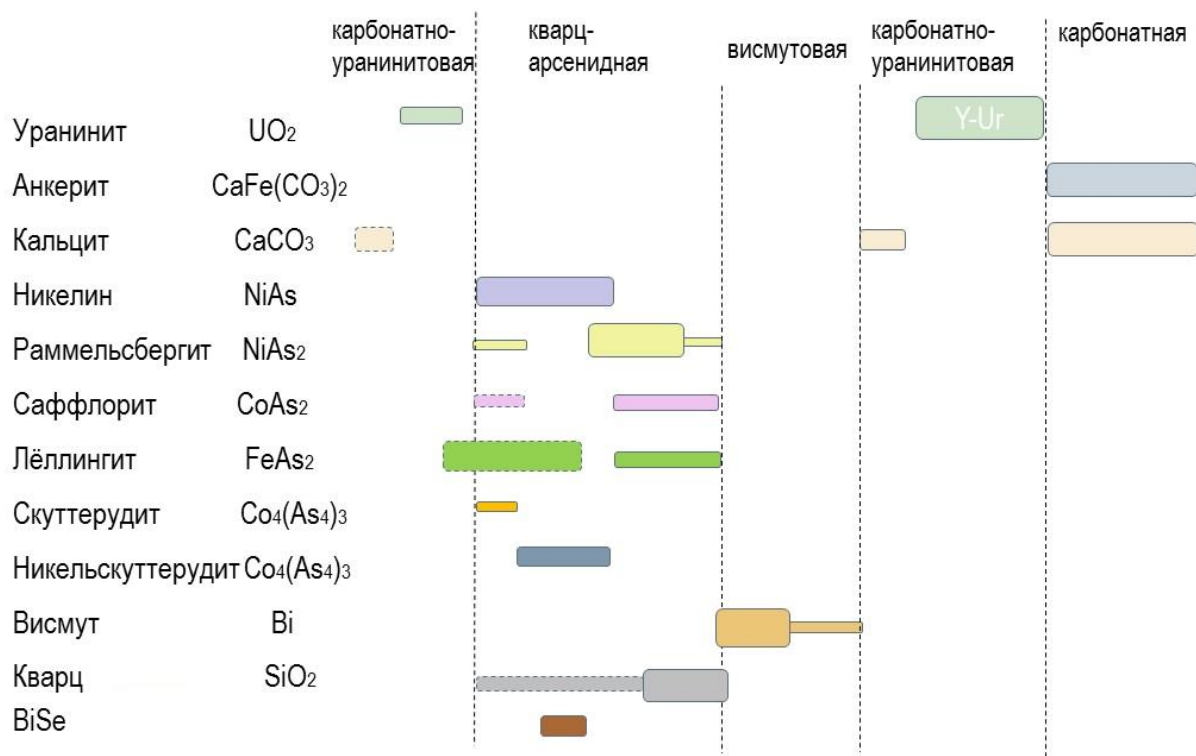


Рис. 51 Диаграмма последовательности минералообразования

Нами было сделано уточнение, составлена более подробная последовательности минералообразования (рис.51). Тут мы выделили раннюю карбонатно-уранинитовую стадию, кварц-арсенидную, плавно переходящую в висмутовую. Далее следует вторая карбонатно-уранинитовая стадия, уранинит здесь уже богат примесями иттрия. И последней выделенной в наших образцах стадией является карбонатная. Что касается наиболее нами изученной кварц-арсенидной стадии, минералы здесь тоже можно разделить на несколько генераций по химическому составу и морфологии. Так, нам удалось выделить две генерации раммельсбергита, отличающиеся содержанием серы и изоморфных примесей в позиции никеля. Также впервые удалось выделить две генерации саффорита – менее распространенную раннюю, представленную осколками кристаллов саффорита с большим содержанием никеля; и вторую более молодую – высокожелезистый саффорит в виде сплошных масс. То же самое касается лёллингита, скуттерудита и самородного висмута. В этой же стадии находится лайтакарит, образованный, предположительно, между двумя разными генерациями раммельсбергита.

Глава 5

Растворение арсенидов в приповерхностных условиях: экологический аспект

Мышьяк является одним из основных токсичных элементов, и некоторые его соединения относятся ко второму классу опасности. Мышьяк поливалентен, что влияет на его миграцию посредством окружающих окислительно-восстановительных условий. В связи с летучестью As не накапливается при магматических процессах, для него характерна миграция в гидротермах, из которых осаждаются арсениды, сульфиды и сульфосоли, содержащие As. Для оценки вредного воздействия мышьяка большое значение имеет его форма нахождения в окружающей среде. Наиболее опасными являются арсин и соединения мышьяка в степени окисления -3. В гидротермальных месторождениях же мышьяк образует слабо растворимые арсениды и считается, что опасность заключается лишь в том, что при окислении формируются более подвижные формы мышьяка - +3 и +5. Что касается органических соединений мышьяка, их концентрация в воде обычно значительно ниже, чем концентрация неорганических форм, но в почве ситуация иная – соединения мышьяка с фульвокислотами может достигать 60-80% и их число увеличивается при повышении pH минералообразующей среды (Чарыкова и др., 2012). Необходимо заметить, что мышьяк имеет высокую подвижность как в окислительной, так и в восстановительной среде. В кислой среде, характерной для шахтных вод многих месторождений, мышьяк присутствует в основном в форме H_3AsO_4 и H_3AsO_3 , при повышении pH преобладающими формами становятся продукты диссоциации этих кислот (Чарыкова и др., 2008).

Концентрация мышьяка в речных незагрязненных водах обычно составляет доли мг/л. В минеральных водах его концентрация может достигать нескольких мг/л, в морских водах в среднем содержится 2-3 мг/л. Накопление мышьяка в приповерхностных водах обусловлено окислительно-восстановительными условиями, кислотностью-основностью среды и пр. Осаждение мышьяка из растворов происходит на трех основных барьерах: геохимическом восстановительно-сероводородном, адсорбционном и биологическом (Чертко, 2008).

Проблема захоронения различных соединений мышьяка, образующихся при переработке мышьяксодержащего сырья стоит довольно остро. Так, в горнодобывающей индустрии на протяжении многих лет сохранялась тенденция

складирования отходов в отвалах месторождения – в виде первичных минералов – арсенидов, или же путем перевода мышьяка из арсенидов в скородит и мышьяковые гидроксиды железа. Однако, по мнению Н.И. Копылова (Проблемы мышьяксодержащих отвалов...,2013) стабильность этих отходов недолговечна, поскольку имеется много примеров, когда изменение физико-химических условий приводило к изменению форм нахождения мышьяка в поверхностных водах и его миграции за пределы хвостохранилищ.

Целью нашего эксперимента было проверить, насколько активно мышьяк будет выщелачиваться из арсенидных руд при разных условиях, каких концентраций он может достичь в воде и определить, арсениды какого металла вносят больший вклад в загрязнение вод.

Методика эксперимента

Для оценки растворимости арсенидов аншлифы разного минералогического состава были помещены в дистиллированную воду и слабую серную кислоту (0,001M H₂SO₄). Эксперимент проводился в закрытых стеклянных сосудах при комнатной температуре. Продолжительность выщелачивания составляла 26 суток, раствор отбирали на 1, 4, 6, 12, 15, 21 и 26-е сутки. Помимо восьми рядовых проб (4 - в воде, 4 – в серной кислоте), каждый раз отбирали холостые пробы из сосудов с исходными выщелачивающими растворами без образцов, чтобы контролировать качество анализа и предупредить загрязнение образцов растворов. Для отбора использовались одноразовые пипетки, образцы помещались в полиэтиленовые сосуды. Для фильтрации использовались одноразовые бумажные фильтры. Растворы анализировались на содержание мышьяка, никеля, кобальта и железа методом атомно-эмиссионной спектроскопии (ошибка определения не превышала 0,6% для мышьяка и 3% для металлов). Водородный показатель равный трем был выбран нами исходя из значений соответствующего рН шахтных вод отвалов аналогичных урановых месторождений Рудных гор. рН дистиллированной воды равнялся 5,7. Объем выщелачивающего раствора равнялся 200 мл, вес образцов при этом варьировал от 8г до 24г. Анализ растворов производился на спектрометре Shimadzu ISPE-9000. Колебровочные растворы изготавливались на основе 0,1M азотной кислоты с содержаниями определяемых элементов от 0,001 мг/л до 100 мг/л. Пороги определения составляли: 0,1 мг/л для мышьяка, и от 0,002 до 0,1 мг/л для металлов в разных партиях.

После выщелачивания, аншлифы были промыты водой и изучены методом микронзондового анализа и электронной микроскопии с целью определения степени изменения минералов и определения новообразованных фаз.

Описание образцов

Выщелачиванию подверглись 4 образца, которые предварительно были распилены на две части, одну из которых мы поместили в кислоту, а вторую – в воду. Размер аншлифов составлял 3x2 см. Образцы подбирались по принципу преобладания одного минерального вида в составе, но полностью мономинеральных образцов отобрать не удалось.

Так, образец №6 сложен преимущественно кобальтовыми минералами и кварцем. В его составе присутствует чистый сафлорит, сафлорит с примесями железа и никеля, кварц, уранинит и самородный висмут. Карбонаты в этом образце отсутствуют.

Образец № 3-17 сложен в основном арсенидом железа – лёллингитом. Также в большом количестве присутствуют карбонаты кальция и железа, в меньшем – уранинит и кварц.

Основными минералами в образце №88 являются арсениды никеля – никелин и раммельсбергит. Второстепенные минералы представлены гематитом, карбонатами, кварцем и др.

Образец №2-17 схож с образцом №6 по своему минералогическому составу, с той лишь разницей, что здесь с сафлоритом ассоциирует лёллингит.

Обсуждение результатов

В результате эксперимента мы выяснили, что мышьяк арсенидов в ощутимых количествах может переходить в подвижные формы под действием шахтных вод и даже атмосферных осадков. Содержание мышьяка в растворах достигает 160 мг/л в слабой кислоте и до 90 мг/л в воде (Табл.23). При этом следует отметить, что предельно допустимая концентрация (ПДК) мышьяка в воде составляет 0,05 мг/л (по СанПиН 2.1.4.1074-01).

Концентрации мышьяка, кобальта, железа и никеля в растворах

Образец №6								
	pH=3				pH=5,7			
Время, сут	As, мг/л	Co, мг/л	Fe, мг/л	Ni, мг/л	As, мг/л	Co, мг/л	Fe, мг/л	Ni, мг/л
1	6,74	0,964	0,0477	1,39	7,86	0,149	<0,002	0,625
4	26,0	3,75	0,161	6	23,6	0,475	<0,002	1,85
6	37,5	5,32	0,234	9,34	32,4	0,669	0,0329	2,61
12	78,3	10,4	0,281	20,1	57,9	1,2	<0,002	4,91
15	88,8	11,4	0,228	24	62,0	1,59	<0,1	6,23
21	117,0	13,9	<0,1	32,7	77,5	1,9	<0,1	7,53
26	168,0	17,2	<0,1	43,3	86,3	1,88	<0,1	7,82
Образец №3-17								
	pH=3				pH=5,7			
Время, сут	As, мг/л	Co, мг/л	Fe, мг/л	Ni, мг/л	As, мг/л	Co, мг/л	Fe, мг/л	Ni, мг/л
1	12,7	0,012	2,71	0,091	3,97	0,0033	0,0804	0,0401
4	18,7	0,025	9,32	0,136	11,0	0,0068	0,195	0,0644
6	53,4	0,033	12,2	0,172	15,1	0,0076	0,216	0,0705
12	73,9	0,026	2,21	<0,1	26,4	0,0108	0,645	0,0819
15	72,1	0,025	1,79	<0,1	29,0	0,0164	0,872	<0,1
21	78,3	0,033	1,37	0,135	52,7	0,0278	6,99	0,113
26	103	0,034	0,587	0,139	95,2	0,0462	14,7	0,175
Образец №88								
	pH=3				pH=5,7			
Время, сут	As, мг/л	Co, мг/л	Fe, мг/л	Ni, мг/л	As, мг/л	Co, мг/л	Fe, мг/л	Ni, мг/л
1	11,2	0,0929	0,602	7,01	3,94	0,0079	<0,002	0,984
4	34,8	0,153	0,472	24,9	11,8	0,0098	<0,002	2,63
6	45,9	0,171	0,235	31,5	15,9	0,0109	0,011	3,73
12	59	0,0821	<0,1	18,4	26,9	0,0167	<0,002	7,51
15	54,7	0,0706	<0,1	17,6	25,5	0,0207	<0,1	8,49
21	57,1	0,0901	<0,1	28,2	29,9	0,0242	<0,1	9,93
26	70,8	0,0802	<0,1	33,7	40,5	0,0301	<0,1	12,5
Образец №2-17								
	pH=3				pH=5,7			
Время, сут	As, мг/л	Co, мг/л	Fe, мг/л	Ni, мг/л	As, мг/л	Co, мг/л	Fe, мг/л	Ni, мг/л
1	4,88	0,419	1,07	0,827	2,87	0,102	<0,002	0,261

4	12,9	1,19	0,891	2,86	7,02	0,251	<0,002	0,695
6	18,3	2,02	0,451	5,05	8,86	0,326	<0,002	0,944
12	38,1	2,3	<0,1	4,93	14,3	0,539	<0,002	1,61
15	37,9	2,25	<0,1	4,76	13,3	0,663	<0,1	2,13
21	41,8	3,11	0,141	7,04	15,5	0,768	<0,1	2,58
26	59,7	4,21	0,275	9,7	22,6	1,05	<0,1	3,54

Полученные данные показывают, что растворение арсенидов инконгруэнтно, т.е. концентрации As в растворе значительно выше концентраций металлов. Атомные отношения As: Me в минералах колеблется от 1:1 для никелина до 3:1 для диарсенидов никеля, кобальта и железа. В растворах же это соотношение обычно сдвигается в сторону мышьяка, особенно в дистиллированной воде, где концентрация мышьяка (в ат.%) наблюдается в разы или десятки раз выше, чем металлов. В пользу инконгруэнтного растворения арсенидов также говорит то, что эти соотношения сильно варьируют в зависимости от дня отбора проб. Так в образце №6 отношение As:Co растет со временем от 5,5 до 7,7, а отношение As:Ni наоборот падает от 3,8 до 2,8. Соотношение мышьяка и суммы этих элементов также не остается постоянным.

В ходе проведения эксперимента уже на шестые сутки в растворах появился светлый осадок, т.е. раствор стал довольно мутным в связи с активным осаждением новообразованных фаз (Рис.52). Этот осадок, вероятно, представлен арсенатами и гидроксидами металлов. Провести рентгенофазовый анализ осадка не представилось возможным в связи с тем, что при фильтрации раствора осадок остался на фильтровальной бумаге, плотно осев на волокнах, так что нам не удалось очистить минеральную фазу от бумаги. В результате на рентгенограмме пологий горб от аморфного вещества перекрыл все пики. Ни одной минеральной фазы обнаружить не удалось.

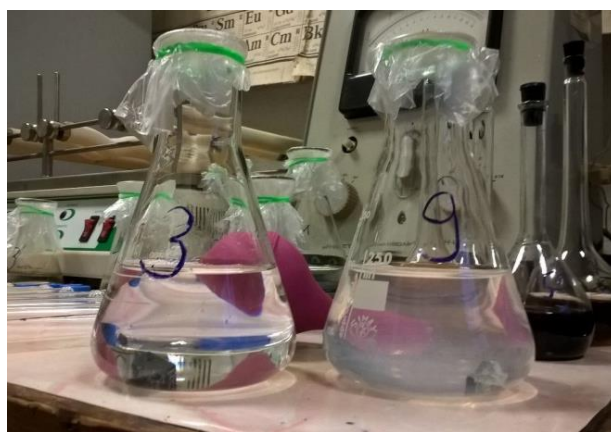


Рис. 52. Сосуды с растворами на шестой день эксперимента. Слева – образец №6, справа – №3-17

Однако, во время проведения микросондового анализа этих же аншлифов, нами были замечены многочисленные новообразованные растрескавшиеся пленки, покрывавшие большие площади аншлифов (Рис.53). Эти пленки сложены арсенатами никеля и железа – аннабергитом и скородитом, а также, вероятно, гидроксидами железа.

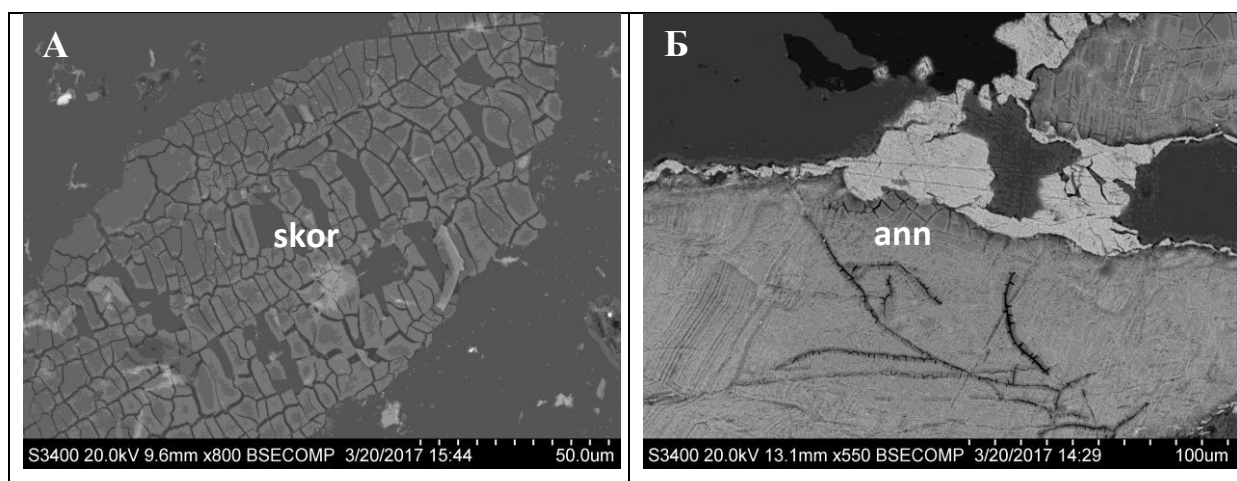


Рис. 53. Изображение в обратноотраженных электронах. А – обр.2-17, Б – обр.88

Наглядно результаты эксперимента продемонстрированы на графиках (Рис 54).

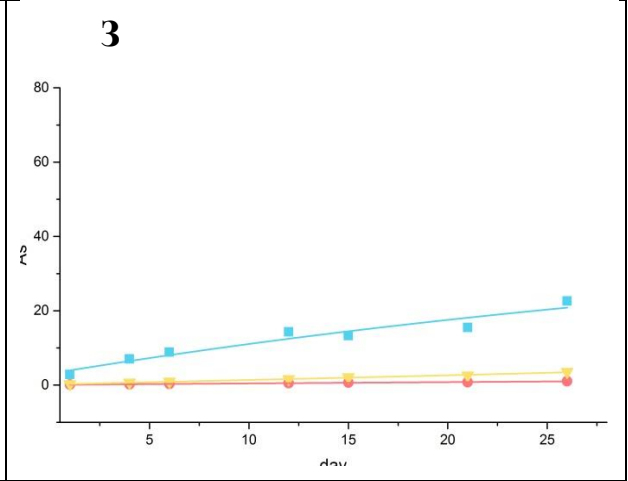
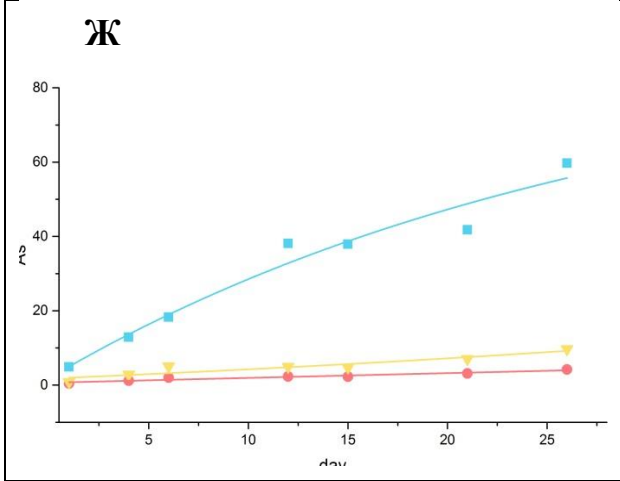
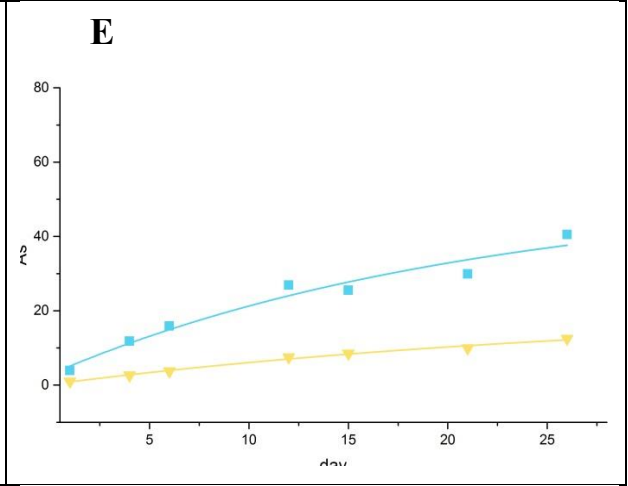
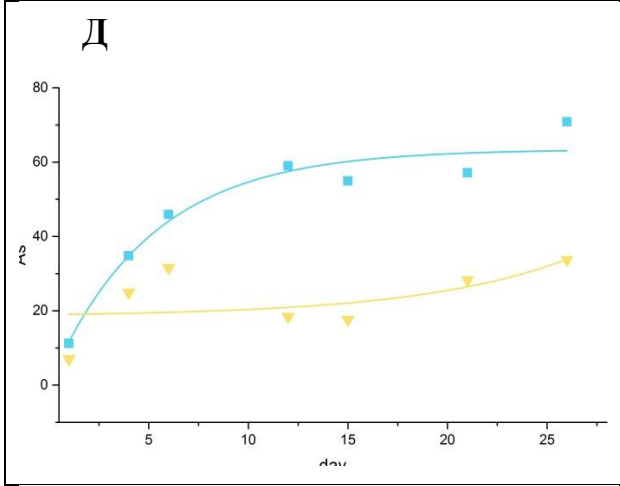
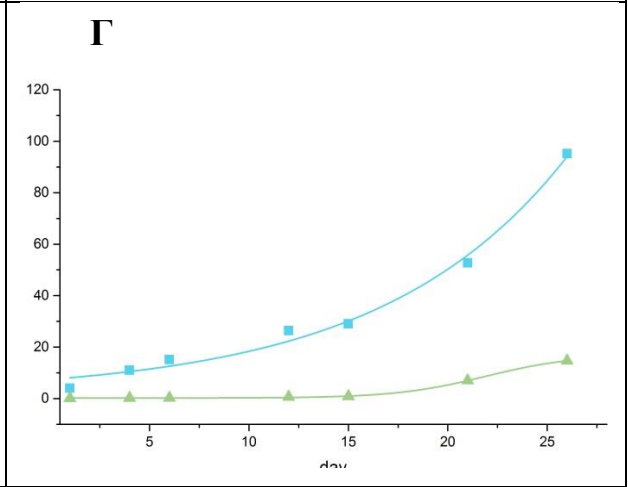
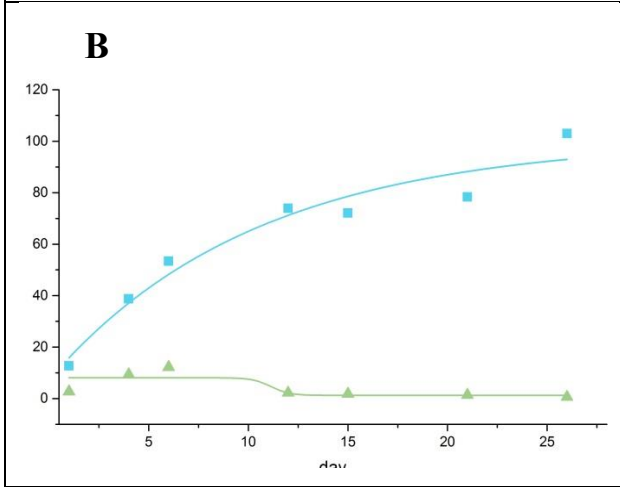
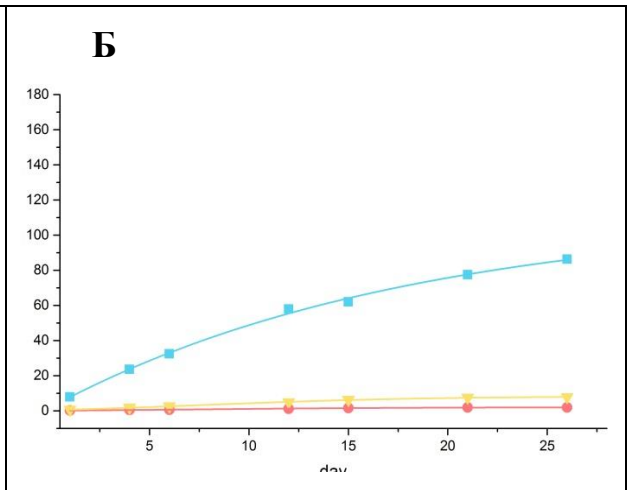
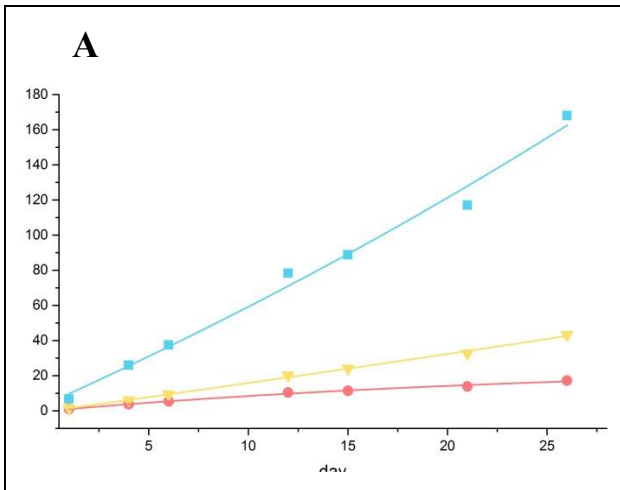


Рисунок 3. Графики выщелачивания элементов со временем.

Горизонтальная ось – сутки, вертикальная ось – концентрация элементов, мг/л

А,Б – обр. №6, кислота и вода соответственно, В,Г – обр.№3-17, Д,Е – обр.№88, Ж,З – обр.№2-17

— As — Ni — Co — Fe

Эти графики показывают, что зависимость концентрации As и металлов от времени эксперимента не всегда можно описать линейной функцией, большинство из них описывается кривыми. Из представленных кривых ясно, что концентрация мышьяка в растворах резко возрастает в первые дни эксперимента, особенно в образцах, помещенных в сосуд с кислотой. Затем кривая начинает выполаживаться, что может означать насыщение раствора мышьяком, в то время как содержание металлов в растворах растет постепенно. Исключением является образец №3-17 (Рис. 54-В, Г). В кислоте выщелачивание идет активнее на первых этапах, в то время как в дистиллированной воде активное увеличение содержаний начинается на 10-е сутки. Кроме того в присутствии кислоты содержание железа после шестого дня начинает уменьшаться. Это можно объяснить тем, что как раз в это время начинает выпадать осадок – вероятно, арсенаты и гидроксиды железа. Отметим также, что растворы в сосуде с образцом №3-17 были наиболее мутными, из-за наибольшего количества осадка.

Рассмотрим последовательно результаты анализа по образцам.

Напомню, что образец №6 сложен арсенидами кобальта(саффлорит) и кварцем. Железо и никель присутствуют в качестве примеси в саффлорите. Карбонаты в этом образце отсутствуют. Судя по данным ИСП-АЭС и результатам микрозондового анализа, образец №6 был изменен интенсивнее всего. В растворах обнаружены наибольшие содержания мышьяка и металлов. А с помощью электронного микроскопа видно, как сильно были изменены арсениды в этом образце (Рис.55).

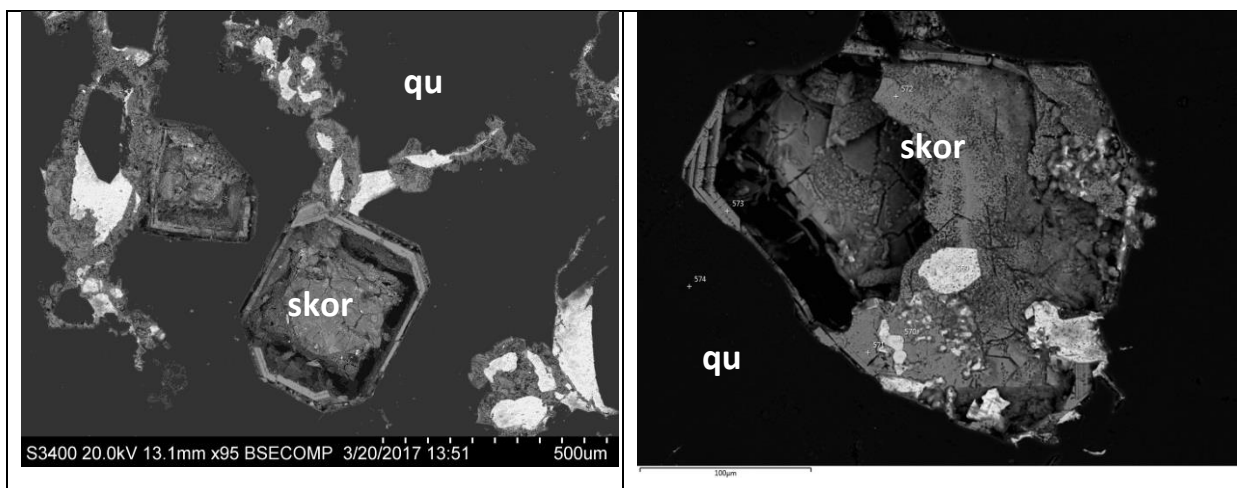


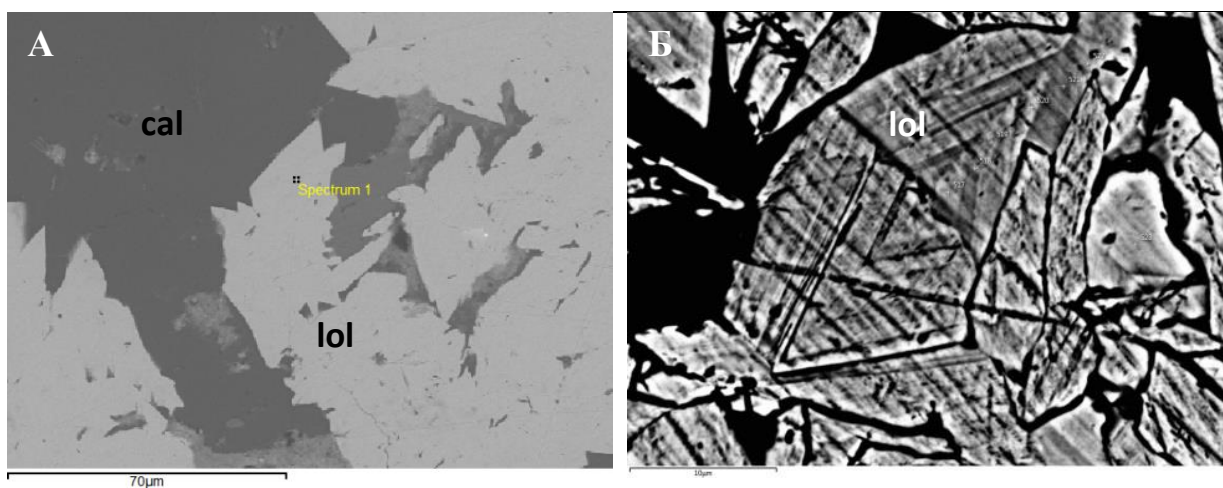
Рис.55. Изображения в обратноотраженных электронах. Образец № 6.

Зональный сафлорит подвергался выщелачиванию неравномерно. На изображениях видно, что некоторые зоны были практически полностью растворены. При этом микронзондовый анализ в этих пустотах, а также реликты, не полностью выщелоченные кислотой, говорят о том, что это были высокожелезистые зоны сафлорита. Новообразованными фазами также являются пленки скородита, то есть выщелоченное из арсенида железа практически сразу стало оседать в виде арсената.

Наибольшая степень изменения этого образца по сравнению с другими, вероятно, связана с тем, что в нем нет карбонатов, которые могли бы нейтрализовать серную кислоту и повысить pH раствора. Это говорит о том, что наличие карбонатов в жилах некоторых генераций штокверка понизит интенсивность выщелачивания мышьяка. На месторождении Шлема-Альбероде основная урановая минерализация приурочена к карбонатным жилам, поэтому отвалы безкарбонатных жил являются менее распространенными, хотя и более опасными, поскольку кислые растворы способствуют переходу мышьяка в раствор.

В образце №3-17 основными минералами являются лёллингит и карбонаты железа и кальция. Содержание мышьяка в растворе достигает 100 мг/л как в кислоте, так и в воде. Таким образом, растворение лёллингита происходит одинаково при pH=3 и при pH=5,7, важно, что выщелачивающие растворов имеют повышенную кислотность.

Растворение лёллингита происходит также зонально, подобно растворению сафлорита в образце №6, но в этом случае наиболее интенсивно выщелачивались высокосернистые зоны. В результате этого наблюдается отчетливая морфологическая зональность (Рис.56).



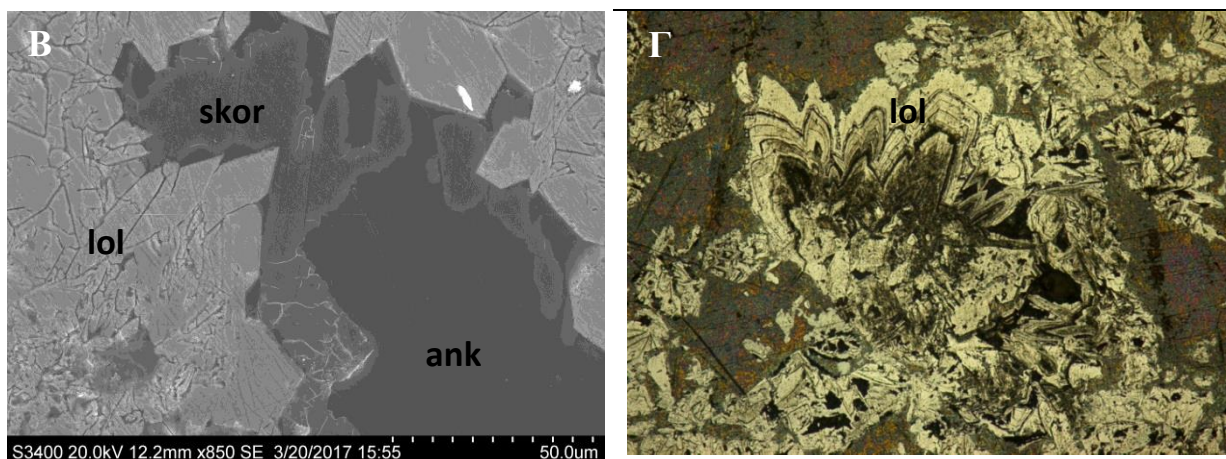
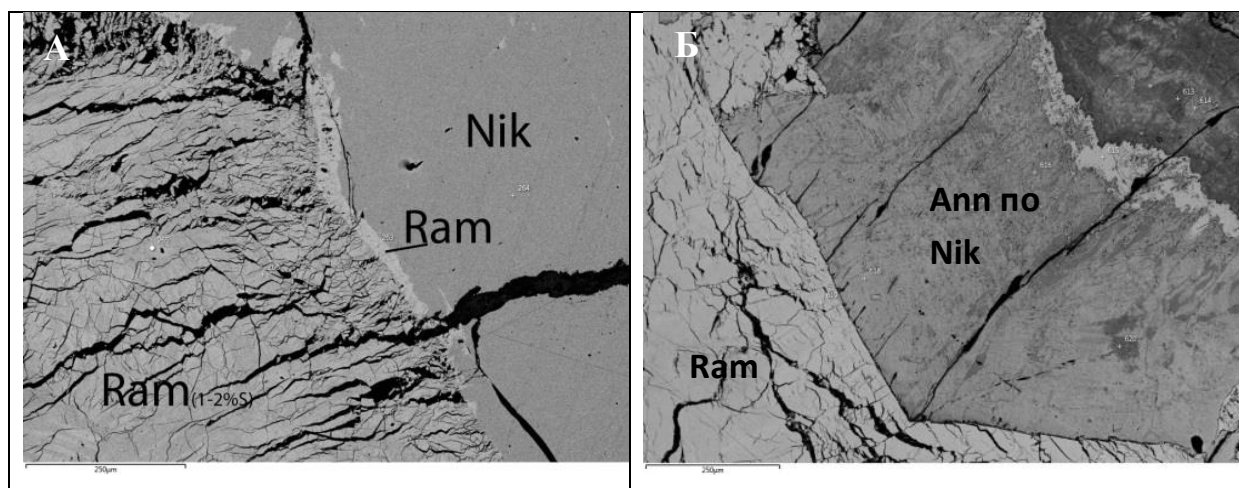


Рис.56. А – изображение в обратноотраженных электронах, обр.№ 3-17 до выщелачивания, Б,В – изображения в обратноотраженных электронах образца №3-17 после выщелачивания, Г – изображение в отрезанном свете после выщелачивания.

раммельсберитом. Второстепенные минералы представлены гематитом, карбонатами, кварцем и др. Содержания никеля и мышьяка в растворе растут пропорционально, и соотношения их в растворе на 26-й день эксперимента составляет 2:1

Интересно заметить, что новообразованные пленки аннабергита покрывают преимущественно никелин, при том что поверхность раммельсбергита является неровной и, соответственно, более удобной для осаждения там вторичных минералов (Рис.57).



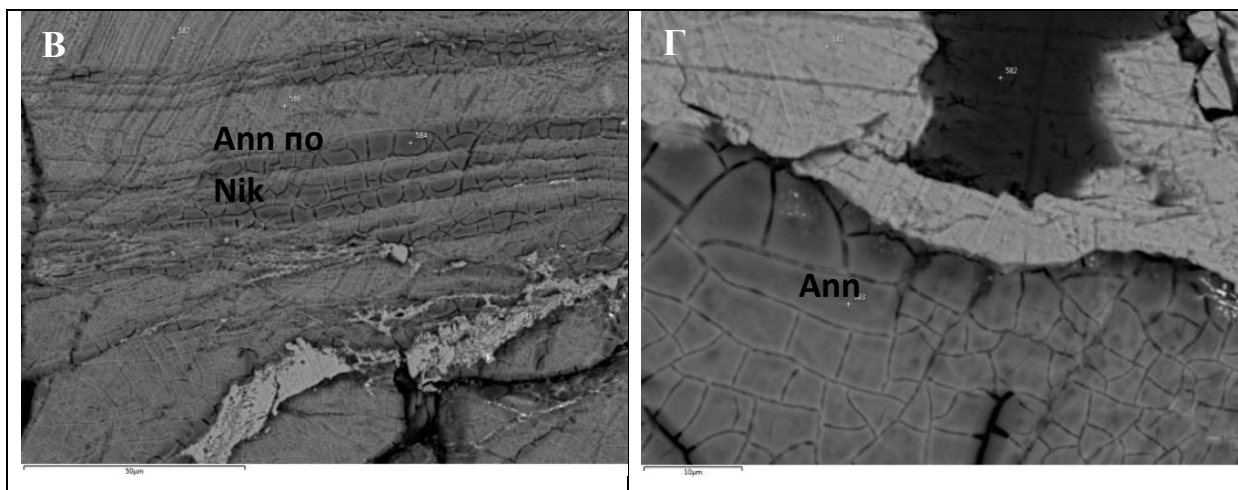


Рис.57. Изображения в обратноотраженных электронах. А – обр.№88 до выщелачивания, Б-Г – обр.№88 после выщелачивания

В образце №2-17 основным минералом также является саффорит, подобно образцу №6. Однако, тут также был обнаружен арсенид железа (Рис.58.). Никель присутствует лишь в виде примеси в саффорите, собственных никелевых фаз не обнаружено. При этом в растворе содержание никеля значительно выше содержаний других анализируемых элементов, а железо присутствует только на пороге обнаружения. Практически полное отсутствие железа в растворе объясняется наличием большого количества пленок скородита, то есть все выщелоченное железо довольно быстро осаждается. Что касается настолько разного соотношения никеля в минералах и в растворе, то это, судя по всему, связано с разной растворимостью этих минералов. Саффорит в данном случае выступает в роли наиболее устойчивого из арсенидов, а арсениды никеля, наоборот, растворяются первыми.



Рис.58. Изображение в обратноотраженных электронах, обр.№2-17 после выщелачивания

В таблице 23 представлены оксидные проценты и формульные коэффициенты по данным микрозондового анализа для новообразованных минеральных фаз.

Химический состав и формульные коэффициенты для аннабергита и скородита по данным микронзондового анализа

минерал	скородит $\text{Fe}(\text{AsO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			аннабергит $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$				
образец	Обр.3-17			Обр.88				
Поле-spectrum	138-685	115-539	115-541	123-583	124-586	125-594	129-613	129-616
Абс.#								
Оксидные проценты								
NiO				45,25	45,70	39,05	46,02	47,10
FeO	40,25	43,06	42,83	1,47	0,52	9,55		
SO ₃				1,88	0,98		1,38	
As ₂ O ₅	59,75	56,94	57,13	51,4	52,80	51,40	52,60	52,90
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Формульные коэффициенты								
Ni				2,76	2,80	2,37	2,81	2,89
Fe	1,04	1,09	1,09	0,09	0,03	0,60		
S				0,11	0,06		0,08	
As	0,96	0,91	0,91	2,04	2,11	2,03	2,10	2,11

Во многих формулах аннабергита наблюдается излишек мышьяка. Объяснить это можно тем, что аннабергит развивается исключительно по арсенидам никеля, где соотношение As:Ni значительно выше. Новообразованные пленки довольно тонкие, поэтому пучок пробивает их. При этом весовой процент кислорода по данным анализа составляет около 30%, что позволяет нам утверждать, что мы имеем дело с арсенатом никеля.

Таким образом, данные эксперимента позволили установить следующее:

1. Растворение арсенидов происходит инконгруэнтно, с образованием арсенатов или гидроксидов металлов.
2. Высокожелезистые и высокосернистые зоны арсенидов растворяются быстрее, что подтверждается морфологической зональностью минералов.
3. Распределение пленок вторичных минералов неравномерно. Скородит и гидроксиды железа обнаружены на разных минералах – карбонаты, кварц, арсениды разных металлов, что говорит о том, что кристаллизация их проходила из раствора. Для аннабергита такой однозначный вывод сделать нельзя, так как аннабергитовые пленки тяготеют к арсенидами никеля.

4. Наиболее устойчивым к выщелачиванию минералом является саффлорит. Арсениды железа растворяются более интенсивно, растворение инконгруэнтное с образованием скородита и гидроксидов железа, поэтому содержания Fe в растворе невелики. Никелевые арсениды, судя по всему, выщелачиваются активнее всего, но сложность тут заключается в том, что во всех образцах присутствуют арсенид и диарсенид никеля вместе, так что вклад каждого из них мы оценить не можем.
5. Карбонатсодержащие жилы способствуют меньшему выщелачиванию мышьяка по сравнению с кварцевыми жилами.
6. Характер кривой выщелачивания во многом зависит от минеральных фаз, а не только от pH раствора. При этом низкие значения pH способствуют максимальной интенсивности растворения в первые дни, затем кривая выполаживается.

Для того, чтобы подтвердить или опровергнуть некоторые из вышеописанных предположений, мы построили диаграмму pH-Eh для системы As-H₂O-Co-Ni-Fe. Построение диаграммы проводилось в программе GMB 7.0, база термодинамических данные дополнялась, в неё были внесены значения для следующих минералов:

Таблица 24

Константы равновесий и значения энергии Гиббса(кДж/моль), использованные для построения диаграмм pH-Eh

Минерал	Формула	lgK или Δ _f G (кДж/моль)	Источник
Аннабергит	Ni ₃ (AsO ₄) ₂ *8H ₂ O	lgK=-25,51	Чарыкова, Кривовичев, 2012
Скородит	FeAsO ₄ *2H ₂ O	lgK=-25,83	Чарыкова, Кривовичев, 2012
Симплезит	Fe ₃ (AsO ₄) ₂ *8H ₂ O	lgK=-44,996	Чарыкова, Кривовичев, 2012
Эритрин	Co ₃ (AsO ₄) ₂ *8H ₂ O	lgK=-28,12	Чарыкова, Кривовичев, 2012
Саффлорит	Co(As ₂)	lgK=-42,8416	Чарыкова, Кривовичев, 2012
Лёллингит	Fe(As ₂)	Δ _f G =-52,09	Кевин Хенке, 2009
Никелин	NiAs	Δ _f G =-67,268	Кевин Хенке, 2009

Построение проводилось для T=25°C, P=1бар, активностей: $a_{\Sigma As}=10^{-3}$, $a_{\Sigma Co}=10^{-3}$, $a_{\Sigma Fe}=10^{-2}$, $a_{\Sigma Ni}=10^{-2}$. Такие активности выбраны на основании средних содержаний этих

элементов в зоне окисления сульфидных месторождений (Чарыкова и др, 2012). Для наглядного сравнения диаграммы наложены друг на друга (рис.59).

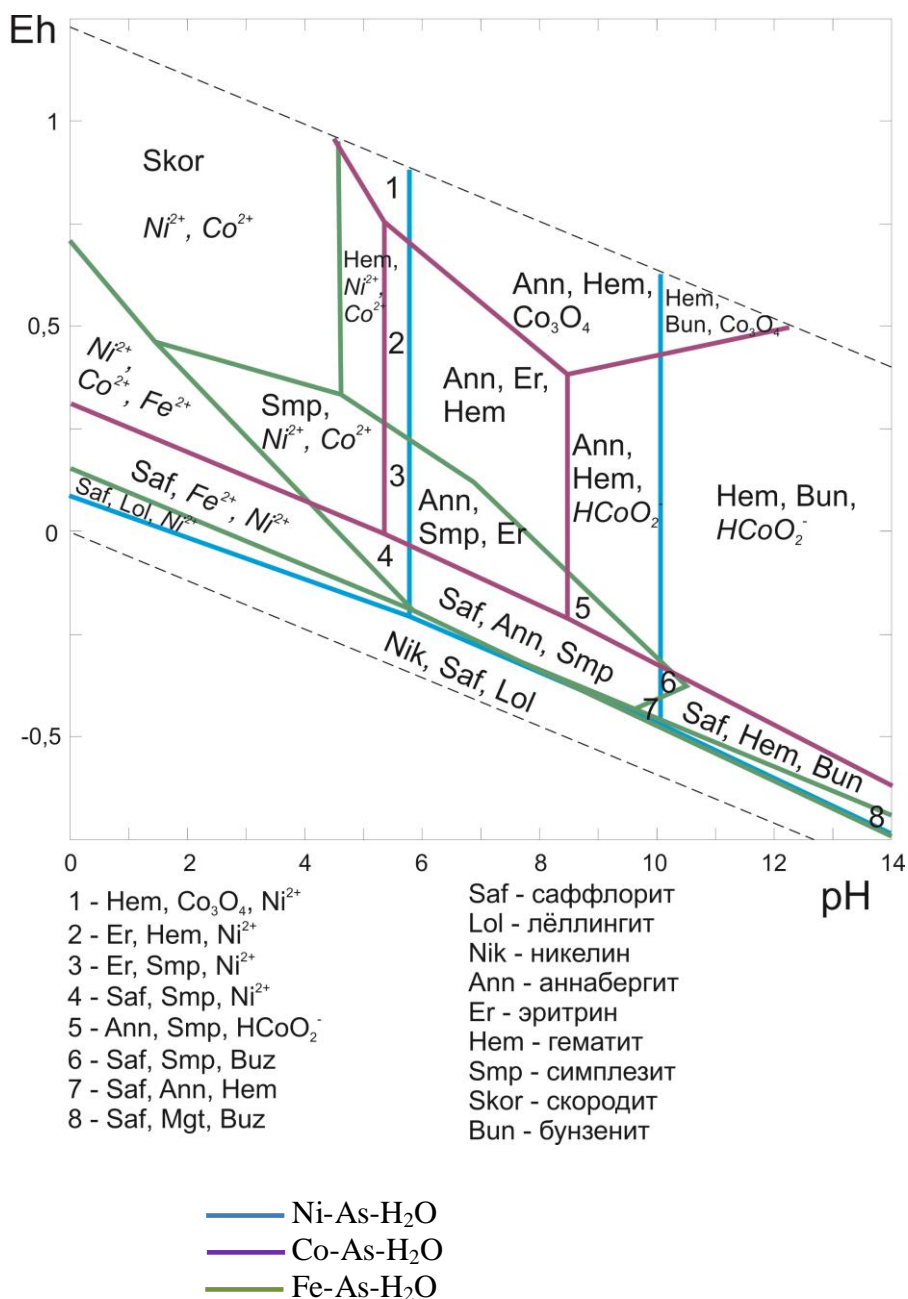


Рис. 59. Диаграмма pH-Eh для системы As-H₂O-Ni-Co-Fe, T=25°C

Как мы видим на диаграмме, арсениды – никелин, саффлорит и лёллингит, - могут существовать вместе при любом pH, и разложение их начинается только при увеличении окислительного потенциала. При этом повышенная кислотность раствора повышает границу окисления арсенидов с -0,75 до 0,1 для никелина и до 0,2 для лёллингита, с -0,6 до 0,3 для саффлорита. Таким образом, при окислении арсенидных руд никелин разлагается первым, никель переходит в раствор в кислых условиях, в щелочных условиях образуется оксид никеля, а при $6 < \text{pH} < 10$ образуется аннабергит – арсенат никеля. Что касается лёллингита, он окисляется почти сразу после арсенида

никеля, и в щелочных условиях сразу переходит в гематит в среде, близкой к нормальной, а при рН от 6 до 9 сначала образуется симплезит – арсенат Fe^{2+} , а затем уже гематит. В кислых условиях железо активно переходит в раствор, связываясь затем в скородит – арсенат Fe^{3+} . Кобальтовый арсенид является наиболее устойчивым к окислению, а кобальт переходит в раствор и в кислых, и в щелочных условиях. Только в условиях, близких к нейтральным, формируется арсенат, а затем оксид кобальта.

Эта диаграмма объясняет поведение арсенидных руд в ходе выщелачивания. Мы имели дело в основном с кислой средой, в результате получили высокие содержания никеля в растворе, низкие содержания железа и кобальта. Из новообразованных минеральных фаз присутствуют скородит - в большом количестве, а также гематит и аннабергит.

Эта диаграмма подтверждает предположение о том, что ряд растворимости арсенидов в нашем случае выглядит так: никелин – самый растворимый, лёллингит, саффлорит – самый устойчивый. Также находит подтверждение, что скородит кристаллизовался из раствора, обогащенного железом, т.к. поля лёллингита и скородита разделяет поле раствора.

Подводя итог, хочется ещё раз обратить внимание на то, что проблема загрязнения водных систем мышьяком действительно стоит остро. Например, химический анализ воды реки Цвиккау-Мульде, на которой как раз стоит месторождение Шлема-Альбероде, показал повышенные более чем в два раза содержания мышьяка ниже месторождения по течению, по сравнению с водами выше месторождения (Jenk U et al, 2009). Содержания мышьяка там уже небольшие, но стоит учитывать что очищение вод и рекультивация проводились тут в течение длительного времени, шахты были затоплены в 90-х годах с дальнейшим очищением вод от токсичных и радиоактивных элементов. Однако, это остается актуальным, т.к. выщелачивание мышьяка происходит не только из арсенидов, полиметаллические сульфидные руды также могут быть источником загрязнения вод мышьяком, и необходимо обращать внимание на грамотное захоронение отходов.

Заключение

В целом минералогия месторождения Шлема-Альбероде очень сложна и богата. Сложность рудообразования заключается в том, что оно происходило не в один этап, трещины в гранитах приоткрывались несколько раз.

Нам удалось определить 30 минеральных видов и изучить их геохимические особенности, установить некоторые парагенетические ассоциации и различные генерации минералов, а также изучить особенности изоморфизма рядов лёллингит-саффлорит-раммельсбергит и скуттерудит-никельскуттерудит.

В работе удалось более подробно описать порядок минералообразования одной из стадий, описанной Томасом Шлотхауэром и отнесённой им к пятиэлементной формации (Ag-Bi-Co-Ni-As). На основании полученных нами данных в пределах этой стадии выделено пять подстадий: карбонатно-уранинитовая, кварц-сульфидная, висмутовая, вторая карбонатно-уранинитовая и карбонатная.

Кроме того, проведен опыт по растворению арсенидов в разных условиях, оценены степени их растворения. Также мы выяснили, арсениды каких металлов вносят большой вклад в загрязнение вод. Эти утверждения также подтверждены диаграммой pH-Eh для системы As-H₂O-Co-Ni-Fe.

Литература

- 1) *Бетехтин А.Г.* Курс минералогии. 1951. 542 с.
- 2) *Величкин В.И., Власов Б.П.* Купольные структуры и гидротермальные урановые месторождения Рудных Гор (Саксония, ФРГ). Геология рудных месторождений. 2011. Том 53. № 1. С. 83–94
- 3) *Копылов Н. И.* Проблемы мышьяксодержащих отвалов цветной металлургии. Цветные металлы. 2013. №3
- 4) *Чарыкова М.В., Кривовчиев В.Г.* Термодинамическое моделирование геохимических процессов в приповерхностных условиях: учеб. пособие. – СПб.: Изд-во С-Петербур. ун-та, 2012 – 183 с.
- 5) *Чарыкова М.В., Кривовчиев В.Г., Денмайер В.* Физико-химические условия образования минералов мышьяка в приповерхностных обстановках. Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 7. Геология. География. № 4 / 2008
- 6) *Чертко Н.К., Чертко Э.Н.* Геохимия и экология химических элементов: Справочное пособие / Издательский центр БГУ, 2008. – с. 140
- 7) *Hiller, A., Schuppan, W.* Geologie und Uranbergbau im Revier Schlema-Alberoda. Sächsisches Oberbergamt. Dresden, Freiberg. (Bergbau in Sachsen 14). 2008. 200s.
- 8) *Jenk U, Meyer J, Paul M* (2009): Flooding of WISMUT's uranium mines after closure – key findings and unexpected effects. 8th IcARd, Skelleftea, Sweden
- 9) *Schlothauer Th., Klemm V., Renno A.D., Kohler A., Schimpf Ch. et al* Chemical and structural investigations on zoned Ni-Co-Fe-triarsenides of the skutterudite-group and its anomalous behavior under hydrous conditions (unpublished).
- 10) *Schlothauer Th., Renno A., Hiller A., Heide G.* The low temperature selenium mineralisation from the U-polymetallic deposit Schlema-Alberoda in the western Erzgebirge (Germany). 2012. P. 1-14 (unpublished).

Прочие источники:

11) СанПиН 2.1.4.1074-01

12) <http://www.hoeckmann.de/> - Atlas Deutschland

13) <http://www.ruff.com/> - Database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals

14) <http://www.wise-uranium.org> - Uranium Mining in Eastern Germany: The WISMUT Legacy