

УДК 549.7

САМОРОДНЫЙ ВИСМУТ, ВЕЙЛЕНДИТ И БЕЙЕРИТ – ПЕРВАЯ НАХОДКА В АЛЛЮВИАЛЬНЫХ ЗОЛОТОНОСНЫХ РОССЫПЯХ ЗААНГАРЬЯ ЕНИСЕЙСКОГО КРЯЖА

С.В. Прибавкин¹, П.С. Козлов¹, С.В. Мазур², И.А. Готтман¹, Д.А. Замятин¹,
С.Г. Суставов³

¹Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург; pribavkin@igg.uran.ru

²Ангарская ГРЭ – филиал ОАО «Красноярскгеология», пос. Мотыгино, Красноярский край

³Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург

THE FIRST FINDING OF NATIVE BISMUTH, WAYLANDITE AND BEYERITE IN ALLUVIAL GOLD PLACER DEPOSITS OF ANGARA REGION, YENISEI RIDGE

S.V. Pribavkin¹, P.S. Kozlov¹, S.V. Mazur², I.A. Gottman¹, D.A. Zamyatin¹, S.G. Sustavov³

¹Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, Ekaterinburg; pribavkin@igg.uran.ru

²Angarsk GSE – branch of OJSC «Krasnoyarskgeology», Motygin, Krasnoyarsk Territory

³Ural State Mining University, Ekaterinburg

В золотоносных аллювиальных россыпях верховьев реки Татарка в Заангарской части Енисейского кряжа гальки висмутовых минералов сложены кристаллическим агрегатом самородного висмута и развивающихся по нему вторичных оксидов, карбонатов, фосфатов. Состав псевдоморфоз по самородному висмуту входят бисмит, бисмутит, бейерит, вейлендит, вейлендит-(Ca), крадаллит-(Bi). Бисмит и бисмутит слагают большую часть псевдоморфоз, образуя сетчатые и зонально-концентрические скрытокристаллические выделения. Бейерит, крадаллит-(Bi) и вейлендит-(Ca) слагают секущие псевдоморфозы прожилки, а вейлендит инкрустирует в них полости растворения. Присутствие не обладающих абразивной стойкостью галек самородного висмута и продуктов его окисления в аллювиальных россыпях рассматривается как поисковый признак близости эродированной зоны окисления висмутсодержащего золото-редкометалльного месторождения.

Илл. 6. Табл. 4. Библ. 20.

Ключевые слова: самородный висмут, вейлендит, бейерит, бисмит, бисмутит, Енисейский кряж, Татарка, золотоносные россыпи.

The pebbles from alluvial gold placer deposits of the upper reaches of the Tatarka river in Angara region, Yenisei Ridge, are composed of bismuth minerals: crystal aggregates of native bismuth and pseudomorphic secondary oxides, carbonates, and phosphates. Secondary minerals include bismite, bismuthite, beyerite, waylandite, waylandite-(Ca), and crandallite-(Bi). The pseudomorphs mainly consist of bismite and bismuthite, which form reticulate and concentric cryptocrystalline aggregates, whereas beyerite, crandallite-(Bi), and waylandite-(Ca) form veins. Waylandite occurs in dissolution cavities. The presence of relatively fresh native bismuth pebbles and products of their oxidation in alluvial placers is considered to be a searching indicator of proximal gold and bismuth-bearing deposit.

Figures 6. Tables 4. References 20.

Key words: native bismuth, waylandite, beyerite, bismite, bismuthite, Yenisei Ridge, Tatarka, placer gold.

Введение

Самородный висмут и висмутин – характерные гипогенные минералы среднетемпературных ассоциаций пегматитов, скарнов, грейзенов и кварцевых жил (Рудные формации..., 1976; Шевырёв, Савко, 2012). В зоне гипергенеза они легко окисляются кислородом, формируя оксиды и соли кислородных кислот: карбонаты, фосфаты, ванадаты (Смирнов, 1951; Яхонтова, Грудев, 1987), которые являются достаточно мягкими и хрупкими минералами, не обладающие абразивной стойкостью. Тем не менее, висмут и продукты его окисления (бисмит, бисмутит) присутствуют в шлихах ряда россыпных месторождений олова, вольфрама, золота, являясь показателем близости коренных источников (Арманд и др., 1985). Наиболее известные примеры их нахождения в россыпях – это месторождение Омчикандя в России, рудник Чоролка и р. Вилаке в Боливии.

В золотоносных россыпях Заангарской части Енисейского кряжа к западу от Татарского гранитоидного массива гальки висмутовых минералов были обнаружены в процессе съёмки золота с промприборов. В 1994 г. такую гальку с подозрением на висмутин обнаружили на р. Бол. Пенченга (рис. 1, точка 1), но её детального исследования не состоялось. В 2005–2013 гг. при отработке россыпи в верховьях р. Татарки геолог Г.М. Голубев в точках 2–4 (см. рис. 1) обнаружил похожие на висмутин гальки, которые при нагревании легко плавилась, что позволило диагностировать их как самородный висмут.

Указанные гальки встречены в россыпях, имеющих схожее геологическое строение: породы плотика представлены образованиями мощной площадной коры выветривания по кварцитам (см. в точке 1 на рис. 1), структурными глинами по гранитам, сланцам, амфиболитам (в точках 2, 3), песками по кварцитам, структурными глинами по сланцам и амфиболитам, мраморами (в точках 3, 4). Мощность песков золотоносного аллювия не превышает 1.5–2 м, а перекрывающего современного аллювия (торфа) 5–7 м. Эти россыпи приурочены к Южно-Енисейской сурьма-золоторудной минерагенической зоне, связанной с денудацией гранитоидов татарско-аяхтинского комплекса неопротерозоя и его метаморфического обрамления, представленного породами пенченгинской свиты палеопротерозоя (Государственная..., 2009).

Анализ производственных геологических отчётов и опубликованной научной литературы не

выявил каких-либо упоминаний о находках в обозначенном районе самородного висмута. Нами впервые демонстрируется уникальный материал, представленный гальками самородного висмута и продуктов его окисления из золотоносного аллювия р. Татарки.

Методы исследования

Визуальное описание минеральных образцов, подготовка препаратов для микронзондового и рентгеноструктурного анализа выполнено с использованием бинокулярного микроскопа Микромед MC2 Zoom 1CR. Диагностика минералов включала: 1) рентгеноструктурный анализ порошкового образца на рентгеновском дифрактометре УРС-5 с диаметром камеры 57.3 мм и нефилтрованным излучением $Fe_{\alpha+\beta}$; 2) регистрацию рамановских спектров на конфокальном спектрометре Horiba LabRAM HR800 Evolution с использованием решёток 600, 1800 шт/мм при возбуждении $He^+ - Ne^+$ и Ar^+ лазером с длиной волны 633 и 514 нм, соответственно, аналитик Ю.В. Щапова; 3) химический анализ на рентгеновском микроанализаторе Самеса SX-100 при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе электронного зонда 20 нА. Для определения катионного состава использовались стандартные образцы Al_2O_3 (для калибровки Al), Cr_2O_3 (Cr), V_2O_5 (V), FeS_2 (Fe, S), $PbTe$ (Pb), $BaSO_4$ (Ba), диопсид (Ca, Si), $LuPO_4$ (P), соответствующие металлы Bi, Ag. Предел обнаружения элементов составил от 0.03 до 0.4 мас. %. Микрофотографии и элементное картирование образцов получены на сканирующем электронном микроскопе JSM-6990LV с ЭДС приставкой INCA Endergy 450 X-Max 80 при ускоряющем напряжении 20 кВ. Элементное картирование выполнялось по линиям: Bi – $M_{a1} = 2.4197$ эВ, Ca – $K_{a1} = 3.6905$ эВ, P – $K_{a1} = 2.0134$ эВ. Комплекс исследований минералов выполнен в Центре коллективного пользования УрО РАН «Геоаналитик», а также в Институте геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск), где проведено изучение состава самородного висмута на микроанализаторе Самеса SX-100.

Минералы висмута в гальках р. Татарки

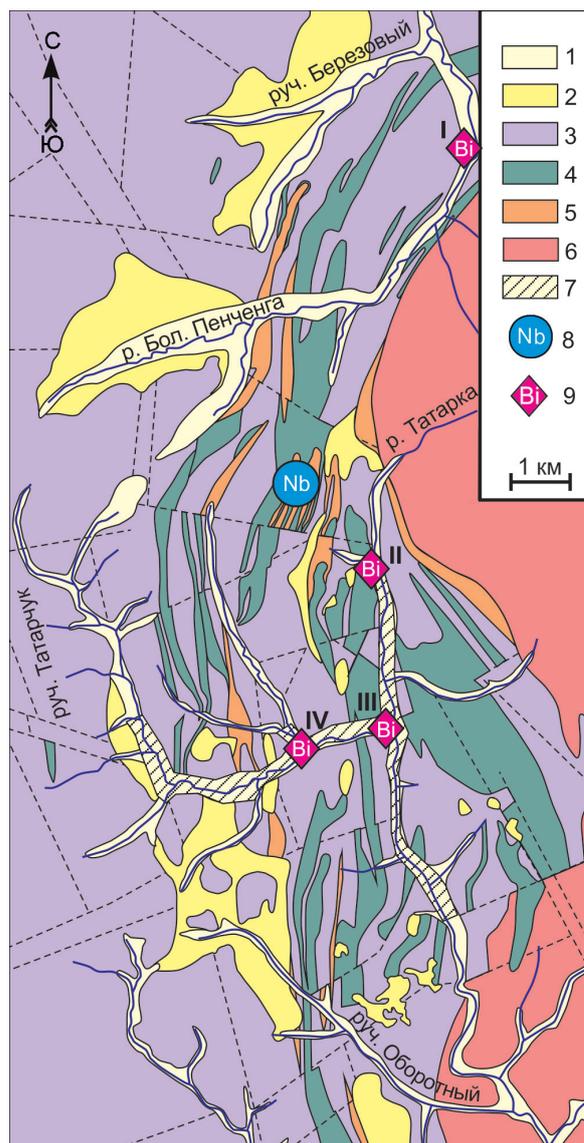
Гальки висмутовых минералов имеют уплощённую, реже округлую форму размерами от 15 до 35 мм. Их окраска серая, местами светло-жёлтая (рис. 2). На поверхности иногда наблюдается бурая

Рис. 1. Геологическая схема района верховьев рек Татарка и Бол. Пенченга, Енисейский край, Красноярский край (по материалам Ангарской ГРЭ, филиал ОАО «Красноярскгеология»).

1 – современные пойменные и русловые отложения; 2 – глины пестроцветные каолиновые со скоплениями бокситов; 3 – метаморфические породы пенченгинской свиты нижнего протерозоя и кординской свиты нижнего рифея: сланцы кварц-серцитовые, кварц-биотит-мусковитовые (местами углеродистые), кварциты, песчаники, мраморы; 4 – индыглинский комплекс: сланцы амфибол-хлоритовые, амфиболиты; 5 – пенченгинский комплекс: камптониты, карбонатиты, щелочные метасоматиты с апатит-редкометалльным оруденением; 6 – татарско-аяхтинский комплекс: граниты, гранодиориты, аплиты, пегматиты; 7 – оработанный полигон Ангарской ГРЭ; 8 – Татарское месторождение апатит-пироклоровых руд; 9 – места находок минералов висмута в россыпях: I – Бол. Пенченга в районе устья р. Ильинки; II – верховья р. Татарки; III, IV – руч. Татарчук.

Fig. 1. Geological scheme of the upper reaches of the Tatarka and Bolshaya Penchenga rivers, Yenisei Ridge, Krasnoyarsk krai (according to Angarsk GSE, OJSC «Krasnoyarskgeologiya» branch).

1 – modern floodplain and channel sediments; 2 – variegated kaolin clays with bauxite; 3 – metamorphic rocks of the Lower Proterozoic Penchenga Formation and Lower Riphean Kordia Formation: quartz-sericite, quartz-biotite-muscovite, and, locally, carbonized schists, quartzites, sandstones, marbles; 4 – Indygly complex: amphibole-chlorite schists, amphibolites; 5 – Penchenga complex: camptonites, carbonatites, alkaline metasomatites with rare metal-apatite mineralization; 6 – Tatar-Ayakhty complex: granites, granodiorites, aplites, pegmatites; 7 – exploited polygon of the Angarsk GSE; 8 – Tatarka apatite-pyrochlore deposit; 9 – places of findings of bismuth minerals in placers: I – Bolshaya Penchenga River, in the mouth of the Il'yinka River; II – the upper reaches of the Tatarka River; III, IV – Tatarchuk Stream.



рубашка из смеси гидроокислов Al, Fe с фосфатами висмута.

В сечении галек устанавливается сложное строение поликристаллического агрегата **самородного висмута** частично или полностью замещённого вторичными минералами. Висмут обладает белой окраской с коричневато-розоватым («кремовым») оттенком и сильным металлическим блеском. Совместно с висмутом встречаются редкие зёрна кварца, окисленного пирита, сидерита. Судя по облику галек, первоначально самородный висмут формировал крупные таблитчатые кристаллы или сростки мелких зёрен, впоследствии замещённых бисмитом совместно с бисмутитом. При этом



Рис. 2. Гальки висмутовых минералов.
Fig. 2. Pebbles of bismuth minerals.

отмечается закономерность между размером кристаллов висмута и морфологией галек, согласно которой галка уплощённой формы формировались по крупным кристаллам или их сросткам, а округлой – по агрегату мелких зёрен разной ориентировки.

В химическом составе самородный висмут содержит небольшие примеси Sb и Pb, не превышающие соответственно 0.55 и 0.25 мас. %. Такие элементы, как Ag, Au, Cu, Te, Se, S находятся в концентрациях ниже или на уровне предела обнаружения микронзонда.

Бисмит и бисмутит слагают большую часть галек и обладают сильным алмазным блеском на плоскостях псевдоморфно-замещённых кристаллов висмута, на сколах выглядят как плотные глиноподобные образования. Окраска их варьирует от серой до соломенно-жёлтой, реже коричневой или бежевой. В срезе они имеют скрытокристаллическую

структуру, но иногда в них встречаются участки, сложенные пластинчатыми кристаллитами до 20–30 мкм, собранными в пачки. Различить эти минералы по внешнему виду невозможно, зато они хорошо отличаются по отражательной способности и характеру возбуждения вторичного рентгеновского излучения (режимы BEC, BES), что позволяет проследить генетические взаимоотношения между фазами (рис. 3а). Согласно таким наблюдениям, отчётливо прослеживается замещение висмута бисмитом и, в редких случаях, бисмутитом, причём встречается развитие бисмутита по бисмиту. Эти взаимоотношения позволяют сделать вывод о том, что первоначально самородный висмут замещался бисмитом, но затем при изменении физико-химических условий началось образование бисмутита как за счёт бисмита, так и самородного висмута.

Диагностика бисмита и бисмутита подтверждена данными химического состава и КР-спектрами

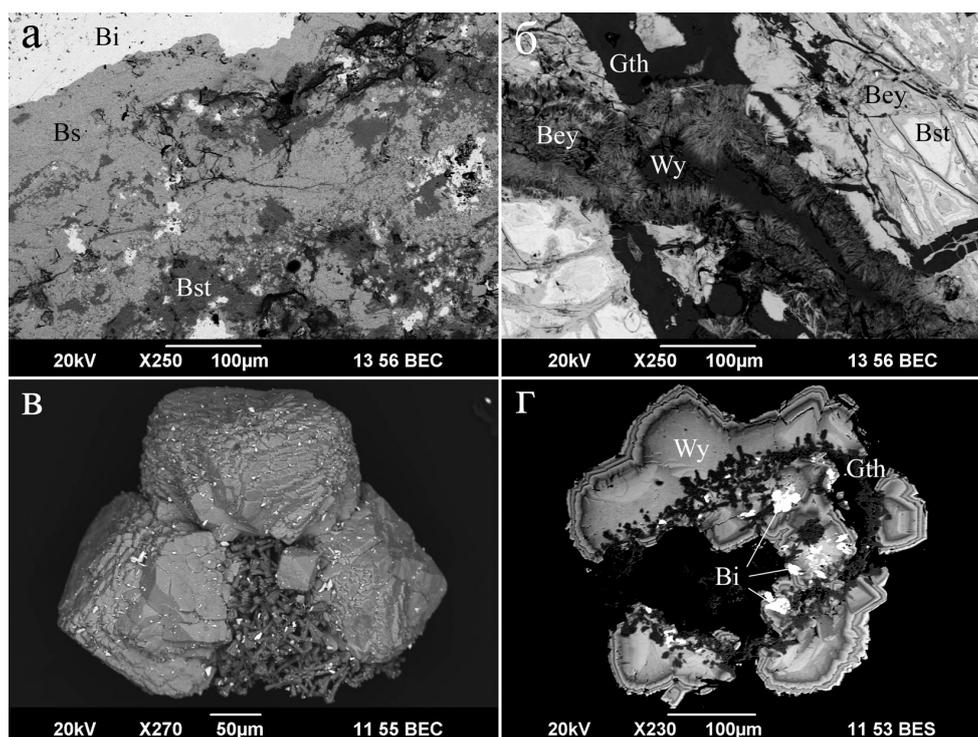


Рис. 3. Взаимоотношения минералов висмута.

а – замещение самородного висмута бисмитом и бисмутитом; б – зонально-концентрические бисмутит-бейеритовые агрегаты, последовательно секущиеся прожилками гётита и прожилками бейерита с вейлендитом; в – сросток кристаллов вейлендита на гётите; г – сечение зональных кристаллов вейлендита, наросших на гётит и содержащих реликты самородного висмута. Bi – висмут, Bs – бисмит, Bst – бисмутит, Bey – бейерит, Wy – вейлендит, Gth – гётит.

Fig. 3. Interrelations of bismuth minerals.

a – replacement of native bismuth by bismite and bismuthite; b – concentric aggregates of bismuthite-beyerite intersected by goethite vein, which is cut by a beyerite-waylandite vein; c – waylandite crystals on goethite; d – cross-section of zonal waylandite crystals with relict native bismuth on goethite. Bi – bismuth, Bs – bismite, Bst – bismuthite, Bey – beyerite, Wy – waylandite, Gth – goethite.

(Рамановской спектроскопии). Средние химические составы минералов приведены в таблице 1, согласно которым бисмит почти не содержит примесей в отличие от бисмутита, состав которого менее строг. Последний характеризуется небольшим содержанием примесей Si, Al, Fe, Ca, Pb, P, S, указывающим или на их изоморфную форму вхождения, или на наличие примеси мельчайших минеральных частиц фосфатов и сульфатов.

Положение индивидуальных спектральных линий на спектрах КР (табл. 2, рис. 4) и их сопоставление с данными синтетических α - Bi_2O_3 и $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$ (Taylor, 1984; Pereira et al., 2014) подтверждает диагностику минералов на основе химического состава. Например, в спектре бисмутита присутствует набор чётких линий в трёх областях: (1) 667 и 693 cm^{-1} ; (2) 1068 cm^{-1} , (3) 1356 и 1402 cm^{-1} . Их частоты близки к частотам собственных колебаний CO_3 -группы в карбонатах, а очень слабые колебания в области 300–600 cm^{-1} , вероятно, возникают из-за движения атомов кислорода в слоях полимеризованных катионов $n(\text{BiO}^{n+})$. Для оксида висмута наблюдается характерный набор линий, соответствующий низкотемпературной полиморфной модификации α - Bi_2O_3 , имеющей моноклинную сингонию, т.е. бисмита.

Бейерит – редкий в природе висмутовый минерал. В составе галек р. Татарки он формирует волокнистые агрегаты, пучки и сферолиты различной плотности, сложенные белыми кристаллами пластинчатого, игольчатого или волосовидного облика. Как правило, его отложение происходит позднее бисмутита вдоль секущих трещин, но иногда отмечаются совместные концентрические агрегаты в составе псевдоморфоз. На основании различной позиции мы выделяем две генерации бейерита: раннюю – в ассоциации с бисмутитом и позднюю – в ассоциации с минералами вейлендит-крандаллитовой серии (см. рис. 3б). Разделяет эти две генерации отложение гётита. Химический состав бейерита достаточно близок стехиометрии (см. табл. 1). Как и бисмутиту, ему присущи примеси P и S, но в меньших количествах.

Минералы **вейлендит-крандаллитовой** серии локализируются в трещинах, секущих псевдоморфозы по висмуту, и образуют снопы и сферолиты молочно-белой окраски или бесцветные изометричные кристаллы ромбоэдрического габитуса (см. рис. 3в). Дебаеграмма этих кристаллов показала хорошее совпадение межплоскостных расстояний и параметров элементарной ячейки (табл. 3)

Таблица 1
Химический состав (мас. %) бисмита (1), бисмутита (2) и бейерита (3)

Table 1
Chemical composition (wt. %) of bismite (1), bismuthite (2), and beyerite (3)

№ п/п	1	2	3
SiO_2	0.20	0.14	0.07
Al_2O_3	–	0.06	0.04
Fe_2O_3	0.07	0.20	0.12
Bi_2O_3	98.36	90.04	74.79
PbO	–	0.35	–
CaO	0.15	0.32	9.03
P_2O_5	–	0.25	0.40
SO_3	–	0.88	0.19
CO_2^*	–	8.50	14.15
Сумма	98.82	100.72	98.81
Расчётные формулы (катионный метод)			
ан. 1	$(\text{Bi}_{1.99}\text{Ca}_{0.01})_{2.00}\text{O}_{3.00}$		
ан. 2	$(\text{Bi}_{1.95}\text{Ca}_{0.03}\text{Pb}_{0.01}\text{Fe}_{0.01})_{2.00}\text{O}_{2.00}(\text{CO}_3)$		
ан. 3	$\text{Ca}_{1.00}(\text{Bi}_{1.99}\text{Fe}_{0.01})_{2.00}\text{O}_{2.00}(\text{CO}_3)_2$		

Примечание. CO_2^* – расчёт; прочерк – содержание компонента ниже предела обнаружения.

Note. CO_2^* – calculated value; dash – below detection limit.

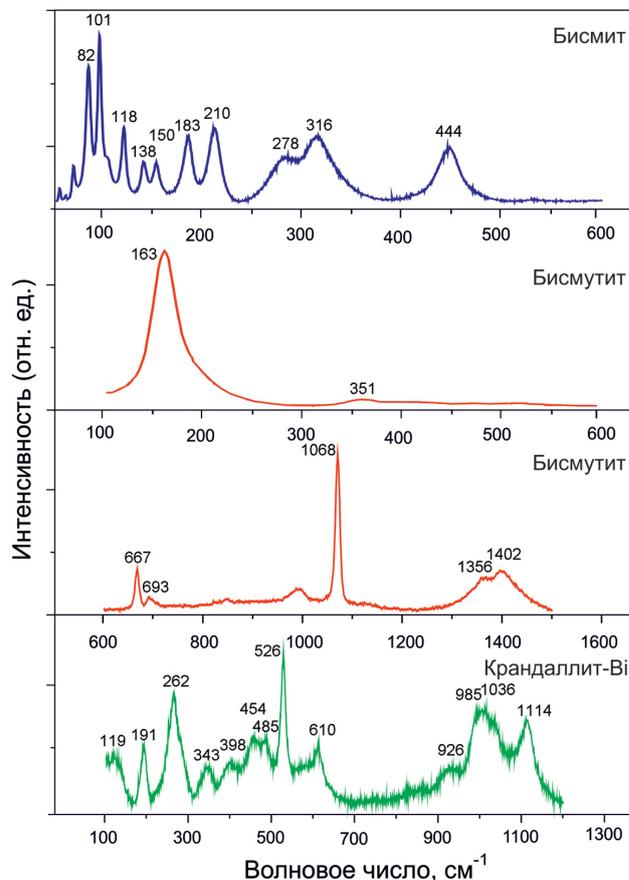


Рис. 4. КР-спектры минералов.
Fig. 4. Raman spectra of minerals.

Таблица 2

Положение индивидуальных линий КР (ν , cm^{-1}) в спектре бисмита, бисмутита и крандаллита-(Bi) в сопоставлении с данными для синтетических $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$, $\text{CaAl}_3(\text{OH})_6(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)$

Table 2

Position of individual Raman lines (ν , cm^{-1}) in spectrum of bismite, bismuthite, and crandallite-(Bi) in comparison with synthetic $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$, and $\text{CaAl}_3(\text{OH})_6(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)$

БИСМИТ	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ синт. (Pereira, 2014)	БИСМУТИТ	$\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$ синт. (Taylor, 1984)	Крандаллит-(Bi)	$\text{CaAl}_3(\text{OH})_6(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)$ синт. (Breitinger et al., 2006)
118.0с	118		118	119ср	
138.2ср	138		158	140сл	
150.6ср	151	162.9с	162	191ср	184
158.4ср	156		172		223
182.7с	183		203	234сл	
209.5с	209		277	262с	258
277.8срш	279		312	287сл	
	313	360слш	351	343ср	340
					365
315.7ш	329		410	398ср	396
413.5слш	409		445	454ср	462
443.7срш	443		519	485ср	
	448	667.3ср	667	526с	528
468.1слш	469	693.5сл	688	557сл	555
531.4слш	528	1068.5ср	1067	586сл	580
		1355.9слш	1360	610ср	615
		1402.1слш	1392	631сл	634
				742сл	720
				833сл	828
				856сл	858
				926ср	
				985сл	982
				1010	
				1036сл	1035
				1054сл	
				1074сл	
				1092сл	
				1114с	1108
				1150сл	1160

Примечание. Съёмка бисмита проведена в области $100\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ (возбуждение лазером 633 nm), бисмутита и крандаллита-Bi – в области $100\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ (возбуждение лазером 514 nm); с, ср, сл, ш, – сильная, средняя, слабая и широкая линии, соответственно.

Note. The spectrum of bismite is registered in the region of $100\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ (laser 633 nm); that of bismuthite and Bi-crandallite is registered in the region of $100\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ (laser 514 nm); с, ср, сл, ш – strong, average, weak, and wide line, respectively.

с вейлендитом А.М. Кларка (Clark et al., 1986), в котором имеются небольшие примеси CaO и BaO порядка одного процента. Сравнение параметров ячейки вейлендита разных месторождений мира (Sejkora et al., 2006; Mills et al., 2010) показывает увеличение параметра c_0 при вхождении в структуру катионов Sr и Ba, тогда как вхождение Ca почти

не оказывает влияния на её размер (Blount, 1974). Размеры ячеек вейлендита и крандаллита близки между собой и не могут быть использованы для характеристики изоморфизма между вейлендитом и крандаллитом.

Изучение состава кристаллов методом элементного картирования показывает хорошо выра-

Таблица 3
Рентгенограмма вейлендита в сравнении с эталоном

Table 3
X-ray diffraction pattern of waylandite compared with standard

Вейлендит (Татарка)		Вейлендит (Clark et al., 1986)		
<i>I</i>	d_a/n	d_a/n	<i>I</i>	<i>hkl</i>
4	(6.23)			
9	5.69	5.67	86	101
5	5.34	5.39	18	003
3	4.86	4.84	15	012
2	(3.88)			
7	3.52	3.492	45	110
5	3.36	3.362	15	104
6	(3.23)			
10	2.94*	2.931	100	113
5	2.85	2.832	17	202
4	2.69	2.696	20	006
3	2.43	2.422	14	204
1	2.38	2.263	11	211
7	2.20*	2.209	33	212
7	2.16*	2.200	33	107
		2.134	14	116
1	2.00	2.016	3	300
		1.990	9	214
		1.918	5	108
5	1.893*	1.888	33	303
		1.867	8	215
4	1.749*	1.746	21	220
		1.681	5	208
		1.668	3	311
		1.661	3	223
2	1.631	1.625	4	217
		1.614	3	306
2	1.597	1.598	11	119
1	1.586	1.563	3	10.10
1	1.493	1.486	11	402
3	1.466*	1.465	9	226
4	1.424*	1.426	9	20.10

Примечание. * – линии, использованные в расчёте параметров элементарной ячейки. Параметры ячейки, Å: $a_0 = 6.995(9)$, $c_0 = 16.15(3)$, $V = 684.62(3) \text{ \AA}^3$ (Татарка); $a_0 = 6.983(4)$, $c_0 = 16.17(5)$, $V = 682.85(9) \text{ \AA}^3$ (Clark et al., 1986).

Note. * – lines used in calculation of the unit cell parameters. The parameters of the unit cell, Å: $a_0 = 6.995(9)$, $c_0 = 16.15(3)$, $V = 684.62(3) \text{ \AA}^3$ (Tatarka); $a_0 = 6.983(4)$, $c_0 = 16.17(5)$, $V = 682.85(9) \text{ \AA}^3$ (Clark et al., 1986).

женную зональность, в которой выделяются зоны богатые Са и бедные Вi (рис. 5). С ростом Са повышается массовая доля Р относительно других элементов, что также выражается на картах распределения в характеристических лучах фосфора. Исследование состава разных зёрен показывает суще-

ствование изоморфной серии между вейлендитом и крандаллитом (табл. 4, рис. 6) и демонстрирует наличие в образцах вейлендита, вейлендита-(Са) и крандаллита-(Вi). В этой серии проявлено гетеро-валентное замещение висмута кальцием по схеме $\text{Bi}^{3+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{OH}^-$; положительная корреляция Ва и Са указывает на более сложный изоморфизм, в котором Вi замещается одновременно и Са, и Ва в соотношении 1 атом Ва на 10 атомов Са. Широкие вариации состава отражаются и в морфологии кристаллов. Так, для вейлендита характерны изометричные расщеплённые кристаллы ромбоэдрического габитуса, а для крандаллита-(Вi) – длиннопризматические кристаллы, собранные в снопы.

КР-спектроскопические исследования образцов вейлендит-крандаллитовой серии подтверждают их диагностику на основе химического и рентгеноструктурного анализа. Например, спектральные данные крандаллита-(Вi) в сопоставлении с синтетическим крандаллитом (см. табл. 2) демонстрируют их структурное подобие. В области 100–1200 см^{-1} регистрируется большое количество индивидуальных линий (см. рис. 4), частоты которых можно условно разделить на три диапазона: (1) 800–1200 см^{-1} ; (2) 400–800 см^{-1} и (3) 100–400 см^{-1} . Указанные диапазоны, согласно общим представлениям о колебательных спектрах сложных оксидов и фосфатов (Nakamoto, 2009), представлены характеристическими валентными (диапазон 1), деформационными (диапазон 2) колебаниями PO_4 и HPO_4 групп, трансляционными колебаниями решётки (диапазон 3). Но в спектре нашего образца отмечается смещение и появление дополнительных слабых линий относительно синтетического крандаллита. Эти линии в третьем диапазоне более близки голяци-ту – стронциевому аналогу крандаллита (Breitinger et al., 2006), но, поскольку в составе тестируемого образца стронций отсутствует, то мы связываем их появление с коллективными деформациями слоёв от вхождения в структуру крандаллита примеси Вi и Ва.

Данные КР вейлендита и вейлендита-Са в литературе отсутствуют, поэтому демонстрация таких данных представляется очень важной. Однако попытка получить качественные спектры этих минералов столкнулась с проблемой возбуждения сильной люминесценции, вследствие чего полученные данные мы не приводим.

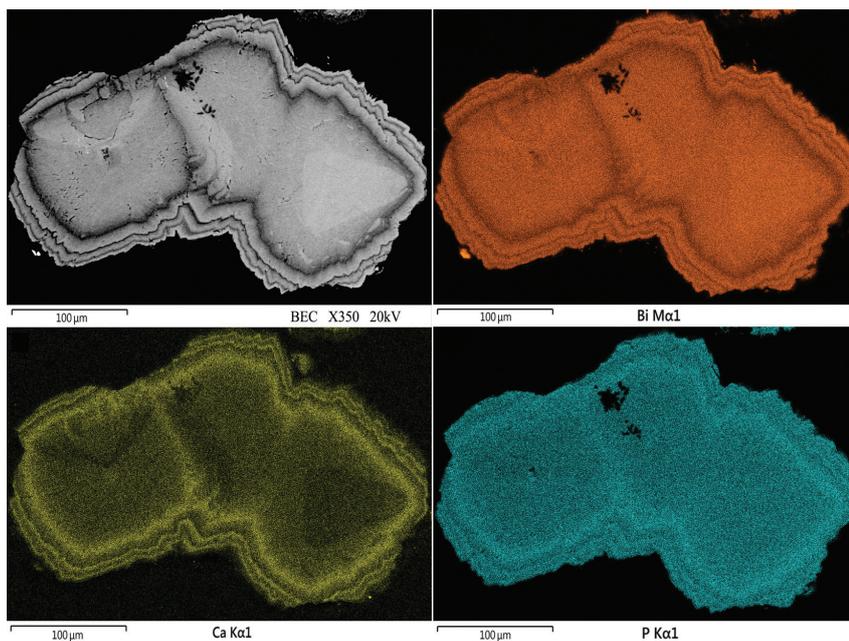


Рис. 5. Зональность состава кристалла вейлендита.

Fig. 5. Chemical zoning of waylandite crystal.

Таблица 4

Химический состав (мас. %) минералов вейлендит-крандаллитовой серии

Table 4

Chemical composition (wt. %) of minerals of the waylandite-crandallite series

№ ан.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	0.11	0.09	0.06	0.07	0.09	0.06	0.09	0.07	0.06	0.07
Al ₂ O ₃	25.93	26.93	27.53	27.10	28.04	27.70	29.20	28.76	29.48	29.51
Fe ₂ O ₃	0.48	0.23	0.21	0.34	0.36	0.19	1.38	0.37	0.22	0.22
Bi ₂ O ₃	34.77	30.08	28.75	29.72	27.97	22.41	15.83	15.78	15.45	14.28
CaO	1.30	2.64	3.01	3.27	3.78	5.96	6.80	6.89	7.07	6.93
BaO	0.26	1.15	0.90	0.76	0.55	1.70	1.48	2.18	2.15	2.20
PbO	0.14	–	0.12	–	–	–	0.32	0.09	–	–
P ₂ O ₅	22.69	25.09	25.38	25.62	25.92	27.36	28.86	29.32	29.25	29.35
Сумма	86.68	86.20	85.96	86.89	86.69	85.37	83.96	83.46	83.68	82.56
Расчётные миналы (мол. %)										
Вейлендит	86.4	70.3	67.5	66.8	62.9	45.0	34.2	33.1	32.1	30.8
Крандаллит	12.7	25.7	29.3	30.6	35.3	49.8	61.0	60.0	61.1	62.0
Горсейксит	0.9	4.1	3.2	2.6	1.9	5.2	4.9	6.9	6.8	7.2
Расчётные формулы (P + Si = 2)										
ан. 1	(Bi _{0.93} Ca _{0.14} Ba _{0.01}) _{1.08} (Al _{3.16} Fe _{0.04}) _{3.20} (P _{0.99} Si _{0.01} O ₄)(PO ₄)(O _{0.69} OH _{5.31}) ₆									
ан. 2	(Bi _{0.73} Ca _{0.26} Ba _{0.04}) _{1.03} (Al _{2.98} Fe _{0.02}) _{3.00} (P _{0.99} Si _{0.01} O ₄)(PO _{3.76} OH _{0.24})(OH) ₆									
ан. 3	(Bi _{0.69} Ca _{0.30} Ba _{0.03}) _{1.02} (Al _{3.01} Fe _{0.02}) _{3.03} (P _{0.99} Si _{0.01} O ₄)(PO _{3.81} OH _{0.19})(OH) ₆									
ан. 4	(Bi _{0.70} Ca _{0.32} Ba _{0.03}) _{1.05} (Al _{2.94} Fe _{0.02}) _{2.96} (P _{0.99} Si _{0.01} O ₄)(PO _{3.68} OH _{0.32})(OH) ₆									
ан. 5	(Bi _{0.65} Ca _{0.37} Ba _{0.02}) _{1.04} (Al _{3.00} Fe _{0.02}) _{3.02} (P _{0.99} Si _{0.01} O ₄)(PO _{3.80} OH _{0.20})(OH) ₆									
ан. 6	(Bi _{0.50} Ca _{0.55} Ba _{0.06}) _{1.11} (Al _{2.81} Fe _{0.01}) _{2.82} (P _{0.99} Si _{0.01} O ₄)(PO _{3.17} OH _{0.83})(OH) ₆									
ан. 7	(Bi _{0.33} Ca _{0.59} Ba _{0.05} Pb _{0.01}) _{0.98} (Al _{2.81} Fe _{0.09}) _{2.90} (P _{0.99} Si _{0.01} O ₄)(PO _{2.96} OH _{1.04})(OH) ₆									
ан. 8	(Bi _{0.33} Ca _{0.59} Ba _{0.07}) _{0.98} (Al _{2.73} Fe _{0.02}) _{2.75} (P _{0.99} Si _{0.01} O ₄)(PO _{2.54} OH _{1.46})(OH) ₆									
ан. 9	(Bi _{0.32} Ca _{0.61} Ba _{0.07}) _{1.00} (Al _{2.80} Fe _{0.01}) _{2.81} (P _{0.99} Si _{0.01} O ₄)(PO _{2.75} OH _{1.25})(OH) ₆									
ан. 10	(Bi _{0.30} Ca _{0.60} Ba _{0.07}) _{0.97} (Al _{2.79} Fe _{0.01}) _{2.80} (P _{0.99} Si _{0.01} O ₄)(PO _{2.63} OH _{1.37})(OH) ₆									

Примечание. 1 – вейлендит, 2–5 – вейлендит-(Ca), 6–10 – крандаллит-(Bi). As, V, Cr, S – не обнаружены.

Note. 1 – waylandite, 2–5 – waylandite-(Ca), 6–10 – crandallite-(Bi). As, V, Cr, S – not detected.

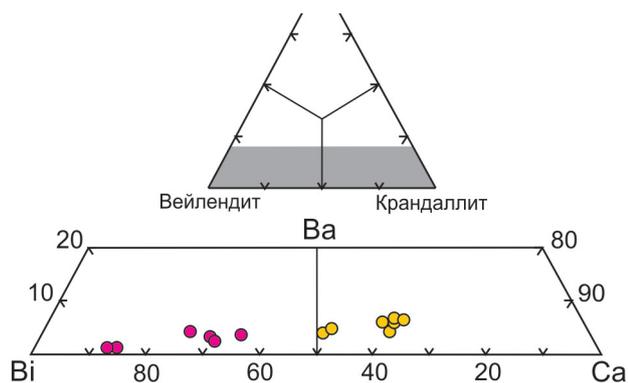


Рис. 6. Диаграмма состава минералов серии вейлендит-крандаллит (мол. %).

Fig. 6. Composition of minerals of waylandite-crandallite series (mol. %).

Обсуждение результатов и выводы

Гипогенные висмутовые минералы в зоне окисления неустойчивы и псевдоморфно замещаются бисмитом или бисмутитом, которые в дальнейшем почти не претерпевают каких-либо заметных изменений. Именно эти оксиды и карбонаты являются самыми распространенными, а в большинстве случаев – единственными минералами висмута в зоне гипергенеза (Смирнов, 1951; Яхонтова, Грудев, 1987). Они весьма устойчивы и даже переходят в россыпи аллювиально-делювиального типа (Копчёнова, 1951). В отличие от них, бейерит и вейлендит, напротив, редкие минералы, находки которых представляют интерес для минералогов. Их редкость на территории России подтверждается упоминанием бейерита лишь в составе продуктов замещения висмута пегматитов Алакуртти Мурманской области (Евсеев, 2011); находки же вейлендита авторам неизвестны. Тем не менее, наличие этих минералов позволяют проследить эволюцию соединений висмута в зоне гипергенеза рудных месторождений и может служить «паспортом» того или иного месторождения.

Процесс окисления минералов висмута обычно рассматривают на примере висмутита (Смирнов, 1951), который под действием $H_2O + O_2$ или H_2SO_4 образует тот или иной сульфат висмута. Эти сульфаты чрезвычайно неустойчивы и легко гидролизуются даже в кислых растворах, переходя в основные сульфаты, и в конечном итоге замещаясь оксидом висмута (бисмитом). При наличии же в водах CO_2 гидролитический распад висмутовых сульфатов может сопровождаться осаждением висмута

в виде основных карбонатов (бисмутита), столь же труднорастворимых, как и оксид висмута. Эти карбонаты затем могут возникать и из оксида висмута путём обработки его водами, несущими CO_2 . Вышесказанное справедливо и для самородного висмута, который в зоне окисления также превращается в бисмит или бисмутит.

Наши наблюдения показывают, что самородный висмут замещается бисмитом, по которому в дальнейшем развивается бисмутит, следуя обычной схеме формирования зоны окисления. Этот процесс происходит в околонейтральной или щелочной среде при $pH > 6$ и концентрации в растворе Bi менее 10^{-6} (Brookins, 1988). Однако при повышении концентрации Bi появление бисмита становится возможным и в кислой среде (Яхонтова, Грудев, 1987). Последующее замещение бисмита бисмутитом скорее связано с ростом активности CO_2 в растворе, нежели значимым изменением pH . Тем не менее, предположить некоторое увеличение pH нам позволяет наблюдаемая смена бисмутита бейеритом, поскольку отложение кальциевых минералов проходит легче в щелочной среде. При этом источником CO_2 и Ca могли являться карбонаты рудных тел или вмещающих пород, массовое растворение которых способно спровоцировать обрушения в зоне окисления и запустить механизм растворения и переотложения минералов висмута. Именно с такой перестройкой в зоне окисления мы связываем формирование поздних генераций бейерита и, особенно, минералов серии вейлендит-крандаллит, локализующихся в трещинах и полостях растворения бисмит-бисмутитовых псевдоморфоз.

Заметим, что формирование минералов алуанитовой супергруппы, членами которой являются вейлендит и крандаллит как фосфатов и основных карбонатов висмута, обычно связано со щелочными условиями (Nriagu, 1984). Однако наличие полостей растворения указывает либо на предшествующий отложению вейлендита этап повышения кислотности растворов, либо на интенсивный водообмен. Подобные взаимоотношения между основными карбонатами и фосфатами висмута, по-видимому, обычны. Например, растворение бисмутита и отложение на его месте фосфатов и ванадатов висмута наблюдалось нами на Свердловском месторождении золота (Прибавкин, Замятин, 2015), а также отмечалось и ранее (Uehara, Shirose, 2013).

Наличие крупных галек минералов висмута в золотоносных россыпях р. Татарки является следствием размыва зоны окисления и может рассматриваться в качестве поискового минералогического признака на обнаружение коренного висмутосодержащего месторождения. Однако геолого-промышленный тип месторождения за неимением дополнительной информации о сопутствующих висмуту минералах установить сложно. В районе находок висмута располагаются связанные с гранитоидами Татарского массива пункты минерализации и шлиховые ореолы Au, W, Sn, Mo, а также линейные коры выветривания карбонатитов Татарского фосфатно-ниобиевого месторождения. С некоторой долей уверенности можно говорить о связи минералов висмута в россыпях Бол. Пенченги с шеелитовыми скарнами Ильинского W(Mo, Bi) рудопроявления (Государственная..., 2009). В россыпях верховьев р. Татарки висмут и продукты его окисления могут быть связаны с неглубокозалегающим массивом гранитоидов, не вскрытым эрозией и сопровождаемого Au- и Bi-содержащими жилами, по времени сопряжённых с образованием грейзенов и скарнов. Отметим и тот факт, что ещё в 80-х годах начальник геологического отдела АГРЭ В.А. Лисин на основании анализа результатов литохимии в северо-западном обрамлении Татарского массива предположил возможную генетическую связь висмута с золотом.

В заключении подчеркнём, что гальки самородного висмута и продуктов его окисления, сложенные бисмитом, бисмутитом, бейеритом, вейлендитом (минералами, не обладающими абразивной стойкостью), указывают на наличие в районе россыпей, вскрытых эрозией редкометалльных или золото-редкометалльных рудопоявлений, а возможно и месторождения, что обосновывает постановку поисковых работ. Наличие в составе псевдоморфоз таких редких минералов, как бейерит и вейлендит, является отличительной чертой зоны окисления, связанной с особенностями литологической и гидрологической обстановками в районе предполагаемого месторождения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-05-00576 и программы УрО РАН (проект № 15-18-5-24).

Литература

Арманд Н.Н., Белоусов В.Д., Быховский Л.З., Карташов И.П., Патык-Кара Н.Г., Разумихин Н.В., Рыжов Б.В., Трофимов В.С., Флеров И.Б., Яблоков К.В. (1985) Словарь по геологии россыпей. М.: Недра, 210 с.

Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1000000 (третье поколение). Серия Ангаро-Енисейская. Лист О-46 – Красноярск (2009) Объяснительная записка. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 500 с.

Евсеев А.А. (2011) Атлас для минералога. Россия и бывший СССР. Москва, 248 с.

Копчёнова Е.В. (1951) Минералогический анализ шлихов. М.: Госгеолиздат, 207 с.

Прибавкин С.В., Замятин Д.А. (2015) Минералогия Cu, Pb, Bi в зоне окисления Свердловского месторождения золота (первые данные). *Ежегодник-2014*. Екатеринбург: ИГТ УрО РАН, **162**, 184–187.

Рудные формации эндогенных месторождений. Формации эндогенных месторождений вольфрама, олова и флюорита (1976). Под. ред. Г.А. Соколова. М.: Наука, **1**, 343 с.

Смирнов С.С. (1951) Зона окисления сульфидных месторождений. М.: АН СССР, 334 с.

Шевырёв Л.Т., Савко А.Д. (2012) Рудные месторождения России и Мира. Справочник и учебное пособие. *Труды НИИ геологии ВГУ*. Воронежский гос. ун-т, (70), 284 с.

Яхонтова Л.К., Грудев А.П. (1987) Минералогия окисленных руд: Справочное пособие. М.: Недра, 198 с.

Blount A.M. (1974) The Crystal Structure of Crandallite. *Am. Mineral.*, **59**, 41–47.

Breitinger D.K., Brehm G., Mohr J., Colognesi D., Parker S.F., Stolle A., Pimpl Th.H., Schwab R.G. (2006) Vibrational spectra of synthetic crandallite-type minerals – optical and inelastic neutron scattering spectra. *J. Raman Spectrosc.*, **37**, 208–216.

Brookins D.G. (1988) Eh-pH Diagrams for Geochemistry bismuth. New York: Springer-Verlag, 171 p.

Clark A.M., Couper A.G., Embrey P.G., Fejer E.E. (1986) Waylandite: new data, from an occurrence in Cornwall, with a note on «agnesite». *Mineral. Mag.*, **50**, 731–733.

Mills S.J., Kampf A.R., Raudsepp M., Birch W.D. (2010) The crystal structure of waylandite from Wheal Remfry, Cornwall, United Kingdom. *Mineral. Petrol.* **100**, 249–253.

Nakamoto K. (2009) Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part. A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. Sixth Edition. John Wiley & Sons, Inc. 419 p.

Nriagu I.O. (1984) Formation and stability of base metal phosphates in soils and sediments. *Phosphate Minerals*, 318–329 p.

Pereira A.L.J., Gomis O., Sans J.A., Pellicer-Porres J., Manjón F.J., Beltran A., Rodríguez-Hernández P., Muñoz A. (2014) Pressure effects on the vibrational properties of α -Bi₂O₃: an experimental and theoretical study. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **26**, 225–401.

Sejkora J., Škoda R., Ondruš P., Beran P., Süsser C. (2006) Mineralogy of phosphate accumulations in the Huber stock, Krásno ore district, Slavkovský les area, Czech Republic. *Journ. Czech Geol. Soc.*, **51**, 103–147.

Taylor P., Sunder S., Lopata V.J. (1984) Structure, spectra, and stability of solid bismuth carbonates. *Can. J. Chem.*, **62**, 2863–2873.

Uehara S., Shirose Y. (2013) Namibite and hechtsbergite from the Nagatare mine, Fukuoka Prefecture, Japan. *J. Mineral. Petrol. Sci.* (108), 105–110.

References

Armand N.N., Belousov V.D., Byhovskij L.Z., Kartashov I.P., Patyk-Kara N.G., Razumihin N.V., Ryzhov B.V., Trofimov V.S., Flerov I.B., Jablov K.V. (1985) [Dictionary of placer geology]. M.: Nedra, 210 p. (in Russian)

[State geological map of the Russian Federation. Scale 1: 1000000 (third generation). Angara-Yenisei Series. Sheet O-46 – Krasnoyarsk.] (2009). SPb.: VSEGEI, 500 p. (in Russian)

Evseev A.A. (2011) [Atlas for mineralogists. Russia and the ex USSR]. M., 248 p. (in Russian)

Kopchenova E.V. (1951) [Mineralogical analysis of concentrates]. M.: Gosgeolizdat, 207 p. (in Russian)

Pribavkin S.V., Zamjatin D.A. (2015) [Mineralogy of Cu, Pb, Bi in the oxidation zone of the Sverdlovskoye gold deposit (first data)]. *Ezhegodnik-2014*. Ekaterinburg: IGG UrO RAN, **162**, 184–187. (in Russian)

[Ore formations of endogenous deposits. Vol. 1. Formations of endogenous deposits of tungsten, tin and fluorite] (1976). Ed. G.A. Sokolov. M.: Nauka, 343 p. (in Russian)

Smirnov S.S. (1951) [Oxidation zone of sulfide deposits]. M.: AN SSSR. 334 p. (in Russian)

Shevyryov L.T., Savko A.D. (2012) [Ore deposits of Russia and the World. Handbook and manual]. Trudy NII geologii VGU. **70**. Voronezhskij gos. un-t, 284 p. (in Russian)

Jahontova L.K., Grudev A.P. (1987) [Mineralogy of oxidized ores: Handbook and manual]. M.: Nedra, 198 p. (in Russian)

Поступила в редакцию 15 мая 2017 г.