

А.Н. НЕКРАСОВА, С.М. САНДОМИРСКАЯ, Н.Г. ЧУВИКИНА  
**МИНЕРАЛЫ ОЛОВА В РУДАХ ВУЛКАНОГЕННОГО  
 ЗОЛОТО-СЕРЕБРЯНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Повышенная золотоносность и оловоносность являются важной геохимической особенностью территории Востока СССР. Как показано И.Я. Некрасовым на примере месторождений Яно-Колымского пояса, наряду со скоплениями золота и олова в пространственно обособленных зонах встречаются месторождения с повышенными концентрациями обоих компонентов. В месторождениях золото-кварцевой формации в качестве постоянной примеси в рудах отмечается касситерит, а в касситерит-кварцевых и касситерит-сульфидных месторождениях часто присутствует золото, которое рассеяно в сульфидах [1]. На рассматриваемом в настоящей работе месторождении, относящемся к вулканогенному типу, золото-серебряная и олово-серебряная минерализации тесно связаны друг с другом, формируются в рамках одной стадии и фашиально сменяют друг друга в вертикальной плоскости жил [2].

Месторождение расположено во внешней зоне вулканогенного пояса. Оно приурочено к палеовулканической постройке, сложенной осадочно-вулканогенными и субвулканическими образованиями мелового возраста. Жилы, несущие оруденение, локализованы в субвулканических телах преимущественно андезит-дацитового состава. В рудах месторождения установлено более 60 минералов, список которых приведен в табл. 1. Основную массу жильного выполнения (около 98%) составляют кварц, кальцит и адуляр, другие минералы присутствуют в рудах в качестве примеси. На долю рудных минералов приходится не более 0,5–1,5%. Размер их выделений не превышает сотых-десятых долей миллиметра.

Рудные тела сформировались в пять стадий, среди которых две продуктивные, различающиеся как по текстурно-структурным особенностям, так и по составу рудной минерализации и содержаниям полезных компонентов. Минералы олова — канфильдит, касситерит, станнин и франкеит (?) — отложились в раннюю, наиболее продуктивную стадию.

*Канфильдит* ( $Ag_8SnS_6$ ) — сравнительно редкий минерал. В заметных количествах он был установлен лишь в некоторых олово-серебряных месторождениях Боливии, Аргентины и Мексики. В последние годы канфильдит был обнаружен в качестве примеси в рудах ряда полиметаллических и оловянных месторождений как за рубежом [3–7], так и в СССР [8, 9]. В месторождениях золота находки канфильдита крайне редки. Рассматриваемое месторождение — один из немногих примеров, где этот минерал, хотя и встречается в мелких выделениях, но распространен достаточно широко. Он входит в состав двух продуктивных ассоциаций минералов: золото-канфильдит-фрейбергит-халькопиритовой, развитой на верхних и средних горизонтах месторождения, и сереброносной галенит-канфильдитовой, установленной на глубоких горизонтах. Во втором случае канфильдит является практически единственным минералом, с которым связаны повышенные концентрации серебра и олова в рудах.

На верхних и средних горизонтах месторождения канфильдит встречается в сростании с халькопиритом, галенитом, фрейбергитом, электрумом, кюстелитом, станнином, франкеитом (?) и сфалеритом. Последний, как правило, замещается канфильдитом. Размер выделений канфильдита в данной ассоциации не превышает 0,2–0,3 мм, обычно — сотые доли миллиметра. На глубоких горизонтах выделения канфильдита крупнее, до 1–1,5 мм. Наблюдается он в сростании с галенитом, халькопиритом и сфалеритом. Форма выделений канфильдита и в том и в другом случае неправильная, интерстициальная.

В отраженном свете канфильдит серый, со слабым розовато-фиолетовым оттенком, который четко виден в присутствии аргентита, развивающегося по канфильдиту в зоне гипергенеза. Рядом с галенитом оттенок минерала воспринимается как

Таблица 1  
 Минеральный состав руд золото-серебряного месторождения

Минералы	Главные	Второстепенные	Редкие
	Гипогенные		
Жильные	Кварц Адуляр Кальцит	Гидрослюда Железистый карбонат Хлориты Монтмориллонит Каолинит Диккит Халцедон Кварцин Доломит Цеолиты Апатит	Манганокальцит Барит Пренит Сфен
Рудные	Пирит Сфалерит Халькопирит Канфилдит Фрейбергит Теннантит Науманнит Полибазит  Электрум Серебро	Галенит Марказит Станнин Пирагирит Золото Кюстелит	Агвиларит Берцелианит (?) Умангит (?) Миаргирит (?) Прустит (?) Франкеит (?) Алларгентум Серебряные кол- чеданы Арсенопирит Пирротин Киноварь Касситерит Самородные элемен- ты: свинец, медь, ртуть*
	Минералы зоны окисления		
	Гидроокислы же- леза Окислы и гидро- окислы марганца	Алуминит Ярозит Лейкоксен Кераргирит	Аргентит Халькозин Ковеллин Тенорит Азурит Клокманит (?) Самородная сера*

\* По данным С.И. Храмченко, Л.Г. Епифановой (1976 г.).

слабо зеленоватый. Отражательная способность канфилдита для  $\lambda = 656,3; 589,8; 546,1$  нм равна соответственно 22,1; 21,9; 23,2%. Микротвердость, замеренная на приборе ПМТ-3 при нагрузках 10–20 г, равна 139 кг/мм<sup>2</sup> (среднее арифметическое 5 замеров).

Химический состав канфилдита изучен на рентгеноспектральном микрозонде "Камебакс". Измерения проводились при ускоряющем напряжении 20 кв, токе 5 нА, диаметре зонда 1 м. Элементы анализировались по спектральным линиям: AgL<sub>α</sub>, CuK<sub>α</sub>, SnL<sub>α</sub>, GeK<sub>α</sub>, SK<sub>α</sub>, SeK<sub>α</sub>. Эталоном служили: чистые металлы Ag, Cu, Ge, соединения SnO<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub> и CdSe. Замеренные интенсивности пересчитывались в концентрации по программе "Карат" на ЭВМ Минск-32. Результаты анализов приведены в табл. 2.

Канфилдит на рассматриваемом месторождении представлен селеносодержащей разновидностью, установленной впервые [10]. Содержание селена в минерале колеблется от 3,78 до 13,2%. Максимальное количество селена установлено в образце из галенит-канфилдитовой ассоциации с наиболее глубокого горизонта месторождения (ан. 8, табл. 2). Содержание серебра во всех образцах ниже, чем у теоретического канфилдита, на 3,6–13,6 вес. %, причем намечается тенденция уменьшения количества серебра в минерале в направлении от верхних горизонтов к нижним (от 69,90 до 59,86%). Практически во всех образцах присутствует медь (0,07–1,90%), изоморфно замещающая серебро. Из ранее опубликованных в литературе анализов

Таблица 2  
Химический состав канфильдита, вес. %

Образец	Ag	Cu	Sn	Ge	S	Se	Te	Сумма
1*	69,9	—	10,9	—	13,6	5,5	—	99,9
2	68,80	0,07	9,37	0,03	12,52	7,52	—	98,61
3*	63,50	0,12	11,12	—	15,90	7,50	—	98,14
4	60,00	0,05	11,37	—	14,90	12,80	—	99,12
5	63,95	0,30	11,27	1,01	18,43	3,78	—	98,84
6	64,76	0,27	11,20	0,97	16,71	4,83	—	98,74
7	65,37	0,29	10,81	0,94	16,80	4,82	—	99,00
8	59,86	0,10	10,98	—	14,40	13,20	—	98,54
9	67,99	0,23	9,58	0,06	14,75	6,34	—	98,95
10	65,90	0,09	11,20	0,08	15,20	5,90	—	98,37
11	67,15	0,76	9,57	1,42	14,47	5,64	—	99,01
12	66,51	1,51	10,51	1,43	14,62	5,65	—	99,76
13*	68,1	1,9	10,6	—	11,2	10,1	—	101,9
14	65,12	—	10,57	—	13,95	—	8,69	98,33
15	71,3	—	11,8	—	16,2	—	0,8	100,1
16*	73,1	—	10,9	—	15,5	—	—	99,5
17	73,5	—	10,1	—	16,4	—	—	100,0

Кристаллохимические формулы

1.  $Ag_{7,87}Sn_{1,12}(S_{5,15}Se_{0,85})_6$
2.  $(Ag_{7,82}Cu_{0,01})_{7,83}(Sn_{0,97}Ge_{0,01})_{0,98}(S_{4,79}Se_{1,21})_6$
3.  $(Ag_{5,97}Cu_{0,02})_{5,99}Sn_{0,95}(S_{5,04}Se_{0,96})_6$
4.  $(Ag_{5,32}Cu_{0,01})_{5,33}Sn_{0,92}(S_{4,45}Se_{1,55})_6$
5.  $(Ag_{5,71}Cu_{0,05})_{5,76}(Sn_{0,91}Ge_{0,13})_{1,04}(S_{5,54}Se_{0,46})_6$
6.  $(Ag_{6,19}Cu_{0,04})_{6,23}(Sn_{0,97}Ge_{0,14})_{1,11}(S_{5,37}Se_{0,63})_6$
7.  $(Ag_{6,22}Cu_{0,05})_{6,27}(Sn_{0,93}Ge_{0,13})_{1,06}(S_{5,37}Se_{0,63})_6$
8.  $(Ag_{5,40}Cu_{0,02})_{5,42}Sn_{0,90}(S_{4,37}Se_{1,63})_6$
9.  $(Ag_{7,00}Cu_{0,04})_{7,04}(Sn_{0,90}Ge_{0,01})_{0,91}(S_{5,11}Se_{0,89})_6$
10.  $(Ag_{6,68}Cu_{0,02})_{6,70}(Sn_{1,03}Ge_{0,01})_{1,04}(S_{5,18}Se_{0,82})_6$
11.  $(Ag_{7,15}Cu_{0,14})_{7,29}(Sn_{0,93}Ge_{0,22})_{1,15}(S_{5,18}Se_{0,82})_6$
12.  $(Ag_{7,01}Cu_{0,19})_{7,20}(Sn_{1,01}Ge_{0,22})_{1,23}(S_{5,19}Se_{0,81})_6$
13.  $(Ag_{7,98}Cu_{0,38})_{8,36}Sn_{1,12}(S_{4,39}Se_{1,61})_6$
14.  $Ag_{7,20}Sn_{1,06}(S_{5,19}Te_{0,81})_6$
15.  $Ag_{7,75}Sn_{1,17}(S_{5,93}Te_{0,07})_6$
16.  $Ag_{8,41}Sn_{1,14}S_6$
17.  $Ag_8SnS_6$

\* Анализы выполнены на микрозонде JXA-5 в лаборатории рудной микроскопии геологического факультета МГУ. Измерения проводились при ускоряющем напряжении 25 кв, диаметре зонда 20 мк с использованием спектральных линий:  $AgL_{\alpha}$ ,  $SnL_{\alpha}$ ,  $SeL_{\alpha}$ ,  $SK_{\alpha}$ . Эталоны: чистые металлы Ag, Sn, Ge и пирротин (на S). Аналитик Ю.С. Бородаев.

Примечание. Ан. 1—13 — образцы из золото-серебряного м-ния; ан. 14 — обр. из м-ния Ревелсток, Британская Колумбия [4]; ан. 15 — обр. из м-ния Айнавetskое [9]; ан. 16 — обр. из р/п Дождливое (Камчатка); ан. 17 — теоретический состав  $Ag_8SnS_6$ .

канфильдитов из других месторождений медь (доли %) была отмечена лишь в одном случае (месторождение Пршибрам) [5]. Присутствие германия в канфильдите установлено в 8 из 13 проанализированных образцов, причем только в двух образцах содержание его достигает 1,42—1,43 %, в остальных не превышает 1 %. Характерно, что в опубликованных в литературе 8 анализах канфильдитов из различных месторождений мира, выполненных на рентгеноспектральных микрозондах, германий ни в одном случае не отмечался. Возможно, ограниченный изоморфизм между оловом и германием в канфильдитах связан с сравнительно низкими температурами образования месторождений. Так, как показали экспериментальные исследования псев-

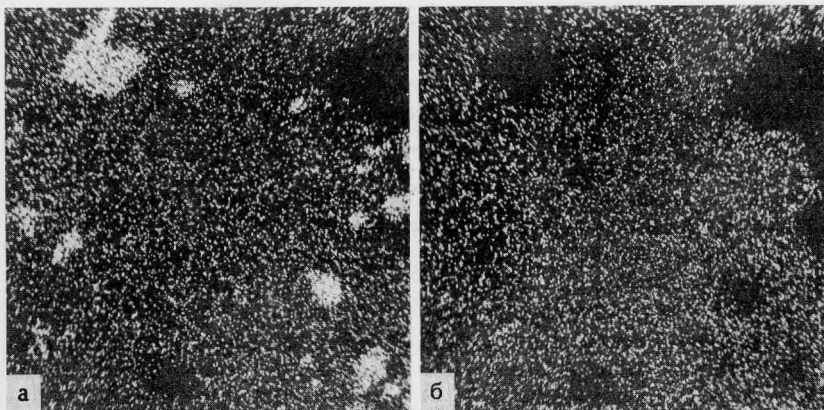


Рис. 1. Вростки касситерита (белое) в канфильдите с верхнего горизонта  
Снимок на микрозонде в рентгеновских лучах Sn  $L_{\alpha}$  (а); б — то же в рентгеновских лучах Ag  $L_{\alpha}$ , увел. 800

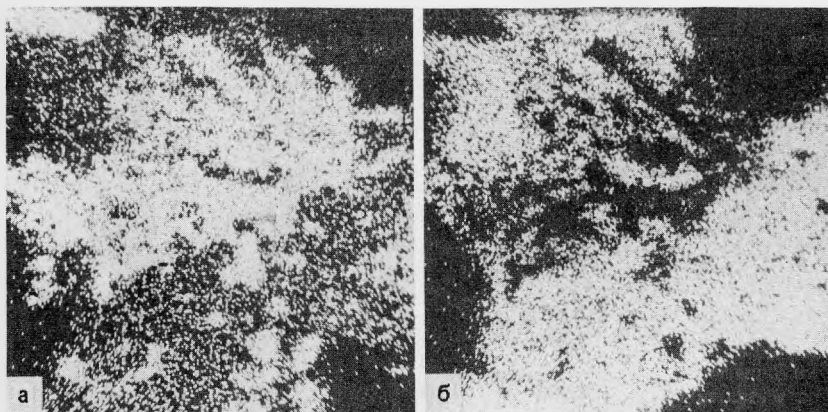


Рис. 2. Взаимные прорастания касситерита (белое) и канфильдита (редкие точки). Образец с глубокого горизонта  
а — снимок в рентгеновских лучах Sn  $L_{\alpha}$ , б — то же, в рентгеновских лучах Ag  $L_{\alpha}$

добинарной системы SnS–GeS, ниже температуры 300° смесимость между SnS и GeS отсутствует [11]. Рассмотренные данные ставят под сомнение укоренившееся в минералогической литературе представление о существовании в природе изоморфного ряда аргиродит-канфильдит, базировавшееся на результатах химических анализов.

Как видно из изложенного выше, при весьма ограниченных изоморфных замещениях в катионной части минерала для канфильдита характерен широкий изоморфизм между серой и селеном. Изоморфное вхождение селена нарушает стехиометрические соотношения в минерале. В изученных нами образцах сумма анионов (сера + селен) отклоняется от теоретической в сторону увеличения на 2,7–11,3%. В рассчитанных по данным анализов формулах для образцов с максимальным содержанием селена (ан. 4 и 8, табл. 2) серебра на 1–2,5 формульной единицы меньше, чем у теоретического канфильдита.

Рентгенометрические исследования канфильдита выполнены Н.Г. Чувикиной микрометодом в камере РКД  $D = 57,3$  мм. Результаты анализов приведены в табл. 3. Для сравнения в таблице помещены межплоскостные расстояния канфильдита из рудопоявления Дождливое (Камчатка), состав которого близок к теоретическому (ан. 16, табл. 2), и теллуристого канфильдита из месторождения Ревелсток (Британская Колумбия). Канфильдит из рудопоявления Дождливое по параметрам ячейки и межплоскостным расстояниям аналогичен синтетическому канфильдиту (по ASTM). Для селенистого канфильдита наблюдается увеличение параметров

Таблица 3  
Рентгенограммы канфильтитов

№ пп	Se-содержащие из золото-серебряного м-ния					
	обр. 8*		обр. 4		обр. 2	
	J	d	J	d	J	d
1	2	3	4	5	6	7
1	6	6,28				
2	2	3,80	2	3,80		
3	4	3,66	2	3,56	3	3,67
4						
5						
6	8ш	3,36	6	3,33	5	3,35
7		3,25	8	3,28	5	3,26
8	10ш	3,12	10ш	3,11	10ш	3,14
9			2	3,04		3,08
10						
11	5	2,88	2	2,88	3	2,86
12	6	2,75	5	2,75	4	2,74
13			3	2,67		
14	3	2,64				
15		2,56		2,56		
16	6ш	2,48	6ш	2,48	6	2,49
17		2,38	4	2,38	4	2,45
18	3	2,38			2	2,38
19	4	2,29	3	2,31	1	2,30
20	6	2,21	5	2,21	2	2,21
21					5	2,20
22	5	2,11	6	2,09	6ш	2,10
23	6	2,08				2,07
24						
25	4	1,998	5ш	1,998	3	1,985
26						
27	6ш	1,918	7	1,918	6	1,897
28	5	1,831	5	1,831	5	1,823
29	4	1,810			2	1,783
30	1	1,765	2	1,765		
31						
32	3	1,692	5	1,692		
33	4	1,664	4	1,670	1	1,668
34	4	1,631	4	1,626	1	1,625
35			1	1,585		
36	3	1,542	4	1,556	5	1,542
37	4	1,514	1	1,523	3	1,510
38	3	1,484	5	1,492	1	1,479
39	3	1,447	2	1,451	1	1,445
40	5	1,408	2	1,412	1	1,407
41	2	1,375	2	1,379	1	1,377
42	3	1,314	1	1,358		
43			1	1,334	1	1,335
44	3	1,318				
45	3	1,296				
46	3	1,278				
47	4ш	1,249	3	1,244		
48		1,238			1	1,234
49	4	1,202	1	1,212		
50	5	1,187	4ш	1,192		
51				1,182	4	1,180
52	1	1,150				
53			1	1,137		

\*Номера образцов даны по табл. 2.

Те-содержание, Британская Колумбия (Harris, 1971) p/p Дождливое					Синтетический		
обр. 14			обр. 16		ASTM		
<i>hkl</i>	<i>J</i>	<i>d</i>	<i>J</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>J</i>	<i>d</i>
8	9	10	11	12	13	14	15
222	6	6,243					
440	2	3,827					
600	4	3,612					
620	2	3,434			611	0,5	3,44
622	5	3,279	8	3,23	622	5,5	3,23
444	10	3,143	10ш	3,09 3,04	444	10	3,09
					543	2	3,04
640	3	3,003			640	1	2,991
642	3	2,912	4	2,85	730	2,5	2,840
800	2	2,742	5	2,71	732	4,5	2,741
					811	0,5	2,652
820	2	2,633	1	2,62	820	0,5	2,621
822	4	2,535			822	2	2,560
			6ш	2,49	831	3	2,501
662	3	2,488		2,46	662	3,5	2,472
840	3	2,398	3	2,36	910	1	2,364
664	3	2,309			930	1	2,263
844	5	2,214	1	2,24	844	2,5	2,202
860	1	2,173	5	2,20			
862	1	2,134					
666	3	2,103	6ш	2,07	666	3	2,081
864	1	2,021					
10.4.2	1	1,997	3	1,973		1	1,974
880	4	1,942					
882	5	1,912	6	1,895		4	1,893
10.6.2	5	1,841	5ш	1,817 1,791		2	1,816
12.4.0	0,5	1,733	2	1,710			
12.4.2	1	1,703					
10.6.6	1	1,651	1	1,670			
			4	1,616		1	1,635
12.7.2	2	1,594					
			3	1,537			
14.2.2	1	1,526	4	1,501			
12.8.2	1	1,486					
14.6.0	2	1,429	2	1,427			
10.10.6	1	1,402	3	1,393			
			4ш	1,308			
			3	1,263			
			4	1,238			
			5	1,177			

Таблица 3 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
53	2	1,086 1,081	2	1,100		
54					2	1,081
55						
56	3	1,046	1	1,042	1	1,035
57	2	1,023				
58	1	1,014				
59	1	1,008				
60	1	0,9906				
61	1	0,9743	1	0,969		
62	2	0,9517	1	0,943		
63	1	0,9213				
64	1	0,8984				
65	1	0,8772				
66	1	0,8513				
67	1	0,8268				
68	1	0,8096				
Ячейка "а"		21,9		22,0		21,9

Примечание. 1) Обр. 8 с включениями касситерита (линии касситерита: № 5, 13, 29 и 32).  
2) Условия съемки: Си-излучение, Ni-фильтр, асимметричный метод, камера РКД Д = 57,3 мм.

элементарной ячейки и расщепление рефлексов некоторых линий (№ 14–16, 21–22, 46–47 и др.). То же характерно и для теллуристого канфилдита.

*Касситерит* — установлен С.М. Сандомирской в виде субмикроскопических востков в канфилдите при изучении его на микрозонде в растровом режиме. Размер выделений касситерита находится за пределами разрешающей способности рудного микроскопа, поэтому при изучении руд в отраженном свете касситерит не был обнаружен. В канфилдитах с верхних горизонтов месторождения касситерит присутствует в виде единичных редких востков, имеющих иногда правильные кристаллографические очертания. Обычно эти востки тяготеют к краям выделений канфилдита (рис. 1). На нижних и глубоких горизонтах количество востков касситерита увеличивается. В некоторых зернах наблюдаются участки с почти графическими прорастаниями канфилдита и касситерита (рис. 2). Диагностика касситерита подтверждена рентгенометрическими исследованиями. На рентгенограмме образца канфилдита с глубокого горизонта (обр. 8, табл. 3) отчетливо проявились линии касситерита (линии № 5, 13, 29, 32 и др.).

По данным рентгеноспектрального микроанализа в касситерите в виде примеси присутствует железо (десятые доли — первые проценты).

*Станнин* — установлен на верхних горизонтах месторождения, где он наблюдался в виде прерывистых каемок вокруг выделений канфилдита и сфалерита. Иногда образует с ними, а так же с халькопиритом и галенитом тесные взаимные прорастания, реже отмечается в виде самостоятельных выделений в интерстициях кварцевых зерен. Размер выделений станнина не превышает сотых долей миллиметра. Свойства минерала обычные.

*Франкеит (?)* — также встречен на верхних горизонтах месторождения в тесном сростании с канфилдитом, галенитом и станнином. Размер его выделений — тысячные доли миллиметра. Минерал диагностирован по оптическим свойствам и характерному парагенезису. В отраженном свете он серый, с чуть заметным (в иммерсии) зеленоватым оттенком, но менее зеленый, чем станнин и без оливкового тона. По отражательной способности минерал выше канфилдита, но ниже станнина, имеет ясное двутражение и довольно слабую анизотропию.

Ранее, благодаря установившимся представлениям о золоте и олове как элементах-антагонистах, находки минералов олова в рудах золотых месторождений относили за счет полигенности, гибридности руд в районах со сложным металлогенетическим профилем [12]. В силу большого различия термодинамических и кристаллохимических свойств золото и олово обычно выпадают из гидротермальных растворов в разные периоды постмагматического процесса. Минеральные формы, в виде

8	9	10	11	12	13	14	15
			1	1,084			
			2	1,056			
			3	1,034			
			1	0,9783			
			3	0,9377			
			1	0,9090			
			1	0,8381			
	21,7			21,6		21,54	

которых олово отлагается, являются функцией таких параметров, как температура и окислительно-восстановительный потенциал. Как показали экспериментальные исследования, в окислительных условиях и при высоких температурах олово выпадает в виде касситерита, а в восстановительной среде и при температурах 200–300° – в форме сульфидов [13]. Ввиду своеобразия процесса минералообразования в близповерхностной зоне, протекающего при быстрой и резкой смене всех термодинамических параметров, в вулканогенных золото-серебряных месторождениях минералы золота и олова формируются практически одновременно, причем, как это видно из вышеизложенного, олово образует как сульфидные, так и окисные формы. Таким образом, близкоодновременное отложение и совместное нахождение в рудах минералов золота и олова является одной из специфических черт вулканогенных золото-серебряных месторождений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И.Я. Некрасов. О соотношении золотого и оловянного оруденения (на примере Северо-Востока СССР). – Геол. рудн. месторожд., 1973, № 3.
2. А.Н. Некрасова, Г.П. Демин. О соотношении золото-серебряной и олово-серебряной минерализации на вулканогенном месторождении. – Геол. рудн. месторожд., 1977, № 2.
3. J.J. Perichaud, P. Picot, R. Pierrot. Sur l'existence d'une minerasation stanno-argentifirre exceptionnelle dans la region de Massiac (Cantal) Bull. Soc. fr. Miner. et Cristallogr., 1966, vol. 89, N 4.
4. D.C. Harris, D.R. Owens. A Tellurium-bearing Canfieldite from Revelstoke, B.C. – Can. Miner., 1971, vol. 10, N 5.
5. D. Ulrichova, F. Kratovil. Mineral inclusions in galena, from the Pribram deposits. – Věst. Ustř., geol., 1972, vol. 6, 47.
6. Y. Taguchi, Y. Kizawa. Canfieldite from the Ikuno mine, Hyogo Prefecture. – J. Mineral. Soc. Japan, 1973, vol. 11.
7. М. Квашек, F. Novak. (Kutna Hora). M. Drabek (Praha). Canfieldite and silver rich tetrahedrite from the Kutna Hora ore district. – N. Jahrb. Mineral. Monath., 1975, N 4.
8. Д.О. Октоев, Н.В. Тронева, А.И. Цепин, Л.Н. Вяльсов. Первая находка теллуристого канфильдита. – ДАН СССР, 1971, т. 201, № 3.
9. А.М. Подольский, Е.Г. Рябева, К.В. Юркина, Ю.П. Рожков. Первая находка чистого канфильдита в СССР. – ДАН СССР, 1977, т. 235, № 5.
10. А.Н. Некрасова, Ю.С. Бородаев. Первая находка селенистого канфильдита. – ДАН СССР, 1972, т. 203, № 3.
11. K. Bente. Untersuchunger un pseudobinareu sistem GeS–SnS. – N. Jb. Miner. Monath., 1974, N 10.
12. Н.В. Петровская. Самородное золото. М.: Наука, 1973.
13. И.Я. Некрасов. Экспериментальное изучение условий образования станнына. – ДАН СССР, 1972, т. 206, № 1.