

О.Л. СВЕШНИКОВА

### О СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩЕМ ГАЛЕНИТЕ ОДНОГО ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРИМОРЬЯ

Описываемое полиметаллическое месторождение расположено в пределах Восточного Сихотэ-Алинского синклиория. Площадь месторождения сложена преимущественно терригенно-осадочными породами юрского и нижнемелового возраста, смятыми в крупную синклиналиную складку северо-восточного простирания. Осадочные породы прорваны интрузией кварцевых диоритов и дайками диоритовых порфириров. Рудные жилы имеют согласное с вмещающими породами залегание и близкое к широтному простирание с падением на юг под углом 40–45°. Мощность жил в среднем составляет 0,7–1,0 м. Минеральный состав жил насчитывает около 50 минералов, список которых приведен в табл. 1.

Галенит, являясь одним из главных минералов месторождения, заметно уступает по степени распространенности сфалериту и пирротину. Распределение галенита весьма неравномерно как в пределах рудных жил, так и месторождения в целом. Более богаты галенитом верхние северо-восточные фланги месторождения. Минеральные выделения галенита образуют гнезда, полосы или отдельные зоны мощностью до нескольких сантиметров среди сфалеритовых и пирротин-сфалеритовых агрегатов. Галенит представлен мелко- и среднезернистыми, реже крупнокристаллическими разностями. Выделение основной массы галенита происходило после образования сфалерита, но до отложения сульфоантимонитов свинца, представленных джемсонитом, буланжеритом и менегенитом.

Отличительной особенностью состава галенитов месторождения является их высокая серебрность. Содержание серебра в галенитах из различных типов руд колеблется от 2856 г/т до 7760 г/т. Кроме того, согласно результатам полуквантитативных спектральных определений и химических анализов в галенитах всегда присутствуют Sb, Cu, Sn, Mn. Наибольший интерес представляют примеси серебра и сурьмы. Галениты, содержащие серебро и сурьму, встречаются в природе значительно реже, чем серебро- и висмутсодержащие разновидности. Природа серебра в последних обсуждалась многими исследователями [1–6], но вопрос о характере примесей Ag и Sb в галените освещен в литературе недостаточно полно. Ряд исследователей [7–10] полагает, что присутствие этих элементов в галенитах связано с наличием в них включений различных минералов, содержащих серебро и сурьму, и в первую очередь тетраэдрита. А.А. Годовиков [5], основываясь на результатах математической обработки данных химических анализов галенитов ряда месторождений Восточного Забайкалья, высказал предположение о возможности существования в них твердого раствора  $PbS-AgSbS_2$  аналогично твердому раствору  $PbS-AgBiS_2$ , установленному в галенитах, богатых серебром и висмутом. Подобные представления подтверждаются как экспериментальными данными [11, 12], так и установлением зависимости между содержанием серебра и сурьмы в галенитах и рядом их физических свойств и констант, что было показано М.Г. Добровольской на примере галенитов Благодатского и Екатерино-Благодатского месторождений Восточного Забайкалья [13, 14].

Исследование галенитов приморского месторождения показало, что причиной высоких содержаний в них серебра и сурьмы являются многочисленные включения минералов, содержащих в своем составе эти элементы. Среди минералов — носителей серебра, большинство из которых наблюдается лишь под микроскопом, — установлены: фрейбергит —  $(Cu, Ag)_{12}Sb_4S_{13}$ <sup>1</sup>, пираргирит —  $Ag_3SbS_3$ , овихит —  $Ag_2Pb_7Sb_8S_{20}$ , миаргирит —  $AgSbS_2$ , дискразит —  $Ag_3Sb$ , аргентит —  $Ag_2S$  и са-

<sup>1</sup> Фрейбергиты месторождения различаются по содержанию в них серебра (и соответственно меди): минимальное содержание серебра — 13,9, максимальное — 32,91%.

Таблица 1  
Минеральный состав руд

Степень распространения	Рудные	Нерудные
Главные	Пирротин, сфалерит, галенит, джемсонит	Манган-сидерит
Второстепенные	Магнетит, арсенопирит	Кварц, кальцит, родохрозит, актинолит, пироксен (диопсид-геденбергит)
Встречающиеся в небольших количествах (до 1%)	Касситерит, фрейбергит, овихнит, халькопирит, станнин, менегенит, буланжерит, гудмундит, серебро самородное, пирит, пираргирит	Аксинит, гранат, хлорит, родонит-бустамит, турмалин, манган-кальцит
Редкие	Дискразит, сурьма самородная, миартгирит, фрейеслебенит, штернбергит (?), марказит, кубанит	Скаполит, тремолит, везувиан, кнебелит, датолит, эпидот-клинозоизит, волластонит, амфибол-асбест, серицит, биотит, апатит

мородное серебро. Форма и размеры минералов-носителей серебра — весьма разнообразны. Преобладают включения размером от 0,01 мм до нескольких десятых миллиметра; в основном это овальные или неправильной формы зерна, для пираргирита, кроме того, характерны прожилковидные выделения, нередко приуроченные к плоскостям спайности галенита. Характер распределения минералов-носителей серебра в галените крайне неравномерный. Наиболее обогащены включениями пограничные со сфалеритом и пирротином участки галенита, реже они наблюдаются внутри зерен галенита или вдоль их границ. Насыщенность галенита минералами-носителями серебра неодинакова в различных типах руд. В галенитах из сфалерит-пирротиновых руд включения серебряных минералов редки, очень характерны они для галенитов из сфалерит-галенитовых руд, наиболее же богаты включениями галениты тех сфалерит-галенитовых руд, которые претерпели наложение более поздней серебро-сурьмяной минерализации. Связь включений серебряных минералов с более поздним гипогенным привнесом серебра не вызывает сомнений.

Содержание серебра в галенитах находится в прямой зависимости от насыщенности их включениями серебряных минералов. Однако не все серебро в галенитах связано с этими включениями. Часть его, очевидно, входит в структуру минерала, поскольку примесь серебра, а также сурьмы постоянно отмечается во всех однородных участках галенита. Исследование этих участков было выполнено на микронзонде MS-46 французской фирмы "Сатеса" в рентгено-спектральной лаборатории ИГЕМ АН СССР (аналитик В.С. Малов). Сложность количественного определения примеси изоморфного серебра в галените связана не только с низкими содержаниями его, но и с существованием в оптически однородных галенитах субмикроскопических включений минералов, различимых лишь в поглощенных электродах на микронзонде. Именно присутствием этих минералов в галенитах, по-видимому, можно объяснить большой разброс значений в содержании серебра, наблюдавшийся практически в каждом из исследованных образцов. Определения серебра велись по точкам, для каждого из образцов были измерены 8—10 точек. С целью повышения надежности получаемых результатов статистика счета при определении серебра из-за низких содержаний его была увеличена до 60 сек. против обычных 10 сек. Результаты определения серебра в галенитах из различных типов руд приведены в табл. 2, где даны лишь минимальные и максимальные из полученных значений. Максимальные значения содержаний серебра, по-видимому, следует отнести за счет включений серебряных минералов, попавших под электронный пучок, а минимальные, очевидно, можно рассматривать как изоморфную примесь в галените. Заметим, что минимальные содержания серебра в галенитах из различных типов руд мало отличаются друг от друга и не превышают 0,2%.

Серебро, изоморфно входящее в структуру галенита, тесным образом связано с сурьмой, которая установлена во всех исследованных на серебро однородных

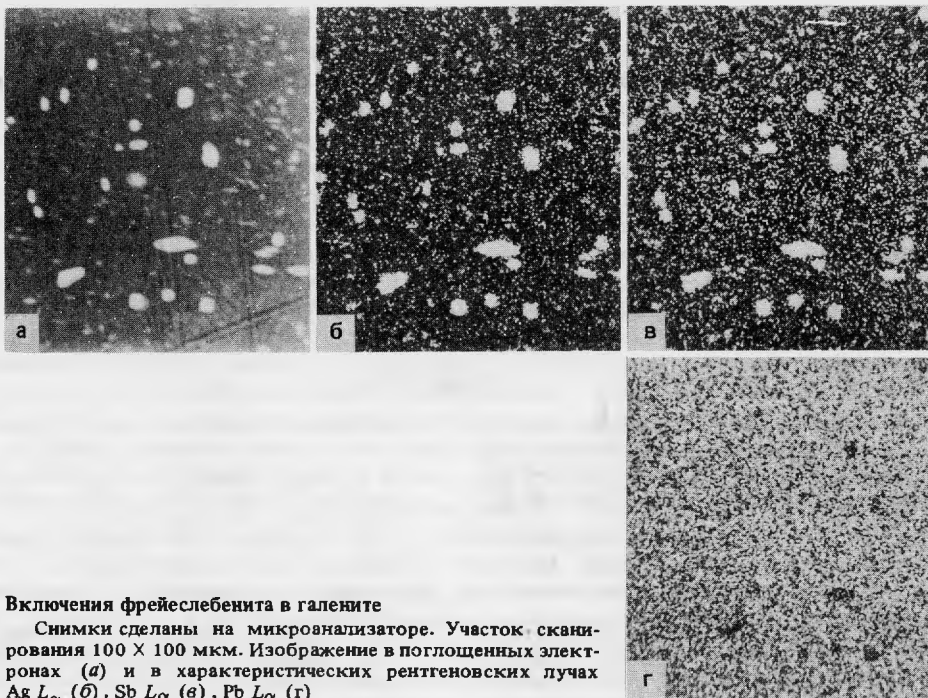
Таблица 2  
Содержание серебра в галените, размер элементарной ячейки, микротвердость

Образец	Характеристика образца	Содержание серебра			$a_0$ в кХ	Микротвердость, кгс/мм <sup>2</sup>
		Амперометрическое определение в г/т*	По данным микрозонда в %			
			Минимальное	Максимальное		
52	Галенит-сфалеритовая руда с наложенной сурьмяной минерализацией. Галенит крупнокристаллический, богат включениями	7760,0	0,20	3,51	5,9348±0,0009	75,2
38	Галенит-жемсонитовая руда. Галенит среднезернистый, с включениями минералов	—	0,18	0,53		74,3
18	Среднезернистый галенит, включений минералов немного.	4750,0	0,14	2,04	5,9342±0,0004	
93	Сфалерит-пирротиновая руда. Галенит мелкозернистый, включений минералов мало	2856,0	0,14	0,37		
74	Сфалерит-пирротиновая руда. Галенит среднезернистый, с редкими включениями минералов	—	0,10	0,35	5,9340±0,0006	73,8
68	Вкрапленность галенита в позднем рисовидном кварце. В галените редкие включения минералов	—	0,10	0,62		

\* Определения выполнены в химической лаборатории тематической экспедиции г. Уссурийска.

участках галенита. К сожалению, имеющихся у нас данных недостаточно для выявления количественных соотношений между этими элементами, что крайне необходимо при решении вопроса о форме изоморфного вхождения серебра и сурьмы в галенит. Вполне вероятно, что присутствие этих элементов в галенитах приморского месторождения связано с существованием твердого раствора  $PbS-AgSbS_2$ , как это было показано А.А. Годовиковым [5] и М.Г. Добровольской [13, 14] для галенитов ряда забайкальских месторождений. Однако обнаружение в исследуемых нами галенитах включений фрейслебенита —  $AgPbSbS_3$ , представляющих собой продукты распада твердого раствора, свидетельствует о более сложном характере твердых растворов в системе  $PbS-AgSbS_2$ .

Включения фрейслебенита были установлены в оптически однородном галените, выявляющем в поглощенных электронах на микрозонде типичную структуру распада твердых растворов (рис. 1, а). Размер описываемых включений колеблется от долей мк до 3–5 мк, преобладают включения в доли микрона. Количественное определение состава минерала удалось выполнить лишь для одного из наиболее крупных зерен, для остальных же в характеристическом рентгеновском излучении получена картина распределения основных элементов на поверхности минерала. Все включения содержат серебро, сурьму и свинец (рис. 1 б, в, г). Контуры концентраций серебра и сурьмы полностью совпадают и определяются контурами включений минералов. Концентрация свинца в пределах этих контуров снижается по сравнению с концентрацией его в галените. Состав фрейслебенита по данным микрозонда: Ag — 21,97%, Pb — 40,29%, Sb — 23,21%, S — 18,23%, что отвечает почти идеальной формуле минерала —  $Ag_{1,1}Pb_{1,0}Sb_{1,0}S_{3,0}$ .



#### Включения фрейслебенита в галените

Снимки сделаны на микроанализаторе. Участок сканирования  $100 \times 100$  мкм. Изображение в поглощенных электронах (а) и в характеристических рентгеновских лучах  $\text{Ag } L_{\alpha_1}$  (б),  $\text{Sb } L_{\alpha_1}$  (в),  $\text{Pb } L_{\alpha_1}$  (г)

Заметим, что фрейслебенит — один из наиболее редких сульфоантимонитов свинца и серебра, установленный в нескольких месторождениях земного шара. Для месторождений Советского Союза это первое достоверное описание минерала. Возможность образования фрейслебенита при распаде твердого раствора подкрепляется экспериментальными исследованиями, свидетельствующими о существовании в системе  $\text{AgSbS}_2\text{—PbS}$  при температуре выше  $480^\circ$  непрерывного ряда твердых растворов [12]. При температуре выше  $450^\circ$ , но ниже температуры плавления эти твердые растворы, согласно исследованиям С.Н. Ненашевой [15], претерпевают упорядочение. Одно из таких соединений с упорядоченной структурой близко по составу к природному фрейслебениту —  $\text{AgPbSbS}_3$ . По мнению С.Н. Ненашевой, возникающие в высокотемпературной части системы упорядоченные твердые растворы закладывают структурные предпосылки к образованию новых фаз, появляющихся при более низких температурах. Так, фрейслебенит появляется при температуре  $325^\circ$  и устойчив до  $220^\circ$  [16]. Он имеет структуру, отличную от кубической, претерпевая же при  $325^\circ$  полиморфное превращение, переходит в кубическую фазу, являющуюся представителем серии твердых растворов ряда  $\text{AgSbS}_2\text{—PbS}$ .

Выше было показано, что количество изоморфного серебра в галените колеблется от 0,1 до 0,2%. Столь небольшие различия в содержании примеси очень слабо сказываются на физических характеристиках минерала. Параметр элементарной ячейки галенитов с различным содержанием серебра определялся путем расчета дифрактограмм. Съемка образцов производилась на ДРОН-1, на железном излучении. Скорость движения счетчика  $1/2^\circ$ /мин. Внутренний стандарт — германий. Для расчета  $a_0$  использовались отражения (420) и (331). Угол отражения  $2\theta$  определялся как средний из значений, полученных при движении счетчика в правую и левую стороны. Полученные величины  $a_0$  приведены в табл. 2.

Хотя различия в величинах  $a_0$  для галенита с максимальным и минимальным содержанием серебра невелики, по-видимому, можно говорить о тенденции увеличения параметра элементарной ячейки галенита по мере возрастания в нем количества изоморфного серебра.

Микротвердость галенитов с различным содержанием изоморфного серебра измерялась на приборе ПМТ-3, тарированном по каменной соли. Нагрузка —

20 г, время вдавливания — 10 сек. Для каждого из образцов было сделано по 7—9 замеров, на основе которых вычислены средние значения микротвердости, приведенные в табл. 2. Полученные значения мало отличаются друг от друга, по-видимому, в силу малых различий в содержании серебра.

Проведенное исследование серебросодержащих галенитов одного из месторождений Приморья показало, что высокие содержания серебра в них связаны, с одной стороны, с механической примесью серебряных минералов, с другой — с изоморфной формой вхождения серебра в галенит. Обнаружение в галените включений фрейеслебенита в качестве продуктов распада твердого раствора служит прямым доказательством в пользу того, что исследуемые галениты являются представителями серии твердых растворов в ряду  $\text{AgSbS}_2$ — $\text{PbS}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *P. Ramdor*. Über Schapbachit, Matildit und den Silber und Wismutgehalt mancher Bleiglanze. — Sitzungsberichte der Preußische Akademie der Wissenschaften, Phys.-math. Kl., 1938, 3—4.
2. *Ф.В. Чухров*. О галените с октаэдрической отдельностью из месторождения Акчагыл в Казахстане. — Зап. Всесоюз. минералог. о-ва, 1944, ч. 73, вып. 2, 3.
3. *Л.Н. Хетчиков*. К вопросу о содержании висмута в галените. — Сообщ. Дальневосточного филиала АН СССР, 1958, вып. 9.
4. *Д.О. Онтоев, П.Н. Ниссенбаум, Н.И. Органиова*. Природа высоких содержаний висмута и серебра в галенитах Букукинского месторождения и некоторые вопросы изоморфизма в системе  $\text{PbS}$ — $\text{Ag}_2\text{S}$ — $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . — Геохимия, 1960, № 5.
5. *А.А. Годовиков*. Минералы ряда висмутин—галенит. Новосибирск: Наука, 1965.
6. *А.А. Годовиков*. О примесях серебра, висмута и сурьмы в галените — Геол. рудн. месторожд., 1966, № 2.
7. *Дж.Д. Дэна, Э.С. Дэана, Ч. Пэлач, Г. Берман, К. Фрондель*. Система минералогии, М.: Изд-во иностр. лит. 1950, т. 1.
8. Минералы. Справочник. М.: Изд-во АН СССР. 1960, т. 1.
9. *Ю.С. Нестерова*. К вопросу о химическом составе галенитов. — Геохимия, 1958, № 7.
10. *П. Рамдор*. Рудные минералы и их сростания. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
11. *Y.H. Wernick*. Constitution of  $\text{AgSbS}_2$ — $\text{PbS}$ ,  $\text{AgBiS}_2$ — $\text{PbS}$  and  $\text{AgSbS}_2$ — $\text{AgBiS}_2$  system. — Amer. Miner., 1960, vol. 45, N 5—6.
12. *А.А. Годовиков, С.Н. Ненашева*. Система  $\text{AgSbS}_2$ — $\text{PbS}$ . Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск, 1969.
13. *М.Г. Добровольская, А.С. Дудыкина, Г.А. Арапова, В.С. Яровая*. О неоднородности галенита, содержащего серебро и сурьму. Сб. Вопросы однородности и неоднородности минералов. М.: Наука, 1971.
14. *М.Г. Добровольская, Т.Н. Шадлуи, Г.С. Есикова, Л.Н. Вальсов*. "Особенности состава и некоторых свойств галенита отдельных месторождений Восточного Забайкалья. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1973, вып. 22.
15. *С.Н. Ненашева*. Дополнительные данные по высокотемпературной части системы  $\text{AgSbS}_2$ — $\text{PbS}$ . Экспериментальные исследования по минералогии. СО АН СССР, Новосибирск, 1971.
16. *С.Н. Ненашева, А.А. Годовиков*. Субсолидусная часть системы  $\text{AgSbS}_2$ — $\text{PbS}$ . Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск, 1971.