

А.С. НАЗАРОВА, Е.Г. РЯБЕВА, К.В. ЮРКИНА, Н.И. ЗЕНКИНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТАННИНА ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
КАССИТЕРИТ-СИЛИКАТНОЙ И КАССИТЕРИТ-СУЛЬФИДНОЙ
ФОРМАЦИЙ**

По сравнению с касситеритом станнин мало изучен, хотя и встречается в оловорудных месторождениях всех генетических формаций.

В месторождениях касситерит-кварцевой формации станнин обычно развит спорадически, встречается в виде мелкой вкрапленности и редких гнезд в грейзенах, например в месторождениях Аргы-Ынных-Хайского массива. Однако в некоторых из этих месторождений он присутствует в заметных количествах. Так, на Кестерском месторождении [1, 2] станнин наблюдается в станнино-кварцевых прожилках с амблигонитом в ассоциации с халькопиритом и кубанитом и в кварц-полевошпатовых прожилках, где вместе с микроклином образует относительно крупные гнезда. На Этыкинском месторождении станнин постоянно присутствует в кварц-амазонитовых жилах с касситеритом, образуя ксеноморфные крупные выделения, тесно ассоциирующие с пирротинном, пиритом и халькопиритом [3, 4].

Если в месторождениях касситерит-кварцевой формации станнин ассоциирует преимущественно с высокотемпературными минералами, то в месторождениях касситерит-силикатной и касситерит-сульфидной и переходной касситерит-силикатно-сульфидной формаций он обычно встречается в нескольких одновременных минеральных ассоциациях, характеризующих ранние сульфидные и поздние (низкотемпературные) стадии рудного процесса. Кроме того, в силу генетических особенностей месторождений названных формаций (таких, как прерывистость рудоотложения, обусловившая ее стадийность, а в некоторых случаях и двухэтапность [5, 6], широкое развитие процессов метасоматоза) станнин распространен не только в рудных телах, но встречается и в метасоматически измененных породах. Так, на месторождении Дубровском станнин обнаружен в микроскопических кварц-хлорит-полевошпатовых прожилках в биотитовых роговиках на выклинивании рудных тел в пространственной ассоциации с молибденитом, вазситом и висмутином; на месторождении Силинском — в кварц-хлоритовых околожилльных метасоматитах в виде мелких кашлевидных выделений, иногда окруженных каймой халькопирита.

В рудных телах месторождений этих формаций обычно встречается две генерации станнина. Первая выделялась в раннюю сульфидную стадию и наблюдается в виде неправильных зерен вместе с халькопиритом, пирротинном, на некоторых месторождениях — со сфалеритом, часто в виде эмульсионных включений в сфалерите. Этот станнин корродирует касситерит I, цементирует его раздробленные зерна (рис. 1). Он беден включениями, среди которых чаще всего встречаются пирротин и халькопирит. Обычно по сравнению со станнином второй генерации он менее распространен. Вместе с тем в некоторых месторождениях касситерит-сульфидной формации станнин первой генерации встречается в количествах, сопоставимых с касситеритом, а иногда преобладает, например, в отдельных рудных телах месторождений Зимнего, Дальнего, Хетинского, Смирновского.

На Хетинском месторождении (по данным П.Б. Вайнермана) станнин I широко распространен и образует тонкозернистый сфалерит-халькопирит-станниновый агрегат почти одновременно выделившихся минералов, неоднородной, нередко петьчатой структуры. Часто наблюдается в виде эмульсионных включений в сульфидном агрегате и содержит включения самородного серебра [7].

На Смирновском месторождении (Приморье) станнин I преобладает над касситеритом в рудных телах на северо-восточном фланге. Там в прожилково-вкрапленных зонах, залегающих в кварц-топаз-мусковитовых грейзенах, станнин встречается в хорошо образованных кристаллах, до одного сантиметра в поперечнике, похожих на халькопирит. Эти кристаллы образуют скопления или рассеянную вкрапленность и, ассоциируясь с арсенопиритом, сфалеритом и кварцем, слагают

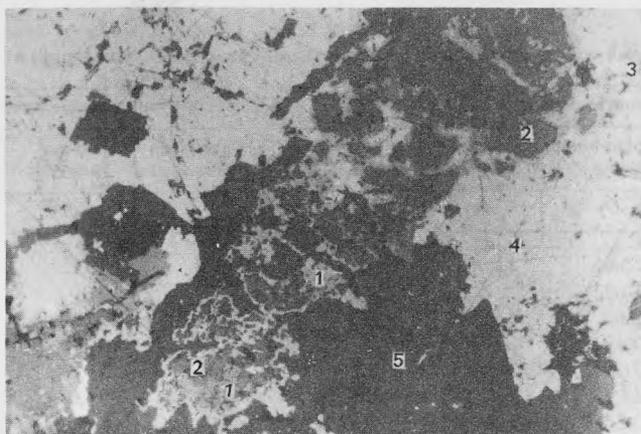


Рис. 1. Станнин первой генерации (1) корродирует касситерит (2), арсеницит (3), халькопирит (4), карбонат-кварцевый агрегат (5). Отраженный свет, увел. 120, месторождение Юбилейное

маломощные прожилки. Одновременно в кварц-касситерит-сульфидных жилах основной жильной серии, несущих оловянно-полиметаллическое оруденение этого месторождения, станнин I образует выделения микроскопических размеров, ассоциируясь со сфалеритом и в виде эмульсионной вкрапленности в нем. Станнин в этих жилах присутствует в значительно меньших количествах, чем касситерит.

Станнин II генерации выделялся в позднюю сульфидную стадию. Он замещал все ранние сульфиды, в том числе и сфалерит, образуя пленки вокруг них, а также нерудных минералов. Крупные его выделения обычно неправильной формы, приурочены к трещинкам, рассекающим агрегаты ранних минералов. Они часто содержат реликты пирротина, халькопирита и сфалерита. В некоторых месторождениях станнин II наблюдается в ассоциации с сульфосолями свинца и меди. Например, в Смирновском и Встречном месторождениях — с джемсонитом и буланжеритом, в Березовском — стеннантитом. Вероятно, к этой же генерации можно отнести и субмикроскопические включения станнина в галените, которые вместе с сульфосолями серебра образуют густую эмульсионную вкрапленность. Так, например, в галените из руд месторождения Зимнего наблюдаются каплевидные выделения станнина с пираргиритом по трещинам спайности и дробления, чем объясняются высокие содержания в нем серебра и олова, достигающие соответственно 0,5 и 0,9%.

Таким образом, ассоциация станнина с разновозрастными комплексами минералов свидетельствует, по крайней мере, о двухкратном его отложении в процессе формирования месторождений касситерит-силикатной и касситерит-сульфидной формаций. Распределение станнина в рудных телах сложное. Некоторым общим мотивом в этом распределении является следующее: 1) в месторождениях, характеризующихся прямой вертикальной зональностью, станнин локализуется вместе с другими сульфидами в верхней зоне, причем содержание его увеличивается к флангам рудных тел; 2) в месторождениях касситерит-сульфидной формации, для которых такая зональность не характерна, наблюдается увеличение содержания станнина с глубиной (месторождения Зимнее и Хетинское).

Внутреннее строение выделений станнина неоднородно. Так, в станнине I нередко наблюдаются ориентированно расположенные микроскопические включения халькопирита, которые, возможно, образовались вследствие проявления распада твердого раствора; в позднем станнине (месторождение Магистральное) иногда наблюдаются полисинтетические двойники. Для выделений станнина II характерны структуры разъедания, раздробления и реликтовая. Последняя развита вследствие метасоматического способа образования станнина, связанного с избирательностью замещения более ранних минералов. Поэтому в нем обычно присутствуют реликтовые включения пирротина, халькопирита, сфалерита, а микрозондовым

Таблица 1
Химический состав станнина из месторождений различных формаций, в %

Формация	Касситерит-кварцевая		Касситерит-силикатно-сульфидная			
	Аргы-Ынных-Хайский массив		Березовское	Арсеньевское	Магистральное	Нижнее
Месторождение	1	2	3	4	5	6
Образец	1	2	3	4	5	6
Cu	26,69	28,02	28,1	28,6	29,10	29,5
Zn	10,32	10,61	1,9	2,0	2,90	2,5
Fe	2,62	3,80	9,7	9,8	8,40	12,2
Ag	0,49	Не опр.	Не обн.	0,2	0,1	0,1
Sn	31,8	29,41	27,3	27,8	25,8	24,1
S	27,58	26,64	28,9	29,0	31,0	31,0
НО	0,36	1,37	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Сумма	99,86	99,85	95,9	97,4	97,3	99,4
Аналитик	Л.Е. Новороссова (по В.В. Иванову и др. [2])		К.В. Юркина. Рентгеноспектральный анализ,			

Таблица 2
Спектры отражения стanniнов из месторождений различных формаций, %

Образец	Длина волны, <i>nm</i>					
	440	460	480	500	520	540
4, R ₁	28,5	28,9	29,2	29,3	29,4	29,4
4, R ₂	24,8	25,8	26,6	27,1	27,5	27,7
5	23,0	24,0	24,8	25,4	25,9	26,3
6	23,2	24,5	25,4	26,3	27,1	27,5
12	23,8	25,3	26,3	27,2	27,9	28,5
9	21,3	22,3	23,3	24,2	25,0	25,7
16	23,2	24,5	25,6	26,4	27,1	27,7

анализом устанавливаются небольшие вариации содержаний цинка и железа в исследуемом зерне минерала.

Химический состав станнина из месторождений касситерит-силикатной и касситерит-сульфидной формаций характеризуется в общем довольно выдержанным соотношением компонентов — табл. 1.

Состав восьми образцов станнина определен методом локального рентгено-спектрального анализа на микроанализаторах JXA-3A фирмы JEOL и Camebax фирмы Сатеса. Анализ производился при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока электронного зонда $2-5 \cdot 10^{-8}$ А по K_{α} линиям на медь, железо, цинк, серу и по Z_{α} линиям на олово и серебро. В качестве эталонов при определении содержаний Cu, Sn, Zn, Fe, Ag применялись их чистые металлы, а при определении серы — природный галенит. Поверхность образцов и эталонов напылялась медью. При расчете содержаний вводились поправки на атомный номер и поглощение [8]. Измерения производились в 7–10 точках, для расчета концентраций взяты усредненные значения. В отдельных образцах отмечалось неоднородное распределение элементов в пределах выделений.

Почти все известные анализы стanniнов, в том числе и приведенные в табл. 1, не пересчитываются на обобщенную формулу [9]: $Cu_x(Fe_mZn_n)Sn_yS_z$, где $x = 2$, $m + n = 1$, $y = 1$ и $z = 4$. Пересчет данных табл. 1 показывает, что эти коэффициенты могут изменяться в следующих пределах: x от 1,91 до 2,21; m от 0,21 до 1,08; n от 0,001 до 0,78; y от 0,86 до 1,22 и z от 3,8 до 4,5. При этом наблюдаются более высокие содержания цинка в станнине из месторождений касситерит-кварце-

Касситерит-сульфидная				
Смирновское	Встречное	Юбилейное	Хетинское	Оруро
7	8	9	10	11
29,3	29,7	28,7	29,1	29,38
1,4	2,5	3,5	1,6	0,02
13,0	11,2	10,3	12,3	13,98
0,1	Не обн.	0,15	0,4	Не опр.
25,0	27,4	28,4	28,5	27,20
30,3	28,5	28,6	28,0	28,77
Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0,62
99,1	99,3	99,65	99,9	99,88
произведенный на микроанализаторе Camebax				Альфельд [10]

Длина волны, <i>nm</i>								
560	580	600	620	640	660	680	700	
29,0	28,5	28,5	28,5	28,8	29,2	29,2	29,1	
27,7	27,5	27,3	27,4	27,7	27,9	27,8	27,6	
26,5	26,8	26,9	27,0	27,0	27,0	27,1	27,1	
27,8	27,9	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	27,9	
29,0	29,3	29,6	29,7	29,8	29,8	29,9	29,9	
26,3	26,7	27,1	27,3	27,5	27,6	27,7	27,7	
28,1	28,6	29,0	29,2	29,3	29,4	29,5	29,5	

вой формации, уменьшение его в этом минерале из месторождений касситерит-силикатно-сульфидной и касситерит-сульфидной формаций при одновременном увеличении содержания железа, что отмечалось ранее В.В. Ивановым и др. [2]. Указанная тенденция изменения состава станнина объясняется, вероятно, концентрационным фактором. П. Рамдор [11] предположил, что высокотемпературный α -станнин в противоположность низкотемпературному β -станнину характеризуется значительной способностью к растворению сфалерита. Это получило экспериментальное подтверждение в исследованиях серий твердых растворов сфалерита со станнином, выполненных в жидкой системе при температуре ниже 400° в контролируемых условиях [12]. Эксперименты в определенной степени подтверждают указанные ранее предположения об изоморфизме в станнине между цинком и железом. Таким образом, полученные данные о содержании цинка и железа в станнине имеют типоморфное значение, отражающее температурный режим выделения минерала.

Рентгенометрически Н.И. Черновой в лаборатории Г.А. Сидоренко проанализированы два образца станнина из месторождений Смирновское и Юбилейное. Параметры элементарной ячейки исследованного тетрагонального станнина составляют в среднем: $a_0 = 5,47 \text{ \AA} \pm 0,006$ $c_0 = 10,77 \text{ \AA} \pm 0,001$ и отличаются от параметров кестерита: $a_0 = 5,43$ и $c_0 = 10,86 \text{ \AA}$ [2].

Исследование кубического и тетрагонального станнина [13] показало, что они отличаются не только структурой, но и составом: изотропному кубическому станнину с $a_0 = 10,83 \text{ \AA}$ соответствует формула $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_{3,95}$, а тетрагональному с параметрами $a_0 = 5,42 \text{ \AA}$ и $c_0 = 10,70 \text{ \AA}$ — формула $\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Sn})_2\text{S}_{3,9}$.

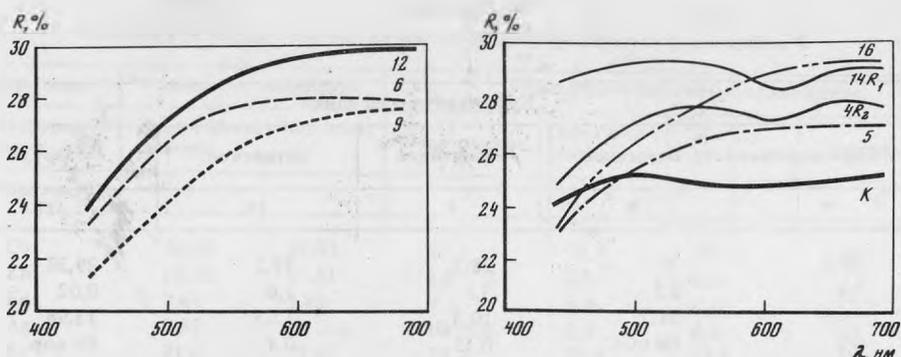


Рис. 2. Спектры отражения станнина из месторождений: Арсеньевское (4), Магистральное (5), Нижнее (6), Юбилейное (9), Фестивальное (12), Зимнее (16), κ - цинксодержащий станнин (кестерит) (по данным В.В. Иванова и др. [2])

В отраженном свете изученные станнины светло-серые с отчетливым зеленовато-фисташковым оттенком. В образцах I генерации анизотропия проявляется слабо или незаметна, для станнинов II генерации характерна четкая анизотропия, в ряде образцов фиксируется полисинтетическое двойникование, а также двуотражение. В скрещенных николях в диагональном положении цвет станнинов II генерации изменяется от голубовато-серого до коричневатого-серого. В одном из образцов отмечена анизотропия твердости II рода с коэффициентом $K_{HII} = 1,31$ (месторождение Магистральное). Интересно отметить, что анизотропия и двойникование характерны для станнинов II генерации, образование которых происходило при пониженных (сравнительно с I генерацией) температурах. Аналогичное явление отмечено для синтетических пирротинов, образовавшихся при температуре ниже 250° [14], возможно, оно характерно и для других минералов.

Спектры отражения исследованных станнинов были сняты на двухлучевом микроспектрофотометре МСФП-1 с автоматической регистрацией на участках 10 мкм с точностью 1,5% относительных. Настройка прибора проверялась по эталону WTiC. Спектры отражения приведены в табл. 2 и на рис. 2. Для обр. 4, характеризующегося наибольшим двуотражением, приведены спектры R_1 и R_2 .

Как видно из рис. 2, отражение станнинов возрастает с увеличением длины волны от 21–25% при 440 нм до 27–30% при 700 нм. Спектры R_1 и R_2 обр. 4 подобны, их пересечения в пределах видимой области спектра не наблюдаются. Все изученные станнины по отражению выше кестерита.

В табл. 3 приведены величины отражения при 589 нм и микротвердости (прибор ПМТ-3, нагрузка 50 гс, экспозиция 15 сек, тарировка по каменной соли). Образцы станнинов I генерации отличаются повышенным отражением и твердостью от станнинов II генерации.

Средние значения отражения составляют: для I генерации 28,7%, для II – 27,0%, твердости – соответственно 304,6 и 229 Па (в расчет не принимались двуотражающий обр. 4 и 5 с анизотропией микротвердости).

В связи с выявленным различием свойств генераций было проведено сравнение средних по t -критерию Стьюдента [15]. Был выбран 10%-й уровень значимости. Для твердости число степеней свободы 14, $t_{0,1\text{кр}} = 1,76$; для отражения число степеней свободы 13, $t_{0,1\text{кр}} = 1,77$. Рассчитанные значения критериев составляют для твердости 7,01, для отражения – 2,11. В обоих случаях отмечается превышение экспериментальных критериев над критическими, следовательно, расхождения средних величин значимы. Этот расчет подтверждает правильность выделения генераций по минералогическим признакам.

Различия генераций обусловлены, вероятно, генетическими особенностями, связанными с многостадийностью процесса рудоотложения.

Ранний станнин претерпел динамические и температурные воздействия, для его выделений характерны структуры распада, тогда как поздний станнин не подвергался или слабо подвергался метаморфизму.

В месторождениях касситерит-сульфидной формации часто наблюдается гипоген-

Рис. 3. Гипогенное окисление станнина, месторождение Магистральное, увел. 800

a — фото в поглощенных электронах: 1 — станнин, 2 — касситерит, 3 — халькопирит, 4 — турмалин, 5 — пирит. Растровые картины распределения Sn, Cu, Fe, Zn, s, Si, б-ж в сложном минеральном агрегате

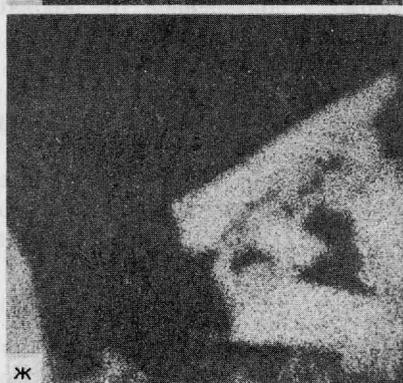
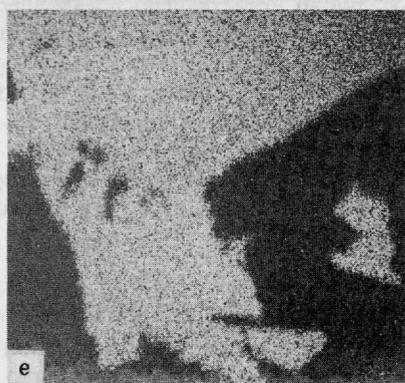
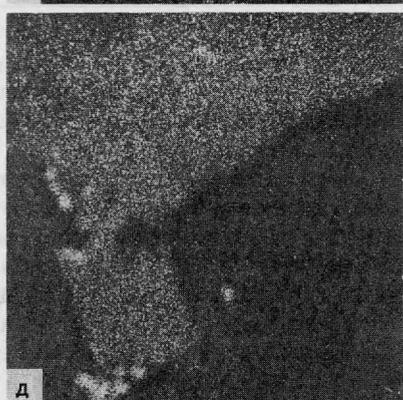
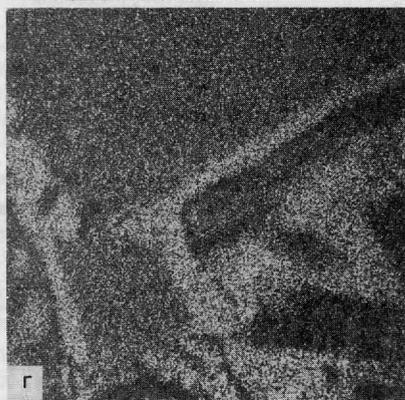
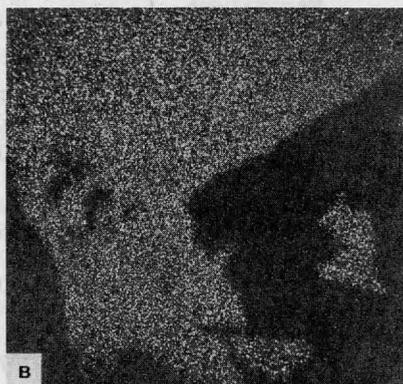
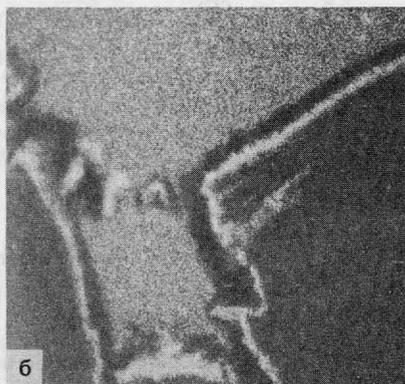
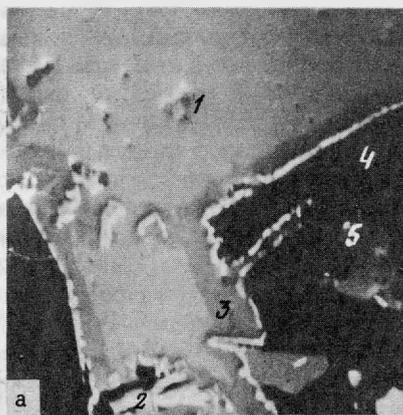


Таблица 3
Характеристика станнина разных генераций

Образец	Месторождение	Генера-ция	Микротвердость		Отраже-ние при 589 нм	Примечание
			абсолют-ная Па	относи-тельная		
Касситерит-силикатно-сульфидная формация						
3	Березовское	II	194	4,1	27,0	Анизотропен
4	Арсеньевское	II	212	4,2	27,4–28,8	Анизотропен, дву-отражает
5	Магистральное	II	204–268	4,1–4,2	26,9	Анизотропен, ани-зотропия микро-твердости
6	Нижнее	II	240	4,3	27,9	Анизотропен
12	Фестивальное	I	281	4,6	29,5	"
13	Силинское	I	293	4,6	28,8	"
14	Верхнее	I	325	4,8	29,0	Слабо анизотропен
Касситерит-сульфидная формация						
7	Смирновское	I	306	4,7	28,3	Изотропен
8	Встречное	II	250	4,4	27,8	Анизотропен
9	Юбилейное	II	221	4,2	27,4	"
9а	Юбилейное	II	232	4,3	27,3	"
9б	Юбилейное	II	276	4,6	26,2	"
10	Хетинское	I	342	4,9	28,4	Слабо анизотропен
10а	Хетинское	I	310	4,7	28,5	Изотропен
10б	Хетинское	I	294	4,6	28,2	"
15	Левицкое	I	286	4,6		"
16	Зимнее	II	207	4,1	26,1	Анизотропен

ное окисление станнина, что не отмечалось в изученных нами месторождениях других формаций. Такое окисление или разложение станнина связано, вероятно, с резким изменением режима кислорода и серы, обусловленным внутрирудными тектоническими подвижками [6].

Изменение режима кислорода и серы характеризуется разложением пирротина на пирит-марказитовый агрегат с магнетитом и станнина — на агрегат халькопирита и тонкодисперсного касситерита, который развивался как по трещинам в станнине, так и по периферии его выделений, как видно на рис. 3.

Изучение пространственного распределения касситерита в рудных телах показало, что определенное значение на локализацию его имело гипогенное разложение станнина. Так, например, по данным П.Б. Вайнермана, на Хетинском месторождении в участках рудных тел, залегающих в крупнообломочных конгломератах, характеризующихся повышенной трещиноватостью, олово представлено преимущественно супергенным касситеритом. В этих же рудных телах, но в интервалах, залегающих в массивных, не трещиноватых породах, присутствует станнин.

Аналогичная приуроченность руд, обогащенных супергенным касситеритом, к участкам вмещающих пород повышенной трещиноватости, наблюдалась нами на месторождениях Зимнем и Нижнем.

Таким образом, гипогенное окисление станнина представляется характерным процессом для месторождений касситерит-сульфидной и, вероятно, для переходной касситерит-силикатно-сульфидной формаций.

Выводы

1. В рудах месторождений касситерит-силикатной и касситерит-сульфидной формаций присутствуют две генерации станнина. Первая из них пространственно ассоциирует с арсенопиритом, пирротинном, халькопиритом, вазситом и имеет реакционные отношения с ранним касситеритом. Вторая образовалась позднее сфалерита, ассоциирует с поздними сульфидами и сульфосолями свинца, меди и серебра.

2. Химический состав этих разновидностей в общем непостоянен и наблюдается тенденция более высокого содержания железа в первой генерации. От станнына из месторождений касситерит-кварцевой формации изученные образцы отличаются меньшим содержанием цинка и значительным преобладанием над ним железа, особенно в станныне из месторождений касситерит-сульфидной формации, что обусловлено, вероятно, концентрационным фактором. При этом цинк и железо изоморфно замещают друг друга и соотношение Fe : Zn в изученных нами образцах изменяется от 3 : 1 до 9 : 1 и отмечается неравномерность состава в пределах некоторых зерен.

3. Свойства выделенных генераций различны, вероятно, вследствие некоторого различия состава и условий выделения. Первая генерация характеризуется повышенными отражением и твердостью, образцы изотропны или слабо анизотропны. Для второй генерации характерны пониженные значения отражения и твердости, отчетливая анизотропия и полисинтетическое двойникование. Сопоставление средних значений отражения твердости генераций по *t*-критерию Стьюдента подтверждает правильность выделения генераций.

4. Образование двух генераций станнына в рудах месторождений касситерит-силликатной и касситерит-сульфидной формаций, очевидно, явилось следствием длительного многостадийного процесса рудообразования при неоднократно возобновлявшейся циркуляции гидротермальных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А.И. Киселев*. Серебро-цинковый станнын из месторождения Аргы-Ынных-Хайской интрузии. — В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока СССР. Магадан 1948, вып. 3.
2. *В.В. Иванов, Ю.А. Пятенко*. О так называемом кестерите. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1959, ч. 88, № 2.
3. *И.Ф. Григорьев, Е.И. Доломанова*. Станнын и продукты его изменения. — Тр. Минералогического музея АН СССР. М.: Наука, 1952, вып. 4.
4. *О.Д. Левицкий, В.В. Аристов, Р.М. Константинов, Е.А. Станкеев*. Этыкинское оловорудное месторождение Восточного Забайкалья. — Тр. ИГЕМ, 1963, вып. 100.
5. *А.С. Назарова, А.И. Пантелеев*. К вопросу о возрасте оловянного оруденения в Южном Приморье. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1969, № 1.
6. *А.С. Назарова, А.И. Пантелеев*. О взаимоотношении кварц-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой минеральных ассоциаций на месторождении Юбилейном (Приморье). — В кн.: Локальное прогнозирование в рудных районах Северо-Востока СССР. М.: Наука, 1972.
7. *Т.И. Тренина*. Сереброносность сульфидов некоторых оловорудных месторождений Северо-Востока СССР. Магадан, 1959.
8. *В.И. Рыдник, И.Б. Боровский*. К методике рентгеноспектрального анализа. — Западская лаборатория, 1967, № 8.
9. Минералы (справочник). М.: Наука, 1960, т. 1.
10. *П. Рамдор*. Рудные минералы и их срращения. М.: ИЛ, 1962.
11. *F. Ahlfeld*. Über Zinnkies. — Neues Jahrb. für Miner., Geol. Palaont., 1934, 68A.
12. *H.L. Lee*. Experimental investigation on strannine-sphalerite solid solution series. — Neues Jahrb. für Miner., Mon., 1972, H. 12.
13. *E.D. Franz*. Kubischer Zinnkies und tetragonal Zinnkies mit Kupferkiesstruktur. — Neues Jahrb. für Miner., Mon., 1971, H. 5.
14. *А. Сугаки, Х. Сима, А. Китакадзе*. Изучение минералов группы пирротина. Пирротин, полученный в результате гидротермального синтеза. Кобуцугаку дзасси, 1974, т. 2, спец. № 2.
15. *И.П. Шаранов*. Применение математической статистики в геологии. М.: Недра, 1971.