Ответственный редактор д-р геол.-мин. наук Г. П. Барсанов

Н. С. БОРТНИКОВ, Ю. С. БОРОДАЕВ, Л. Н. ВЯЛЬСОВ, Н. Н. МОЗГОВА

## РЕДКИЕ МИНЕРАЛЫ СУРЬМЫ И ИХ ПАРАГЕНЕЗИСЫ В РУДАХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЮЖНОГО (ТЕТЮХИНСКИЙ РАЙОН, ЮЖНОЕ ПРИМОРЬЕ)

При изучении минерального состава руд оловянно-полиметаллического месторождения Южного нами были обнаружены три редких минерала сурьмы: гудмундит, дискразит и самородная сурьма. Гудмундит на месторождении впервые установлен авторами, последние два минерала отмечались Л. И. Храмцовой и И. В. Бусик (1961) без описания их свойств. Несмотря на разную длительность истории исследования этих минералов, степень их изученности примерно одинакова — качественно минераграфические свойства описаны довольно полно, количественные же характеристики получены лишь в последние годы, причем, в данных, приводимых разными авторами, наблюдается расхождение. Нами исследованы химический состав, а также некоторые физические свойства минералов на образцах.

Химический состав минералов определен в лаборатории рудной микроскопии геологического факультета МІУ на рентгеноспектральном микроанализаторе JXA-5 японской фирмы JEOL. Оптические свойства изучались на установке «ПИОР» с автоматической регистрацией результатов измерения. Спектральная чистота излучения — 32 Å. Эффективная апертура объектива — 0,08, направление колебаний поляризатора перпендикулярно плоскости падения света. Опорными эталонами служили кремний, аттестованный в НФЛ (Англия), и пирит. Точность измерений  $\sim 3\%$  отн. (Вяльсов, 1970). Измерение микротвердости минералов проводилось с помощью прибора ПМТ-3, который был тарирован по каменной соли: при нагрузке 5 cc  $H_{Nacl} = 21 \ \kappa c / M M^2$ . Ниже излагаются полу-

ченные результаты. Месторождение расположено в пределах Восточного Сихотэ-Алиньского синклинория. Площадь его сложена песчаниково-алевролитовыми отложениями нижнемелового (?) возраста, смятыми в синклинальную складку, вытянутую в плане в северо-восточном направлении. Осадочные породы прорваны небольшими штоками и дайками кварцевых диоритов и диоритовых порфиритов. Рудные тела представлены несколькими кулисообразно сменяющими друг друга жилами, простирающимися на северо-восток 70—75° и падающими на юго-восток под углом 40—45°, залегают они согласно с вмещающими породами. Характеристика минерального состава рудных тел приводится в табл. 1.

Формирование месторождения происходило в два этапа (табл. 2). Второй этап, во время которого образовались кварц-карбонат-сульфид-

Таблица 1 Минеральный состав руд месторождения Южного

Главные	Распространенные	Второстепенные	Редкие
	Рудны	e	
Пирротин Магнетит Галенит Сфалерит Джемсонит	Тетраэдрит Фрейбергит* Арсенопирит	Касситерит Халькопирит Буланжерит * Гудмундит *	Марказит Пираргирит Сурьма саморо, ная Серебро саморо, ное Дискразит Менегинит * Киноварь**
	Жильн	ые	1 100020
Кварц Қарбонаты Сидерит Кальцит	Гранат Пироксен Аксинит Родохрозит	Волластонит ** Родонит	Турмалин ** Адуляр * Скаполит *

\* Впервые на месторождении установлены авторами.

\*\* Отмечались Л. А. Храмцовой и И. В. Бусик (1961), авторами настоящей статьи не наблюдались.

Таблица 2 Этапность и стадийность формирования руд месторождения Южного

Этапы	Стадии	Распространенность
Скарно- вый	Аксинит-пироксен-гранатовая	Незначительная; маломощные зоны в заль- бандах жил и тонкие прожилки
Гидротер- мальный	Актинолит-кварц-адуляровая	Значительная; густая сеть тонких прожил- ков
	Кварц-арсенопиритовая с кас- ситеритом	Очень незначительная; отдельные линзочки в пределах рудных тел
	Сидерит-полиметаллическая	Главная; мощные полосы в жилах
	Сульфоантимонитовая	Значительная; слагает центральную часть жил
	Кварц-родохрозитовая	Незначительная; отдельные линзы в заль- бандах жил

ные жилы, заключал в себе пять стадий. Выделение сурьмяных минералов приурочено к четвертой сульфоантимонитовой стадии.

Судя по литературным данным, гудмундит, дискразит и самородная сурьма отмечались в ряде месторождений различных генетических типов. Однако совместное нахождение их в одном месторождении наблюдается

впервые.

Гудмундит открыт сравнительно недавно — в 1928 г. в месторождении Гудмунстроп (Швеция) (Минералы, 1960) и установлен уже во многих месторождениях. Неоднократно отмечалось, что этот минерал распространен гораздо шире, но часто принимается за сходный с ним арсенопирит. В рудах месторождения гудмундит получил широкое распространение, особенно в верхних частях жил. Как правило, устанавливается под микроскопом и только в нескольких случаях наблюдался мак-

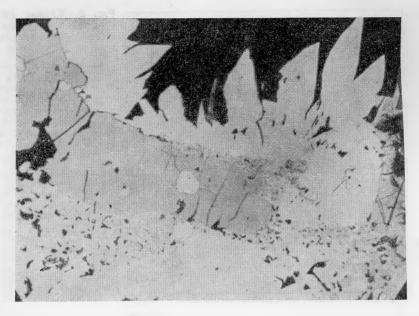


Рис. 1. Замещение пирротина (серое) гудмундитом (белое) с образованием идиоморфных кристаллов и мирмекитовой структуры на контакте с джемсонитом (светло-серое), черное — карбонат. Увел. 165

роскопически в виде гнездышек, не больше 3—4 мм в поперечнике, и тонких прожилков. Наиболее характерная форма выделения — идиоморфные кристаллы удлиненного, копьевидного габитуса (рис. 1), реже встречаются аллотриоморфнозернистые агрегаты. Размеры отдельных кристаллов не более 0,3—0,5 мм. Химический состав гудмундита по данным электронного микроанализатора отвечает почти идеальной формуле FeSb<sub>1,03</sub>S (табл. 3); заметных количеств каких-либо других примесей не установлено.

В литературе до сих пор имелся только один химический анализ гудмундита из места первой находки (Минералы, 1960). Высказывалось мнение, что по визуальной оценке оптических свойств гудмундит практи-

Таблица 3 Результаты анализов гудмундита и дискразита на электронном микрозонде

Элемент,		Д	искразит			Гудмундит										
аналитиче- ская линия	Отношение интенсивно- сти	Bec.%	Приведен- вес.%	Атомн. колич.	Атомн. соотн.	Отношение интенсивно- сти	Bec.%	Приве- денный вес.%	Атом. колич.	Атом, соотн.						
$AgL_{\alpha_1}$	0,738	75,8	75,8 74,2 0,0		3,25	_	_	-	_	_						
FeK <sub>a</sub>	_		_	_	_	0,248	27,2	26,2	0,4691	1						
SbL <sub>a</sub> ,	0,167	26,3	25,8	0,2119	1	0,532	60,9	58,8	0,4829	1,03						
$SK_{\alpha}$	_	_	_	_	-	0,119	15,5	15	0,4678	1.						
Сумм	ıa	102,1	100				103,6	100								
Формула	ı A	Ag <sub>3,25</sub> Sl	)				FeSb <sub>1,0</sub>	S S								

Условия анализа: ускоряющее напряжение 25 кв; диаметр зонда  $\sim 1/\mu$ ; угол выхода рентгеновского излучения  $40^{\circ}$ . Полученные отношения интенсивности рентгеновских линий пересчитывались на концентрации методом гипотетического состава и последовательных приближений с введением поправок на обратное рассеяние электронов и поглощение рентгеновских фотонов.

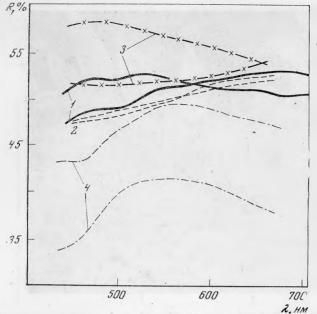


Рис. 2. Кривые дисперсии отражения гудмундита месторождения Южного в воздухе

1— наши данные; 2— измерено Н. И. Шумской на приборе «Блеск», увел. 2! эталон—кремний, встроенный в прибор; 3— для гудмундита из месторождения Чалкильдак (по т. Н. Чвилёвой); 4— данные О. Вершковской ч С. Лебедевой (1966)

чески неотличим от арсенопирита и может приниматься в шлифах за этот более обычный минерал (Чвилёва, 1973). Однако под микроскопом в отраженном свете гудмундит довольно хорошо отличается от арсенопирита, что уже неоднократно отмечалось исследователями.

Гудмундит обладает более сильным двуотражением и более яркими и живыми цветами анизотропии: от голубого до малинового (у арсенопирита цветные эффекты более приглушенных блеклых тонов — от голубоватых до желтоватых). Кроме того, гудмундит полируется значительно лучше, чем арсенопирит, и имеет более низкий относительный рельеф, что соответствует его более низкой твердости — 5 против 6 у арсенопирита; в отличие от последнего — царапается стальной иглой (в справочнике «Минералы», (1960) для гудмундита ошибочно указывается твердость 6). Часто под микроскопом у гудмундита наблюдается миметическое строение кристаллов.

Спектры отражения гудмундита, измеренные Л. Н. Вяльсовым, а также Н. И. Шумской в лаборатории ВСЕГЕИ и имеющиеся в литературе, показаны на рис. 2. Хорошо видно, что имеется большое расхождение

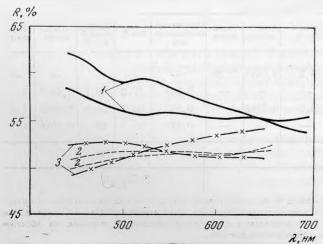


Рис. 3. Кривые дисперсии отражения арсенопирита

Условия обозначения те же, что и на рис. 2

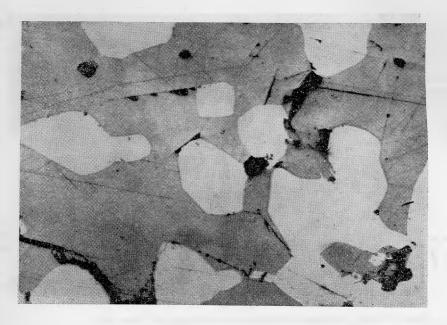


Рис. 4. Самородная сурьма (белое) в галените (серое). Увел. 16

не только в относительных значениях отражения, но и в характере кривых отражения. Данные, приводимые в более ранних работах (Вершковская, Лебедева, 1966), характеризуются двумя параллельными кривыми, поднимающимися в сторону длинноволновой части спектра. В последние годы (Вяльсов, 1970) было установлено наличие пересечения спектров отражения гудмундита в области 580 нм. Этот вывод подтверждается нашими исследованиями, а также измерениями Т. Н. Чвилевой (1973), с той лишь разницей, что по ее данным пересечение наблюдается в области 670 нм. Более близкими к нашим являются данные Н. И. Шумской

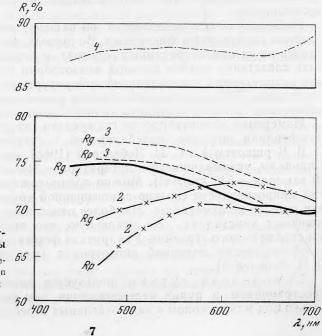


Рис. 5. Кривые дисперсии отражения самородной сурьмы 1—наши данные (месторождение Южное); 2— Gray, Millman (1962); 3—Intern. tabl. (1970); 4—И. М. Юдин (1966)

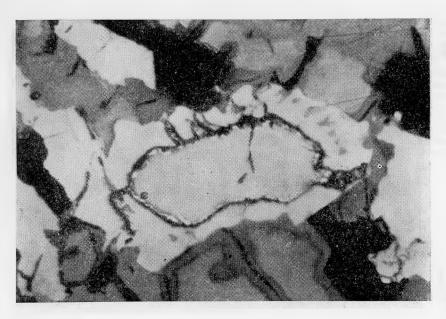


Рис. 6. Зерно дискразита, обрастаемое гудмундитом. Увел. 320 На этом зерне определялся химический состав минерала

(562 нм). Для Rg' гудмундита характерен нормальный тип дисперсии, для Rp', по нашим данным и Т. Н. Чвилевой,— аномальный тип дисперсии, по Н. И. Шумской кривая Rp' также относится к нормальному типу дисперсии.

Значительные расхождения наблюдаются для данных по отражению гудмундита по сравнению с арсенопиритом (рис. 3). Визуальные наблюдения показывают наличие у гудмундита сечений с более высоким отражением, чем у арсенопирита. По Т. Н. Чвилёвой более высокое отражение гудмундита характерно для коротковолновой части спектра, измерения Н. И. Шумской констатируют это явление в длинноволновой части. По нашим данным отражение гудмундита во всех случаях ниже, чем у арсенопирита.

Наблюдающиеся разногласия, по нашему мнению, могут быть обусловлены следующими факторами. Во-первых, тем, что измерения проводились не на ориентированных сечениях, и отмеченные колебания могут быть следствием крайне сильной анизотропии минерала. Во-вторых, типом используемой измерительной аппаратуры, а также применявшимися эталонами. Нам кажется необходимой специальная работа по изучению

оптических свойств гудмундита на ориентированных срезах.

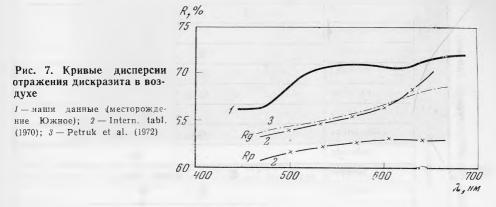
Измерение микротвердости гудмундита из месторождения Южного подтвердили широкие колебания ее значений, отмечавшиеся ранее О. В. Вершковской и С. И. Лебедевой (1968), но в общем укладываются в пределы, указывавшиеся в литературе — 314—742 кгс/мм² (среднее из 30 замеров — 542 кгс/мм²). Можно предположить, что колебание значений микротвердости связано с повышенной хрупкостью минерала, которая раньше не отмечалась. Наиболее отчетливо она проявлена на идиоморфных кристаллах. Не исключено, что это вызвано анизотропией кристаллического строения. Квадратная форма отпечатка свидетельствует об отсутствии полярной анизотропии (или анизотропии II рода, по С. И. Лебедевой).

Самородная сурьма пользуется значительно меньшим распространением в рудах месторождения, чем гудмундит. Наблюдается только под микроскопом в виде отдельных зерен округлой, изометричной,

неправильной формы, реже сечений, близких по форме к ромбоэдрическим (рис. 4). Размеры отдельных зерен достигают 0.5~мм, а в среднем составляют  $0.2 \times 0.5~\text{мм}$ . Исследованиями на зонде наличие других эле-

ментов не установлено.

Самородная сурьма характеризуется высоким отражением и слабым двуотражением, которое при визуальных исследованиях наблюдается только по периферии зерен и несколько увеличивается в масле. Поэтому измерены только максимальные значения. Сопоставление полученных результатов с имеющимися немногочисленными данными (рис. 5) пока-



зывает, что форма кривой дисперсии Rg' самородной сурьмы месторождения Южного близка к кривым, построенным по данным, приведенным в Интернациональных таблицах... (Intern. tabl., 1970), и характеризуется широким пологим спадом кривых в области 500—650 нм. Иная форма кривых, построенных по данным Грея и Милмэна (Gray, Millman, 1962), возможно, связана с другим типом аппаратуры и эталонами; данные И. М. Юдина (1966) сильно завышены, что объясняется использованием ОКФ-1, который не обеспечивает достаточной точности измерений высокоотражающих минералов.

Значения микротвердости сурьмы из месторождения Южного изменяются от 60 до 98 кгс/мм², что хорошо согласуется с литературными данными. Характерна часто наблюдающаяся ромбическая форма отпечатков со слегка вогнутыми краями, что свидетельствует о значительной полярной анизотропии твердости, обусловленной проявлением упругих сил. Отсутствие трещин вокруг отпечатка говорит о большой пластич-

ности минерала.

Дискразит, пожалуй, самый редкий минерал в рудах месторождения. Встречается в виде спорадических мелких зерен размером 0,1— 0,3 мм (рис. 6). Химический состав его по измерениям на микрозонде (табл. 3) пересчитывается на формулу Ag<sub>3,25</sub>Sb. На основании пересчетов имеющихся в литературе анализов серебросурьмяных минералов Соманчи и Кларком (Somanchi, Clark, 1966) установлено, что в природе существуют три самостоятельные фазы Ag — Sb с переменным составом: сурьмянистое серебро с содержанием Sb от 5,89 до 6,78%, ε-фаза (алларгентум по П. Рамдору, 1962) — от 11,18 до 16,17%, дискразит от 22 до 27,88%. Их стабильность подтверждена экспериментально Соманчи (Somanchi, 1966). Учитывая значительные колебания химического состава соединений в системе Ag — Sb, можно считать находку дискразита в месторождении Южном первой находкой этого минерала в СССР, так как более ранние описания были сделаны на основании оптических свойств и качественных микрореакций. Для дискразита характерна неоднородность строения: внутри его зерен наблюдается вкрапленность самородного серебра.

Таблица 4 Основные парагенезисы гудмундита, дискразита и сурьмы (по литературным данным)

	Самородные элементы Антимониды арсениды									Сульфиды, сложные сульфиды (сульфасоли), теллуриды																					
Месторождение	сурьма	odgadao	золото	Мышьяк	теллур	дискразит	брейтгауптит	никелин	раммельсбергит	саффлорит	скуттерудит	гудмундит	арсенопирит	ульманит	антимонит	бертьерит	галенит	сфалерит	халькопирит	пирит	пирротин	реальгар	аурипигмент	киноварь	станиин	эмплектит	бурнонит	блеклые руды	менегинит	буланжерит	джемсонит
Лес Шалангиес Самарское Брокен-Хилл Хиллгрув Нью-Брунсвик Сала Степняк Ценское Чорохское Джезказган Алтын-Топкан	0000000	•		•	•	0	•	•	•	•				•		•	•		•	0	• •	•	•			•	•	•	0		
Акташское Змеиногорское Якобсбакен Никко Горевское Чалкуйрюк-Акджилское Филизчайское Сулительма Бьюрлиден			•			000						0000000	0					0	•000	•	●000000			•	0	0	0	00000	0	00 0	0

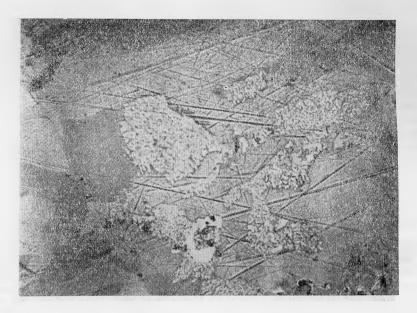


Рис. 8. Замещение тетраэдрита (серое) агрегатом гудмундита (белое) и пирротина. Светло-серое — галенит, ярко-белое — сурьма. Увел. 165

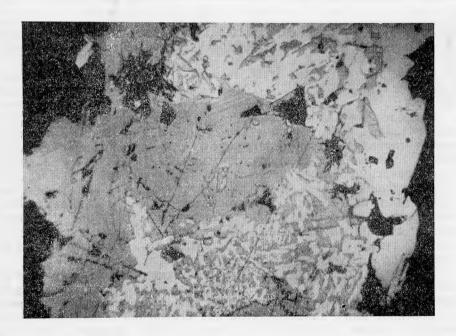


Рис. 9. Замещение джемсонита (серое) агрегатом гудмундита (белое) и галенита (светло-серое). Черное — карбонат. Увел. 165

В отраженном свете дискразит имеет желтоватый оттенок, особенно отчетливый в сравнении с сурьмой. Обычно плохо полируется и быстро покрывается ирризирующей пленкой в результате окисления. Отражение измерено на том же зерне, что и химический состав (в связи с незначительным двуотражением измерен лишь максимальный показатель отражения). Форма полученной кривой (рис. 7) имеет тенденцию постепенного подъема в сторону длинноволновой части спектра, что отмечается и



Рис. 10. Решетчатая структура срастания гудмундита (белое), пирротина (темно-серое) и галенита (серое), образующаяся при замещении джемсонита. Увел. 320

для двух других имеющихся в литературе кривых дисперсии отражения дискразита. Эта тенденция также хорошо согласуется с желтовато-розоватым оттенком минерала.

Полученные величины микротвердости исследованного дискразита изменяются от 123 до 180  $\kappa ec/mm^2$ . Средняя величина из 10 замеров 154  $\kappa\Gamma/mm^2$ .

Наиболее изучены парагенетические ассоциации гудмундита (Sampson, 1941, Imai, 1949), менее — для сурьмы и дискразита. Установлено, что эти минералы обычно отлагаются на заключительных стадиях минералообразования и характеризуются довольно устойчивыми парагенезисами независимо от генетического типа месторождений. Наиболее достоверные ассоциации этих минералов в различных месторождениях мира приведены в табл. 4. Так, сурьма характеризуется двумя типами парагенезисов: с одной стороны она ассоциируется с минералами никеля, с другой—с антимонитом. Дискразит наиболее часто ассоциируется с галенитом, а гудмундит с пирротином и различными сульфосолями свинцам меди. В то же время вместе они встречаются крайне редко.

Гудмундит чаще всего образуется при замещении пирротина на контакте с джемсонитом и буланжеритом, в этом случае часто образуются мирмекитоподобные структуры. Кроме того, гудмундит возникает вместе с пирротином или с халькопиритом при замещении тетраэдрита, что отмечалось рядом исследователей (Рамдор, 1962, Sampson, 1941, Imai, 1949).

В месторождении Южном в этом случае образуются также дискразит и сурьма (рис. 8). В рудах широко проявлено не отмечавшееся в литературе ранее замещение сульфоантимонитов свинца, в результате которого возникают закономерные срастания минералов: при замещении джемсонита образуются гудмундит, галенит и пирротин или сурьма, галенит, пирротин; по буланжериту образуется агрегат сурьмы и галенита (рис. 9 и 10). Таким образом, наши наблюдения не подтверждают вывод. И. М. Юдина о невозможности нахождения в природе равновесной ассоциации галенит + самородная сурьма. Кроме того, впервые установлены парагенезисы пирротина с сурьмой и сурьмы с гудмундитом, возможные

теоретически (Бетехтин, 1955), но не наблюдавшиеся в природе (Ваг-

ton, 1971).

Благодаря экспериментальным и теоретическим исследованиям рассматриваемая ассоциация может служить индикатором таких важных факторов рудообразования, как температура, окислительно-восстановительный потенциал и активность серы. Л. Кларком (Clark, 1966) установлено, что ассоциация гудмундит + сурьма может быть устойчива только ниже 285° С. А. Г. Бетехтиным (1955) теоретически, а П. Бартоном экспериментально доказано, что парагенезис пирротин-гудмундитсурьма образуется при очень низких активностях серы. Разложение сульфосолей свидетельствует о значительном повышении восстановительного потенциала.

## ЛИТЕРАТУРА

Бетехтин А. Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования. - В кн.: «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». Изд-во АН СССР, 1955. Вершковская О. В., Лебедева С. И. Гуд-

мундит Горевского месторождения.-Докл. АН СССР, 178, № 2, 1968.

Вяльсов Л. Н. Методы и приборы для измерения отражательной способности рудных минералов.— Автореф, канд. дисс. ИГЕМ АН СССР, 1970.

Минералы, т. 1. Изд-во АН СССР, 1960. Рамдор П. Рудные минералы и их срастания. ИЛ, 1962. Храмцова Л. И., Бусик И. В. К вопросу

об особенностях минералогии руд Южного полиметаллического месторождения. — Информ. сб. ПГУ, № 2. Владивосток. 1961.

Чвилева Т. Н. К оптической характеристике гудмундита (FeSbS) и арсенопирита (FeAsS). -- В кн. «Исследования в области рудной минералогии». «Наука»,

1973.

Юдин И. М. Самородная сурьма на Рудном Алтае и некоторые новые данные по диагностике и условиям образования минерала. В кн.: «Минералы». Сб. ЛГУ, вып. 2, № 20, 1966.

Barton P. B., Jr. The Fe-Sb-S system.— Econ. Geol., 66, N 1, 1971.

Clark A. H. Heating experiments on gud-mandite.— Mineral. Mag., 35, 1966.

Gray I. M., Millman A. P. Reflection characteristics of ore minerals.- Econ. Geol., 57, N 3, 1962.

Imai H. Geology and ore deposits of Nik-ko mine, South Korea, with special reference to the genesis of gudmandite.— Japan. J. Geol. and Geogr., 29, 1949.

International Tables for the Microscopic Determination of Crystalline Substances Absorbing in Visible Light. Barcelona, Comission on Ore Microscopy, IMA. 1970.

Petruk W., Harris D. C., Cabri L. I., Stewart I. M. Characteristics of the silverantimony minerals.— Canad. Mineralogist, 11, N 1, 1971.

Sampson E. Notes on the occurrence of gudmundite.— Econ. Geol., 36, 1941.

Somanchi S. Subsolidus phase relation in the system Ag-Sb.-Canad. J. Earth Sci., 3, 1966.

Somanchi S., Clark L. A. The occurrence of an Ag<sub>6</sub>Sb phase at Cobalt, Ontario.— Canad. Mineralogist, 8, 1966.