

553(083)
Ф-33

В.П. ФЕДОРЧУК Э.Ф. МИНЦЕР

**ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ
СПРАВОЧНИК
ПО РТУТИ,
СУРЬМЕ,
ВИСМУТУ**



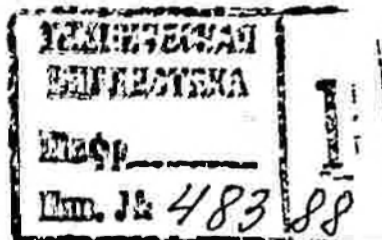
Институт геологии и минералогии
Академии наук СССР

2004

553(083)
99-33

В.П. ФЕДОРЧУК
Э.Ф. МИНЦЕР

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК ПО РТУТИ, СУРЬМЕ, ВИСМУТУ



МОСКВА "НЕДРА" 1990

ББК 26.3

Ф 33

УДК 553.497.2+553.498+553.499 (031)

Рецензент д-р геол.-минер. наук *В.В. Иванов*

Федорчук В.П., Минцер Э.Ф.

Ф 33 Геологический справочник по ртути, сурьме, висмуту. — М.:
Недра, 1990. — 215 с.: ил.
ISBN 5-247-01586-X

Рассмотрены история открытия, свойства, области применения, масштабы добычи и потребления, минералы, геохимия, рудные формации, промышленно-генетические типы месторождений, минеральные типы руд, методы обогащения и технологического передела руд ртути, сурьмы и висмута, экономика сырья указанных металлов. Особое внимание уделено характеристике вещественного состава руд и слагающих их минеральных ассоциаций, степени их технологичности, а также новым источникам получения этих металлов, в том числе попутного.

Для геологов-производственников, работников горнодобывающих предприятий, экономистов.

Ф 1804060100-148
043 (01) — 90 105-90

ББК 26.3

ISBN 5-247-01586-X

© В.П. Федорчук, Э.Ф. Минцер, 1990

ПРЕДИСЛОВИЕ

Ртуть, сурьма и висмут относятся обычно к группе малых цветных металлов, так как, во-первых, эти элементы отличаются высокой халькофильностью, чем обуславливается генетическая общность их проявлений с месторождениями собственно цветных металлов, в первую очередь меди, свинца и цинка, и, во-вторых, для металлов этой группы характерны небольшие (тысячи — десятки тысяч тонн) масштабы общемировой годовой добычи. Тем не менее, области применения ртути, сурьмы и висмута настолько широки, особенно в отраслях производства, связанных с научно-техническим прогрессом, что это делает их весьма дефицитными. Их отличает ограниченность минерально-сырьевой базы и неравномерность распределения источников получения.

Ртуть, сурьма и, в меньшей степени, висмут образуют самостоятельные — монометалльные месторождения, но довольно часто они входят в состав и комплексных руд: ртутно-сурьмяных, сурьмяно-висмутых и др. В последние годы все большее промышленное значение приобретают месторождения с ртуть-, сурьму- и висмутсодержащими рудами, из которых эти металлы извлекаются попутно. Для висмута такие месторождения служат главным источником его получения, а для ртути и сурьмы — второстепенным, хотя и достаточно весомым. Руды комплексных и ртуть-, сурьму- и висмутсодержащих месторождений имеют сложный полиминеральный состав, поэтому знание их тонких минералогических особенностей — неременное условие при создании технологических схем переработки такого типа руд. Минералогические критерии положены в основу ряда последних классификаций промышленных типов месторождений описываемой группы малых цветных металлов. Этот принцип выдерживается и в предлагаемой книге, главная цель которой — способствовать максимально полному и комплексному промышленному освоению ртуть-, сурьму- и висмутсодержащих месторождений и расширению возможных источников получения указанных металлов, в том числе и за счет нетрадиционных видов минерального сырья.

Исходя из поставленной задачи, основное внимание в книге уделено характеристике вещественного состава как монометалльных, так и комплексных, а также ртуть-, сурьму- и висмутсодержащих месторождений. Описываются не только ведущие минералы этих элементов, но и минеральные образования, в которых они присутствуют в качестве изоморфной или иной примеси, иногда в крайне малых количествах, но все же допускающих экономически и экологически оправданное попутное их извлечение. Ртуть и сурьма по традиции, из-за их боль-

шой геохимической общности, рассматриваются совместно, а характеристике висмута и его месторождений посвящены самостоятельные главы. Месторождения, руды, минеральные ассоциации и отдельные минералы рассматриваются в соответствии с предложенной классификационной схемой (на минералого-технологической основе), с выделением главных источников возможного получения описываемых металлов, а также второстепенных, с подразделением на эндо- и экзогенные минеральные образования и с особым вниманием к более ценным полутным компонентам (благородные металлы, теллур, селен, таллий и др.), ассоциирующим в рудах с ртутью, сурьмой и висмутом.

ЧАСТЬ I

РТУТЬ И СУРЬМА

ГЛАВА I

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О РТУТИ И СУРЬМЕ

Историческая справка. Ртуть и сурьма относятся к металлам, известным человеку с глубокой древности. По данным М. Йилдиза и Е. Бейли, киноварная краска добывалась на территории нынешней Турции еще в 8—2 тысячелетиях до н.э. Позже было начато производство и металлической ртути, использовавшейся первоначально для изготовления лекарств, а затем при извлечении золота. Центры древней добычи ртути — страны Средиземноморья, Средняя Азия, Китай и отдельные области Центральной Америки. Эти же районы явились и основными поставщиками металла в более позднее время — в Европе с эпохи средневековья, а в Америке — в связи с многочисленными "золотыми лихорадками", требовавшими значительных количеств металлической ртути. В настоящее время основные области применения этого металла — электротехническая и химическая отрасли промышленности. Сурьма в виде антимонита также добывалась еще до н.э. В это же примерно время на Кавказе выплавлялась сурьмянистая бронза. Однако к массовой разработке сурьмяных месторождений приступили гораздо позже, чем ртутных, — только с конца XIX в., когда началась эпоха автомобилестроения. Это потребовало организации принципиально новой отрасли промышленности — производства сурьмяных сплавов, используемых в подшипниках и аккумуляторных батареях.

Свойства. Ртуть по химическим свойствам — типичный металл, хотя и жидкий при комнатной температуре (температура плавления — $38,87^{\circ}\text{C}$, точка кипения $+357,58^{\circ}\text{C}$), сурьма обладает свойствами полуметалла (температура плавления $+630^{\circ}\text{C}$, точка кипения $+1380^{\circ}\text{C}$). Плотность Hg^{+2} — 13,55, Sb — 6,62.

Ионный радиус Hg^{+2} — 0,11 нм, Sb^{+3} — 0,076 нм, Sb^{+5} — 0,062 нм. Геохимические связи этих двух элементов, зависящие от их положения в таблице Д.И. Менделеева и ионного радиуса, характеризуются количеством элементов, входящих в состав ртуть- и сурьмосодержащих минералов. Наряду с этим отмечаются и "запрещенные" геохимические ассоциации Hg и Sb , обусловленные, по мнению Т.С. Тимофеевой, количеством нейтронов в их ядрах (изотопным составом). Атомные радиусы Hg и Sb близки — 0,15 и 0,145 нм соответственно. Hg имеет семь основных стабильных изотопов, Sb — два, кроме того известно большое количество короткоживущих радиоактивных их изотопов.

Ртуть и сурьма — наиболее подвижные и "вездесущие" компоненты рудообразующего процесса: их геохимическая история прослеживается от магматогенных месторождений, где они тесно ассоциируют

с платиноидами в высокотемпературных сегрегационных залежах сульфидных руд глубинного происхождения, до современных поствулканических термальных источников, отлагающих оксихлоридные соединения этих металлов непосредственно на дневной поверхности. По геохимическим особенностям ртуть — типичный "сквозной" элемент (фиксируется в продуктах всех этапов рудообразующего процесса), а сурьма — не менее четко выраженный "связующий" элемент (выделяется в виде одних и тех же минералов, чаще всего из группы сульфосолей, в месторождениях генетически самых различных групп). В ходе эндогенного рудогенеза геохимические пути ртути и сурьмы нередко тесно сближаются, особенно при формировании гидротермальных сульфидных месторождений, что предопределяет образование как общих минералов — типа ливингстонита (Гуитцуко), так и месторождений с комплексными ртутно-сурьмяными рудами (Хайдаркан, Джижикрут и др.). В зоне окисления геохимическая история этих элементов почти одинакова: оба они рассеиваются, не давая практически значащих концентраций. Рассеяние ртути и сурьмы характерно и для процессов метаморфизма — регионального и локального.

Запасы, добыча, потребление, цены. Разведанные запасы ртути в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах составляют около 150 тыс. т, из которых основная часть приходится на долю стран первой группы (60%). При годовой добыче, колеблющейся от 4 до 8 тыс. т, это обеспечивает общемировую потребность, при сквозном извлечении около 80%, в среднем на 15–20 лет. Прогнозные ресурсы ртути, реализация которых возможна только при значительном повышении цены на этот металл (с нынешних 4–6 до 10–12 тыс. дол/т), оцениваются примерно такой же цифрой.

Современные области использования ртути можно проиллюстрировать на примере США, где общее ее потребление в 1985 г. составило, по Дж. В. Муру и др., 2073 т, в том числе для получения хлора и каустической соды 511 т, красителей 265 т, пестицидов 18 т, катализаторов 46 т, фармацевтических препаратов 27 т, использование в измерительных приборах 172 т, электронных лампах, переключателях, реле 82 т, батарейках 650 т, осветительных лампах 68 т, в зубоврачебном деле 89 т, при лабораторных исследованиях 18 т, в прочих областях 127 т.

Самое крупное (уникальное по масштабам) месторождение ртути — Альмаден в Испании. К очень крупным объектам относятся Монте-Амиата в Италии и Идрия в СФРЮ, к крупным — Нью-Альмаден и Нью-Идрия в США. Всего в мире зафиксировано около 5 тысяч ртутных месторождений, рудных участков и рудопроявлений, получивших самостоятельные наименования, из них в разные годы разрабатывались около 500, в настоящее время, в связи с неблагоприятной конъюнктурой на мировом ртутном рынке, добыча ртути ведется только на ограниченном числе или крупных, или же богатых месторождений Испании, Алжира, США, Мексики, Турции.

Разведанные запасы сурьмы в развитых капиталистических и развивающихся странах составляют около 2 млн. т, из которых, в отли-

чие от ртути, значительная часть (до 50 %) приходится на долю стран второй группы. Годовая добыча сурьмы колеблется от 30 до 50 тыс. т. Вследствие очень низкого коэффициента сквозного извлечения металла (30—40 %, главным образом за счет потерь при обогащении оксидных составляющих руд) общая обеспеченность разведанными запасами горнодобывающих сурьмяных предприятий составляет не более 15 лет. Наиболее крупным сурьмянорудным объектом является месторождение Сигуаньшань в КНР, всего в мире зафиксировано не менее 20 тысяч проявлений сурьмяного оруденения, преимущественно мелких; промышленное значение среди них имеют только несколько десятков.

Конъюнктура на мировом сурьмяном рынке устойчивая (стоимость 1 т металла изменяется в пределах 3—4 тыс. дол), что объясняется систематическим ростом потребления оксидных соединений сурьмы (для изготовления огнестойких покрытий и пропиток), при некотором снижении спроса на металлическую сурьму и ее сплавы, используемые, главным образом, в автомобильной промышленности. В связи с указанным перераспределением основных потребителей сурьмы в последнее время заметно снизилось количество находящегося в технологическом обороте вторичного металла: раньше на переплавку в больших масштабах (до 80 % от объема первичного металла) поступали пластины автомобильных аккумуляторов, содержавшие до 11 % сурьмы, в настоящее время, во-первых, уменьшилось ее содержание в аккумуляторных сплавах, а, во-вторых, практически вся оксидная сурьма, идущая на пропитку огнеупорных тканей и на изготовление огнезащитных красок и покрытий, безвозвратно теряется.

Основные поставщики сурьмяных концентратов — ЮАР и Боливия, добыча сурьмяных руд ведется также в Турции, Мексике, на Филиппинах и, в меньших масштабах, еще в ряде стран. Выплавка металлической сурьмы и производство ее оксидных соединений осуществляются главным образом на заводах США и Западной Европы.

Из приведенных выше кратких данных следует, что и ртуть и сурьма остаются дефицитными металлами. В будущем их дефицитность будет возрастать, так как из-за приповерхностных условий формирования месторождений этих металлов сырьевая база имеет четко выраженную тенденцию к сокращению. В соответствии с развитием научно-технического прогресса увеличивается спрос на особо чистые марки как ртути, так и сурьмы (используется в качестве полупроводника). Возрастает потребление ртути в электротехнике и приборостроении; все большее ее количество расходуется на изготовление минибатареек. Для сурьмы характерна все увеличивающаяся потребность в оксидных ее соединениях (для огнезащитных покрытий и пропиток).

ТИПИЗАЦИЯ РТУТНО-СУРЬМЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Минералого-технологические типы ртутно-сурьмяных и ртуть- и сурьмусодержащих руд

Систематику месторождений ртути и сурьмы целесообразно начать с типизации их руд, так как именно вещественный состав последних определяет специфические особенности технологии добычи, обогащения и переработки основных видов ртуть- и сурьмусодержащего минерального сырья. По этому признаку руды месторождений рассматриваемых металлов четко делятся на три группы: 1) монометалльные (ртутные и сурьмяные), 2) комплексные (как ртутно-сурьмяные, так и полиметалльные и полиминеральные), 3) ртуть- и сурьмусодержащие (эта группа включает не только руды, но и некоторые виды нерудного минерального сырья).

Монометалльные ртутные и сурьмяные руды представлены в первом случае только ртутными минералами (главный — киноварь, второстепенные — метациннабарит, самородная ртуть, редкие — оксихлориды ртути), во втором — только сурьмяными (главный — антимонит, второстепенные — бертьерит, гидроксиды сурьмы, редкие — метастибнит, самородная сурьма, кермезит, оксиды и оксихлориды сурьмы). Второстепенную роль играют иногда также сульфиды железа — пирит, мельниковит — и мышьяка (для относительно высокотемпературных месторождений — арсенопирит, для низкотемпературных — реальгар и аурипигмент и в очень редких случаях — скородит). Жильные — представлены кварцем и разнообразными модификациями кремнезема — от маршалита до опала, флюоритом, слюдистыми (серицит, хлорит и др.) и глинистыми (диккит, каолинит, монтомориллонит и др.) минералами и карбонатами — от сидерита и анкерита до кальцита и арагонита; отмечаются также твердые и жидкие битумы, графит, барит, витерит, стронцианит, целестин, иногда цеолиты, гипс и др.

Для ртути промышленное значение имеют только первичные руды, а для сурьмы — в отдельных случаях и вторичные, сложенные гидроксидными минералами из зоны гипергенеза (месторождение Айн-Керма в Алжире). Последние, однако, должны находиться при этом в достаточно высоких концентрациях (многие десятки процентов), так как схемы предварительного их обогащения пока не разработаны: предлагавшиеся варианты поверхностной сульфидизации частиц оксидных минералов сурьмы практического применения еще не получили. Не поддаются обогащению и первичные оксидные руды сурьмы, сложенные сенармонтитом (месторождение Хаммимат в Алжире) и гидроксидами и оксихлоридами сурьмы (многочисленные месторождения Турции, связанные с термальными источниками).

Первичные сурьмяные сульфидные руды подвергаются прямому металлургическому переделу в большинстве случаев лишь при содержа-

ниях сурьмы в несколько десятков процентов (к таковым обычно относятся массивные, "чугунного" облика антимонитовые руды некоторых жильных месторождений): возможны или прямая выплавка металла в отражательных печах или же получение расплавленного сульфида сурьмы (так называемый "крудум"), используемого в спичечном производстве. Среднее содержание сурьмы в сульфидных рудах изменяется от 2% для согласных залежей до 12% — для жильных тел; минимально допустимое (бортовое) содержание — соответственно от 0,7 до 1,5% (для слабо окисленных руд). В ходе гравитационно-флотационного обогащения получают кондиционный антимонитовый концентрат, содержащий от 30 до 55% сурьмы. Извлечение металла, в зависимости от степени окисления исходных антимонитовых руд, может колебаться от 50 до 85%. В хвостах обогащения, представленных в основном оксидными минералами сурьмы, содержится до 1% металла, что делает их потенциальным резервом для возможного получения в будущем, в случае научно-технического прогресса в области обогащения и переработки руд, дополнительных количеств сурьмы. Выплавка сурьмы из концентратов осуществляется в отражательных, шахтных и других печах, а также печах кипящего слоя. В последние годы производство металлической сурьмы сокращается, так как все более возрастает спрос на оксидные ее соединения.

Кроме антимонитовых (иногда с бертьеритом — железистым сульфидом сурьмы) монометалльных руд изредка встречаются монометалльные руды, но сложенные в значительной части самородной сурьмой. Этот минерал зафиксирован более чем в 30 сурьмяных месторождениях мира и в СССР, но промышленное значение он имеет, по-видимому, только на одном объекте — имеется в виду "экзотическое" месторождение Сеинайоки в Финляндии, руды которого почти на 90% сложены самородной сурьмой.

Что касается вторичных монометалльных сурьмяных руд, то к таковым возможно относятся желваковидные скопления "кермезита", выявленные в бассейне р. Юцзян (Юго-Восточный Китай) в основании латеритной коры выветривания. Судя по единичным описаниям, это стяжения оксидно-гидроксидных минералов сурьмы, образовавшиеся в результате выщелачивания антимонита (если к "кермезитовым" желвакам по ошибке не были отнесены окатанные гальки и валуны касситерита).

Практически все ртутные руды до недавнего времени подвергались прямому металлургическому переделу: возгонке в ретортных (богатые руды), шахтных и вращающихся печах, а также печах кипящего слоя (бедные руды). Максимально допустимое содержание ртути в таких рудах составляет в отдельных случаях менее 0,1%; падая иногда до 0,06 и даже 0,03%; обычные же значения для бедных руд — 0,08—0,12%, рядовых — 0,1—0,2, средних — 0,2—0,3, богатых — до 1%, очень богатых (уникальных) — до 20%. Извлечение ртути при прямой возгонке достигает для глинистых и кремнистых руд с тонкодисперсной кинноварью 85—90% и для крупнокристаллических кварцево-карбонатно-

киноварных разностей 88–94 %. Эти их особенности влияют и на продолжительность обжига: для плотных кремнистых руд она может быть в 1,5–2 раза больше, чем в случае, например, легко раскрываемых (растрескивающихся) киноварно-карбонатных руд.

В последние годы в ряде ртутипроизводящих стран снова возник интерес к проблеме предварительного обогащения бедных монометалльных ртутных руд. Связано это, с одной стороны, с необходимостью экономии жидкого и газообразного топлива, а с другой — с мероприятиями по охране окружающей среды, так как при этом сокращается выброс в атмосферу парообразной ртути. Соответствующие технологические схемы с успехом применяются на Ваньшаньском ртутном комбинате в КНР (провинция Гуйчжоу). Предварительному обогащению подвергаются иногда и некиноварные разности монометалльных ртутных руд. В частности, на японском месторождении Итомука, ртуть в рудах которого на 70 % представлена самородным металлом, действовала обогатительная фабрика с технологической схемой, обеспечивавшей минимальные потери металлической ртути. На месторождениях Альмаден в Испании, Идрия в СФРЮ и других до 10 % металла представлено самородной ртутью. Для ее сбора (механическим способом) в ходе отгрузки руды из забоя после ее отпалки предусматривалось цементирование почвы очистных выработок.

Оригинальный метод обогащения применялся в свое время на ртутном месторождении Кloverдейл в США, сложенном убогими (до 0,03 % ртути) рудами. Киноварь связана с тонкими прожилками глинистых (диккит-каолинит) минералов, выделявшихся вдоль системы густых трещин, рассекающих рудовмещающие кремнистые сланцы. При грохочении взорванной рудоносной породы жильно-глинистый материал вместе с киноварью накапливался в мелкой фракции, содержание ртути в которой повышалось на 1–1,5 порядка. Аналогичный метод обогащения был разработан и для рудовмещающих кварцитов Никитовского ртутного месторождения. Особенно эффективным этот метод является для выветрелых пород, развитых на верхних горизонтах месторождения, вскрываемых карьерами. Попутная продукция — кварцевая щебенка, используемая в качестве материала для дорожного покрытия.

Несколько особняком как в технологическом, так и в вещественно-минеральном отношении стоят оксидно-оксихлоридные монометалльные ртутные руды. Промышленное их значение было доказано сравнительно недавно — после открытия в США месторождения Макдермит, больше чем на половину представленного ранее неизвестными хлорид-сульфидными и оксихлоридными минералами ртути — кордероитом, макдермититом и др., отложившимися из вод поствулканических термальных источников.

Руды россыпных месторождений киновари делятся на собственно россыпные (пролювиально-аллювиальные) и остаточные (связанные чаще всего с патеритно-карстовой корой выветривания, но формирующиеся иногда и в условиях полярного климата). В первом случае кино-

варь, в виде окатанных и полуокатанных зерен и гальки (месторождение Нью-Идрия в США), извлекается путем простой отмывки, а во втором — вся рудоносная масса идет обычно на переработку в печи для непосредственной, минуя обогащение, возгонки ртути.

При добыче монометалльных ртутных руд, представленных особо чистой крупнокристаллической киноварью, часть материала подвергается дроблению и отмывке с целью получения высших сортов красной — киноварной — краски.

Таким образом, как и для монометалльных сурьмяных руд важным классификационным критерием для ртутных руд является их минеральный состав, однако существенную роль при этом играет и текстурный фактор, в значительной степени определяющий технологичность монометалльных ртутных руд.

Комплексные ртутно-сурьмяные руды делятся на собственно-сурьмяные — диметалльные и многокомпонентные, в которых, наряду с ртутью и сурьмой, существенную роль могут играть и другие компоненты — как полезные, так иногда и вредные.

Диметалльные ртутно-сурьмяные руды, в свою очередь, подразделяются на две подгруппы: "мономинеральные" и "ди-или полиминеральные" (здесь и далее имеются в виду только основные рудные минералы). В первом случае главным, а нередко и единственным рудным компонентом является комплексный ртутно-сурьмяный минерал, чаще всего из семейства сульфидов (сульфосолей). Промышленное значение имеют только два таких минерала — ливингстонит (месторождение Гуитцуко в Мексике) и шватцит (месторождения группы Рудняны в ЧССР). Эти минералы при обогащении попадают в мономинеральный двух- или поликомпонентный (в случае шватцита) концентрат, из которого уже при пиро- или гидрометаллургической переработке они извлекаются селективно. Несколько особняком стоят мономинеральные руды сурьмяных месторождений, представленные джемсонитом и другими минералами из группы сульфосолей, главным образом свинцовистых (Савоярды в Киргизской ССР и др.). По форме — это руды комплексные, так как в состав указанных минералов, кроме сурьмы, входят свинец и другие элементы, однако промышленное значение последних, из-за небольших масштабов рассматриваемых месторождений, невелико. Поэтому их следует относить к монометалльным, собственно сурьмяным образованиям.

Диминеральные руды представлены обычно киноварно-антимонитовой ассоциацией. Количественные сочетания этих двух основных минералов ртути и сурьмы резко варьируют от почти полного преобладания киновари (Никитовка, Чаувай) до ведущей роли антимонита (Джижикрут); есть примеры и более или менее равного промышленного их значения (рудные участки Северной антиклинали в Хайдаркане). В большинстве случаев диминеральные руды подвергаются предварительному гравитационно-флотационному обогащению с получением или двух селективных (киноварного и антимонитового) или одного комплексного (киноварно-антимонитового) концентрата. Послед-

ний обжигается чаще всего в печах кипящего слоя для извлечения из него ртути. После чего в отражательных и других печах производится плавка огарков с целью получения металлической сурьмы. Такая технология применяется при переработке киноварьсодержащих антимонитовых концентратов Джижикрутского месторождения.

В случае резких различий в геолого-структурных условиях локализации ртутных и сурьмяных руд возможна селективная их отработка. Так, например, в пластовых залежах ртутных руд Северной антиклинали Хайдарканского рудного поля и Чаувайского месторождения четко обособляются небольшие гнезда, сложенные массивным антимонитом. Их выемка может быть организована выборочно, перед отбойкой на массу блоков вмещающих их рядовых ртутных руд. Таким же способом могут быть отработаны и богатые жилы антимонита, выявленные в последние годы на нижних горизонтах Никитовского ртутного месторождения в Донбассе.

Комплексные полиминеральные ртутно-сурьмяные руды характеризуются наличием, кроме минералов этих двух основных рудных компонентов, также других рудных или нерудных составляющих, присутствие которых или повышает общую извлекаемую ценность руд, или же, наоборот, является вредной примесью, затрудняющей обогащение и переработку руд или создающей угрозу заражения окружающей среды. К типу комплексных полиминеральных относятся, например, киноварно-антимонитово-флюоритовые руды Хайдарканского ртутно-сурьмяного месторождения и антимонитово-флюоритовые руды Акташского участка Кадамжайского сурьмяного месторождения. При обогащении таких руд получают селективно комплексный сульфидный (киноварно-антимонитовый) и мономинеральный флюоритовый концентраты. К подобному типу относятся и более редко встречающиеся комплексные ртутно-сурьмяно-баритовые, ртутно-сурьмяно-сидеритовые (и магнезитовые) и ртутно-сурьмяно-витерит-целестиновые руды. Так, в Северной Африке известны многочисленные месторождения барита, представленные секущими и согласными телами, в зальбандах которых развиты довольно мощные (до 2 м) зоны с блеклорудной минерализацией. В уже упоминавшихся месторождениях Руднянской группы в ЧСФР промышленные концентрации ртути содержащих блеклых руд локализуются вдоль зон дробления в мощных сидеритовых залежах. В Копетдаге и соседних районах давно известны проявления киновари, связанные с жильными и согласными телами барит-витерит-целестинового состава. Не исключена возможность, что в перспективе промышленное значение могут приобрести и комплексные киноварно-алунитовые руды, формирование которых связано с воздействием высокотемпературных поствулканических эманаций на эффузивы кислого состава.

Кроме перечисленных выше выделяется еще большая группа комплексных ртутно-сурьмяных месторождений, руды которых характеризуются наличием кондиционных или близких к таковым содержания других рудных минералов: олова и вольфрама, меди, свинца и цин-

ка, благородных металлов (золота и серебра, платины и платиноидов), а также минералов, содержащих, обычно в изоморфной форме, рассеянные элементы (теллур, селен, таллий, галлий, германий). Количественные соотношения указанных рудных минералов (и рудных компонентов) различны, однако, как правило, в рудах подобного типа на долю ртути и сурьмы приходится до 50% общей извлекаемой ценности. Такие руды могут разрабатываться на ртуть и (или) сурьму и самостоятельно, однако экономическая эффективность их промышленной переработки значительно повышается в случае максимально комплексного извлечения всех основных и попутных компонентов.

Наиболее часто встречаются комплексные месторождения ртути и сурьмы с вольфрамсодержащими рудами. Это и месторождения "трехэлементной" (ртуть-сурьма-вольфрам) рудной формации, широко развитые в Альпах и на территории Турции, где они связаны с горизонтами черных углистых сланцев, и жильные ртутьсодержащие сурьмяно-вольфрамовые (в виде шеелита) месторождения типа тех, что характерны для группы Воси-Сиань-Таоань в КНР (провинция Хунань), и сурьмяно-вольфрамово-полисульфидные рудные штокверки Саншайна в США, и ртутно-сурьмяно-вольфрамовые (в виде вольфрамита и гюбнерита) жильно-контактовые месторождения Забайкалья (Барун-Шивеинское и др.), и антимонитово-вольфрамитовые жилы Верхней Рачи в Грузии, и ртутные месторождения листовенитового типа с очень редкими вольфрамовыми минералами — тунгстенитом и тунгститом (Тамватней на Чукотке) и др. Менее распространены месторождения олова с касситерит-станнин-антимонит-полисульфидными рудами (Сарыджаз в Северной Киргизии и др.). Достаточно часто встречаются ртутно-сурьмяные месторождения полиметаллической (полисульфидной) рудной формации. Промышленное значение в них могут иметь как ртуть (ртутьсодержащие медные руды Гордрама в Ирландии), так и сурьма (сурьмосодержащие свинцово-цинковые руды ряда месторождений Австралии).

В последние годы резко расширился список месторождений ртути и, особенно, сурьмы, в рудах которых заметную, а иногда и решающую роль играют благородные металлы, в первую очередь золото и серебро. Для сурьмы это будут жильные месторождения антимонитово-золоторудной формации (Южная Африка, Боливия и др.), характеризующиеся преобладающим развитием массивных — так называемых "чугунных" руд с рассеянно-крупным — до тонкодисперсного — золотом. Руды этого типа преимущественно богатые, в ряде случаев — уникальные по содержанию сурьмы (десятки процентов); содержание золота в них — от первых до многих десятков грамм на тонну. Извлекаемая ценность этих двух металлов обычно близка.

Геохимическое родство ртути и золота хорошо известно, что подтверждается наличием комплексных ртуть- и золотосодержащих минералов, особенно из группы амальгам; отмечены и многочисленные случаи совместного нахождения золота и ртути в отдельных месторождениях. Однако промышленное значение эта парагенетическая минераль-

ная и геохимическая ассоциации приобрела сравнительно недавно — после обнаружения в США месторождений "карлинского" типа, представленных слабо измененными — осветленными и пиритизированными — глинистыми доломитами с дисперсной вкрапленностью самородного золота и киновари. Из-за конъюнктурных соображений большая часть выявленных месторождений этого типа отрабатывается преимущественно только на золото; извлечение последнего осуществляется в основном с использованием метода кучного выщелачивания.

Известна большая группа полиметалльных ртуть- и сурьмусодержащих месторождений жильного, согласного и контактового типа (Бая Маре и Бая Спрые, Румыния), в рудах которых рассматриваемые элементы ассоциируют с золотом и, особенно тесно, — с серебром (входят в состав серебро- и ртутьсодержащих блеклых руд). Ртуть и сурьма из них извлекаются в ходе плавки комплексных полисульфидных флотационных концентратов. Последние в ряде случаев служат также и источником попутного получения рассеянных элементов: теллура (ассоциирует с золотом), селена (тесно связан с ртутью), таллия (входит изоморфно в состав пирита), галлия, германия (образуют изоморфную примесь в низкотемпературном сфалерите).

К вредным компонентам комплексных ртутно-сурьмяных руд относится в первую очередь мышьяк, выделяющийся в низкотемпературных месторождениях в виде реальгара и аурипигмента, в относительно высокотемпературных образованиях — в форме арсенопирита, а в месторождениях, связанных с современными или недавно действовавшими термальными источниками (травертиновыми), — в виде скородита. Наличие этих минералов не только ухудшает качественные показатели обогащения и переработки руд, но и требует дополнительных затрат для предотвращения попадания мышьяка и его соединений в окружающую среду. Мешающим компонентом являются также органические соединения: присутствие в ртутных рудах заметных количеств битумов заметно снижает общий процент извлечения металла, способствуя, кроме того, отложению сажистого материала в вытяжных устройствах и шламообразованию — в охлаждающе-конденсационных системах.

Ртуть- и сурьмусодержащие руды служат источником попутного получения этих металлов в двух наиболее частых случаях: когда первый элемент входит изоморфно в состав сфалерита (0,0л — 0,л %), а второй — образует изоморфную примесь в галените (до 0л %). Третий, не менее распространенный случай, — выделение мелкой вкрапленности ртутьсодержащих блеклых руд и других сульфосольных минералов в массе медноколчеданных и полиметаллических руд.

В Финляндии созданы и запатентованы установки, позволяющие улавливать ртуть из отходящих газов заводов по переработке цинковых концентратов. Масштабы попутного получения ртути в этой стране достигают 70–100 т в год. В таких же количествах ртуть извлекается попутно и на заводах ФРГ, где происходит плавка комплексных медно-полиметаллических концентратов, поступающих из обогатительных фабрик Мансфельдского рудного района. Сурьма, в виде сурьмянисто-

го свинца, выплавляется на свинцовых заводах Австралии, США и других стран, эксплуатирующих месторождения полиметаллических руд. Годовая добыча попутной сурьмы в указанных странах достигает 500—1000 т.

Из руд других сульфидных месторождений как ртуть, так и сурьма извлекаются лишь спорадически, несмотря на то, что оба эти металла содержатся иногда в заметных количествах — до 0,001 % ртути и до 0,01 % — сурьмы. Отмечены они в магматических медно-никелевых, серно-колчеданных, медно-колчеданных и колчеданно-полиметаллических и других рудах. Добыча этих руд ведется в очень крупных масштабах, поэтому и потери ртути и сурьмы при этом достигают десятков и сотен тонн в первом случае и сотен и тысяч тонн — во втором. Совершенно недопустимой является потеря ртути — крайне токсичного элемента.

Ртуть в значащих количествах (сотысячные — тысячные доли процента) фиксируется и во многих видах нерудного минерального сырья: мергелях, идущих на изготовление цемента, известняках, используемых для получения извести, доломитах — основном флюсовом материале в доменном производстве и др. Во всех перечисленных случаях ртуть теряется, способствуя к тому же заражению окружающей среды. Ртуть содержится в углях, нефти и природном газе, из которых она может извлекаться попутно. Так, металлическая ртуть накапливается вместе со смолами в отходах коксохимического производства, концентрируется в газовых отстойниках и др. Ее попутное извлечение экономически эффективно и, главное, совершенно необходимо с экологической точки зрения.

Генетические типы ртутно-сурьмяных месторождений

Состав и минералогические особенности ртутно-сурьмяных руд в значительной степени характеризуют генетический тип слагаемых ими месторождений, будучи продуктом химических реакций, происшедших в соответствующих физико-химических условиях. Если рассмотренная выше типизация ртутно-сурьмяных руд, учитывающая их минеральный состав, имеет четко выраженную технологическую направленность, то большинство предлагавшихся генетических классификаций месторождений этих металлов имели своей главной практической целью облегчить прогнозирование и поиски проявлений данного оруденения. В соответствии со схемой В.И. Смирнова, основная масса промышленно интересных месторождений ртути и сурьмы относится к группе гидротермальных образований, представляя все три класса этой группы: плутоногенный, вулканогенный и амагматоногенный (телетермальный). В месторождениях других генетических групп и классов ртуть и сурьма входят обычно лишь в состав элементов-примесей, очень редко образуя промышленные концентрации.

Самые крупные (уникальные по масштабам) месторождения ртути и сурьмы относятся к классу телетермальных — это Альмаден в Ис-

пани и Сигуаньшань в КНР. Эти и подобные им месторождения не обнаруживают какой-либо видимой, и даже пространственно-парагенетической, связи с проявлениями магматической деятельности. Для них характерны четкий структурно-литологический контроль, простота вещественного (минерального) состава, низкая сравнительно (100–200°C) температура образования (месторождения этого класса формировались при участии хорошо отсепарированных и слабоконцентрированных гидротермальных растворов), большой вертикальный размах (тысячи метров) и многоярусность оруденения. В геологическом отношении области развития телетермальных месторождений ртути и сурьмы относятся преимущественно к сравнительно спокойным структурам регионального плана: завершившим свое развитие геосинклинальным зонам, стабильным массивам, подвергшимся частично активизации, и др. Практически во всех случаях оруденение контролируется глубинными (краевыми) разломами большой протяженности, фиксирующимися нередко выходами серпентинизированных гипербазитов и системами даек и штоков основного состава — диабазовые порфириты и др. [10].

Очень крупные месторождения ртути и крупные до средних — сурьмы установлены в классе вулканогенных месторождений. Среди ртутных месторождений это Монте-Амиата в Италии, Идриа в СФРЮ, недавно выявленные месторождения Северо-Нумидийской группы в Алжире и др. Представителями вулканогенного класса являются также сурьмяные месторождения Алжира (Хаммам Н'Байль, Хаммимат и др.) и Турции (Аланйалилар, Сенатор и др.), сложенные оксидными и оксихлоридными рудами.

По физико-химическим и геолого-структурным условиям образования, а также по характеру связи с проявлениями вулканической деятельности вулканогенные месторождения можно разделить на четыре обособленные подгруппы. К первой подгруппе относятся весьма крупные объекты по ртути, образованные при участии сравнительно низкотемпературных, но высококонцентрированных рудоносных растворов, и не всегда обнаруживающие прямую связь с вулканоструктурами. Они обычно представлены богатыми — вплоть до уникальных по содержанию (десятки процентов) массивными скрытокристаллическими ртутными рудами (Мра С'Ма в Северном Алжире) и контролируются системами глубинных разломов, сочетающихся с пологими чешуйчатými надвигами (Северо-Нумидийская зона в Алжире, Идриа в СФРЮ). Отмечены и случаи локализации ртутного оруденения в связи с конкретными вулканоструктурами лакколитового (Монте-Амиата в Италии) и кальдерного (Кордеро и др. в США) типов.

Вторая подгруппа представлена ртутными и комплексными ртутьсодержащими сурьмяными полиминеральными месторождениями с жильными, штокверковыми и контактовыми телами, развитыми преимущественно в апикальных частях гипабиссальных диоритовых штоков (Боркут в Закарпатье, Байя Маре и Байя Спрые в Румынии). Месторождения этого типа, по масштабам относящиеся к небольшим и средним,

формировались при участии среднетемпературных поствулканических гидротерм, отличавшихся многокомпонентностью и достаточно высокой концентрацией рудных составляющих.

К третьей подгруппе относятся небольшие ртутные и ртуть- и сурьмусодержащие месторождения, формировавшиеся при участии высокотемпературных газовой-жидких поствулканических эманаций и растворов, обуславливающих массовую переработку вмещающих терригенно-эффузивных пород — местами их полную алунитизацию и аргиллизацию, а в отдельных случаях — опалитизацию. Промышленное, хотя и небольшое, значение чаще всего имеют месторождения ртути, связанные с опалитовыми "шляпами" (Опалит в США и др.).

Четвертая подгруппа ртутно-сурьмяных месторождений вулканогенного класса генетически и структурно тесно ассоциирует с поствулканическими термальными источниками — как современными (Сульфур-Бэнк в США, Апапель на Камчатке), так и завершившими свою деятельность (Северный Алжир, Турция, Афганистан, отдельные районы США, Закавказье, Копетдаг, Закарпатье, Камчатка и др. в СССР). В этой группе известны как монометалльные ртутные (Сульфур-Бэнк, Макдермит в США), так и сурьмяные (Хаммимат в Алжире, Сенатор в Турции) месторождения. Выявлены и объекты с комплексными, например, сурьмяно-полиметаллическими рудами (Хаммам Н'Байль в Алжире). Месторождения этой подгруппы, в значительной части относящиеся к травертиновому типу, характеризуются приповерхностными условиями образования и, следовательно, ограниченными перспективами на глубину. По масштабам это в большинстве случаев мелкие, реже средние и еще реже — крупные объекты.

Почти все месторождения вулканогенного класса прямо или косвенно связаны с проявлениями молодой вулканической деятельности и поэтому концентрируются в пределах вулканических зон и поясов (Средиземноморско-Азиатский и Тихоокеанский глобальные рудные пояса) и лишь в редких случаях (Тянь-Шань, алунитовый тип) ассоциируют с палеовулканическими структурами.

Плутоногенные месторождения ртути и сурьмы относятся преимущественно к категории небольших. Их генетическая диагностика обычно затруднена. Условно в этот класс включаются сурьмяные и ртуть- и сурьмусодержащие месторождения комплексного типа, обнаруживающие тяготение к областям развития интрузивных пород кислого и среднего ряда (типа "малых интрузий"); отмечена и структурно-парагенетическая связь комплексного сурьмяного оруденения с конкретными интрузивными телами гранодиорит-сиенитового состава. Месторождения относительно высокотемпературные (200–300°C), сурьмяные минералы из группы сульфосолей ассоциируют в них с арсенопиритом, иногда золотосодержащим. Геолого-тектоническая позиция месторождений этого класса неоднозначна: с одной стороны, они распространены в пределах консолидированных областей (платформы, стабильные массивы, палеогеосинклинальные зоны), где иногда встречаются совместно с телетермальными образованиями, а с другой —

его представители известны и в молодых складчатых зонах, где они нередко тесно ассоциируют с типично вулканогенными месторождениями.

В качестве попутных компонентов ртуть и сурьма в тех или иных количествах отмечаются в рудах некоторых магматических (сульфидно-сегрегационных), пегматитовых, грейзеновых, скарновых, колчеданных месторождений. Среди осадочных образований небольшое промышленное значение имеют россыпи (аллювиальные и латеритно-карстовые остаточные). Метаморфогенные месторождения как ртути, так и сурьмы достоверно не установлены. Проявления ртути, связанные с отдельными горизонтами карбонатных и мергелистых пород, каменным углем, нефтью и природным газом, представляются гетерогенными, но ведущую роль в них играет наложенная — эпигенетическая ртуть.

Приведенная выше генетическая типизация ртутно-сурьмяных месторождений базируется на гидротермальной концепции рудоносных растворов и на представлениях о глубинных источниках рудных компонентов. Существуют и иные представления о генезисе этих месторождений (осадочно-эксгальационная теория и др.). Более подробно эти вопросы рассмотрены в книгах автора [13, 14].

Геолого-промышленные типы месторождений ртути и сурьмы

Среди большого разнообразия охарактеризованных выше генетических типов ртутно-сурьмяных месторождений не все имеют промышленное значение. К геолого-промышленным типам [13, 14] следует относить генетические типы месторождений рассматриваемых металлов, для которых известен, как минимум, хотя бы один объект, успешно разрабатывающийся или на ртуть, или на сурьму. Это позволяет выделить, наряду с уже надежно зарекомендовавшими себя геолого-промышленными типами, такими как телетермальный кварцево-диккитовый (Альмаден, Никитовка), джаспероидный (Сигуаньшань, Хайдаркан и др.) и др., и ряд "экзотических" типов, представленных пока лишь единичными объектами (Сульфур-Бэнк, Хамми-мат), но имеющими, тем не менее, определенные перспективы. Предлагаемая геолого-промышленная группировка ртутно-сурьмяных месторождений облегчает геолого-экономическую оценку как разведываемых, так и вновь выявляемых месторождений и проявлений ртути и сурьмы. Такая оценка необходима на всех стадиях геолого-разведочного процесса. Основывается она в значительной степени на методе аналогии (сравнение с данными о масштабах достаточно полно изученных объектов различных генетических и геолого-промышленных типов). Однако следует иметь в виду и возможность выявления принципиально новых типов месторождений (Макдермит) и альтернативных источников получения как ртути (природный газ), так и сурьмы (океанические железо-марганцевые конкреции, сульфидные корки и металлоносные илы и рассолы).

В соответствии с вышеизложенным, установленные к настоящему времени геолого-промышленные типы ртутных и сурьмяных и ртути- и сурьмосодержащих месторождений можно разделить на две группы: традиционные, уже зарекомендовавшие себя на практике и характеризующиеся наличием большого числа успешно разрабатывавшихся объектов, и "экзотические" — или недостаточно еще изученные, или же представленные единичными объектами, которые эксплуатируются спорадически. Дополнительно можно выделить также группу потенциально промышленных типов месторождений, практическое значение которых лишь предполагается по ряду косвенных данных [13; 14].

Одним из ведущих классификационных признаков эндогенных месторождений ртути и сурьмы, имеющих промышленное значение, является характер околорудных изменений вмещающих пород, зависящий как от состава последних, так и от физико-химических параметров рудогенерирующих растворов. В результате взаимодействия гидротерм с рудовмещающими породами, особенно активно развивающегося на первых стадиях процесса рудообразования, формируются достаточно четко выраженные тела (горизонты, зоны, блоки) рудолокализирующих метасоматитов — кварцитов, джаспероидов, опалитов, аргиллизитов, полосчатых мраморов и др. Их состав, морфология, масштабы — показатели генетических особенностей формирования месторождений соответствующих типов, с одной стороны, и критерии оценки потенциальной промышленной значимости — с другой. Именно поэтому тип рудовмещающих метасоматитов следует рассматривать в качестве интегрального классификационного признака при выделении геолого-промышленных типов ртутно-сурьмяных месторождений.

По масштабам добычи, разведанных запасов и прогнозных ресурсов месторождения ртути и сурьмы можно разделить на группы: 1) уникальные — с суммарными запасами, включая погашение и прогнозными ресурсами, ртути более 200 тыс. т и сурьмы — более 1 млн. т; 2) очень крупные — ртути соответственно — 50—200 тыс. т, сурьмы — 0,5—1 млн. т; 3) крупные — 10—50 и 100—500 тыс. т; 4) средние — 1—10 и 30—100 тыс. т; 5) небольшие — 0,1—1 и 5—30 тыс. т; 6) мелкие — 10—100 и 1000—5000 т; 7) очень мелкие — до 10 и до 1000 т; 8) рудопроявления — немасштабные.

По характеру рудовмещающих метасоматитов среди телетермальных месторождений ртути и сурьмы можно выделить пять основных геолого-промышленных типов: кварцево-диккитовый, кварцево-аргиллизитовый, джаспероидный, карбонатный и листовитовый.

Месторождения кварцево-диккитового типа по масштабам охватывают для ртути всю намеченную выше количественную шкалу размеров — от немасштабных рудопроявлений до уникальных по общим запасам и добыче объектов (Альмаден), а по сурьме этот тип играет подчиненную роль, не поднимаясь выше пятой ступеньки указанной шкалы (небольшие месторождения). Промышленные рудные тела связаны с литологически благоприятными горизонтами окварцованных

песчаников, выделяющимися в мощной толще однородных пород терригенного состава. Второстепенное значение имеют секущие зоны дробления, сопровождающиеся интенсивной диккитизацией и менее развитым окварцеванием как песчаников, так и сланцев.

Для месторождений кварцево-аргиллизитового типа, как и в предыдущем случае, характерен однородный терригенный разрез. Они представлены преимущественно системами крутопадающих кварцево-антимонитовых жил, в зальбандах которых развиты маломощные зоны серицитизации, хлоритизации и каолинитизации. Это — один из основных геолого-промышленных типов для сурьмы (Южная Африка, Боливия, месторождения Якутии в СССР). Его "потолок" — вторая ступенька количественной шкалы (очень крупные месторождения), однако эта оценка относится к системе рудных жил, слагающих обособленное рудное поле; предел для индивидуальных жил — четвертая — третья ступеньки (средние и крупные объекты). Перспективность месторождений этого типа возрастает при наличии в их рудах золота, что дает основание выделять такие образования в самостоятельный подтип (золото-сурьмяная рудная формация). Специфическая особенность типа — большая протяженность рудных жил на глубину (до 1,5 км). Ртуть в месторождениях данного типа промышленные скопления образует очень редко (не выше шестой—пятой ступеньки — мелкие и небольшие объекты).

Джаспероидный геолого-промышленный тип — ведущий как для сурьмы (охватывает всю шкалу оценок — от восьмой до первой, с уникальным месторождением Сигуаньшань), так и для ртути (потолок — третья—вторая ступени, до крупных и очень крупных объектов). К этому типу относятся и наиболее известные месторождения комплексных ртутно-сурьмяных, иногда с флюоритом, руд. Оруденение связано с выдержанными межформационными горизонтами джаспероидов и сопровождающих их брекчий (кварцево-известняковых, кремнисто-сланцевых и др.), формирующихся в зоне контакта известняков и перекрывающих их (экранирующих) сланцев. Метасоматическому замещению кремнеземом подвергаются чаще всего пласты тонкослоистых глинистых известняков (Хайдаркан, Кадамджай, Джижикрут).

Карбонатный тип характерен для ртути (до крупных и очень крупных объектов, третья — вторая ступени шкалы), реже — для сурьмы (до средних по масштабам месторождений, пятая — четвертая ступени). Выделяются два подтипа: доломитовый и известняковый. Основное промышленное значение имеют согласные залежи ртутных руд (Ваньшань), контролирующиеся структурами внутриформационного расчленения в тонкослоистых доломитах (горизонты полосчатых мраморовидных пород), подчиненное — секуще-жильные и гнездообразные тела в измененных (перекристаллизованных, осветленных) доломитах (Сымап) и известняках (Бирксу).

Лиственитовый тип имеет большое промышленное значение (до третьей—второй ступени шкалы) для ртути. Месторождения этого типа локализируются в зонах лиственитизации (кварцево-карбонатные

породы с различными количественными соотношениями этих двух основных составляющих), развивающимися вдоль крутопадающих глубинных разломов преимущественно в эндоконтактах штоков серпентинизированных гипербазитов, прорывающих толщи терригенно-эффузивных пород. Для них характерна весьма значительная (до 1,5 км) протяженность на глубину при малом поперечном сечении отдельных рудных столбов. К листовенитовому типу относятся отработанные до глубины 850 м месторождения Нью-Альмаден и Нью-Идрия (США), давшие многие десятки тысяч тонн ртути, что позволяет установить для этого типа диапазон в шесть ступеней (до крупных по масштабам объектов). К листовенитовому типу следует, возможно, отнести известные сурьмяные месторождения Южной Африки (Гравелотт, глубина отработки которого достигла 1200 м, и др.), связанные с крутопадающими разломами в палеорифтовой зоне. При подтверждении этого предположения будет доказано промышленное значение листовенитового типа и для сурьмы.

Из приведенного выше краткого обзора следует, что относительная значимость всех пяти выделенных геолого-промышленных типов ртутно-сурьмяных месторождений телетермального (амагматогенного) класса примерно одинакова.

Среди ртутно-сурьмяных месторождений вулканогенного класса основное промышленное значение имеют следующие генетические типы (перечисляются в порядке убывания их общих масштабов): полиаргиллитовый, опалитовый, травертиновый.

Полиаргиллитовый геолого-промышленный тип объединяет месторождения двух подтипов, резко отличных по условиям образования и составу руд. К первому, наиболее важному в промышленном отношении, относятся ртутные месторождения Монте-Амиата, Идрия, Исмаил — Мра С'Ма и др., представленные многоярусными залежами, связанными с зонами интенсивно аргиллизированных сланцев, эффузивов и глинистых известняков и доломитов. Это — крупные до очень крупных объекты, характеризующиеся наличием богатых и сверхбогатых монометалльных ртутных руд. Месторождения второго подтипа ассоциируют со штоками гипабиссальных пород, локализующимися в центральных частях отдельных вулканоструктур. Представлены преимущественно комплексными сурьмяными ртутьсодержащими многокомпонентными рудами. Масштабы их — не выше пятой—четвертой ступеней количественной шкалы (до небольших и средних объектов).

Месторождения опалитового геолого-промышленного типа представлены обычно грибо- и плащобразными приповерхностными залежами. Руды — ртутные, бедные до убогих. Масштабы, как правило, небольшие — не выше шестой—пятой ступени сводной шкалы (мелкие до небольших объекты). Их преимущество — в возможности быстрой отработки открытым способом, в том числе с использованием передвижных установок для возгонки ртути. В ряде случаев опалитовые "шляпы" могут служить индикаторами наличия на глубине более

крупных ртутнорудных залежей скрытого типа, связанных со структурными "ножками" рудных "грибов", фиксирующими зоны рудоподводящих разломов. Примером является месторождение Кордеро в США, которое представляет собой нижний рудный ярус приповерхностного месторождения Опалит, давшего название типу в целом. Хотя эти два месторождения и характеризуются тесной генетической и структурной общностью, их все же следует относить к различным геолого-промышленным типам.

Месторождения травертинового геолого-промышленного типа, непосредственно связанные с деятельностью современных или недавно функционировавших поствулканических термальных источников, контролирующихся зонами глубинных разломов, в равной степени перспективны как на ртуть, так и на сурьму. Они подразделяются на приповерхностные образования, представляющие собой плаще-, грибо- или конусообразные залежи рудоносных травертинов кремнеземистого, карбонатного или глинистого (монтмориллонитового) состава, содержащих ртутную или сурьмяную (иногда с мышьяком в виде скородита) сульфидно-оксидную и оксидно-хлоридную минерализацию, а также на согласные и секущие тела более глубокого залегания, образовавшиеся в результате заполнения зияющих пустот (в том числе и карстового происхождения) рудосодержащим травертиновым материалом. Месторождения этого типа широко развиты в вулканических областях Присредиземноморья, а также на Западе США и в других районах. Масштабы их и по ртути и по сурьме охватывают первые четыре-пять ступеней количественной шкалы (до средних объектов).

В классе плутогенных месторождений самостоятельных объектов по ртути и сурьме практически нет, преобладают месторождения с ртуть- и сурьмосодержащими комплексными рудами. Большая часть их относится к кварцево-серицит-хлоритовому (в породах алюмосиликатного состава) и кварцево-карбонатному (в толщах известняков и доломитов) типам.

Большинство описанных выше эндогенных месторождений ведущих геолого-промышленных типов относится к категории традиционных, достаточно хорошо изученных. Однако вышеизложенное справедливо только для основных районов их развития: один и тот же тип, являющийся традиционным для одного района (карбонатный для южного Китая, джаспероидный для Тянь-Шаня, кварцево-диккитовый для Пиренеев и Донбасса, опалитовый для Запада США и т.д.), для другого рудного района и даже рудной провинции в целом будет необычным, "экзотическим" (опалитовый для Тянь-Шаня и т.д.). Тем не менее, по мере накопления все нового фактического материала, "экзотические" для данного района месторождения могут закономерно перейти в разряд традиционных, как это случилось в последние годы с листовенитовым типом для Тянь-Шаня и Чукотки, кварцево-диккитовым и карбонатным для Восточной Якутии и др.

Среди экзогенных месторождений ртути и сурьмы некоторое, хотя и очень небольшое, практическое значение имеют остаточные лате-

ритно-карстовые россыпи. Единичные представители этого геолого-промышленного типа не поднимаются по масштабам выше пятой ступени восьмибалльной шкалы (небольшие объекты). Спорадически отрабатывались иногда также мелкие (шестая ступень) пролювиально-аллювиальные россыпи как ртутных (киноварных), так и сурьмяных (антимонитово-сервантитовых) руд. Особое положение занимают некоторые сурьмяные месторождения, антимонитовые руды которых на верхних горизонтах подверглись столь значительному окислению (без выноса, как это обычно происходит, основного рудного компонента), что такие образования следует рассматривать, по существу, в качестве месторождений нового генетического и геолого-промышленного типа. Основную их часть составляют мощные "шляпы" оксидных сурьмяных руд. Масштабы последних, как показывает опыт отработки месторождения Айн-Керма в Алжире, могут быть довольно значительными — до четвертой — третьей ступени сводной количественной шкалы (средние, иногда до крупных, объекты).

Гетерогенные ртутьсодержащие месторождения практически все можно отнести к разряду промышленно интересных, несмотря на ограниченные, в общем, масштабы ожидаемой годовой добычи (десятки, до первых сотен тонн). Во-первых, ртуть извлекается попутно, главным образом из отходящих газов, что требует дополнительных затрат лишь на устройство конденсационных систем. Себестоимость попутно получаемой ртути значительно ниже существующих оптовых цен на этот металл. И, во-вторых, извлечение ртути из отходящих газов заводов цветной металлургии, цементных и доменных печей, коксохимических батарей, тепловых электростанций решает и первостепенную экологическую задачу — предохранить воздушное пространство близлежащих территорий от заражения парами ртути, а почвы и водоемы — токсичными ее соединениями, в первую очередь метилртутью. Попутное извлечение сурьмы, в виде готового промпродукта — сурьмянистого свинца, налажено на ряде свинцовых заводов; резерв дальнейшего расширения объемов получения этой продукции — концентраты руд других цветных металлов (меди, цинка) и серноколчеданные руды.

Структурно-морфологические типы ртутно-сурьмяных месторождений

Структурно-морфологические (морфогенетические) особенности ртутно-сурьмяных месторождений и слагающих их рудных тел имеют первостепенное значение для обоснования методики разведки уже выявленных и предварительно оцененных объектов. При этом необходимо четко различать три категории понятий: рудное поле, месторождение, рудное тело. Разномасштабные проявления ртутного и сурьмяного оруденения группируются обычно в пределах крупных геологических структур: антиклинорий, зон дробления и смятия, вулканических построек и др. В совокупности они образуют рудные поля, пре-

имущественно линейного типа (до 150 x 10 км), являющиеся объектами детального изучения на всех стадиях геологоразведочного процесса, главным образом, с точки зрения прогнозирования и поисков скрытого оруденения. Месторождение — это структурно обособленная часть рудного поля, характеризующаяся наличием пригодного для отработки промышленного оруденения; основной объект предварительной, детальной и эксплуатационной разведки. Рудное тело — структурно и морфологически обособленное скопление полезного ископаемого, отработка которого экономически оправдана; объект эксплуатационной разведки и эксплуатации.

Для большинства ртутно-сурьмяных месторождений можно четко разграничить понятия о рудовмещающем теле (горизонте, зоне, блоке) метасоматитов и собственно рудном теле. В первом случае имеется в виду определенный объем пород, подвергшихся более или менее интенсивному гидротермальному изменению (от слабой аргиллизации сланцев и частичного осветления и перекристаллизации известняков до формирования принципиально новых минеральных образований — кварцитов, джаспероидов, опалитов, лиственитов и др.). Морфология таких новообразований определяется сочетанием литологического, структурного и физико-химического (генетического) факторов: метасоматическим преобразованиям могут подвергаться горизонты литологически благоприятных пород (пачки песчаников и тонкослоистых доломитов и др.), раздробленные вдоль зон разломов породы разного состава, блоки пород, подвергшихся массовому дроблению и трещиноватости (в ядрах сжатых антиклиналей, в апикальных частях интрузивных тел и др.).

Морфология метасоматитов зависит и от генетического фактора: напомним, например, о плащеобразных формах опалитовых и травертиновых залежей в молодых вулканогенных месторождениях оксидных и оксихлоридных руд ртути и сурьмы. Тела метасоматитов имеют, как минимум, одну четко выраженную геологическую границу, соответствующую в большинстве случаев основной рудоконтролирующей (рудолокализирующей) поверхности — экранирующей (для джаспероидного типа — контакт известняков и перекрывающих их сланцев), рудоподводящей (для лиственитового типа — контакт серпентинитов со сланцами, осложненный разломом) и др. Не менее 70—80 % кондиционных руд ртути и сурьмы локализуется обычно непосредственно в пределах тел рудоносных метасоматитов, остальные 20—30 % также прямо или косвенно с ними связаны, обнаруживая четкую структурную приуроченность к основной рудоконтролирующей поверхности (экранирующей — в случае джаспероидного типа, контактовой — в месторождениях лиственитового типа и др.).

Промышленные рудные тела морфологически представлены преимущественно гнездами и линзами, реже пласто-, линзо- и плащеобразными залежами, штокверками, столбами; широко распространены и комбинации указанных простых форм: грибо- и Т-образные тела и др. В структурном отношении они лишь в отдельных случаях повторяют

форму тел рудовмещающих метасоматитов, занимая по отношению к ним чаще всего секущее положение. Это объясняется многостадийным характером процесса рудообразования: тела метасоматитов формировались, как правило, на первых стадиях этого процесса, а рудные тела — на последних, локализуясь обычно вдоль зон разрывных и складчатых деформаций, нарушавших сплошность уже консолидировавшихся хрупких метасоматитов, а также вмещающих их относительно более компетентных (подстилающие известняки, эффузивы) или, наоборот, пластичных (перекрывающие сланцы) пород.

Морфология рудных тел ртутно-сурьмяных месторождений, кроме геолого-структурных факторов, в значительной степени определяется бортовыми значениями содержаний полезных компонентов, принимаемыми при подсчете запасов. По мере ужесточения кондиционных требований, диктуемого нередко изменениями рыночной конъюнктуры, большое количество промышленных рудных тел по морфологии будет все больше приближаться к разряду гнездообразных. В случае закономерного снижения этих требований (при обосновании кондиций учитываются и способы возможной отработки месторождений) контуры рудных тел становятся все более разнообразными в структурно-морфогенетическом отношении. При этом иногда происходит почти полное совпадение границ рудовмещающих метасоматитов (горизонтов, зон, блоков) и собственно рудных тел, чем облегчается их прогнозирование, оценка, разведка и отработка (преимущественно на массу).

ГЛАВА 3

РТУТНЫЕ И СУРЬМЯНЫЕ И РТУТЬ- И СУРЬМУСОДЕРЖАЩИЕ МИНЕРАЛЫ

Ранее нами была сделана выборка ртуть- и сурьмусодержащих минералов, включенных в основные справочные пособия. Всего было зафиксировано 290 таких минеральных видов и разновидностей, в том числе 206 первичных (из них 169 сульфидов) и 84 вторичных. На долю собственно ртутных минералов приходилось 29 видов, ртутьсодержащих — 22, сурьмяных и сурьмусодержащих — соответственно 150 и 99 (часть минералов относилась к группе Hg- и Sb-содержащих). В настоящее время количество выявленных ртутных и сурьмяных и ртуть- и сурьмусодержащих минералов резко возросло. Так, в "Минералогической энциклопедии", вышедшей в США под редакцией К. Фрея (русский перевод издан в 1985 г. [5]), дается краткая характеристика 173 минералам ртути и сурьмы, а в "Минералогическом словаре" Г. Штрюбеля и З. Циммера [15], опубликованном в 1982 г. в Штуттгарте (русский перевод — 1987 г.), приводится описание 188 минералов, в том числе 46 ртутных и 142 сурьмяных. Выборка, проведенная с учетом журнальных публикаций, показала, что на сегодня установлено уже 87 ртутных, 340 сурьмяных, 17 ртутно-сурьмяных (с разновидностями)

Таблица 1

Ртутные, сурьмяные и ртуть- и сурьмясодержащие минералы¹

Минералы и их разновидности	Формула	Содержания, %	
		Hg	Sb
Hg-агвиларит	$Ag_4 Se S$	0,2	—
Sb-агвиларит	"—"	—	0,41
Айзоклейкит	$Pb_{49} Fe_3 Cu_6 Bi_{19} Sb_{20} S_{114}$	—	10
Hg-айкинит	$Pb Cu Bi S_3$	—	0,11
Hg-акантит	$Ag_2 S$	0,1	—
Sb-акантит	"—"	—	—
Sb-аксертит	"—"	—	0,3
Акташит	$Cu_6 Hg_3 As_4 S_{12}$	33,41	—
Sb-акташит	$Cu_6 Hg_3 (As, Sb)_4 S_{12}$	33,41	2,55
Аллартентум	Ag, Sb (или: $Ag_6 Sb$)	1	16,17
Аллемонтит	Ag, Sb	—	73,9
Hg-алламонит	"—"	0,02	73,9
Sb-эпноклазит	$(Co, Fe) As$	—	0,23
Аллопалладий (?)	$Pd_7 Sb_3 (?)$	0,1	—
Hg-аллопалладий	"—"	5	—
Hg-аллхарит (?)	$FeO (OH)$	Сл.	—
Sb-алтаит	$Pb Te$	—	0,8
Sb-аляскаит	$(Ag, Cu)(Bi, Pb)_3 S_5$	—	1
Амальгама	Hg (Au, Ag ...)	100	—
Амальгама Ag	Ag, Hg	51,12	—
Амальгама Au	Au, Hg; ($Au_2 Hg_3$)	60,98	—
γ-амальгама Au	$Au_3 Hg$	60	—
Амальгама Au, Ag	Au, Ag, Hg	35	—
Амальгама Au, Ag = 1	$Ag_{74} Au_{16} Hg_9 (?)$	14,47	—
Hg-амидонитрат	$Hg N H_2 NO_3$	30	—
Андорит	$Pb Ag Sb_3 S_6$	—	45,6
Bi-андорит	"—"	—	70
Sb-андуоит	$Ru As_2$	—	1
Анимикит	Ag, Sb (или: $Ag_{17} Sb$)	—	11
Аннивит	$Cu_{12} (Sb, Bi, As)_4 S_{13}$	—	2,19
Антимонит	$Sb_2 S_3$	0,68	71,38
Bi-антимонит	"—"	—	70
Fe-антимонит	"—"	—	70
Антимонпирсеит	$(Ag, Cu)_{16} (Sb, As)_2 S_{11}$	—	9,65
Апуанит	$Fe_5 Sb_4 O_{12} S$	—	53,82 ($Sb_2 O_3$)
Арамайцит	$Ag (Sb, Bi) S_2$	—	30,55
Sb-аргентит	$Ag_2 S$	—	1
Sb-аргентопирит	$Ag Fe_2 S_3$	—	1
Sb-аргентостаинит (?)	Sn, Sb (?)	—	20
Sb-Hg-аргентотеннантит	$(Cu, Ag)_{12} As_4 S_{13}$	3,57	20,72
Sb-аргиродит	$Ag_8 Ge S_6$	1	1
Ардаит	$Pb_{17} Sb_{15} Cl_9 S_{35}$	—	21,1

Продолжение табл. 1

Минералы и их разновидности	Формула	Содержания, %	
		Hg	Sb
Ареквицит (?)	(смесь биндгеймита с кварцем)	—	30
Арзекит	$Hg_3 S_2 (Br, Cl)_2$	78,4	—
Аркауит	Ag, Hg	13	—
Sb-армангит	$Mn_{26} [As_6 (OH)_4 O_{14}] [As_6 O_{18}] [CO_3]$	—	0,46
Sb-арсенобисмит	$Bi_2 (As O_4)(OH)_3$	—	1,26
Sb-арсеногаухекорнит	$Ni_9 Bi As S_8$	—	1
Sb-арсенопалладинит	$Pd_3 (As, Sb)$	—	5,6
Hg-арсенипирит	$Fe As S$	0,1	—
Sb-арсенипирит	—	—	11,1
Sb-арсенополибазит	$(Ag, Cu)_{16} (As, Sb)_2 S_{11}$	—	0,80
Sb-арсеносидерит	$Fe As_2 (?)$	—	0,25
Sb-арсеностаннид Pd	$(Pd, Ag)_{2-x} (Sn, As, Sb)$	—	2,3
Арсеностибит	$Sb_3 O_6 (OH)$	—	64,0
Атанит	$(Pd, Hg)_3 As$	10	0,5
Sb-аурипигмаит	$As_2 S_3$	0,0003	5
Ауростибит	$Au Sb_2$	—	59,8
Ауростибитоподобный минерал	—	—	59,8
Sb-базилит	(смесь гаусманита с фэйткнахтитом)	—	13,09
Баиванит	$Sb_3 Al_0,014 (OH)_2$	—	61,9
			($Sb_2 O_3$)
Sb-байлдонит	$(Cu, Pb)_2 (As O_4)(OH)$	—	2,09
Балканит	$Cu_9 Ag_5 Hg S_8$	14,0	—
Барцанит (?)	(Hg, Sb, O)	50	30
Hg-Sb-баумгауерит	$Pb_{11} As_{17} S_{36}$	0,4	5,5
Баумгауеритоподобный минерал	$(Pb, Tl, Ag, Hg)_2 (As, Sb)_4 S_{10}$	0,4	5,5
Бахианит	$Sb_5 Al_5 O_{14} (OH)_2$	—	50
Баянхаит	$Cu_8 Hg S_5$	40,9	—
Бенавидесит	$Pb_4 (Mn, Fe) Sb_6 S_{14}$	—	35,8
Sb-бенджаминит	$Cu_{0,5} Pb_{0,4} Ag_{2,3} Bi_{6,8} S_2$	—	2
Бенлеонардит	$Ag_8 (Sb, As) Te_2 S_3$	—	7,3
Sb-берриит	$Ag_{1,5} Cu_{3,5} Pb_3 Bi_7 S_{16}$	—	1
Бертонит	$Cu_7 Pb_2 Sb_5 S_{13}$	—	32,45
Бертьерит	$Fe Sb_2 S_4$	—	56,95
Sb-берцелианит	$Na Ca (Mg, Mn)_2 (As, O_4)_3$	—	1
Sb-бетехтинит	$Cu_{10} (Fe, Pb) S_6$	—	1
Биллингслейт	$Ag_7 (Sb, As) S_6$	—	15
Биндгеймит	$Pb_2 Sb_2 O_6 (O, OH)$	—	41,06
Sb-биннит	$(Cu, Ag, Zn)_{12} As_4 S_{13}$	—	1
Sb-бисмутогаухекорнит	$Ni_9 Bi_2 S_8$	—	1
Sb-бисмутотенталлит	$Bi (Ta, Nb) O_4$	—	0,04
Sb-бисмут-скуттерудит	$Co (As, Bi)_3$	—	0,16

Продолжение табл. 1

Минералы и их разновидности	Формула	Содержания, %	
		Hg	Sb
Бистремит	$Mg Sb_2 O_6$	—	60
Блеклая руда	$(Cu, Ag)_{10} (Fe, Zn)_2 (Sb, As)_{13}$	1	35
Hg-блеклая руда	—	28	35
Со-блеклая руда	$(Cu, Co)_{12} Sb S_{13} (?)$		30,21
Hg-блокит	$(Ni, Cu) Se_2$	4,12	
Боливиан	$Ag_2 Sb_{12} S_{19}$	—	30
Sb-бончевит	$Pb Bi_4 S_7 (?)$	—	2
Sb-борат—I (?)	$(Mg, Mn) (Mn, Sb, Fe, Al) (BO_3)_2$	—	5
Sb-борат—II (?)	$(Mg, Mn, Sb, Fe)_{2,94} BO_5$	—	5
Бордозит	$Hg Ag$	30,7	
Sb-борнит	$Cu_5 Fe S_4$	—	1
Боровскит	$Pd_3 Sb Te_4$	—	11
Sb-бравоит	$(Ni, Fe) S_2$	—	1
Брейтгауптит	$Ni Sb$	—	67,48
Hg-бромаргирит	$Ag Br$	3	
Sb-бромеллит	BeO	—	0,29
Hg-бромирит	$(Ag, Hg) Br$	2,99	
Hg-Cl-бромирит	$Ag (Br, Cl)$	1	
Броньярдит	$Ag_2 Pb Sb_2 S_5$	—	31,8
Hg-буковит	$Tl_2 Cu_{3+x} Fe Se_{4-x}$	1	
Буланжерит	$Pb_5 Sb_4 S_{11}$	0,03	25,69
Bi-буланжерит	—	"	"
Бурнонит	$Cu Pb Sb S_3$	—	24,9
Sb-бурсаит	$Pb_5 Bi_4 S_{11} (?)$	—	1
Вакабаяшилит	$Sb_2 As_{20} S_{36}$	—	8,3
Валентинит	$Sb_2 O_3$	—	83,54
Sb-ваэзит	$Ni S_2$	—	3
Венит	$Pb_2 (Sb, As)_2 S_5$	—	5
Sb-вейсбахит	$Pb (SO_4)$	—	0,1
Вейссбергит	$Tl Sb S_2$	—	31,2
Великит	$(Cu, Hg)_5 Sn_2 S_8$	20	
Велшит	$Ca_2 Mg_4 Fe Sb O_2 [Si_{11} Be_2 O_{18}]$	—	10
Версилиант	$Fe_6 Sb_6 O_{16}$	—	62,12
Sb-вестервелдит	$Fe As$	—	0,5
Sb-вейссит	$Cu_5 Te_3$	—	0,27
Sb-викингит	$Ag_5 Pb_8 Bi_{13} S_{30}$	—	2,7
Виллиамит	$(Co, Ni) Sb S$	—	56,90
Винсьенит	$Cu_{10} Fe_4 Sn (As, Sb) S_{16}$	—	3,23
Винцентит	$(Pd, Pt)_3 (As, Sb, Te)$	—	9,3
Hg-висмут	Bi	0,2	
Sb-висмут	Bi	—	13
Sb-висмутин	$Bi_2 S_3$	—	2,39
Sb-висмутинит	$(Bi, Sb, S) ?$	—	1
Висмутосурьма	Bi, Sb	—	85

Продолжение табл. 1

Минералы и их разновидности	Формула	Содержания, %	
		Hg	Sb
Висмутостибиконит	$(\text{Fe, Bi, Sb})_3 \text{O}_6 (\text{OH})$	—	43,9
Sb-виттихенит	$\text{Cu}_3 \text{BiS}_3$	—	0,25
Sb-воджинит	$\text{Mn}_{2-x} \text{Fe}_{3x} \text{Te}_{4-x} \text{O}_{12}$	—	0,2
Вожминит	$(\text{Ni, Co})_4 (\text{As, Sb}) \text{S}_2$	—	11,9
Sb-вольинскит	Ag Bi Te_2	—	6,6
Sb-вольцит	$\text{Zn}_6 \text{AsS}_8 (?)$	—	2,20
Вольфахит	Ni (As, Sb) S	—	13,17
Sb-вольфсонит	Sb-сульфосоль ?	—	3,23
Врбавит	$\text{Ti}_4 \text{Hg}_3 \text{Sb}_2 \text{As}_8 \text{S}_{20}$	20,5	18,92
Hg-вульфенит	Pb Mo O_4	0,1	—
Hg-вюрцит	Zn S	6,2	—
Sb-галенит	Pb S	—	3
Sb-галенобисмутит	$\text{Pb Bi}_2 \text{S}_4$	—	3,05
Галхит	Hg As S_2	49,02	—
Sb-галхит	—	49,02	5,51
Гарвеллит	Fe Sb Bi S_4	—	16,77
Гарнингтонит	Hg, S (?)	77,30	—
Sb-гатчит	$(\text{Pb, Tl})_2 \text{Ag As}_2 \text{S}_5$	—	1
Гаухекорнит	$\text{Ni}_9 \text{Bi Sb S}_8$	—	6,23
As-гаухекорнит	—	—	0,46
Гадалкацарит	$(\text{Hg, Zn})(\text{S, Se})$	83,38	—
Гаверсит	Pt Sb_2	—	56,4
Гексастибиопалладинит	$\text{Pd}_4 \text{Sb}_5 (?)$	—	60
Гексастибиопникелит	$(\text{Ni, Pd})_2 \text{Sb Te}$	—	10
Sb-гелиофиллит	$\text{Pb}_6 \text{As}_2 \text{O}_7 \text{Cl}_4$	—	1,38
Гематостибит	$(\text{Mn, Fe}) \text{O Sb}_2 \text{O}_5 (?)$	—	37,2
Генкинит	$(\text{Pt, Pd})_4 \text{Sb}_3$	—	36,8
Sb-генкинит	—	—	36,8
Геокронит	$\text{Pb}_5 (\text{Sb, As})_2 \text{S}_8$	—	16,0
Sb-германит	$\text{Cu}_3 (\text{Fe, Ge}) \text{S}_4$	—	0,5
Sb-герсдорфит	Ni As S	—	2,99
Герстлиит	$(\text{Na, Li})_4 \text{As}_2 \text{Sb}_8 \text{S}_{17} \cdot 6\text{H}_2 \text{O}$	—	52,28
Hg-гессит	$\text{Ag}_2 \text{Te}$	—	0,1
Sb-гессит	—	0,1	—
Гетероморфит	$\text{Pb}_7 \text{Sb}_8 \text{S}_{19}$	—	0,5
Геттардит	Pb (Sb, As) S_4	—	32,11
Гетчеллит	As Sb S	—	23,57
Гидроромеит	$(\text{Sb, Ca}) \text{Sb}_4 \text{O}_{11} (\text{OH})_2$	—	60
Гидросервантит	$\text{Sb}_3 \text{O}_6 \text{OH} (?)$	—	10,01
Гидротрипугиит	$\text{Fe Sb}_2 \text{O}_6 (\text{OH}) (?)$	—	70
Гиларциннабарит	$7 - \text{Hg S, или Hg}_{1-x} \text{S}$	—	60
Гиссенит	$\text{Pb}_9 \text{Cu Bi}_6 \text{Sb}_{1,5} \text{S}_{30}$	86,21	—
Sb-глаукопирит	$(\text{Fe, Co})(\text{As, Sb, S}) (?)$	—	4,2
		—	5,61

Продолжение табл. 1

Минералы и их разновидности	Формула	Содержания, %	
		Hg	Sb
Голдфилдит	$\text{Cu}_{12} (\text{Sb, As})_4 (\text{Te, S})_{13}$	—	19,26
α -гольдмальмагит	$(\text{Cu, Fe, Zn})_{23} (\text{As, Te, Sb})_8 \text{S}_{26}$	—	10
Горсфордит	$\text{Cu}_5 \text{Sb}$	—	27,42
Гордрамит	$(\text{Cu, Fe})_6 \text{HgS}_5$	40	—
Sb-грейтонит	$\text{Pb}_9 \text{As}_4 \text{S}_{15}$	—	0,21
Груздевит	$\text{Cu}_6 \text{Hg}_3 \text{Sb}_4 \text{S}_{12}$	40	30
Гудмундит	Fe Sb S	—	57,76
Sb-густавит	$\text{Pb Ag Bi}_3 \text{S}_6$	—	3,8
Sb-гутчинсонит	$\text{Ag}(\text{Pb, Tl}) \text{As}_{10} \text{S}_{17} (?)$	—	2,0
Гуэттардит (?)	$(\text{Pb, Sb, As, S}) ?$	—	20
Sb-гюбнерит	Mn WO_4	—	3
Дадсонит	$\text{Pb}_{21} \text{Sb}_{23} \text{Cl S}_{55}$	—	50
Sb-данавит	Co-арсенопирит	—	0,1
Даниэлсит	$(\text{Cu, Ag})_{14} \text{HgS}_8$	12,3	—
Дедсонит	$\text{Pb}_{11} \text{Sb}_{12} \text{S}_{29}$	—	31,8
Cl-дедсонит	—	—	31,8
Дербилит	$\text{Fe}_4 \text{Ti}_3 \text{SbO}_{13} (\text{OH})$	—	19,8
		—	(Sb ₂ O ₃)
		—	19,8
V-дербилит	—	—	—
Hg-джарлеит	$\text{Cu}_{1,94} \text{S}$	0,1	—
Джаскульскианит	$\text{Cu}_x \text{Pb}_{2+x} (\text{Sb, Bi})_{2-x} \text{S}_5$	—	10
Джемсонит	$\text{Pb}_4 \text{Fe Sb}_6 \text{S}_{14}$	—	35,10
Bi-джемсонит	$\text{Pb Fe}(\text{Sb, Bi})_6 \text{S}_{14}$	—	16,50
Mn-джемсонит	—	—	16,50
Sb-джеромит	As (S, Se)_2	—	1
Джианаллаит	$(\text{N, Hg}_2)_2 \text{SO}_4$	60	—
Sb-джуноит	$\text{Cu}_2 \text{Pb}_3 \text{Bi}_8 \text{S}_{16}$	—	1,39
Диафорит	$\text{Pb}_2 \text{Ag}_3 \text{Sb}_3 \text{S}_8$	—	29,4
Hg-дигенит	$\text{Cu}_9 \text{S}_5$	0,1	—
Дискразит	$\text{Ag}_3 \text{Sb}$	—	27,88
Sb-дисульфид Mo	$(\text{Sb, Pb, Mo, S}) (?)$	—	1,4
Sb-домейкит	$\text{Cu}_3 \text{As}$	—	0,1
Доихаррисит	$\text{Ni}_9 \text{Hg}_3 \text{S}_{10}$	60	—
Дружбаит	$(\text{Cu, Zn})_{10} \text{Fe}_4 \text{Ge (As, Sb) S}_{16}$	—	0,43
Sb-дюмортьерит	$\text{Al}_7 (\text{BO}_3) (\text{SiO}_4)_3 \text{O}_3$	—	0,34
		—	(Sb ₂ O ₅)
Sb-дюранюзит	$\text{As}_4 \text{S}$	—	0,1
Sb-дюфренуазит	$\text{Pb}_2 \text{As}_2 \text{S}_5$	—	3
Етманит	$(\text{Mn}_5 \text{Sb}_2) (\text{Mn}_2 \text{Zn}_8 \text{Si}_4) \text{O}_{28}$	—	18,9
		—	(Sb ₂ O ₅)
Hg-железо	Fe	0,1	—
Женевеит (?)	$\text{Cu}_5 \text{Zn}_5 [(\text{As, Sb}) \text{O}_4]_2 (\text{OH})_{14} (?)$	—	7
		—	(Sb ₂ O ₅)
Жиродит	$(\text{Cu, Zn, Ag})_{12} (\text{As, Sb})_4 (\text{Se, S})_{13}$	0,85	10,61
Sb-жозеит (?)	$(\text{Pb, Bi})_3 \text{Te S} (?)$	—	0,2

Продолжение табл. 1

Минералы и их разновидности	Формула	Содержания, %	
		Hg	Sb
Зандбергит	$(Cu, Zn)_{12} Sb_4 S_{13}$	0,80	21,90
Sb-зелигманиит	$Pb Cu As S_3$	—	0,64
Hg-золото	Au	14,8	0,1
Зоубекит	$Ag Pb_4 Sb_4 S_{10}$	—	28,53
Hg-идаит	$Cu_3 Fe S_4$	0,1	—
Изоклейит	$(Cu, Fe)_2 Pb_{27} (Sb, Bi)_{19} S_{57}$	—	13,3
Изомертъиит	$(Pd, Cu)_5 (Sb, As)_2$	—	15,7
Sb-ильменит	$Fe Ti O_3$	—	0,48
Имитерит	$Ag_2 Hg_2 S_2$	40	—
Инкаит	$Pb_4 Fe Sn_4 Sb_2 S_{15}$	—	10
Иксизваит	$Pt (Bi, Sb)_2$	—	14,8
Интерметалл, соед.			
— Ag—Au—Hg	$(Ag—Au—Hg) (?)$	50	—
— — —	$Ag_{74,2} Au_{16,4} Hg_{9,4} (?)$	20	—
— Hg—Sb—As	$(Hg—Sb—As) (?)$	40	30
— Sn—Sb—Pb	$(Sn—Sb—Pb) (?)$	—	10
Hg-иодаргирит	AgI	1	—
Иорданит	$(Pb, Tl)_{14} (As, Sb)_6 S_{23}$	—	2,10
Hg-иордизит	$Mo S_2$	1	—
Sb-иордизит	—	—	2,66
Ирарсит	$(Ir, Ru, Rh, Pt) As Sb$	—	10
Истманит	$(Mn, Zn)_{16} Sb_2 (Si O_4)_4 O_{13}$	—	15
Sb-кебберит	$(Ni, Co, Mg)_3 (As O_4)_2 \cdot 8H_2O$	—	0,2
Hg-калаверит	$Au Te_2$	0,1	—
Sb-калаверит	—	—	1
Sb-келлилит	$Ni (Sb, Bi) S$	—	44,94
Каломель	HgCl	84,98	—
Br-каломель	$Hg_2 (Cl, Br)_2$	84,98	—
Sb-канницарит	$Pb_5 Bi_4 S_{11}$	—	0,5
Sb-канфильдит	$Ag_8 Sn S_6$	—	1
Sb-касситерит	$Sn O_2$	—	0,1
Sb-кастенит	$Cu Mo S_5$	—	0,1
Катоптрит	$(Mn_5 Sb_2) (Mn_8 Al_4 Si_2) O_{28}$	—	20,76
Квиригит	$30 Pb S \cdot 11 Te S \cdot 4 Sb_2 S_3 (?)$	—	5
Hg-Sb-кейтконит	$Pd_{3-x} Te$	0,4	1,4
Келянит	$Hg_{36} Sb_3 (Cl, Br)_9 O_{28}$	85,6	4,7
Hg-кераргирит	AgCl	1	—
Кермезит	$Sb_2 S_2 O$	—	74,96
Sb-кестерит	$Cu_2 (Zn, Fe) Sn S_4$	—	0,90
Киноварь	$\beta - Hg S$	—	—
— порошокватая	—	86,21	—
— чернеющая	—	86,21	—
Se-киноварь	—	86,21	—
Sb-клаусталит	$Pb Se$	86,21	—
Клебельсбергит	$Sb_4 O_4 (OH)_2 SO_4$	—	1
		—	71,78

Продолжение табл. 1

Минералы и их разновидности	Формула	Содержания, %	
		Hg	Sb
Клейит	$(Cu, Pb)_{12} Sb_4 S_{13}$	—	30,21
Клейнит	$Hg_2 N (Cl, SO_4) \cdot n H_2O$	85,86	—
Клинопьероит	$Tl Sb_5 S_8$	—	60
Кобеллит	$Pb_6 Fe Bi_4 Sb_2 S_{16}$	—	8,42
Sb-козалит	$Pb_2 Bi_2 S_5$	—	1,12
Кокцинит	HgI	63,0	—
Hg-коповратит (?)	$(Ni, Zn, V, OH) (?)$	0,1	—
Колорадоит	HgTe	61,14	—
Ag-колорадоит	$(Ag, Hg) Te$	46,36	—
Sb-колусит	$Cu_{26} V_2 As_2 Sb_2 Sn_2 S_{32}$	—	8,27
Sn—As—Sb-колусит	—	—	3,06
Колымит	$Cu_7 Hg_6$	72,6	—
Комаичеит	$Hg_{13} O_9 Br_4 Cl_4$	80	—
Конгсбергит	Ag, Hg	5	—
Копит	$(Cu, Ag)_{10} (Fe, Zn)_2 (Sb, As)_4 S_{13}$	—	5
Кордероит	$Hg_3 S_2 Cl_2$	82,6	—
Br-кордероит	$Hg_3 S_2 (Cl, Br)_2$	82,6	—
Коринит	$(Fe, Sb) (As, S)_2 (?)$	—	10
Корниит	$Ni (As, Sb) S$	—	13,45
Sb-коронгвит	Ag-биндгеймит	—	40
Костибит	$Co Sb S$	—	57,3
Sb-костовит	$Au Cu Te_4$	—	0,3
Sb-котульскит	$Pd (Te, Bi)$	—	1
Hg-креннерит	$Au Te_2$	—	0,65
Sb-креннерит	$(Au, Ag) Te_2$	—	3,6
Кристит	$Tl Hg As S_3$	40	—
Sb-крупкаит	$Pb Cu Bi_3 S_6$	—	0,5
Sb-ксантарсенит	$(Mn, Mo, Fe, Ca)_3 (AsO_4) (OH)_3 H_2O (?)$	—	2
Кузнецовит	$Hg_6 As_2 Cl_2 O_9$	77,97	—
Кузьминит	$Hg_2 (Bi, Cl)_2$	80,07	—
Кулебрит	$(Hg, Zn) (S, Se) (?)$	30	—
Купроантимонит	$Cu_2 Sb$	—	48,9
Hg-купроаркверит	Cu -конгсбергит	5	—
Sb-купробисмутит	$Cu_{10} Sn_{12} S_{23}$	—	0,08
Купробуланжерит	$(Pb, Cu)_5 Sb_4 S_{11}$	0,03	25,93
Sb-купропаеонит	$Ag_{0,5} Cu_{0,9} Pb_{0,6} Bi_{2,5} S_5$	—	1
Sb-купроплатина	(Pt, Cu)	—	20
Sb-купроплюмбит	$(Cu, Pb)_2 (As O_4) (OH) (?)$	—	0,46
Купростаннит	$Cu_{11} Fe_4 (Sn, As, Sb)_2 S_{16}$	—	3,66
Sb-купростанноид	$(Cu, Sn, As, Sb, S) (?)$	—	4,65
Купростибит	$Cu_5 Sb_2$	—	42,0
Sb-кусипидин	$Ca_4 Si_2 O_5 (F, OH)_2$	—	0,1
Hg-Sb-кюстелит	$Ag_3 Au$	2,7	15,4
Sb-кюстелит	$Ca_4 Si_2 O_5 (F, OH)_2$	—	5
Лаврвильевит	$Hg_3 S_2 (Cl_2 Br)_2$	81,4	—
Sb-лайтакариит	$Bi_4 (Se, S)_3$	—	0,1

Продолжение табл. 1

Минералы и их разновидности	Формула	Содержания, %	
		Hg	Sb
Ландсбергит	$Ag_2 Hg_3$	70	—
Лампростибиан (меланостибиан)	$Mn Sb_{0,5} Fe_{0,5} O_3$ (?)	—	37,5
Лепидит	$Cu Ni Sb S_3$	—	35,2
Sb-лаутит	$Cu As S$	—	1,36
Лафитит	$Ag Hg As S_3$	43,7	0,8
Hg-леллингит	$Fe As_2$	0,1	—
Sb-леллингит	$(Fe, Co) (As, Sb, S)_2$	—	5,61
Sb-легенбахит	$(Ag, Cu)_2 Pb_6 As_4 S_{13}$	—	0,77
Ливингстонит	$Hg Sb_4 S_8$	21,25	51,59
Sb-лиллианит	$Pb (Bi, Sb)_2 S_6$	—	5,30
Sb-линдстремит	$Pb_3 Cu_3 Bi_7 S_{15}$	—	1
Ломгбанит	$(Mn, Ca)_4 (Mn, Fe)_9 Sb Si_2 O_{24}$	—	10
Лонэит	$Pb_{10} (Sb, As)_{12} Cu S_{30}$	—	10
Sb-лореттоит	$Pb_7 O_6 Cl_2$ (?)	—	0,69
Sb-люционит	$Cu_3 (Sb, As, Sn, Te) S_4$	—	23,5
Льюизит	$(Ca, Fe, Na)_2 (Sb, Ti)_2 O_7$	—	10
Sb-моусонит	$Cu_6 Fe_2 Sn S_8$	—	0,3
Магнестостибиан	(Sb, O) (?)	—	60
Магнолит	$Hg_2 (TeO_4)$	70	—
Sb-майнерит	$(Pd, Pt) (Te, Bi)_2$	—	1,6
Маскармитит	(Hg, Cl, O) (?)	80	—
Sb-макфарланит (?)	смесь сульфидов Ag, Ni, Pb, Zn, Cu (?)	—	1
Малиновскиг	$(Cu, Pb)_{12} Sb_4 S_{13}$ (?)	—	30,21
Маммотит	$Pb_6 Cu_4 Al Sb (SO_4)_2 Cl_4 O_4 (OH)_{12}$	—	5
Sb-манганберцилийт	$(Mn, Mg)_2 (Ca, Na)_3 [(As, Sb, O_4)]_3$	—	2,60
Sb-манганит	$MnO (OH)$	—	0,25
Sb-манганотапиолит	$(Mn, Fe)_2 (Ta, Nb)_4 O_{14}$	—	0,1 ($Sb_2 O_3$)
Мангнестибит	$(Mn, Fe)_7 Sb As O_{12}$	—	24,09
Sb-мансфильдит	$Al (AsO_4) \cdot 2H_2O$	—	0,12
Hg-марказит	$Fe S_2$	0,5	—
Sb-марказит	—	—	1
Мартнит (мертнит)	$Pd_5 (Sb, As)_2$	—	28
Sb-масловит	$(Pt, Pd) (Bi, Te)_2$	—	1,6
Sb-массикот	$Pb O$	—	1
Sb-матильдит	$Ag Bi S_2$	—	0,3
Sb-маттагемит	$Co Te_2$	—	29,5
Sb-маухерит	$Ni_{11} As_8$	—	1
Sb-мвацпилит	$Ca_3 Fe_4 (AsO_4) (OH)_4 \cdot 4H_2O$	—	0,25
Sb-медзянкит	$(Cu, Zn)_{12} As_4 S_{13}$	0,80	21,90
Hg-медь	Cu	0,1	—
Sb-медь	—	—	0,32
Sb-меланит	$Ca_3 (Fe, Ti)_3 Si_3 O_{12}$	—	0,2
Меланостибиан	$(Mn, Fe)_6 (SbO_3)_2 O_3$ (?)	—	37,50
Меланостибит	$Mn (Sb, Fe) O_3$	—	30

Продолжение табл. 1

Минералы и их разновидности	Формула	Содержания, %	
		Hg	Sb
Менегинит	$Cu Pb_{13} Sb_7 S_{24}$	—	19,84
Ві-менегинит	—	—	19,84
Sb-меренскит	$(Pd, Pt, Ni) (Te, Bi)_2$	—	1,9
Метастибнит	$Sb_2 S_3$	—	71,38
ТІ-метастибнит	$(Sb, TI)_2 S_3$	—	60
Метациннабарит	$\alpha-Hg S$	71,59	—
Миаргирит	$Ag Sb S_2$	—	41,5
Sb-микролит	$(Na, Ca)_2 Ta_2 O_6 (O, OH, F)$	—	1
Sb-миллерит	$Ni (S, Sb)$	—	23,07
Минерал Шенона	$Ag Pb_3 Sb_3 S_8$	—	15
Sb-миченерит	$Pd Bi Te$	—	0,3
Мозезит	$Hg_6 (NH_3)_2 Cl_2 (SO_4) (OH)_4$	83,0	—
Pb- Sb-молибденит	$Mo S_2$	—	1,5
Монимолит	$(Pb, Ca)_2 Sb_2 O_7$	—	40,51
Hg- Sb-монтбрейит	$Au_2 Te_3$	0,7	0,9
Sb-монтезит	$Pb Sn_4 S_5$	—	0,80
Монтроидит	$Hg O$	92,87	—
Sb-мончеит	$Pt (Te, Bi)_2$	—	1,5
Мопунгит	$Na Sb (OH)_6$	—	60
Мошеландсбергит	$Ag_2 Hg_3$	74,8	—
Sb-моусонит	$Cu_{26} Fe_2 As_2 Sb_2 Sn_2 S_{32}$	—	3
Hg-мутманнит	$(Ag, Au) Te$	1	—
Sb-мутманнит	$(Au; Ag) Te_2$	—	9,75
Hg-мышьяк	As	0,2	—
Sb-мышьяк	—	—	1
Мэдокит	$Pb_{17} (Sb, As)_{16} S_{41}$	—	15
Нагиагит	$Pb_5 Au (Te, Sb)_4 S_5 - R (?)$	—	11
Ві-нагиагит	—	—	2,48
Надорит	$Pb Sb Cl O_2$	—	30,71
Накасеит	$Pb_4 Ag Cu Sb_{12} S_{24}$	—	42,4
Натровистантит	$(Na, Cs) 8I (Ta, Nb, Sb)_4 O_{12}$	—	2,24
Hg-науманнит	$Ag_2 Se$	0,1	($Sb_2 O_5$)
Sb-некрасовит	$Cu_{26} V_2 Sn_6 S_{32}$	—	4,31
Sb-нигглиит	$Pt Sn$	—	6,5
Hg- Sb-никелин	$Ni As$	4,95	0,12
Нисбит	$Ni Sb_2$	—	60
Sb-новацкиит	$Cu_6 Zn_3 As_4 S_{12}$	—	1
Sb-нукундамит	$Cu_{3,4} Fe_{0,6} S_4$	—	1
Овихиит	$Ag_2 Pb_5 Sb_6 S_{15}$	—	31,3
Sb-окартит	$Ag_2 Sn Fe S_4$	—	1
Sb-олово	Sn	—	0,2
Оноратоит	$Sb_8 O_{11} Cl_2$	—	70
Онофрит	$Hg (S, Se)$	77,30	—
Ордоңызит	$Zn Sb_2 O_6$	—	60

Продолжение табл. 1

Минералы и их разновидности	Формула	Содержания, %	
		Hg	Sb
Охролит (надорит)	$Pb_6 Sb_2 O_7 Cl_4$ (?)	—	30
Sb-павонит	$(Ag, Cu) (Bi, Pb)_3 S_5$	—	1
Sb-палладарсенид	$Pd_2 As$	—	—
Sb-палладстанид	$Pd_8 (Sn, As)_3$	—	4
Hg-палладий	Hg, Pd	10	—
Hg-Te-палладий	$(Hg, Pd) Te$	10	—
Hg-палладсеит	$Pd_{17} Se_{15}$	1,7	—
Sb-палладсеит	—	—	1
Параджемсонит	$Pb_4 Fe Sb_6 S_{14}$	—	15
Парадокразит	$Sb_2 (Sb, As)_2$	—	82,9
Паракостит	$Co Sb S$	—	40
Парельероттит	$Tl Sb_5 S_8$	—	51,8
Sb-парараммельсбергит	$Ni As_2$	—	1
Парашахиерит	$Ag_3 Hg_2$	52	—
Sb-парбаилдонит	$(Cu, Pb)_2 (As, Sb) O_4 (OH)$ (?)	—	2,09
Парвелит	$(Mn, Mg)_5 Sb (As, Si)_2 O_{12}$	—	5
Партцит	$Cu_2 Sb_2 (O, OH)_7$ (?)	—	47,65
Sb-пеккоит	$Cu Pb Bi_{11} S_{18}$	—	2,75
Sb-пенжанит	$(Ag, Cu)_4 Au (S, Se)_4$	—	1
Hg-Sb-пенрозевит	$(Ni, Co, Cu) Se_2$	4,12	1
Ператаит	$Ca Sb_4 O_4 (OH)_2 (SO_4)_2 \cdot 2H_2O$	—	69,09 (Sb_2O_3)
Перминжатит	$Cu_3 Sb Se_4$	—	17,4
Перрудит	$Hg_3 Ag_4 S_5 (Cl, I, Br)_4$	53,08	—
Sb-перцилит	$Pb Cu Cl_2 (OH)_2$	—	2,50
Петровицит	$Cu_3 Hg Pb Bi Se_5$	30	—
Hg-петцит	$Ag_3 Au Te_2$	2,26	—
Sb-петцит	—	—	0,5
Пимцит	$Hg_5 O_4 Cl_2$	94,5	—
Пираргирит	$Ag_3 Sb S_3$	—	24,8
Se-пираргирит	—	—	20,2
Zn-Fe-пираргирит	—	—	22,48
Hg-пирит	$Fe S_2$	0,8	—
Sb-пирит	—	—	21,7
Sb-пироарсениит	$(Mn, Mg)_2 (Ca, Na)_3 (Ag, Sb, O_4)_3$	—	6,54
Пиростильпнит	$Ag_3 Sb S_3$	—	23,5
Sb-пирофанит	$Mn Ti O_3$	—	1
Sb-пирохлор	$(Na, Ca)_2 (Nb, Ta, Ti)_2 O_6 (O, OH, F)$	—	22,71 (Sb_2O_3)
Sb-пирсеит	$Ag_{16} As_2 S_{11}$	—	9,7
Плагионит	$Pb_5 Sb_8 S_{17}$	—	37,78
Hg-платина	Pt	—	—
Sb-платина (I)	$(Pt, Pd) (Bi, Sb)$	0,5	1
Sb-платина (II)	Pt (Sb, Bi)	—	5
Sb-платина (III)	Pt Sb	—	26,4
		—	34,7

Продолжение табл. 1

Минералы и их разновидности	Формула	Содержания, %	
		Hg	Sb
Sb-платиноид	Pt Sb	—	35
Плейферит	$Pb_{16} Sb_{18} S_{43}$	—	40
Cl-плейферит	—	—	—
Sb-плеонектит	$Pb_5 Cl (As O_4)_3$	—	1
(Sb-миметезит)	—	—	0,25
Sb-плюмбоферрит	$Pb Fe O_7$	—	40
Плюмозит (?)	$Pb_{18} Sb_{18} S_{44}$ (?)	—	10,72
Sb-полиаргирит	$Ag_{24} Sb_2 S_5$ (?)	—	10,7
Полибазит	$(Ag, Cu)_{16} Sb_2 S_{11}$	—	1
Sb-полидимит	$Ni_3 S_4$	34,7	—
Полхемусит	$(Zn, Hg) S$	—	0,5
Sb-полярит	$Pd (Pb, Bi)$	1	1
Hg-Sb-порпецит	Au, Pd	65,31	—
Потарит	$Pd Hg$	—	12,1
Потосиит	$Pb_6 Sn_2 Fe Sb_2 S_{14}$	91,30	—
Поярковит	$Hg_3 Cl O$	—	1
Sb-протожозвит	$(Pb, Bi)_3 Te S$	1	5,6
Hg-Sb-прустит	$Ag_3 As S_3$	—	30,3
Пудовкинит	$(Pb, Fe, Bi) (Sb, S)_3$	—	30
Пфафит (?)	(смесь Pb S с оксидами Sb) (?)	—	25,4
Пьероит	$Tl_2 (Sb, As)_{10} S_{17}$	—	66,9
Пьяккененит	$Sb_2 As S_2$	—	20
Райит	$Pb_8 (Ag, Tl)_2 Sb_8 S_2$	—	36,1
Рамдорит	$Ag_2 Pb_3 Sb_5 S_9$	—	35
Рамдорит Альфельда	$Ag_2 Pb_3 Sb_6 S_{13}$	—	0,83
Sb-раммельсбергит	$Ni As_2$	—	40
Раствор твердый	Ag, Sb	—	4,53
Ag-Sb	—	—	—
Sb-ратит	$(Pb, Tl)_3 As_5 S_{10}$	0,5	—
Hg-реальгар	As S	—	0,5
Sb-реальгар	—	—	22,88
Ребулит (?)	$Tl_5 Sb_5 As_8 S_{32}$	—	1
Sb-регнолит	$(Cu, Zn)_{12} As_4 S_{13}$ (?)	—	1
Sb-реньерит	$Cu_3 (Fe, Ge, Zn) (S, As)_4$	—	1
Sb-рецбанит	$Cu_2 Bi_{10} S_{19}$	—	0,29
Sb-риккардит	$Cu_7 Te_5$	—	11,88
Ричельсдорфит	$Ca_2 Cu_5 Sb [Cl(OH)_6 / (As O_4)_4] \cdot 6H_2O$	—	(Sb_2O_5) 1
Sb-ричмондит	$Al (PO_4) \cdot 4H_2O$ (?)	—	39,35
Робертсонит	$Pb_7 Sb_{11} S_{25}$	—	22
Bi-робертсонит	$Pb_3 (Sb, Bi)_4 S_9$	—	72,6
Ромеит	$(Ca, Fe, Mn, Na)_2 (Sb, Tl)_2 O_6 (O, OH, F)$	—	(Sb_2O_5) 72,6
Fe-ромеит	—	—	72,6
Na-ромеит	—	—	30
Роханит	$Tl Cu_5 Sb S_2$	100	—
Ртуть	Hg	—	—

Продолжение табл. 1

Минералы и их разновидности	Формула	Содержания, %	
		Hg	Sb
Ag-ртуть	—	100	—
Au-ртуть	—	100	—
Sb-руклидцит	(Pb, Bi) ₃ Te ₄	—	1
Sb-Pb-рутил	TiO ₂	—	7,5
Sb-V-рутил	—	—	(Sb ₂ O ₃) 6,5
Рутьерит	Tl Hg As S ₃	50	—
Sb-рутьерит	Cu Tl Hg ₂ (As _{1,4} Sb _{0,6}) S ₆	50	10
Рэйит	Pb ₈ (Ag, Tl) Sb ₈ S ₂	—	28,1
Sb-свобатьерит	Tl Cu ₆ Se ₄	—	1
Садбериит	Pd Sb	—	52,8
Самсонит	Ag ₄ Mn Sb ₂ S ₆	—	26,4
Сарабуит	Ca Sb ₁₀ O ₁₀ S ₆	—	74,89
Sb-серкинит	Mn ₂ (AsO ₄) (OH)	—	3,0
Сауковит	(Hg, Cd) S	60	—
Sb-саффорит	(Co, Fe) As ₂	—	0,30
Сахароваит	(Pb, Fe) (Bi, Sb) ₂ S ₄	—	15
Сведенборгит	Na Be ₄ SbO ₇	—	55,24
Hg-свинец	Pb	0,01	—
Sb-свинец	—	—	0,1
Сейняйокит	Fe Sb ₂	—	60
Hg-селен	Se	0,1	—
Sb-селенокобаллит	Pb ₅ Bi ₈ (S, Se) ₁₇	—	14,55
Sb-селенокозалит	Pb ₂ Bi (S, Se) ₅	—	2,88
Селеностефанит	Ag ₅ Sb (Se, S) ₄	—	12,63
Селигманнит	Pb Cu (As, Sb) ₁₀ S ₃	—	30
Семсейит	Pb ₉ Sb ₈ S ₂₁	—	30,9
Сенермонтит	Sb ₂ O ₃	—	83,54
Сервантит	Sb ₂ O ₄	—	79,19
Hg-серебро	Ag	52,3	—
Sb-серебро	—	—	6,78
Hg-сильванит	AgAuTe	1	—
Sb-симанит	Mn ₃ (OH) ₂ (PO ₄) B (OH) ₄	—	1
Скиннерит	Cu ₃ Sb S ₃	—	29,06
Sb-скородит	Fe As O ₄ · 2H ₂ O	—	0,74
Sb-скуттерудит	Co As ₃	—	0,07
Sb-смальтин	(Co, Ni) As _{3-x}	—	0,78
Sb-смитит	Ag As S ₂	—	0,4
Соболевскит	Pd ₂ (Sn, Sb)	—	7,8
Sb-солиит	Pb As ₄ S ₉	—	0,74
Сорбиит	Pb ₁₇ (Sb, As) ₂₈ S ₅₀	—	15
Sb-соседкоит	(K, Na) ₅ Al ₂ (Ta, Nb) ₂₂ O ₆₀	—	0,47
Sb-сперрилит	Pt As ₂	—	(Sb ₂ O ₅)
Sb-сплав	As-Sb (?)	—	1
		—	50

Продолжение табл. 1

Минералы и их разновидности	Формула	Содержания, %	
		Hg	Sb
Hg-Sb-сплав	Ag-Au-Hg-Sb (?)	20	10
Станнат Sb	Sn, Sb	—	10
Pb-станнат Sb (?)	Pb Sn ₅ Sb ₇	—	49
Sb-станнат Ni	Ni ₄ S (Sn, Te, Sb) (?)	—	15
Sb-станнат Cu-I	Cu-Sn-Sb (?)	—	20
Sb-станнат Cu-II	Cu ₆ Sn ₅ Sb (?)	—	15
Sb-станный	Cu ₂ (Fe, Zn) Sn S ₄	—	3,0
Sb-As-станноидит	As-Sb-Sn	—	2,3
Станноантимонид Pd	(Pd, Ag) _{5-x} (Sb, Sn) ₂	—	18,2
Sb-станнопалладинит	Pd ₃ S ₂	—	5,4
Стенхугарит	Ca Fe Sb As ₂ O ₇	—	25
Стериит	Pb ₁₂ (Sb, As) ₁₀ S ₂₇	—	25
Стетефильдит	Ag ₂ Sb (O, OH) ₇	—	43,77
Стефанит	Ag ₅ Sb S ₄	—	16,6
Se-стефанит	—	—	16,6
Стибарсен	Sb As	—	60
Стибиванит	Sb ₂ VO ₅	—	71,31
		—	(Sb ₂ O ₅)
Стибиконит	Sb ₃ O ₆ (OH)	—	76,37
Стибиобетафит	(Ca, Sb) ₂ (Ti, Nb, Ta) ₂ (O, OH) ₇	—	23,2 (Sb ₂ O ₃)
Стибиовисмутин	(Bi, Sb) ₄ S ₇	—	8,12
Стибиодомейкит	Cu ₃ (As, Sb)	—	10
Стибиодюфренуазит (вевнит)	Pb ₂ (Sb, As) ₂ S ₅	—	5
Стибиоколумбит	Sb Nb O ₄	—	52,31
Стибиолоцонит	Cu ₃ Sb S ₄	—	40
Sn-стибиолоцонит	—	—	—
Стибиомикролит	(Na, Ca) ₂ (Ta, Ti, Sb) ₂ O ₆ (F, OH)	—	22,71
		—	(Sb ₂ O ₃)
Стибионит	Sb ₃ O ₆ (OH)	—	76,37
(стибиконит)		—	—
Стибиопалладинит	Pd ₇ Sb ₃	—	38,1
Стибиопирсвит	Ag ₁₆ (Sb, As) ₂ S ₁₁	—	10
Стибиоратит	(Pb, Tl) ₃ (As, Sb) ₅ S ₁₀	—	10
Стибиостаннид Pd	(Pd, Ag) _{2-x} (Sn, Sb)	—	13,1
Стибиотанталит	Sb Ta O ₄	—	40,41
		—	(Sb ₂ O ₃)
Стибиотеллуrowисмутит	Bi ₁₀ Sb Te ₇	—	2,7
Стибиоферрит	(Fe, Sb) (?)	—	10
Стибнит (антимонит)	Sb ₂ S ₃	—	71,1
Sb-стиллуотерит	Pd ₈ As ₃	—	2,8
Стистаит	Sn Sb	—	43,1
Cu-стистаит (I)	Cu (Sn, Sb)	—	8,2
Cu-стистаит (II)	Cu ₅ (Sn, Sb) ₅ (?)	—	10

Продолжение табл. 1

Минералы и их разновидности	Формула	Содержания, %	
		Hg	Sb
Sb-сульфат (?)	(Sb, SO ₄) (?)	—	20
Hg-сульфид Ni (?)	Ni ₈ Hg ₃ S ₈	50	—
Hg-сульфид Cu, Ag (?)	Cu ₄ (Ag, Hg) ₃ S ₄ (?)	40	—
Hg-сульфид Ag (?)	Ag ₄ HgS ₂ (?)	30	—
Hg-сульфид Ag (с Cl)	(Hg, Ag) ₁₀ Cl ₅ S ₆	50	—
Sb-сульфид Pb (?)	Pb ₄ Sb ₆ S ₁₃ (?)	—	40
Sb-сульфид Pb, Cu, Fe	(?) Pb ₂ (Cu, Fe) ₄ (Sb, As) ₂ S ₉ (?)	—	20
Sb-сульфид Ni, Sn, Te	(?) Ni ₄ S(Sn, Te, Sb) (?)	—	10
Sb-сульфид Co (?)	CoSb (?)	—	50
Sb-сульфид Tl	(As, Tl, Sb) ₂ S ₃ (?)	—	20
Sb-сульфид Pb, As (?)	5PbS ₃ (Sb, As) ₂ S ₃	—	10
Sb-сульфид Tl, As (?)	Tl(Sb, As) ₇ S ₁₁	—	10
Sb-сульфид Ag, As (?)	Ag(Sb, As) ₂ S ₂	—	20
Сульфоантимонид (?)	Ag ₂ Pb ₇ Sb ₈ S ₂₀ (?)	—	29,68
Сульфоантимонит	TlSb ₁₁ S ₁₇	—	22,19
Tl (?)		—	—
Сульфоантимонит	(Sb, Tl, S) (?)	—	27,62
Tl (?)		—	—
Сульфоантимонит	Pb, Ag, S (?)	—	5
Pb, Ag (?)		—	—
Сульфоантимонит	Ag, Pb ₉ Sb ₆ S ₁₉	—	22,19
Pb, Ag (?)		—	—
Sb-сульфоселенид	(Au, Ag, SeS) (?)	—	1
Ag (?)		—	—
Sb-сульфостаннат	Cu ₁₁ Fe ₄ (Sn, As, Sb) ₂ S ₁₆ (?)	—	3,66
Cu, Fe (I) (?)		—	—
— (II) (?)	—	—	3,66
— (III) (?)	—	—	3,87
— (IV) (?)	—	—	3,23
— (V) (?)	—	—	0,73
— (VI) (?)	—	—	1,41
— (VII) (?)	—	—	2,06
Sb-сульфотеллурид	(Pb, Au, Bi, Sb, Te, S) (?)	—	2,48
Pb, Au, Bi (?)		—	—
Sb-сульфотеллурид	(Pb, Au, Bi, Sb, S, Te) (?)	—	2
Pb, Au, Bi (?)		—	—
Сульфоантимонит	AgPb ₉ Sb ₆ S ₁₉ (?)	—	30
Pb, Ag (?)		—	—
Hg-Sb-сульфосоль	(Pb, Hg, Sb, S) (?)	20	10
Pb (?)		—	—
— Cu, Ag, Mn, Fe (?)	(Cu, Ag) ₁₀ (Mn, Fe, Hg, Pb, Zn) ₂ (Sb, As) ₄ S ₁₃	1,68	27,09
— Pb (?)	5PbS · HgS · 3Sb ₂ S ₃ (9)	20	20
Sb-сульфосоль Ni, Fe (?)	(Ni, Fe, Sb, S) (?)	—	20
— Cu, Pb, Bi (I) (?)	Cu ₂ Pb ₆ (Sb, Bi) ₁₆ S ₃₁	—	10
— (II) (?)	Cu ₂ Pb ₆ (Sb, Bi) ₁₅ S ₂₈	—	10
— Cu, Ag, Bi, Pb (A)	(Cu _{3,83} , Ag _{0,17}) ₄ Pb _{51,96} (Sb, Bi) _{40,03} S ₁₁₄	—	10

Продолжение табл. 1

Минералы и их разновидности	Формула	Содержания, %	
		Hg	Sb
(?)		—	1,5
Sb-сульфосоль Pb, Bi	(Pb, Bi, Sb, As, S) ?	—	40
(?)		—	—
Sb-сульфосоль Cu, Ag,	Cu ₄ Ag ₃ Pb ₁₃ Sb ₁₇ S ₄₀	—	5
Pb ("K") (?)		—	—
Sb-сульфосоль Ag,	(Ag, Bi, Sb, S) (?)	—	32,85
Bi (?)		—	(Sb ₂ O ₃)
— Pb, As (?)	PbS(Sb, As) _{2-x} S _{4-1,5x}	—	30
Sb-сульфосоль Pb (?)	Pb ₄ Sb ₆ S ₁₃	—	10
— Ni, Fe (?)	(Ni, Fe, Sb, As, S) (?)	—	10
— Mn (?)	(Mn, Sb, As, S) (?)	—	10
— Pb, Bi (?)	(Pb, Bi, Sb, As, S) (?)	—	10
— Pb, Cu, Fe, As (?)	(Pb, Cu, Fe, Sb, As, S) (?)	—	10
— Ag, Bi (?)	(Ag, Bi, Sb, S) (?)	—	10
— Pb (?)	(Pb, Sb, S) (?)	—	10
— Cu, Ag, Pb, Bi	(Cu, Ag, Pb, Sb, Bi, S) (?)	—	10
("A") (?)		—	—
— Ag, Pb (I) (?)	Ag _{1,04} Pb _{8,91} Sb _{6,05} S _{18,96}	—	10
— Cu, Ag, Pb ("K")	(Cu, Ag, Pb, Sb, S) (?)	—	10
(?)		—	—
— Fe, Cu, Pb, Ag	(Fe, Cu, Sb, Pb, Ag, S) (?)	—	10
(O) (?)		—	—
— Pb, As ("X")	Pb ₈ Sb ₆ As ₈ S ₂₉ (?)	—	10
— Mg, Mn, Fe (I)	(Mg, Mn, Sb, Fe, S) (?)	—	20
(?)		—	—
Сульфосоль Шеннона	AgPb ₃ Sb ₃ S ₈	—	41,3
Сундтит	AgFeSb ₃ S ₆	—	100
Сурьма	Sb	—	30
Сурьмяно-As сплав	As — Sb	27,5	1
Hg-сфалерит	ZnS	—	7,4
Sb-теймырит	(Pd, Cu, Pt) ₃ Sn	22,6	0,3
Тамагамит	Pd ₃ HgTe ₃ (?)	—	1
Sb-талкусит	TlCu ₃ FeS ₄	—	0,33
Sb-танталат Pb и	(Pb, U, Ta, Sb) (?)	—	(Sb ₂ O ₃)
U (?)		—	1
Sb-тенталит (?)	(Ta, Sb) (?)	—	30
Sb-твердые раство-	AgSbS ₂ — PbS (?)	—	—
ры Ag, Pb (?)		6,77	14,0
Твалчрелидзит	Hg ₅ (Sb, As) ₂ S ₈	—	32,85
Твиннит	Pb(Sb, As) ₂ S ₄	—	(Sb ₂ O ₃)
Тейсит	Cu ₅ Zn ₅ [(As, Sb)O ₄] ₂ (OH) ₁₄	—	7,0
Sb-теллур	Te	—	0,65
Теллурантимон	Sb ₂ Te ₃	5	—
Hg-теллурид Pd и Ag	(?) (Pd, Ag, Hg, Te) (?)	—	30
Sb-теллурид Ag (?)	Ag _{0,9} Sb _{1,0} Te _{2,0}	—	—

Продолжение табл. 1

Минералы и их разновидности	Формула	Содержания, %	
		Hg	Sb
Hg-Sb-теллурид (?)	(Hg, Sb, Te) (?)	10	10
Sb-теллуросисмутит	Bi ₂ Te ₃	—	2,7
Sb-теллуropалладиит	Pd ₉ Te ₄	—	0,5
Sb-теллуросеуеркорнит	Ni ₉ BiTeS ₈	—	1
Hg-теннантит	Cu ₁₂ As ₄ S ₁₃	15,2	1
Sb-теннантит	—	0,80	20,04
Bi-Sb-теннантит	—	0,80	20,04
Теннантит-тетраэдрит	(Cu, Fe) ₁₂ (As, Sb) ₄ S ₁₃	0,1	22,7
Теремковит	Ag ₂ Pb ₇ Sb ₈ S ₂₀	—	31,3
Терлиггаит	Hg ₂ OCl	88,63	—
Тестибиопалладиит	Pd(Sb, Bi)Te	—	10
Sb-тетрааурихуприд	Cu ₃ Au	—	1
Sb-тетравикманит	MnSn(OH) ₆	—	1
Sb-тетрадимит	Bi ₁₄ Te ₁₃ S ₈	—	1
Sb-тетрагональная фаза Pd и др.	(Pd, Pt, Cu) ₃ · (Sn, Cu) (?)	—	4
Тетраэдрит	Cu ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	12,15	30,21
Hg-тетраэдрит	—	12,15	30,21
Cd-тетраэдрит	—	0,1	23,1
Se-тетраэдрит	—	0,1	25,23
Sn-тетраэдрит	(Cu, Sn) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	0,1	28,41
Тиманнит	HgSe	71,70	—
Тинтинаит	PbSb ₁₅ Cu ₂ AgS ₃₄	—	10
Тиролит	Ca ₂ Cu ₉ [(OH) ₁₀][(As, Sb)O ₄] ₄ · 10H ₂ O	—	5
Токорналит	(Ag, Hg)	3,90	—
Толокит	IrSbS	—	34,85
Sb-томичит	(V, Fe) ₄ Tl ₃ (As, Sb)O ₁₃ (OH)	—	1,22 (Sb ₂ O ₃)
Sb-торосит	SnTe ₂ O ₇	—	0,1
Sb-трежерит	Ag ₇ Pb ₆ Bi ₁₅ S ₃₂	—	2
Трипугиит	FeSb ₂ O ₆ (?)	—	69,25
Hg-тунгстенит	WS ₂	1	—
Hg-тунгстит	WO ₂ (OH) ₂	0,1	—
Тучекит	(Ni, Co) ₉ (Sb, As) ₂ S ₈	—	22,2
Ульманнит	NiSbS	—	57,30
Sb-урэйит	Ag _{12,5} Pb ₁₅ Bi _{20,5} S ₃₂	—	2,3
Устарасит	Pb(Bi, Sb) ₆ S ₁₀	—	2,96
Учукчакуаит	AgMnPb ₃ Sb ₅ S ₁₂	—	15
Фалькенхайт	Cu ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	—	30,21
Фалькманит	Pb ₃ Sb ₂ S ₆	—	23,43
Фаматинит	Cu ₃ SbS ₄	—	27,63
Sb-фемолит	Mo ₅ FeS ₁₁	—	1,5

Продолжение табл. 1

Минералы и их разновидности	Формула	Содержания, %	
		Hg	Sb
Sb-ферберит	FeWO ₄	—	1
Ферростибиан (лонгбанит)	(Mn, Ca) ₄ (Mn, Fe) ₉ SbSi ₂ O ₂₄	—	14,80
Sb-ферротеннантит	(Cu, Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃	—	5
Ферротетраэдрит	(Cu, Fe) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	—	14,72
Физелиит	Ag ₂ Pb ₅ Sb ₈ S ₁₈	—	35,0
Sb-финнеманит	Pb ₅ (AsO ₃) ₃ Cl	—	1
Hg-фишессерит	Ag ₃ AuSe ₂	1	—
Флажолотит (?)	4FeSbO ₄ · 3H ₂ O (?)	—	63,5
Sb-флинкит	Mn ₃ (AsO ₄)(OH) ₄	—	2,5
Франкеит	Pb ₅ Sn ₃ Sb ₂ S ₁₄	—	11,65
Фрейбергит	(Ag, Cu) ₁₂ (Sb, As) ₄ S ₁₃	—	28,3
Аг-фрейбергит	—	—	28,3
Фрейеслебенит	AgPbSbS ₃	—	29,1
Фригидит	(Cu, Ni, Fe) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	0,75	28,82
Sb-фурнетит	(Cu, Pb) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	—	30,21
Фюллепит	Pb ₃ Sb ₈ S ₁₅	—	48,78
Хакит	(Cu, Hg) ₁₂ Sb ₄ (S, Se) ₁₃	15,3	19,1
Аг-хакит	—	16	17,83
Тl-хакит	—	16,52	13,56
Sb-халькопирит	CuFeS ₂	—	0,3
Халькостибит	CuSbS ₂	—	51,3
Халькоталпит	Cu ₆ Tl ₂ SbS ₄	—	30
Sb-хаммарит	Pb ₂ Cu ₂ Bi ₄ S ₉	—	1
Sb-хедлиит	Bi ₇ Te _{4+x}	—	0,82
Sb-хейровскит	Pb ₁₀ AgBi ₅ S ₁₈	—	1
Хемло № 1 (?)	Tl _{0,2} Ag _{0,4} Au _{0,6} Sb _{2,0} S _{2,0}	—	10
Sb-хемусит	Cu ₆ SnMoS ₈	—	1
Sb-хизлевудит	Ni ₃ S ₂	—	1
Sb-хловантит	(Ni, Co)As _{3-x}	—	0,78
Hg-хлораргирит	AgCl	1	—
Холтит	(Al, Sb, Ta) ₇ (B, Si) ₄ O ₁₈	—	23,26 (Sb ₂ O ₃)
Холтит (I)	(Al, Sb, Ta) ₇ (B, Si) ₄ O ₁₈	—	8,41 (Sb ₂ O ₃)
Холтит (II)	—	—	24,57 (Sb ₂ O ₃)
Хондростибиан	(Mn, Sb, O...) (?)	—	40
Хоробетсуит	(Bi, Sb) ₂ S ₃	—	45,3
Hg-хоулит	CdS	1	—
Цезплюмтантит	(Cs, Na) ₂ (Pb, Sb) ₃ Ta ₈ O ₂₄	—	2,88
Цезстибантит	(Cs, Na)SbTa ₄ O ₁₂	—	14,15 (Sb ₂ O ₃)
Цианофиллит	10CuO · 2Al ₂ O ₃ · 3Sb ₂ O ₃ · 25H ₂ O	—	37,4 (Sb ₂ O ₃)
Цилиндрит	Pb ₃ FeSn ₄ Sb ₂ S ₁₄	—	23,96

Продолжение табл. 1

Минералы и их разновидности	Формула	Содержания, %	
		Hg	Sb
Цинкениит	$PbSb_4S_7$	—	44,8
Sb-циркон	$ZrSiO_4$	—	0,1
Sb-цумоит	Bi_5Te_7	—	0,5
Sb-швеллит	$CaWO_4$	—	0,1
Sb-чанарциллит	$Ag_4(Sb, As)_3$	—	10
Чапманит	$SbFe_2(SiO_4)_2(OH)$	—	15
Четинейт	$(K, Na)_{3+x}(Sb_2O_3)_3(Sb, S)_3(OH)_x \cdot x(OH)_x \cdot 2,8 - x \cdot H_2O$	—	81,06 (Sb_2O_3)
Sb-чилекит	(Ag, Bi)	81,28	—
Чурсиит	$(Hg_2)_3(AsO_4)_2$	—	—
Шабурнейт	$(Pb, Bi)_5(Sb, As)_{21}S_{34}$	—	32,92
Шафарцикит	$Fe_5Sb_4O_{11}$	—	61,6
Шахиерит	$AgHg$	60	—
Шаховит	$Hg_8Sb_2O_{13}$	78,4	12,6
Sb-шеабит	$(Cu, Pb)_5(AsO_4, PO_4)_3(Fe, Cl, OH)$	—	0,55
Шватцит	$(Cu, Hg)_{12}Sb_4S_{12}$	21,6	25,65
Bi-шватцит	—	21,6	25,65
Sb-ширмерит	$AgPb_2Bi_3S_7$	—	1
Sb-шлинель	$MgAl_2O_4$	—	0,1
Hg-штроемайерит	$CuAgS$	11,02	—
Штумпфлит	$Pt(Sb, Bi)$	—	27,3
Шутейт	$HgSO_4 \cdot 2HgO$	83,6	—
Эглестонит	Hg_4OCl_2	90,23	—
Br-эглестонит	$Hg(Cl, Br, I)_2O$	90,23	—
Эйгенит	$Ag_{11}Hg_2$	24,6	—
Эйхбергит	$(Cu, Fe)Sb_3Bi_3S_5(?)$	—	30,0
Hg-эквиарикуприд	$AuCu_3$ или Au, Cu	5	—
Hg-электрум	$(AgHg)(?)$	9,2	—
Hg-эмболит	$Ag(Cl, Br)$	1	—
Sb-энаргит	Cu_3AsS_4	—	5,04
Sb-эмплектит	$CuBiS_2$	—	1
Эребруит	$Mn(Sb, Fe)_2Si_2(O, OH)_{14}$	—	10
Sb-эритроконит	$Cu_{12}As_4S_{13}(?)$	—	1
Sb-эскеборнит	$CuFeSe_2$	—	0,5
Sb-ялпайт	Ag_3CuS_2	—	2,3
Hg-янухонгит	$PdTe$	1	—
Яскульскиит	$Pb_{2+x}Cu_x(Sb, Bi)_{2-x}S_5$	—	10

* Для удобства пользования минералы перечисляются в алфавитном порядке; все ртуть- и сурьмосодержащие минералы пишутся с приставкой соответствующего индекса (даже если это не самостоятельные виды: важно подчеркнуть сам факт наличия ртути по двум последним справочникам [5, 15]. Полужирным — выделены ртутные минералы.

динения с 14 элементами. В составе Hg- и Sb-содержащих минералов зафиксировано в общей сложности 44 элемента (не считая Hg и Sb). Всего же отмечена закономерная или случайная связь Hg и Sb с 50 химическими элементами.

Ртуть в собственно ртутных минералах наиболее часто ассоциирует с S (в 34 случаях из 87) — главным образом в сульфидах, с Ag (28), Pd (11), Au (9) — в интерметаллических соединениях и амальгамах и с Cl (17), O (15) — в минералах из группы оксихлоридов как первичных, так и, особенно, вторичных. Для собственно сурьмяных минералов характерной является связь Sb с S (в 233 случаях из 340) — также в сульфидах, Pb (122), Cu (96), As (92), Ag (77), Fe (76), Sn (48), Bi (47) — в сульфосолях, Pd (20), Pt (12), — в интерметаллических соединениях, O (72), H (36) — в оксидах и гидроксидах. Такие же, примерно, геохимические ассоциации устанавливаются и для Hg- и Sb-содержащих минералов: на первом месте здесь также находится S (в 128 случаях из 217 для Sb и 71 — для Hg), затем идут As (75), Cu (62), Pb (54), Ag (53), Bi (51), Fe (54), Te (38), Se (20), Au и Ni (по 19), Pd (18), Sn (17), Co (16), а из неметаллов — O (54) и H (23).

Особый интерес с технологической точки зрения представляют ассоциации Hg и Sb с благородными и редкими металлами, а также рассеянными элементами, которые могут извлекаться попутно при переработке как собственно ртутных и сурьмяных, так и, особенно, комплексных Hg- и Sb-содержащих руд. Из 742 Hg, Sb, Hg-Sb и Hg- и Sb-содержащих минералов интересующие нас элементы установлены: Ag — в 163 случаях, Bi — 100, Pd — 49, Au — 36, Se — 35, Tl — 31, Pt — 22, Ta — 18, Nb — 11, Mo — 9, V — 8, W — 5, Ge — 4, Be, Cs, Cd — по 3, Ir, Ru — по 2, Li, Rh, U, Zr — по 1. Как правило, выявленные ассоциации объясняются геохимической общностью соответствующих элементов. Широко распространены при этом явления изоморфизма — изоморфные замещения одних атомов другими, имеющими близкие значения ионных радикалов. Однако, как показала Т.С. Тимофеева, определенную роль играют и изотонические связи элементов, определяющиеся их атомной массой. Такие изотонические ряды для ртути и сурьмы показаны на рис. 3 и 4. Изотонизмом объясняются факты необычных геохимических ассоциаций отдельных элементов.

Для объективной характеристики вещественного состава руд необходимо знать весь комплекс слагающих их минералов как рудных, так и жильных.

По мнению А.С. Уклонского, достаточно хорошо изученным должно считаться лишь месторождение, в рудах и вмещающих породах которого выявлено и точно диагностировано не менее 100 самостоятельных минеральных видов. Однако долгое время этот принцип для ртутных и сурьмяных месторождений считался неприменимым, так как эти объекты отличаются, как полагало большинство исследователей, крайней простотой их вещественного состава: в качестве главного и практически единственного промышленно значимого ртутного минерала рассматривалась киноварь, а в сурьмяных месторождениях такая

		ЭЛЕМЕНТЫ, НОМЕРА																								
Колонка - ряды элементов		Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	Fr	Ra	Ac	Th	Pa
		67	69	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91
103	He	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb										
104		Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb										
105		Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi									
106			Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po								
107			Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At							
108				Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
109					Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	Fr					
110																										
111																										
112																										
113																										
114																										
115																										
116																										
117																										
118																										
119																										
120																										
121																										
122																										
123																										
124																										
125																										
126																										

Рис. 3. Положение ртути в изотонических рядах элементов. По Т.С. Тимофеевой. Полу жирным выделены наиболее распространенные изотопы ртути

же роль отводилась антимониту. Однако в настоящее время в связи с углубленным изучением минералого-геохимических особенностей типоморфных месторождений как ртути, так и сурьмы, комплекс рудных и жильных минералов резко расширился.

По данным Т.И. Новиковой, на 11 типовых месторождениях Зеравшано-Гиссарского ртутно-сурьмяного рудного пояса, относящихся в значительной части к монометалльным сурьмяным (джаспероидно-антимонитовым) образованиям, к настоящему времени описано 178 минералов (с разновидностями) и в их числе 8 самородных, 28 сульфидов и арсенидов, 2 оксисульфида, 12 сульфосолей, 8 галогенидов, 37 оксидов, 9 карбонатов, 22 сульфата, 4 вольфрамата, 7 фосфатов, 41 силикат. Максимальное количество минералов (129) встречено на комплексном ртутно-сурьмяно-мышьяковом жильно-штоковом месторождении Кончок, на втором месте (97 минералов) стоит сурьмяное ртутьсодержащее джаспероидно-антимонитовое (с киноварью) месторождение Джижикрут: замыкает этот ряд (42 минерала) монометалльное ртутное (киноварное) месторождение Рузиобнок, представленное минерализованной зоной дробления в сланцах [2].

па, О.В. Вершковская [6] добавляет еще несколько десятков минеральных видов (общее их число — 76).

В наиболее простых по вещественному составу сурьмяных рудах согласных месторождений джаспероидного типа (Сигуаньшань, Кадамджай) и жильных — кварцево-антимонитового в числе главных рудных минералов наблюдаем только антимонит, среди основных жильных — кварц. В последние годы и здесь список ведущих и второстепенных минералов расширен до нескольких десятков, а на отдельных объектах, как следует из приведенных выше данных Т.И. Новиковой, — и до сотни.

Наибольшим минеральным разнообразием характеризуются месторождения комплексных ртутно-сурьмяных и ртуть- и сурьмусодержащих руд: известны объекты, где общее количество выявленных минеральных образований превышает 100 (главным образом за счет вторичных минералов из зоны окисления).

В таблице 1 приводится максимально полный список ртутных, сурьмяных, ртутно-сурьмяных и ртуть- и сурьмусодержащих минералов, а также их разновидностей, составленный на основе опубликованных данных. В список внесены и минералы, еще не получившие утвержденного названия, а также некоторые дискредитированные по разным причинам минеральные образования (для справок). В последующих главах эти минералы будут характеризоваться по группам, отражающим относительную промышленную значимость ведущего или попутного компонента, а также некоторые специфические особенности руд (первичные и вторичные образования) и их технологические свойства.

Цель такого изложения материала двоякая. С одной стороны, необходимо привлечь внимание к достаточно редким минералам ртути и сурьмы как потенциальным источникам этих металлов (напомним, что, например, "экзотические" минералы из группы ранее очень редко встречавшихся хлоридсульфидов и оксихлоридов ртути неожиданно оказались ведущими на месторождении Макдермит в США). И, с другой стороны, добыча руд, сложенных ртуть- и сурьмусодержащими минералами, может производиться более эффективно в случае извлечения из них ценных попутных компонентов — благородных металлов, редких и рассеянных элементов и др. Это подтверждается успешным опытом комплексной разработки месторождений, представленных сульфосольными минералами.

ГЛАВА 4

МИНЕРАЛЫ МОНОМЕТАЛЛЬНЫХ И ДИМЕТАЛЛЬНЫХ РУД РТУТИ И СУРЬМЫ

Руды монометалльных ртутных и сурьмяных и диметалльных ртутно-сурьмяных месторождений сложены главным образом минералами только указанных металлов (первичными и вторичными), ассоциирующими с определенным, довольно ограниченным кругом жильных минералов. Для отдельных месторождений этой группы характерно наличие редкой вкрапленности, прожилков и гнезд также ряда ртути- и сурьмусодержащих минералов, описываемых в следующей главе. В свою очередь, в типично комплексных рудах нередко отмечаются заметные скопления моно- и диметалльных ртутных и сурьмяных минералов, рассматриваемых в данной главе.

Минералы монометалльных ртутных руд

Промышленное значение имеют только гипогенные (и даже в россыпях) минералы ртути; вторичные минералы зоны окисления используются лишь в качестве поисковых индикаторов.

Первичные монометалльные минералы ртути

Монометалльные ртутные руды в большинстве случаев сложены киноварью — главным и часто единственным рудным минералом телетермальных месторождений кварцево-диккитового, джаспероидного, карбонатного и лиственнитового геолого-промышленных типов; она является ведущим компонентом и для руд вулканогенных месторождений опалитового и травертинового типов. В заметных количествах киноварь отмечается также в рудах месторождений других генетических и геолого-промышленных типов. Из-за высокой химической устойчивости она является практически единственным россыпеобразующим ртутным минералом. С киноварью ассоциируют еще две кристаллографические модификации сульфида ртути — метациннабарит (α -сульфид) и очень редко встречающийся гиперметациннабарит (γ -сульфид ртути). Промышленное значение иногда приобретают самородная ртуть и гипогенные оксихлориды ртути — кордероит и макдермитит; все остальные оксиды и оксихлориды, а также сульфаты и нитраты ртути, развитые в очень ограниченных масштабах в зоне окисления некоторых ртутных месторождений, практического значения не имеют, хотя и представляют интерес с генетической и поисковой точки зрения.

Киноварь — β -HgS содержит 86,2% Hg. Сингония тригональная. Выделяется в виде сплошных тонкозернистых масс, гнезд, прожилков и порошковатых налетов. В жеодах и в рыхлых скоплениях глинистых

шаньской ртутнорудной области, где максимальные ее концентрации, по данным Чжун Цзяжун, Ю.В. Финкельштейна и др., достигают 0,1 %, а иногда 1–2 % (в этих случаях селен обычно образует микровключения собственных минералов — тиманнита и др.); киноварь из остальных ртутнорудных провинций мира содержит не более 0,0001 — 0,01 % Se (Кавказ, Якутия, Балканы). Вышеизложенное позволяет рассматривать селен в качестве одного из типоморфных элементов геохимического (металлогенического) фона ртутно-сурьмяных рудных провинций мира и слагающих их рудоносных зон и поясов.

Кроме массивной ("печеночной") и кристаллической киновари в рудах монометалльных ртутных месторождений широко развита и порошокватая — вплоть до тонкодисперсной — киноварь. Последняя в месторождениях карбонатного типа как бы пропитывает массу осветленной мраморизованной породы, образуя разнообразные узоры розового и ярко красного цвета. Такой тип руд развит, например, на месторождении Сунтао в Южном Китае. Добываемый плотный мраморовидный доломит светлых тонов с киноварными разводами (называется "камнем с куриной кровью") идет на изготовление самых дорогостоящих (их цена — выше стоимости нефрита) фамильных печаток.

Первичная порошокватая киноварь характерна для приповерхностных вулканогенных месторождений (Сульфур-Бэнк, Опалит и др.), где она более или менее равномерно распределена в массе алунитизированных, аргиллизированных и опалитизированных терригенно-эффузивных пород, а также в травертинах кремнистого (Шуйиньчан в КНР) или карбонатного (месторождения Турции и Афганистана) состава. В некоторых, достаточно редких, случаях порошокватая киноварь является, по-видимому, продуктом гипогенного распада Hg-содержащего сфалерита (Копетдаг). При этом, однако, нельзя исключать и возможность супергенной природы такого рода образований.

Крупнокристаллическая киноварь в монометалльных ртутных месторождениях ассоциирует чаще всего с кварцем, доломитом, кальцитом, твердыми битумами, реже — с баритом, флюоритом, серицитом; для мелкозернистых агрегатов характерны эти же ассоциации, но, кроме того, значительную роль играют глинистые минералы — диккит, иногда каолинит, монтмориллонит, Fe-Mg-Ca-карбонаты, тальк, серпентин и др. Особое значение придается в последнее время изучению серицита, как основного гидротермального K-содержащего минерала, тесно ассоциирующего с киноварью и позволяющего поэтому, используя K-Ar метод, определять время процесса рудообразования. Для большинства ртутных месторождений Тянь-Шаня K-Ar датировка по серициту дает, например, позднепалеозойский возраст.

Сульфид ртути — HgS, кроме описанной выше киновари — тригональной (гексагональной) его разновидности (β -HgS), имеющей красный цвет, известен еще в одной достаточно широко распространенной модификации: кубической, черной (метациннабарит; α -HgS). Предполагается наличие и еще одной природной модификации сульфида ртути — γ -HgS, о чем свидетельствуют данные З.А. Протодакониной

и др., описавших такую темную киноварь, встреченную в комплексных ртутно-сурьмяных рудах на глубоких горизонтах Хайдарканского месторождения. Искусственная гексагональная разновидность сульфида ртути — γ -HgS впервые была описана А. Миколайчуком и др., позже она была синтезирована Р. Поттером и др., назвавшими ее гиперциннабаритом. Формула этого минерала — Hg_{1-x}S .

Экспериментальное изучение фазового равновесия в рамках P-T диаграммы HgS, проведенное В.И. Сорокиным и др. [28, 41, 48], показало, что тройная точка α -HgS — β -HgS — жидкость соответствует $866 \pm 15^\circ\text{C}$ и 1520 ± 50 МПа. При низких давлениях стехиометрический моносουλфид ртути испытывает превращения: $\alpha - \beta - \text{HgS}$ при $345 \pm 2^\circ\text{C}$ и $\beta - \gamma - \text{HgS}$ при $481 \pm 3^\circ\text{C}$. Наличие изоморфных примесей заметно снижает температуру перехода $\alpha - \beta$: при 0,01 % Fe — до 305°C , 0,1 % Zn — до 200°C , таких же количествах Cd — до 70°C .

В случае, если подтвердится правомерность выделения природной модификации γ -HgS в качестве самостоятельного минерального вида — гиперциннабарита, его можно будет использовать при определении относительной глубины образования ртутнорудных залежей, что имеет большое значение при прогнозировании скрытого оруденения.

Метациннабарит — $\alpha - \text{HgS}$ — минерал, характерный для некоторых вулканогенных месторождений ртути. Условия его образования до конца не разгаданы. Так, на вулканогенных ртутных месторождениях Закарпатья метациннабарит, по Б.В. Зацixe, входит в состав трех типоморфных минеральных ассоциаций: метациннабарит-киноварно-антимонит-реальгаровой, метациннабарит-киноварно-марказитовой и метациннабарит-теллуру-висмутовой. Его выделение происходило, по мнению указанного автора, раньше киновари из слабокислых сульфатно-хлоридных или близких к нейтральным бикарбонатно-хлоридных растворов с участием углекислоты, метана и углеводородов. В качестве поисково-оценочного признака глубинности условий рудообразования Б.В. Зацixa предлагает использовать габитус кристаллов метациннабарита: для верхних горизонтов месторождения комплексных полисульфидных руд Бая Спрые характерны тригонритетраэдрические формы с развитием граней куба и двух тетраэдров, а на нижних горизонтах собственно ртутного месторождения Боркут преобладают кристаллы метациннабарита тетраэдрического габитуса. На последнем В.Н. Тайцевой отмечались достаточно крупные самостоятельные выделения метациннабарита — в виде обособленных гнезд и мощных (до первых сантиметров) мономинеральных прожилков.

Широко распространен метациннабарит на вулканогенных, полиаргиллитового типа, ртутных месторождениях Северо-Нумидийской зоны в Алжире (Исмаил, Гениша, Мра С'Ма и др.). Здесь, как и в Боркуте, можно встретить прожилки и гнезда этого минерала, однако гораздо более часто он образует микровыделения в центральных частях мелких зерен киновари, составляющей массивные руды месторождения Мра С'Ма. Контурь таких микровыделений метациннабарита нечеткие, что дало основание А.В. Залетину и Ю.И. Дрыжаку сделать вывод о

первичной природе этого сульфида ртути и замещении его киноварью в гипогенных условиях.

На дневной поверхности образцы киновари из месторождения Мра С'Ма при наличии паров воды в течение очень короткого времени — буквально всего лишь через несколько дней — покрываются достаточно толстой (доли миллиметра) сажисто-черной коркой. По мнению некоторых исследователей — это вновь образованный метациннабарит. О том, что метациннабарит может выделяться из гидротермальных растворов в низкотемпературных близповерхностных условиях, свидетельствуют данные наблюдений над современным рудоотложением в отработанном карьере рудника Сульфур-Бэнк в США, ныне заполненном водой термальных источников. Можно наблюдать, как на одном и том же обломке породы одновременно отлагаются, например, на верхней поверхности пленки киновари, а на нижней — метациннабарита.

Чернеющая киноварь известна и на многих месторождениях не вулканогенной группы. Так, на месторождении Хшерт в Центральном Таджикистане метациннабарит образует, по Х.М. Юсупову, черные налеты и корочки на кристаллах киновари. На месторождениях Бирк-суйской группы в Южной Киргизии, представленных гнездообразными телами крупнокристаллической и массивной ("печеночной") киновари в осветленных известняках, в отдельных обнажениях можно видеть одновременно выделения красной и "черной" киновари. Причины избирательного почернения в данном случае кроются, возможно, в элементах-примесях: более интенсивно чернеют селенистые разновидности этого минерала. Следует однако отметить, что чернеющая киноварь из месторождений Северо-Нумидийской зоны в Алжире селена почти не содержит.

Самородная ртуть. Этот минерал широко распространен в зоне окисления большинства ртутных месторождений, однако на ряде объектов он имеет и явно первичное происхождение. Самородная ртуть выделяется в гипогенных условиях при дефиците в рудогенерирующих растворах серы, а также в случае транспортировки ее в парообразном состоянии. Известны примеры, когда самородная ртуть является или основным (Итомука в Японии), или же достаточно весомым (до 10 % от общей массы металла в рудах) компонентом монометалльных ртутных руд (Альмаден, Идрия, Даньчжай и др.), поэтому промышленное значение ее бесспорно.

Самородная ртуть обычно выделяется в виде мельчайших капелек в общей массе плотной, мелкокристаллической киновари, будучи "запечатанной" в ней в момент рудоотложения под большим давлением. При расколе образца массивной киноварной руды из Даньчжайского месторождения (карбонатный тип) в КНР такая самородная ртуть выступает в виде своеобразного металлического "пота" на обнажившейся поверхности скола. В других случаях (Хайдаркан) самородная ртуть может насквозь пропитывать отдельные пропластки пористых пород (линзочки песчаника в углисто-глинистых сланцах над-

рудной толщи). Ее "упаковка" достигает иногда такой плотности, что, несмотря на очень высокое содержание (до 75 % от общей массы образца), выбить капельки металлической ртути из породы практически невозможно. На месторождении Идрия в СФРЮ самородная ртуть не только пропитывает рудовмещающие породы, преимущественно углисто-глинистые сланцы, как и в предыдущем примере, но и выделяется по трещинам. С глубиной (более 400 м) относительное содержание самородной ртути здесь заметно возрастает, что является еще одним доказательством гипогенной природы этого минерала.

Скопления самородной ртути характерны не только для промышленных месторождений этого металла: она обнаруживается в самых неожиданных местах — в руслах рек, в почве, в трещинах коренных пород разного типа и состава, на дне колодцев и в истоках родников и др. В ряде случаев это связано с техногенным (амальгамация золота, стоки химических заводов и др.), лечебным (ртуть и ее препараты — древнейшие лечебные снадобья), ритуальным и др. загрязнением почв и водотоков. Однако во многих районах такие находки самородной ртути, не привязанные к коренным ее источникам — в виде самостоятельных месторождений, подвергающихся эрозии, дают основания предполагать гипогенную их природу, но неясного генезиса. Так, в 80-е годы появились сообщения об обнаружении на юге Индии заметных (сотни грамм) скоплений самородной ртути в неизменных трапах. В ряде пунктов в штатах Керала, Карнатака, Махараштра и др. она выделяется вдоль крутопадающих трещин в эффузивах — вне видимой связи с какими-либо проявлениями гидротермального процесса. Возможно, что эта ртуть является производной отдаленных очагов молодой вулканической деятельности. В Поволжье скопления самородной ртути неоднократно фиксировались на дне колодцев и в родниках, тяготеющих к зонам крупных линейментов. Не исключена возможность, что и здесь мы имеем дело с отголосками гидротермальной деятельности — в виде ртутьсодержащих порций "отработавших" телетермальных растворов. Не случайно, что именно платформенные области являются нередко ареной интенсивной телетермальной деятельности, обуславливающей формирование стратиформных ртутных и ртутьсодержащих полиметаллических, флюоритовых (в том числе ратовкитовых) и других месторождений. Изучение таких внезональных проявлений самородной ртути, для которых исключается техногенный характер источника, следует продолжить — это, по-видимому, действительно своеобразный продукт глубинного ртутного "дыхания" земли.

Необходимо, однако, напомнить о давнем предположении А.А. Саукова в отношении общности путей глубинной циркуляции парообразной ртути и жидких и газообразных углеводородов. В свое время А.Б. Натальин обратил внимание на пространственный парагенезис месторождений ртути и нефти, особенно наглядно проявляющийся в Южной Фергане. Н.А. Озерова, в течение многих лет изучающая чрезвычайно важную в генетическом, регионально-прогнозном и экологическом отно-

шении проблему о содержаниях ртути в нефти и природном газе, убедительно обосновала необходимость выделения ртутоносных поясов принципиально нового типа, не укладывающихся в рамки традиционных металлогенических построений. Наиболее четко выраженным представителем последних является глобальный межконтинентальный ртутоносный пояс, который ассоциируется, по данным Н.А. Озеровой, с линеаментом Карпинского: он прослеживается от Средней Азии вдоль северных предгорий Кавказа до Нидерландской равнины с ее известными ртутьсодержащими месторождениями природного газа [11].

Идея о тесных парагенетических связях ртути и углеводов подтверждается данными наблюдений на многих ртутных месторождениях мира. В южном Китае, например, битумы являются надежным косвенным критерием при поисках стратиформного телетермального ртутного оруденения ваньшаньского типа. Твердые и полужидкие битумы слагают здесь нередко цемент рудоносных доломитовых брекчий, составляя иногда 3–5 % общей рудной массы. Менее консолидированные (полужидкие до жидких) битумы имеют широкое развитие на молодых ртутных месторождениях Камчатки и Чукотки. Много их и в вулканогенных ртутных месторождениях Закарпатья, где они были детально изучены А.В. Диденко. Она выделяет три генетические группы углеродистых веществ (УВ) и минералов, развитых на ртутных месторождениях Закарпатья и Донбасса: 1) дорудные — антраксолиты; 2) рудные — кертиситы, карпатиты, асфальты, кериты, мальты, парафины; 3) седиментогенные — высокометаморфизованные гумусовые углы. Особый интерес представляют кристаллические формы УВ, идентифицируемые в качестве самостоятельных минералов, парагенетически тесно связанных с рудными и жильными минералами последних стадий низкотемпературного рудогенеза. Выделяются парафины — $C_{40}H_{82}$, в том числе гатчетит, образующий пластинчатые белые кристаллы, кертисит — $C_{24}H_{18}O$, наблюдающийся в виде зеленовато-желтых пластинчатых кристаллов, карпатит — $C_{24}H_{11}O$, образующий столбчатые кристаллы желтого цвета, и др. Температура их отложения достигает $60^{\circ}C$, тогда как более ранние антраксолиты образовывались при температуре не менее $200^{\circ}C$. Кроме первичных УВ выделяется также группа вторичных образований — оксикерит, гуминокерит и др.

В относительно более древних (каледонско-варисских) месторождениях ртути битумы подверглись углефикации, шунгитизации и графитизации с частичной отгонкой углеродсодержащих компонентов в перекрывающие породы, где они образуют своеобразные ореолы метаморфоженного рассеяния (в виде плащобразных залежей, служащих макроиндикаторами скрытого оруденения). Однако во всех таких случаях углеродсодержащие метаморфизованные породы характеризуются повышенными содержаниями ртути, причем значительная часть последней содержится в атомарном состоянии, что доказано данными изучения ее термоформ (Л.П. Быковская, Д.С. Мукимова, Б.К. Дададжанов и др.).

Заметные концентрации ртути, в том числе и в атомарном — элементарном виде, установлены в породах металлоносных черносланцевых (углисто-глинистые и битуминозные сланцы) формаций, особенно широко развитых в Средней Азии и некоторых других районах СССР. В условиях регионального метаморфизма ртуть в таких породах в значительной части сохраняется. Так, по данным М.В. Богданова и др., комплекс типоморфных рудных элементов черносланцевых формаций Средней Азии во многом аналогичен установленному для древних шунгитов Карелии. По А.Л. Дербасову и др., эти породы, содержащие иногда 25–75 % шунгитового вещества, характеризуются повышенными содержаниями ртути $(1,3–56) \cdot 10^{-6} \%$, что на порядок выше, чем в других породах вмещающего их комплекса. Наибольшие ее концентрации зафиксированы в секущих углеродсодержащих кальцитовых жилах, а также в кальцитово-шунгитовом цементе лидитовых брекчий. Это, по мнению указанного автора, — свидетельство глубинного происхождения ртути в древних шунгитах Карелии.

Доказательством глубинного источника значительной части атомарной ртути, фиксируемой в земной коре, служит постоянное наличие ее гипогенных ореолов вокруг практически всех эндогенных месторождений. Ртуть, по Б.С. Ягнышеву и др., характерна и для таких сверхглубинных образований как кимберлиты, что позволило В.А. Бородину и др. предложить использование газортутных атмогеохимических методов для поисков кимберлитовых трубок, развитых в траппах Якутии. По данным И.П. Илупина и др., средние содержания ртути в кимберлитах и глубинных включениях из трубок изменяются в пределах $(0,4–2,5) \cdot 10^{-6} \%$, достигая в отдельных случаях $(1–3) \cdot 10^{-5} \%$. Кроме атомарной (элементарной) установлены и минеральные ее формы — в виде мелких (до 1 мм) игольчатых кристалликов киновари.

Одним из главных источников поступления атомарной ртути в атмосферу являются вулканы и связанные с ними проявления термальной деятельности. Такой процесс, как отмечалось ранее, имел место и в предыдущие эпохи вулканической активности, причем, по-видимому, в еще более значительных масштабах. По данным П. Русена, газовая составляющая фумарол, развитых в районе вулкана Килауза на Гавайских островах, заметно обогащена ртутью. При этом наблюдается прямая зависимость между содержанием ртути и температурой источника. Концентрация ее паров увеличивается и по мере роста активности вулкана.

Общий ежегодный баланс поступающей ртути в атмосферу складывается, по оценке П. Русена, следующим образом: дегазация потухших вулканов — 30 т, активных — 800 т, термальных источников — 60 т, почвенного слоя — 400 т (по другим данным — 8300 т); антропогенное заражение атмосферы ртутью — от 3 до 11,5 тыс. т в год. По данным Д. Варекампа и др., из вулканов в атмосферу поступает в общей сложности до 7 тыс. т ртути в год.

Оксихлориды и сульфидхлориды ртути. Минералы этой группы ранее были известны только в зоне окисления отдельных ртутных мес-

торождений, находившихся в таких климатических условиях, которые способствовали, с одной стороны, образованию указанных минералов, а с другой — их сохранению от вымывания (все оксиды, оксихлориды и сульфидхлориды относятся к легкорастворимым соединениям). Этим условиям удовлетворяли аридные (штат Калифорния в США) и, отчасти, полярные области (Чукотка в СССР). Положение изменилось после обнаружения в начале 1960 гг. в США месторождения Макдермит, руды которого более чем на 2/3 оказались представленными новыми минеральными образованиями из рассматриваемой группы. Первым среди них был диагностирован кордероит — главный рудный минерал этого необычного в генетическом отношении месторождения, позже к нему присоединился макдермитит.

Месторождение Макдермит — составная часть ртутно-рудного поля Опалит—Кордеро—Макдермит, приуроченного к краевой зоне крупной вулканической кальдеры Макдермит. Оруденение трехъярусное: верхний ярус представлен грибообразной поверхностной опалитовой залежью с порошковатой киноварью, нижний — столбообразным секущим телом, полиаргиллитовые руды которого сложены мелкокристаллической киноварью, ассоциирующей с диккитом и другими глинистыми минералами, а также редко встречающимися образованиями цеолитового (с нитратами) ряда. Согласно внутриформационная залежь месторождения Макдермит занимает промежуточное положение, будучи связанной с согласно-секущей зоной аргиллизации и опалитизации в молодых глинистых осадках, заполнивших озерную впадину. Отложение ртутных минералов происходило при участии поствулканических термальных источников, часть которых продолжает функционировать и поныне. По масштабам месторождение Макдермит относится к достаточно крупным и богатым объектам: разведанные его запасы оценены в 20 тыс. т металла (при содержании ртути в руде до 1%), что позволило в течение короткого времени организовать карьерную его разработку и довести годовую добычу ртути почти до 1 тыс. т.

Главным рудным минералом (на его долю приходится до 70% от общих разведанных запасов металла) на месторождении Макдермит является кордероит — $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, сульфид ртути, в котором один атом серы замещен двумя атомами хлора. Детально описан Е. Бейли и др. Он тесно ассоциирует с другими минералами подобного же типа, а также количественно подчиненной (до 25%) тонкокристаллической и порошковатой киноварью. Выделяется в виде белых полупрозрачных кристалликов и сплошных стекловатого облика масс, метасоматически замещавших, вместе с опалом, каолинитом и киноварью, глинистый материал озерных отложений. На свету очень быстро чернеет и разрушается с образованием смеси сульфидов и оксидов ртути. Вышеизложенное дает основание отнести кордероит к гипогенным, хотя и несколько непривычным для нас, образованиям. Не исключена возможность, что минералы типа кордероита играют существенную роль и на других ртутных месторождениях вулканогенной группы, однако из-за трудностей их диагностики они обычно пропускались.

Вторичные ртутные минералы из зоны окисления

Долгое время наиболее обычным вторичным минералом ртути считалась каломель. Она отмечалась в зоне окисления ряда американских ртутных месторождений, а также на Никитовке. Позже кристаллические ее выделения были детально описаны Ю.В. Финкельштейном для месторождения Карасу в Западном Узбекистане и П.В. Бабкиным для ртутных месторождений Заполярья (Пламенное и др.). В зоне окисления ртутных месторождений США спорадически обнаруживали и другие, химически неустойчивые оксидные, хлоридные, оксихлоридные и сульфатные минералы ртути, однако все — в ничтожно малых количествах. Значительное расширение списка подобных минералов произошло в последние годы в результате успешной работы группы минералогов из Новосибирска (В.И. Васильев и др.). Детальное исследование зоны окисления ряда ртутных месторождений Горного Алтая, Забайкалья, а также Средней Азии позволило диагностировать и описать ряд новых минералов и их разновидностей из группы оксихлоридов ртути. Наряду с заведомо вторичными минеральными образованиями имеется и ряд спорных в генетическом отношении минералов, в том числе и среди охарактеризованных выше (порошковатая киноварь, метациннабарит, самородная ртуть, кордероит и др.). Некоторые из них могут быть как гипо-, так и экзогенными образованиями.

Вторичная порошковатая киноварь в отличие от описанной выше гипогенной тонкодисперсной разновидности этого минерала характерна в основном только для приповерхностной зоны окисления. Отмечаются однако заметные ее скопления и на глубоких (до 200—300 м и более) горизонтах отдельных месторождений — вдоль зон обновленных в пострудное время крутопадающих разломов. Вертикальный размах таких линейных зон циркуляции подземных, преимущественно карстовых вод превышает в отдельных случаях 1000 (Хайдаркан) и даже 1500 м (Ваньшань). Вторичная порошковатая киноварь образуется в этом случае за счет дезинтеграции первичной, чаще всего крупнокристаллической киновари. При этом отмечается "самоочищение" сульфида ртути от ведущих элементов-примесей. Порошковатая киноварь образуется и при разрушении других ртутьсодержащих сульфидов, в том числе в баритово-полиметаллических (Копетдаг) и колчеданных (Урал; данные И.И. Гинзбурга и др.) месторождениях.

Порошковатая киноварь при шлиховом опробовании не улавливается, что следует иметь в виду при интерпретации данных шлиховой съемки.

Вторичная самородная ртуть, так же как и супергенная порошковатая киноварь, является частым компонентом зон окисления ртутных и ртутьсодержащих месторождений, где ее следует рассматривать в качестве гипергенного образования. Такой именно генезис имеют капельки ртути, обнаруживаемые в зонах пострудного дробления на стенках пустот выщелачивания крупных кристаллов киновари, где металлическая ртуть тесно ассоциирует с уцелевшими от эрозии ос-

татками последней (Акташ в Горном Алтае, Хайдаркан в Средней Азии и др.).

Самородная (элементная) ртуть входит в состав вторичных ореолов рассеяния элементов-индикаторов большинства эндогенных рудных месторождений, в первую очередь сульфидных (А.А. Сауков, Н.А. Озерова, В.З. Фурсов, И.И. Степанов и др.). По мнению И.И. Степанова и Ю.Д. Жеребцова, она находится в надрудном почвенном слое преимущественно в адсорбированном виде. По данным Чжен Канле, изучающего с 1958 г. атмогеохимические ореолы китайских ртутных месторождений, ртуть в них находится преимущественно в парообразном состоянии. Этот вывод подкрепляется им и примерами изучения урановых и других месторождений. Так, атмогеохимическая съемка, проведенная на двух урановых месторождениях КНР, позволила выявить наличие вокруг рудных залежей четких ореолов рассеяния ртути в почвенном воздухе. Ее аномальные значения в 24–100 раз выше фона. Источником ртути являются, по-видимому, сульфиды, ассоциирующие с минералами урана. Газортутные ореолы вокруг рудных, в том числе золотоносных месторождений КНР связаны, по Ху Гоуляну и др., с многостадийной эволюцией соединений ртути: растворением киновари и ртутьсодержащих минералов в глубинном первичном источнике, переносом в воднорастворимом виде к поверхности, испарением части ртути из водного раствора и накоплением ее паров в благоприятных условиях в почвах.

Перенос ртути в зоне окисления рудных месторождений осуществляется нередко в форме органических соединений. Например, в почвах ее содержание коррелируется, по Е. Кромеру и др., с концентрацией органического вещества, оксидов и гидроксидов железа, а также глинистой фракции. Вблизи залежей сульфидных руд в почвах преобладает ртуть, выделяющаяся в виде сульфида и сульфата, а за пределами рудоносных зон — в форме оксидов и органических соединений. В зоне окисления рудоносного района Уолвис-Бей в Намибии органические полисульфиды активно участвуют, по Дж.Булеже и другим, в переносе ртути в форме иона Hg^{2+} . Это приводит к обогащению ртутью, а также медью, цинком, свинцом и серой, органической фракции осадков в областях, характеризующихся дефицитом в почвенных водах свободного кислорода. В этом же, по-видимому, заключается и причина повышенных концентраций ртути в отдельных нефтяных бассейнах.

Термодинамическими расчетами Д. Варекампа и др. доказывается, что при температуре 100–250°C в рудоносных водных растворах должна преобладать нейтральная (атомарная) форма ртути. В случае высокого содержания серы может существовать растворенный ее комплекс с ртутью, а в соленых растворах — с хлором. Ассоциация киноварь + пирит + гематит формируется в относительно более окислительной и бедной серой среде, чем ассоциация пирит + киноварь. Наличие в растворе нейтральной ртути способствует отложению самородной ее формы, сосуществующей с пиритом и гематитом.

Атомарная Hg в подземных рудничных водах характеризуется, по В.З. Фурсову и др., малым временем "жизни", что делает ее только локальным индикатором скрытых ртутнорудных тел. Однако Д.С. Мукимовой удалось доказать, что в подземных горных выработках, вскрывающих ртутнорудные залежи, рудничные воды характеризуются постоянно высоким содержанием ртути. Резкая дифференциация наступает только при выходе таких вод на дневную поверхность: в карбонатной среде ртуть сразу же осаждается, а в алюмосиликатной ее концентрация в таких водах сохраняется достаточно высокой на расстоянии даже нескольких километров от устья соответствующей горной выработки.

Известны случаи, когда капельки самородной ртути устанавливаются при шлиховом опробовании русловых отложений некоторых рек (Арысь, Чаткал и др. в Средней Азии) на протяжении многих десятков километров. Х.Т. Туляганов объясняет это, наряду с наличием техногенной ртути, концентрацией ее в ходе эрозии окolorудноизмененных пород при участии процесса амальгамирования золота, также содержавшегося в метасоматитах. Таким образом, самородная ртуть, по представлениям указанного автора, выступает в качестве активного агента формирования золотоносных россыпей.

Конечный пункт миграции атомарной и, в меньшей мере, связанной ртути — водные бассейны. Это подтверждается результатами анализа на ртуть донных осадков морей и океанов и самих морских вод.

Монтроидит — HgO , по-видимому, один из самых распространенных вторичных минералов ртути, однако, из-за "маскировочной" красной окраски, он часто принимается за порошковатую киноварь. Достаточно уверенно диагностирован Т.С. Тимофеевой на ртутных проявлениях Копетдага.

Группа минералов-галогенидов ртути. В лабораторных условиях синтезировано большое количество галогенидов ртути: Hg_2Cl_2 , $HgCl_2$, $Hg(Cl, Br)_2$, Hg_2Br_2 , $HgBr_2$, Hg_2I_2 , HgI_2 , Hg_2F_2 и др. Часть из них кристаллизуется в нескольких полиморфных модификациях, при этом выделяются структурные аналоги, отличающиеся составом, например, тетрагональные Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 . Однако в природных условиях ранее были известны только каломель и очень редко встречающийся кокцинит (HgI_2). В последние годы были выявлены еще минералы из этой группы, образующиеся главным образом за счет окисления киновари под воздействием высококонцентрированных растворов экзогенного происхождения [1]. При этом основной ртутный минерал — киноварь, по данным В.И. Васильева, первоначально преобразуется в хлоридные, оксихлоридные и оксидные соединения ртути, а затем в результате привноса продуктов окисления других сульфидов происходит формирование минералов более сложного состава — нередко с участием сурьмы, мышьяка и др. В случае с гипогенным кордероитом ситуация, по-видимому, была иной: его отложение происходило из глубинных растворов, пересыщенных ионами хлора, при дефиците серы.

К галоидам ртути по условиям образования и парагенетическим взаимоотношениям близки также минералы из группы хлоридсульфидов и оксихлоридов ртути, поэтому ниже их описание дается совместно.

Кордероит ($\alpha - \text{Hg}_3 \text{S}_2 \text{Cl}_2$) ранее описанный в качестве гипогенного минерала, обнаружен и в рудах Арзакского ртутного месторождения (Тувинская АССР), где он, по данным В.И. Васильева и др., выделяется в жеодах на корродированных зернах киновари, ассоциируя с каломелью и каолинитом; вся свободная часть таких жеод выполнялась самородной ртутью. В этом случае кордероит, в отличие от месторождения Макдермит, является явно вторичным образованием, будучи продуктом гипергенного изменения киновари, протекавшего в специфических условиях вечной мерзлоты. Содержание ртути в исследовавшемся кордероите — 82,6 %.

Кордероит найден В.И. Васильевым и Ю.Г. Лаврентьевым в зоне окисления также и других ртутных месторождений Тувы (Кадырэльское) и Киргизии (Хайдарканское). Ими установлена повышенная концентрация в нем брома (до 1,45 %), что дает основания несколько изменить формулу этого минерала, включив в нее изоморфно входящий в его состав бром. Это, по-видимому, новая разновидность указанного минерала — Br-кордероит, с формулой $\text{Hg}_3 \text{S}_2 (\text{Cl}, \text{Br})_2$.

Аналогичный минерал из Арзакского месторождения в Туве, но характеризующийся еще большим содержанием брома, был описан в 1984 г. В.И. Васильевым и др. под названием арзакит — $\text{Hg}_3 \text{S}_2 \cdot (\text{Br}, \text{Cl})_2$. Встречен в зоне окисления в тесных сростаниях с лаврентьевитом. Содержит Hg 75,3—78,4 %, Br 11,2—12,9 %, Cl 3,12—3,71 %, S 7,53—8,09 %.

Лаврентьевит — $\text{Hg}_3 \text{S}_2 (\text{Cl}_2 \text{Br})_2$ — новый ртутный минерал из рудоносных зон Арзакского и Кадырэльского рудопоявлений в Тувинской АССР, описанный В.И. Васильевым и др. Содержит Hg 77,1—81,4 %. Изоструктурен с арзакитом. Встречается совместно с последним в ассоциации с киноварью, кварцем и каолинитом; в отдельных случаях — с каломелью, эггестонитом, кордероитом, кузнецовитом, самородной ртутью. Минерал является начальным членом изоморфного ряда сульфогалогенидов ртути: $\text{Hg}_3 \text{S}_2 \text{Cl}_2 - \text{Hg}_3 \text{S}_2 \text{Br}_2$; его конечный член — арзакит — $\text{Hg}_3 \text{S}_2 (\text{Br}, \text{Cl})_2$; в эту же группу попадает и ранее диагностированный кордероит ($\text{Hg}_3 \text{S}_2 \text{Cl}_2$). Последний имеет кубическую сингонию, а лаврентьевит и арзакит — моноклинные или триклинные. К лаврентьевиту относятся сульфогалогениды Hg, содержащие больше Cl, чем Br, а к арзакиту, наоборот, — минеральные образования с преобладающим (более 59 %) количеством Br.

Среди собственно галоидов ртути наиболее известна каломель, впервые диагностированная Ф. Беданом на месторождении Мошеландсберг (ныне ФРГ). На территории Советского Союза этот минерал был встречен в зоне окисления Никитовского (Е.Е. Захаров и др.), Хайдарканского, Чаувайского, Карасуйского (Ю.В. Финкельштейн и др.), Пламенного (П.В. Бабкин и др.), Арзакского, Келянского (В.И. Васильев и др.) и других месторождений. На Кадырэльском мес-

торожении в Тувинской АССР каломель содержит до 14,5 % Br, что дало основание выделить новую ее разновидность — Br-каломель — $\text{Hg}_2(\text{Cl}, \text{Br})_2$. По мнению В.И. Васильева и др., последняя входит в состав первой половины ранее неизвестного изоморфного ряда Hg_2Cl_2 — Hg_2Br_2 . Предполагается также наличие неоткрытых еще минералов второй половины этого ряда — $\text{Hg}_2(\text{Br}, \text{Cl})_2$. Еще одним членом этого ряда является кузьминит — $\text{Hg}_2(\text{Br}, \text{Cl})_2$ — новый природный галогенид ртути, описанный В.И. Васильевым и др. Обнаружен на Кадырзельском месторождении в кальцитовых жилах, содержащих вкрапленность первичных сульфидов ртути (киноварь, сауковит и др.). Выделяется в пустотах выщелачивания последних, ассоциируя с эглестонитом, Br-эглестонитом, лаврентьевитом.

Типичный представитель минералов из группы оксихлоридов ртути — эглестонит — Hg_4OCl_2 . По данным Ю.В. Финкельштейна, он широко распространен в зоне окисления Карасуйского ртутного месторождения, где нередко в виде порошковатой массы желтоватого цвета выполняет пустоты выщелачивания крупных кристаллов киновари в доломитах.

Br-эглестонит — $\text{Hg}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})_2\text{O}$ — новая оранжевая разновидность природного оксихлорида ртути HgCl_2O — найден В.И. Васильевым и др. в зоне окисления Кадырзельского ртутного рудопроявления в Тувинской АССР. Содержит до 8,33 % Br и до 0,1 % I. Принадлежит к первой половине изоморфного ряда соединений $\text{Hg}_4\text{Cl}_2\text{O}$ — $\text{Hg}_4\text{Br}_2\text{O}$.

Поярковит Hg_3ClO установлен В.И. Васильевым и др. на Хайдарканском месторождении в тесных сростаниях с каломелью, эглестонитом, монтроидитом и вторичной самородной Hg. Содержит Hg 91,30 %, Cl 5,30 % и O 2,36 %. Назван в честь В.Э. Пояркова — одного из первооткрывателей и разведчика указанного месторождения, крупнейшего знатока ртутных месторождений Советского Союза.

Терлингуит — Hg_2OCl , редкий оксихлорид ртути, встреченный впервые на месторождении Терлингуа, локализуемом в толще эвапоритов. Содержит до 88,63 % Hg.

К группе оксихлоридов ртути относится также недостаточно точно диагностированный минерал пичит — $\text{Hg}_5\text{O}_4\text{Cl}_2$, содержащий до 94,5 % Hg. Известен бромистый оксихлорид ртути — минерал команчит — $\text{Hg}_{13}\text{O}_9\text{Br}_4\text{Cl}_4$.

Кокцинит — HgI (йодистая ртуть) ранее был известен только на полиметаллическом месторождении Брокен-Хилл (Австралия). Однако, по данным В.И. Маничева и др., он обнаружен и во флишевой толще Карпат. В районе Дуклянской литофациальной зоны йодистая ртуть в виде кристаллов и корочек ассоциирует с гнездами смолисто-черных хрупких битумов. Ее выделение связывается с наиболее поздними этапами ртутного рудообразования, в которых возростала роль нефтяных йодосодержащих вод, разбавлявших глубинные ртутоносные гидротермы.

Фториды ртути в природном состоянии пока не обнаружены.

Из сульфатов ртути известны только два минеральных образования — шутеит и джианеллаит.

Шутеит — $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$. Обнаружен Э. Бейли и др. на стенках старых обжиговых печей, в отвалах и заброшенных выработках ряда ртутных месторождений в засушливых районах западных штатов США. Нередко образует пленки на поверхности киновари, подвергавшейся действию солнечного света.

В состав ряда оксидно-хлоридно-сульфатных природных соединений ртути нередко входит азот. К ним относится джианеллаит — $\text{HgSO}_4 \cdot \text{Hg}_3\text{N}_3$, содержащий до 83,6 % Hg. Другой вариант формулы этого кубического минерала: $\text{Hg}_4\text{N}_2\text{SO}_4$.

В зоне окисления ряда ртутных месторождений выделены ртуть-содержащие минералы такого же сложного (с NH_3 и N) состава, кристаллографическая формула которых еще не расшифрована. Это будут мозеит — $\text{Hg}_6(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{SO})_4(\text{OH})_4$, содержащий до 83 % Hg, клейнит, в состав которого входят те же компоненты, но пока еще в невыясненных соотношениях, Hg-амидонитрат — HgNH_2NO_3 , кратко описанный Р. Роузе и др.

Минералы монометалльных сурьмяных руд

Первичные монометалльные сурьмяные руды сложены почти исключительно антимонитом. На глубоких горизонтах некоторых месторождений антимонит частично сменяется железистыми разновидностями этого сульфида сурьмы — гудмундитом и бертьеритом. Особняком стоят "экзотические" месторождения с самородной сурьмой. В очень редких случаях промышленное значение в вулканогенных месторождениях приобретают оксиды сурьмы — сенармонтит (с валентинитом) и более сложные гидроксидные ее соединения. Последние характерны и для зоны окисления сульфидных месторождений сурьмы.

Первичные монометалльные минералы сурьмы

Антимонит — Sb_2S_3 , главный и в большинстве случаев практически единственный гипогенный сурьмяный минерал. Монометалльные сурьмяные руды наиболее характерны для согласных залежей месторождений джаспероидного типа, контролирующихся структурами экранирования (Сигуаньшань, Кадамджай), и для кварцевожильных сурьмянорудных тел, связанных с системами секущих разрывных нарушений. В обоих случаях главным рудным минералом является антимонит, ассоциирующий с кварцем (в различных его модификациях): кристаллическим, массивным жильным, скрытокристаллическим метасоматическим, халцедоновидным, опаловидным и др. Изредка отмечается редкая вкрапленность сопутствующих рудных минералов: кино-

вари, арсенопирита, реальгара, аурипигмента, блеклых руд, шеелита, сфалерита, сульфосолей свинца, пирита, самородного золота и др. Из жильных, кроме практически обязательного (за исключением месторождений травертинового типа) кварца, нередко присутствуют карбонаты Fe, Mg и Ca, флюорит, барит, хлориты, в том числе Li-содержащий, типа донбассита, серицит и др. В наиболее высокотемпературных месторождениях антимонит нередко ассоциирует с железосодержащими сульфидами сурьмы: бертьеритом, гудмундитом и др., а в самых низкотемпературных — с гипогенными оксидами — валентинитом, сенармонтитом и др.

Антимонит большей частью выделяется в виде массивных мелко- и скрытокристаллических образований. Такой сплошной, иногда "чугунного" облика (Сарылах) антимонит характерен для жильного выполнения месторождений секущего типа (Раздольнинское, Тургай и др.). В пустотах в них изредка отмечаются игольчатые агрегаты кристаллов антимонита, а также скопления копьевидных его сростков. Последние в значительных количествах встречались в уже отработанных жильных месторождениях Японии (Сикоку и др.), откуда весьма эффектные их образцы попали во многие минералогические музеи мира. В месторождениях джаспероидного типа (Сигуаньшань, Кадамджай и др.) значительная часть руд представлена крупнокристаллическими агрегатами, слагающими цемент кварцево-джаспероидных брекчий; в пустотах последних нередко выделения и изолированных карандашевидных кристаллов антимонита и их сростков; встречаются и уникальные по размерам (до 0,5 м в длину) кристаллы этого минерала, имеющие саблевидную форму. Образцы такого антимонита из верхних горизонтов месторождения Сигуаньшань хранятся в ряде крупных минералогических собраний (музей им. А.Е. Ферсмана АН СССР и др.). Однако самые крупные одиночные кристаллы антимонита (длиной до 80 см) были найдены на месторождении Перета (Тоскана, Италия), известном еще этрускам.

Копьевидные кристаллы антимонита в цементе кварцево-джаспероидных брекчий как бы пронизывают во всех направлениях цементирующую массу плотного халцедоновидного кварца. Это является признаком роста таких кристаллов антимонита в плотном загустевшем коллоидном кремнеземе — остаточном геле гидротермальных растворов. нечто подобное можно и сейчас наблюдать на Палатском флюоритовом месторождении в ГРБ, где в остаточных кавернах рудных образований были установлены коллоидного кремнезема. Аналогичные сурьмяном месторождения в Киргизии. Р. Кохом отмечены, однако, и обратные соотношения между антимонитом и кварцем: на жильном сурьмяно-полисульфидном месторождении в районе Вольфсберг в Нижней Гарце им были установлены псевдоморфозы кварца по антимониту, точно повторяющие форму кристаллов последнего, а также особен- никования. — вплоть до полисинтетического двой-

Одним из наиболее обычных элементов-примесей, изоморфно замещающих в антимоните сурьму, является железо. Его концентрация повышается по мере возрастания температуры рудоотложения. С этим обстоятельством связано и увеличение содержания железа с глубиной, особенно в случае жильных месторождений (Сарылах в Якутии, Раздольнинское и Удерей в Енисейском крае, Комсомольское в Саурейском рудном районе на Северном Урале и др.). Здесь на смену антимониту часто приходят высокожелезистые разновидности сульфида сурьмы — Fe-антимонит, а также моноклинный гудмундит — FeSbS , ромбический бертьерит — FeSb_2S_4 и др. Железистые разновидности сульфида сурьмы (Fe-антимониты) ранее считались редкими минеральными образованиями, что объясняется их визуальным сходством с антимонитом. В настоящее время, в связи с появлением новых методов экспрессного определения состава микровключений, участились находки этих минералов не только в относительно высокотемпературных полисульфидных месторождениях, но и в типично телетермальных — кварц-антимонитовых. И все же наиболее обычными Fe-антимониты являются для плутоногенных комплексных формирований. Так, Е. Охта сообщает о находке бертьерита на месторождении Тойоха (Япония), представленном системой кварц-манганокальцитовых жил, образовавшихся при температуре 210—150°C. Бертьерит из этого месторождения содержит Fe 11,86 %, Mn 0,95 % и Sb 56,76 %. Он занимает строго определенное место в ряду минералов: кварц I — пирротин—пирит—арсенопирит I — кварц II — кальцит—бертьерит—арсенопирит II — самородный As — сульфосоли Pb, самородная Sb — кварц III — кальцит II.

Fe-содержащие сульфиды сурьмы характерны для многих оловянно-полиметаллических месторождений. На скарново-гидротермальном месторождении Южное в Приморье Н.С. Бортниковым и др. идентифицирован гудмундит, по составу отвечающий почти идеальной формуле этого минерала — $\text{FeSb}_{1,03}\text{S}$. Он тесно ассоциирует с сульфидами Pb, Zn, Cu, Fe, касситеритом, арсенопиритом, а также сульфосолями Sb (в порядке убывания): джемсонитом, тетраэдритом, фрейбергитом, буланжеритом, менегинитом; встречаются, кроме того, самородные Sb и As, пираргирит, дискразит и киноварь.

Известна и аморфная разновидность сульфида сурьмы — метастибнит — Sb_2S_3 , представленная обычно порошковатыми массами красного, иногда черного цвета. Впервые этот минерал был установлен в кремнистых осадках термального источника Стимбоот-Спрингс в Неваде, а также в туфах района Сонома (США), где метастибнит имеет явно первичное происхождение. В других случаях метастибнит может, как полагают, образовываться при окислении антимонита.

Как и метастибнит, спорный генезис имеет еще один минерал сурьмы, выделяющийся в сходных условиях, — кермезит — $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$, сульфид сурьмы, в котором один атом серы замещен одним атомом кислорода.

Кермезит — минерал кирпично-красного цвета, по внешнему виду напоминает "печеночную" киноварь. Известны однако и кристаллические его выделения — в виде радиально-игольчатых скоплений. Промыш-

ленное значение этого минерала невелико, однако, как и в случае с менастибнитом, можно ожидать обнаружения локальных его концентраций в месторождениях вулканогенного класса (в случае частичного дефицита в рудогенерирующих растворах серы).

Самородная сурьма — Sb считалась раньше очень редким минералом. В настоящее время ее находки исчисляются уже сотнями, есть и месторождения с рудами, сложенными в основном самородной сурьмой (Сеинайоки в Финляндии, ряд жильных рудопоявлений на Северо-Востоке СССР).

В последние годы доказано, что большинство металлов может выделяться в природных условиях в самородном виде. По М.И. Новгородовой, их можно разделить на три группы: 1) метеоритную — упорядоченные и неупорядоченные твердые растворы системы Fe—Ni (Co) с небольшой примесью самородной Cu; 2) позднемагматическую — самородное Fe с примесями Ni и самородной Cu (в базальтоидах); 3) постмагматическую — ассоциации самородных металлов, в том числе — а) самородного Fe с примесью Ni (в гранитоидах и базальтоидах), б) Ni—Fe с Cu, Ag, Au и Cu—Au (в ультрабазитах), в) Fe с Ni, Cu, Ag, Au (в серпентинитах), г) Au, Cu, Zn — Cu, Fe, Co (в лиственитах), д) Au, Ag, Fe, Cu, Pb, Zn, Al, Cd и др. (в гидротермальных метасоматитах). Ассоциации самородных металлов, распространенных в рудных месторождениях, являются, по мнению указанного автора, индикаторами восстановительных условий минералообразования на ранних стадиях процесса. Это — промежуточные коллекторы рудного вещества. В приведенной выше схеме почему-то не оказалось места ни самородной сурьме, ни самородной ртути; нет в этом списке и самородного мышьяка, образующего в некоторых ртутных месторождениях довольно крупные скопления.

В ртутно-сурьмяных месторождениях в самородном виде установлены ртуть, сурьма, золото, серебро, платина и платиноиды, железо, медь, свинец, цинк, алюминий, а из неметаллов — мышьяк, сера, селен, теллур. Самородное железо, как показал Ю.Б. Сазанов на примере Ланского и других ртутных месторождений Хабаровского края, выделяется в виде корольков в ассоциации с киноварью и каолинитом в условиях восстановительной среды. Таков же, по-видимому, генезис самородного алюминия, установленного В.И. Купенко на Никитовском ртутном месторождении. Природа самородного мышьяка иная — на ртутных месторождениях Южного Китая он образует пластобразные залежи в пропластках мергелистых пород в толще рудоносных доломитов, выделяясь из малосернистых низкотемпературных растворов в виде конкреционных стяжений и полиформных двойников в ассоциации с реальгаром. Таковыми в некоторых случаях являются и особенности выделения самородной сурьмы, однако крупные скопления этот минерал образует только при условии участия в процессе рудообразования высокотемпературных газовой-жидких эманаций, характеризующихся дефицитом серы.

Типоморфным месторождением самородной сурьмы является Сеи-

найюки в Финляндии, впервые описанное В. Паакконеном; в работах Н.А. Озеровой, Н.Н. Мозговой и др. дана детальная характеристика самородной сурьмы и ассоциирующих с ней минералов, в том числе и вновь выявленных. Самородная сурьма этого месторождения образует, по Ю.С. Бородаеву и др., в зонах окварцевания гнезда до 10 см в поперечнике. Содержит в виде постоянной примеси от 7 до 11 % Ag.

На месторождении Сеинайоки П. Ойваненом и др. выделены две типоморфные парагенетические ассоциации: кварцево-сурьмяная, с самородной сурьмой, арсенопиритом, леллингитом, антимонитом и др., и Sb-сульфидная, с пирротинном, гудмундитом, бертьеритом и антимонитом. Установлены редкие минералы As и Ni (сеиняйокит, параммельсбергит, пяккененит, Sb — вестервельдит и др.), отложение которых началось при температуре 400–380°C при резком дефиците серы. Аналогичной точки зрения на генезис рассматриваемого месторождения придерживаются и В.С. Балицкий, Н.А. Озерова и др. Его формирование происходило, по их мнению, при участии высокотемпературных (> 400°C) пневматолитовых растворов, позже сменившихся среднетемпературными (300–200°C) гидротермами. На первой стадии рудного процесса выделялась самородная сурьма, на второй — антимонит [12].

В.И. Бергером и др. на примере сурьмяного месторождения Марковское в Адыча-Тарынской зоне Якутии предложена еще одна модель процесса выделения самородной сурьмы. На этом месторождении некоторые рудные жилы кварц-бертьерит-антимонитового состава подверглись контактово-тепловому воздействию скрытого на глубине интрузива, внедрявшегося после формирования указанных жил. При температуре 400–430°C происходило разложение бертьерита в соответствии с реакцией: $2/3 \text{FeSb}_2\text{S}_4 = 2/3 \text{FeS} + 4/3 \text{Sb} + \text{S}_2$. В условиях дефицита серы, частично отгонявшейся в газообразном состоянии, и выделялись, с одной стороны, самородная сурьма, а с другой — такой редкий сульфид железа как макинавит — $\text{Fe}_{0,95-1,05}\text{S}_{1,00}$, сохраняющийся в стабильном состоянии и не переходящий в более устойчивый пирротин, в данном случае именно из-за недостатка серы.

Предлагаются и другие модели образования самородной сурьмы. Так, этот минерал отмечен Х. Стенли в стратиформных полиметаллических месторождениях Озерного района в Великобритании, где он, совместно с Ag-тетраздритом и бурнонитом, образует тонкие вкрапления в галените. Ориентировка их совершенная, что свидетельствует о выделении самородной сурьмы в данном случае в процессе распада твердых растворов системы $\text{PbS} - \text{AgSbS}_2$.

Оксидные соединения сурьмы представлены большой группой минералов, ранее считавшихся гипергенными, однако в настоящее время отдельные их представители рассматриваются в качестве гипогенных образований. В первую очередь это относится к сенармониту — Sb_2O_3 , образуемому на месторождении Хаммимат в Северном Алжире самостоятельные промышленные скопления. Это месторождение

представлено крутопадающей зоной дробления в карбонатно-терригенной толще. Сенармонтит вместе с кальцитом слагает цемент известняково-сланцевых брекчий. Оруденение локализуется и в пропластках почти неизменных глинистых сланцев, где сенармонтит выделяется в виде цепочек крупных (до 2 см в поперечнике) полупрозрачных октаэдрических кристаллов. В кристаллических агрегатах сенармонтита иногда можно видеть тончайшие иголки антимонита, пронизывающие отдельные кристаллы этого минерала. Его отложение связано с деятельностью поствулканического источника, приуроченного к зоне рудоконтролирующего разлома [10].

Валентинит — Sb_2O_3 , отличающийся от сенармонтита сингонией (валентинит — ромбический, сенармонтит — кубический или псевдокубический), образует почковидные радиально-лучистые стяжения сечением до 2 см, нарастающие на крупные кристаллы антимонита и, в свою очередь, как и сенармонтит, пронизывающиеся игольчатыми его кристалликами. Такие образования отмечены на глубоких, ниже зоны окисления, горизонтах Сигуаньшаньского месторождения в КНР, а также Т.И. Новиковой на ряде месторождений Центрального Таджикистана. В обоих случаях валентинит следует рассматривать в качестве гипогенного минерала, итогом деятельности последних, уже малосернистых, порций рудоносных растворов.

Сервантит — Sb_2O_4 , как и два охарактеризованных выше минерала — оксида сурьмы, считается обычно гипергенным образованием, продуктом окисления антимонита. Следует однако подчеркнуть, что описаний точно диагностированных образцов сервантита в современных публикациях практически нет: все его (как и сенармонтита) характеристики относятся к очень старым работам.

Стибиконит — Sb_3O_6OH — ведущий компонент оксидных руд, слагающих приповерхностные, преимущественно травертиновые залежи вулканогенных месторождений Турции (Гюмюскей, Аланйалилар, Сенатор и др.). Ассоциирует с другими оксидными и гидроксидными минералами сурьмы, а также метастибнитом, в том числе таллиеносным. В данном случае значительную часть стибиконита можно, по-видимому, отнести к гипогенным образованиям, связанным с деятельностью поствулканических термальных источников. Такое же происхождение имеет и основная масса стибиконита на сурьмяном месторождении Айн-Керма в Алжире, также представленном оксидными рудами и точно так же тяготеющим к выходам термальных источников (ранее действовавшим).

Список гипогенных сурьмяных минералов из группы оксидов и гидроксидов не ограничивается четырьмя перечисленными выше минеральными видами. Однако их диагностика затруднена.

Ряд сложных оксидных соединений Sb выявлен в рудах контакто-метаморфогенных марганцевых месторождений Швеции. В литературе приводится описание хондростибиана — точно не идентифицированного минерала из этой группы.

Практически все сурьмяные месторождения характеризуются наличием достаточно мощной зоны приповерхностного окисления и выщелачивания. В долине р. Юцзян в Юго-Восточном Китае Хо Сюехаем описаны скопления валунов "кермезитовых" руд, залегающих в основании остаточной коры выветривания латеритного типа и образовавшихся в результате полной эрозии располагавшихся выше по разрезу залежей антимонитовых руд (напомним однако о сомнениях, высказывающихся в отношении "кермезитового", а не касситеритового состава указанных валунов). На поверхностных выходах рудоносных джаспероидов Кадамджайского сурьмяного месторождения можно видеть так называемый "сотовый" кварц, образовавшийся в результате окисления и полного выщелачивания столбчатых кристаллов антимонита. Ниже, до глубины первых десятков, а вдоль крутопадающих разломов — и первых сотен метров, идет зона частично (30—60 %) окисленных сурьмяных руд. На уже упоминавшемся месторождении Айн-Керма в Северном Алжире практически все как ранее отработанные очень богатые (в количестве многих десятков тысяч тонн), так и еще оставшиеся более бедные руды представлены оксидными и гидроксидными минералами (антимонит образует в них лишь спорадически встречающиеся шаровидные радиально-лучистые стяжения игольчатых кристаллов). С другой стороны, массивные, "чугунного" облика, антимонитовые руды жильного месторождения Сарылах в Якутии процессами окисления почти не затронуты.

При окислении антимонита образуется труднодиагностируемая смесь вторичных оксидных и гидроксидных минералов сурьмы — сервантита и гидросервантита, трипугиита и гидротрипугиита, ромеита и гидроромеита, стибиконита и др. Эти минералы при обогащении практически не поддаются флотации и большей частью уходят в хвосты. Поэтому очень важно знать степень окисления первичных сульфидных руд, чтобы можно было учесть этот фактор при оценке вновь выявляемых месторождений сурьмы, а также при обосновании технологических схем отработки, обогащения и переработки частично окисленных руд. Состав сурьмяных и сурьмосодержащих минералов из зоны окисления в значительной степени характеризует и тип первичного оруденения, что, как показала Ю.А. Шуликовская, имеет существенное поисково-оценочное значение.

В последние годы заметно пополнился список вторичных минералов сурьмы из группы сложных оксидов, оксихлоридов и гидроксидов. Характерно, что в состав многих из них в качестве одного из основополагающих компонентов входит кальций; нередко также устанавливается присутствие мышьяка и ряда металлов — меди, свинца и др.

Ромеит — $(Ca, Na, H)Sb_2O_6(O, OH, F)$ считался ранее типично гипергенным образованием. Сейчас, наряду с сенармонитом, валенти-

нитом и другими оксидными минералами сурьмы, есть основания относить некоторую его часть и к гипогенным образованиям. Л. Фаном и др. описаны мелкие (до 1 мм) кристаллы ромеита из зоны окисления ртутного месторождения в КНР, где он тесно ассоциирует с антимонитом, киноварью и пиритом. Содержит 72,6 % Sb_2O_5 . В литературе описаны его разновидности: натристая, железистая, марганцевистая, титановистая, свинцовистая, фтористая и др.

Гидроромеит — $(Sb, Ca)Sb_4O_{11}(OH)_2$ — еще более распространенное минеральное образование зоны окисления сурьмяных и сурьму-содержащих месторождений. Однако изучен он, как и ромеит, совершенно недостаточно, несмотря на большое практическое значение этих двух минералов, являющихся главными составляющими оксидных руд сурьмы.

Трипугиит — $FeSb_2O_6$ (?) найден впервые на одноименном месторождении в Бразилии. Образуется вместе со стибиконитом и ромеитом при окислении антимонита. Однако не исключено и первичное происхождение части находок этого минерала. Более широко распространен, по-видимому, гидротрипугиит, характеризующийся еще большей изменчивостью состава.

Сарабауит — $CaSb_{10}O_{10}S_6$ выявлен на одноименном месторождении в Сараваке (о. Калимантан), представленном метасоматическими залежами кварц-карбонатного состава в известняках. По данным И. Накаи и др., он содержит 74,89 % Sb. Встречается совместно с сенармонтитом в зоне окисления антимонитовых руд.

Месторождение Четине—де Которниано (Тоскана, Италия) является, по Ц. Сайелли и др., типовым местонахождением оноратоита — $Sb_8O_{11}Sb_2$. Впервые был описан Г. Беллуомики.

Молунгит — $NaSb(OH)_6$ описан С. Вильямсом. Обнаружен в кварц-флюорит-антимонитовых жилах месторождения Молунг-Хиллс в Неваде, США. Встречается в зоне окисления вместе со стибиконитом, сенармонтитом, ромеитом, трипугиитом в виде мелких кристалликов, развивающихся в псевдоморфозах по антимониту. Относится к группе стоттита.

Четинейт — новый сурьмяный оксидно-сульфидный минерал, найден Ц. Сабелли и др. на месторождении Четине (Тоскана, Италия). Содержит 81,06 % Sb_2O_3 . Его состав отвечает примерно формуле $(K, Na)_{3+x}(Sb_2O_3)_3(SbS_3)(OH)_x \cdot (2,8 - x)H_2O$, при $x \approx 0,5$.

Сульфаты сурьмы представлены в зоне окисления некоторых сурьмяных месторождений трудно диагностируемыми минеральными образованиями сложного состава.

Клебельсбергит — $Sb_4O_4(OH)_2SO_4$ (содержит 71,78 % Sb) и недавно обнаруженный перетаит — $CaSb_4O_4(OH)_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ являются, по С. Менгетти и др., двумя достаточно четко идентифицированными сульфатами Sb. Клебельсбергит встречается в виде пластинчатых оранжево-желтых кристаллов, радиально нарастающих на антимонит (И. Накаи и др.). Перетаит на жильном месторождении Перета (Италия), по данным Н. Киприана и др., образует агрегаты таблитча-

тых кристаллов в жеодах в окварцованных известняках, выполненных столбчатым антимонитом. Ассоциирует с клебельсбергитом, антимонитом, валентинитом, кермезитом, серой и гипсом; содержит 69,09 % Sb_2O_3 .

Баианит — $\text{Sb}_3\text{Al}_5\text{O}_{14}(\text{OH})_2$ встречается в серицитизированных и милонитизированных эффузивах на острове Байа (Индонезия). По данным Дж. Касседанке, содержит 61,9 % Sb_2O_3 (по другим авторам — 57,28 % Sb_2O_3). Ассоциирует в зоне окисления с касситеритом и пиррофиллитом.

Приведем также краткое описание нескольких оксидных и гидроксидных (иногда с хлором) сурьмяных и сурьмосодержащих минералов, в состав которых входят, кроме кальция, медь, а сурьма и мышьяк изоморфно замещают друг друга.

Рихельсдорфит — $\text{Ca}_2\text{Cu}_5\text{Sb}[\text{Cl}/(\text{OH})_6/(\text{As}_2\text{O}_4)_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, найден П. Суссе и др. на месторождении Хессен в пермских песчаниках Гарца (ФРГ) в ассоциации с дюфтитом, тиролитом, тетраэдритом — теннантитом и кальцитом. Содержит 11,88 % Sb_2O_3 . Описан также Г. Шноррер—Келлером на Рамсбек—Бергбауском полиметаллическом месторождении (ФРГ).

Цианофиллит — $10\text{CuO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$. Найден К. Валентой на верхних горизонтах жильного кварц-барит-полисульфидного месторождения Клара (Шварцвальд) в ассоциации с халькофиллитом, хризоколлой, брошантитом и трипугиитом. Содержит 37,4 % Sb_2O_3 .

В литературе приводится характеристика еще одного близкого по составу вторичного сурьмосодержащего минерала — Sb-тиролита — $\text{Ca}_2\text{Cu}_9[(\text{OH})_{10}][(\text{As}, \text{Sb})\text{O}_4]_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

К описанным выше по условиям нахождения близки редкие вторичные минералы из группы сульфатов сурьмы.

В шлаках античного серебряного рудника Лаврион Г. Шноррер—Келлером в 1985 г. найден новый Sb-содержащий минерал маммотит $\text{Pb}_6\text{Cu}_4\text{AlSb}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_4\text{O}_4(\text{OH})_{12}$. П. Данн и др. дают несколько иную формулу этого сульфат-хлорида — $\text{AlCu}_4\text{Pb}_6\text{Sb}(\text{SO}_4)_4\text{Cl}_4(\text{OH})_{18}$.

Минералы диметалльных ртутно-сурьмяных руд

Единственный промышленный объект с собственно диметалльными (ртутно-сурьмяными), но при этом и "мономинеральными" (имеются в виду, как уже отмечалось, только рудные минералы) рудами, — месторождение Гуитцуко; главный рудный минерал на нем — комплексный сульфид ртути и сурьмы — ливингстонит. Имеется еще ряд ртутно-сурьмяных минералов как первичных, так и вторичных, но все они самостоятельного промышленного значения не имеют.

Первичные ртутно-сурьмяные минералы

К этой группе, кроме уже упоминавшегося сульфида ртути и сурьмы — ливингстонита, принадлежат еще недавно выявленный твалчрелидзеит и др.

Ливингстонит — HgSb_4S_8 содержит 21,25 % Hg и 51,59 % Sb. Является главным, а местами и практически единственным рудным минералом на месторождении Гуитцуко, эксплуатировавшемся долгое время только на ртуть (добыто более 3,5 тыс. т) и лишь sporadически на нем попутно извлекалась и сурьма (получено всего лишь около 800 т). Оруденение связано с мощной толщей эвапоритов, при этом отдельные рудные тела локализуются в пределах довольно выдержанного горизонта доломитов, однако промышленные скопления ливингстонита устанавливаются и во вмещающих этот горизонт ангидритизированных гипсах. В связи с этим отметим, что роль гипса и ангидрита в ртутно-сурьмяном рудообразовании пока еще не выяснена — это здесь, по-видимому, гораздо более распространенные минеральные образования, чем считалось ранее.

В последние годы ливингстонит выявлен Т.С. Тимофеевой и др. и на ртутно-сурьмяных месторождениях Советского Союза (Хайдарканском и др.). По данным В.И. Степанова, В.Ю. Волгина и др., на Чаувайском сурьмосодержащем ртутном месторождении ливингстонит является основным компонентом ряда рудных тел, что повышает интерес к этому минералу, как промышленно значимому.

Барценит — развит на верхних горизонтах месторождения Гуитцуко, где представлен порошковатыми массами красного цвета, образовавшимися, по-видимому, при окислении ливингстонита. Ранее считался самостоятельным минералом из группы оксидов Hg и Sb, сейчас же рассматривается в качестве смеси гипергенной порошковатой киновари с оксидами сурьмы (ромеитом и др.) и ртути. В карстовых пустотах отмечались достаточно крупные скопления барценита, служившие объектом самостоятельной отработки.

Твалчрелидзеит, названный в честь династии грузинских геологов — академиков АН ГССР А.Н. Твалчрелидзе и Г.А. Твалчрелидзе, был обнаружен Н.М. Мchedlishvili на ртутном рудопроявлении Гоми в северной Грузии, а затем найден В.И. Васильевым на месторождении Тюте в Горном Алтае, где он ассоциирует с киноварью, Hg-содержащей блеклой рудой, халькопиритом, кубанитом и пирротинном. Выделялся после блеклой руды, но раньше киновари. Новые данные о твалчрелидзеите сообщили Л.Я. Крапива и др. Л.Я. Крапива — автор третьей находки этого минерала (месторождение Сарт—Истаган в Чаувайском рудном поле в Киргизии). Формула твалчрелидзеита сейчас определяется как $\text{Hg}_{12}(\text{As}, \text{Sb})_8\text{S}_{15}$, т.е. среднее между двумя изоструктурными минеральными видами — $\text{Hg}_3\text{As}_2\text{S}_3$ и $\text{Hg}_3\text{Sb}_2\text{S}_3$. Содержание Hg изменяется в пределах 66,1–67,7 %, Sb 12,9–14,0 %.

Ртутно-сурьмяные минералы зоны окисления

В этом разделе ограничимся описанием лишь собственно ртутно-сурьмяных вторичных минералов, развитых в зоне окисления как ртутно-сурьмяных, так и ртуть- и сурьмясодержащих месторождений. Промышленное значение их невелико, однако данные об этих довольно редких образованиях представляют интерес с генетической точки зрения: несмотря на существенные различия в металлогенической (рудогенетической) истории описываемых элементов, геохимические их пути перекрещиваются не только на эндогенном этапе рудогенеза, но и в ходе пострудных преобразований.

Келянит — $\text{Hg}_{36}\text{Sb}_3(\text{Cl}, \text{Br})_9\text{O}_{28}$ — новый бром-хлорид Hg и Sb, названный так В.И. Васильевым и др. по одноименному ртутному месторождению в Забайкалье, относящемуся к внутрiformационному карбонатному (в доломитах) типу. Обнаружен в зоне окисления совместно с каломелью, эггестонитом, оксидами сурьмы, самородной ртутью, шаховитом и др. Содержит 85,6 % Hg и 4,70 % Sb.

Шаховит — $\text{Hg}_8\text{Sb}_2\text{O}_{13}$ найден В.И. Васильевым и др. на верхних горизонтах того же, где и келянит, Келянского (Бурятская АССР) Sb-содержащего ртутного, а также Хайдарканского ртутно-сурьмяного месторождений. Содержит 77,25–78,40 % Hg и 11,53–12,60 % Sb. Детальное изучение шаховита и часто ассоциирующихся с ним двух гипергенных минералов ртути — эггестонита и кузнецовита, развитых в зоне окисления ряда месторождений Саяно-Алтайской и Средне-Азиатской рудных провинций, выполненное Л.Т. Ковалевой и В.И. Васильевым с помощью ИК-спектроскопического метода, позволило уточнить формулы как шаховита — Hg_4SbO_6 , так и эггестонита — $\text{Hg}_4\text{Cl}_2\text{O}$ и кузнецовита — $\text{Hg}_6\text{As}_2\text{Cl}_2\text{O}_9$. Все эти минералы характеризуются, по последним данным, отсутствием в их составе ОН-групп и воды.

Во многих ртутных месторождениях отмечается наличие заметных концентраций мышьяка, главным образом в виде аурипигмента, а также реальгара, реже — арсенопирита и в еще более редких случаях — самородного мышьяка. Естественно, что в зоне окисления могут образовываться и смешанные ртутно-мышьяковые вторичные минералы. В последние годы выявлено несколько таких минералов из группы оксидов и оксихлоридов ртути, в составе которых заметную роль играет мышьяк.

Кузнецовит — $\text{Hg}_6\text{As}_2\text{Cl}_2\text{O}_9$, названный в честь академика В.А. Кузнецова — одного из первооткрывателей ртутных месторождений Горного Алтая и крупнейшего знатока рудных формаций Сибири, выявлен в зоне окисления Арзакского рудопоявления (Тувинская АССР) и Хайдарканского месторождения (Киргизия) В.И. Васильевым и др. Содержит 76,74–77,7 % Hg. Образуется за счет окисления киновари, ливингстонита, галхаита, реальгара (Cl, Hg) — сфалерита и (Zn, Fe, Ag) — содержащего тетраэдрита.

Чурсинит — $(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$ встречен на верхних горизонтах Хайдарканского месторождения на участке развития комплексного ртут-

но-сурьмяно-мышьяково-флюоритового . оруденения. Содержит, по В.И. Васильеву, 81,28 % Hg.

В заключение приведем описание еще нескольких оксидных минералов сурьмы, характеризующихся сложным многокомпонентным составом.

Надорит — $PbSbClO_2$ долгое время был известен только на одноименном (Надор, ныне — Хаммам Н'Байль) сурьмяно-полиметаллическом месторождении в Северном Алжире. Сейчас в небольших количествах этот минерал найден и на некоторых других полиметаллических и ртутно-сурьмяных месторождениях (Кугитанг и др.). Месторождение Хаммам Н'Байль представляет собой крутопадающую зону дробления в молодых осадочных отложениях, вдоль которой отлагались продукты поствулканической гидротермальной деятельности — травертиноподобные образования, сложенные карбонатным материалом, насыщенным оксидными соединениями сурьмы, мышьяка, цинка и свинца. Зона рудоконтролирующего разлома и сейчас является выводным каналом для высокотемпературных и высокодебитных термальных источников. С последними связаны обширные (десятки гектаров) поля травертинов, мощность которых измеряется десятками метров. На отдельных участках эти травертины содержат гнезда и прожилки оксидных минералов цинка и свинца, а также сурьмы и мышьяка.

Месторождение Хаммам Н'Байль успешно обрабатывалось на цинк и сурьму, в небольших количествах добывался также свинец. Цинк извлекался в основном из массивных смитсонитовых (галмейных), свинец — из церуссит-галенитовых руд, а сурьма — из рыхлых флажолитовых и плотных надоритовых руд.

Флажолит (флайолит) — рыхлая масса оранжево-желтого цвета, представляющая собой смесь гидроксидов сурьмы и железа. Ранее рассматривалась в качестве самостоятельного минерального вида состава $4FeSbO_4 \cdot 3H_2O$. Флажолитовые руды добывались на верхних горизонтах месторождения Хаммам Н'Байль в Алжире. Есть основания полагать, что значительная часть флажолитовых руд образовалась в результате окисления первичного надорита и ассоциировавших с ними минералов Pb, Zn и Fe. Масштабы добычи флажолит-надоритовых руд на месторождении Хаммам Н'Байль были весьма значительными: из них выплавлено несколько десятков тысяч тонн сурьмы.

Sb-тейсит — новый гидроксидный минерал Sb; описан С. Виллиамсом из района Дуранго, шт. Колорадо, США. Встречен он в урановых рудах, первоначально слагавшихся уранинитом, тетраэдритом, галенитом, сфалеритом. В зоне окисления по ним развиваются вторичные минералы Sb (партцит), Cu, Pb, Zn, U, Fe. Тейсит (дискредитированное название — женевет) содержит около 7 % Sb_2O_3 ; его теоретическая формула $Cu_5 Zn_5 [(As, Sb) O_4]_2 (OH)_{14}$. Формула партцита: $Cu_2 Sb_2 \times x (O, OH)_7 (?)$.

Одним из наиболее распространенных Pb—Sb минералов зоны окисления Sb-содержащих полиметаллических месторождений является

биндгеймит — $8[\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH})]$, при замещении Pb на Ca переходящий в ромеит (характерен для собственно сурьмяных месторождений). В значительных количествах он установлен В. Шарпом на верхних горизонтах недавно выявленного жильного сурьмяного месторождения Эль-Хаунит в Марокко. Тесно ассоциирует с оксидами и гидроксидами Sb, образующимися при окислении антимонита и Pb-сульфосолей.

ГЛАВА 5

РТУТНО-СУРЬМЯНЫЕ МИНЕРАЛЫ КОМПЛЕКСНЫХ И РТУТЬ- И СУРЬМУСОДЕРЖАЩИХ РУД

В рудах комплексных и ртуть- и сурьмусодержащих месторождений отмечаются, хотя и в малых количествах, практически все описанные выше монометалльные ртутные и сурьмяные, а также диметалльные ртутно-сурьмяные минералы. Наряду с этим широко развиты и минералы принципиально новых групп — от простых интерметаллических соединений до очень сложных многокомпонентных сульфосолей. В последние годы список этих минералов значительно дополнился, причем как за счет первичных (главным образом из группы сульфосолей), так и вторичных (сложные оксиды, оксихлориды, гидроксиды, карбонаты, сульфаты и др.) образований.

В соответствии с принятой нами классификационной схемой, основанной на характере и степени технологичности руд, описание этих минералов приводится по трем обособленным группам, в которых ртуть и сурьма ассоциируют соответственно с благородными металлами (золото, серебро, платиноиды), легирующими (вольфрам, молибден, никель, кобальт, ванадий и др.) и редкими (тантал, ниобий, цезий и др.) металлами, а также металлами и рассеянными элементами, входящими в состав медно-полиметаллических руд (медь, свинец, цинк; кадмий, индий; железо, мышьяк). Основное внимание уделяется характеристике гипогенных минералов, которые могут служить источником попутного получения, с одной стороны, ртути и сурьмы, а с другой — полезных компонентов трех указанных выше групп, тесно ассоциирующих с ртутью и сурьмой и образующих минералы и их разновидности того или иного состава [4, 5, 6].

Ртуть- и сурьмусодержащие руды благородных металлов

Ассоциация ртути и сурьмы с благородными металлами

Значение минералого-геохимических связей этих двух групп элементов следует рассматривать с трех позиций: 1) генетической — установление возможных источников рудных компонентов и выяснение условий рудокализации; 2) поисковой — использование ореолов

ртути, как наиболее универсального элемента-индикатора, при прогнозировании скрытых залежей золото-серебряного и платиноидного оруденения; 3) технологической — попутное извлечение благородных металлов из ртуть- и сурьмодержащих руд и, наоборот, ртути и сурьмы — из серебряных, золотых и платиноносных руд. Чаще всего ртуть и сурьма ассоциируют с благородными металлами в наиболее простых по составу минералах — из групп самородных элементов, интерметаллических соединений, а также арсенидов, антимонидов и висмутидов [7].

В группе самородных элементов наиболее обычным минералом, как уже отмечалось ранее, является самородная ртуть — Hg. В большинстве случаев она содержит примесь Au (Au — ртуть) и Ag (Ag — ртуть), чаще всего в количестве десятитысячных — тысячных долей процента. Это характерно как для гипогенных, так и для гипергенных ее образований. По данным Ю.Д. Жеребцова, связь ртути с золотом и серебром не нарушается даже при ее испарении: в адсорбированной почвенным споем парообразной ртути значительная ее доля приходится на амальгамы указанных металлов, особенно золота, количество которого заметно возрастает в ореольных парах ртути над золотосодержащими месторождениями.

С увеличением содержания серебра в самородной ртути происходят качественные изменения ее свойств, что находит свое выражение в образовании самостоятельных минеральных видов — бордозита — Hg, Ag (содержит до 30,7 % Hg), аркверита — Ag, Hg (до 13 % Hg), конгсбергита — Ag, Hg (до 5 % Hg). В собственно самородном серебре (Hg — серебро) содержание Hg по различным данным достигает 1,13 %, Sb — до 0,6 %. Выделяются и чисто сурьмянистые, без ртути, разновидности самородного серебра (Sb-серебро): анимикит — Ag, Sb (содержит до 11 % Sb), алларгентум — Ag, Sb (8—15 %), аллемонтит — Ag, Sb (до 73,9 % Sb) и др. Примесь ртути и сурьмы характерна и для самородных платины (до 0,5 % Hg и до 1 % Sb) и других платиноидов: так, аллопалладий — Pd, (или Pd₇Sb₃) содержит до 5 % Hg.

Ртуть и сурьма образуют заметные примеси и в других минералах, представленных самородными элементами: в самородной меди — до 0,1 % Hg (Hg-медь) и до 0,3 % Sb (Sb-медь), самородном мышьяке — до 0,2 % Hg (Hg-мышьяк) и до 1 % Sb (Sb-мышьяк), самородном селене — до 0,1 % Hg (Hg-селен), самородном висмуте — до 0,2 % Hg (Hg-висмут) и до 0,5 % Sb (Sb-висмут), самородном свинце — до 0,01 % Hg (Hg-свинец) и до 0,1 % Sb (Sb-свинец), самородном железе — до 0,1 % Hg (Hg-железо) и др.

В последние годы резко возросло количество открытий новых минералов из группы амальгам благородных металлов, интерметаллических их соединений, а также арсенидов, антимонидов и висмутидов. Ранее список минералов двух последних групп насчитывал соответственно 10 (интерметаллические соединения, в том числе с Hg — 5 и Sb — 5) и 15 (арсениды, антимониды, висмутиды), в настоящее время дополнительно диагностирован еще ряд минеральных образований этого типа.

Золотые и золотоносные руды, как выяснилось в последнее время, практически всегда содержат одновременно Hg и Sb, причем как в минеральной, так и в изоморфно-рассеянной форме. До 1960 г. в литературе было описано только 7 минералов этой группы: Hg-содержащее Au, амальгама Au—Au₂ Hg₃, аурустибит — AuSb₂, петцит — Ag₃ Au Te₂, нагиагит — Pb₅ Au (Te, Sb)₄ S₅₋₈, Sb-содержащий креннерит — (Au, Ag) Te₂, Sb-содержащий мутманнит — (Au, Ag) Te, Sb-содержащий монтебрейтит — Au₂ Te₃; в данный период количество таких минералов возросло многократно. Это связано с резко увеличившейся разрешающей способностью современных методов минералогических исследований, позволяющих диагностировать не только микроскопические включения минеральных новообразований, но и различать состав слагающих их зон.

Месторождения Au—Sb и Au—Ag формаций имеют широкое распространение, однако пространственно они, как отмечают И.Я. Некрасов и др., почти всегда разобщены. Так, например, в Тихоокеанском рудном поясе первые располагаются во внутренней, а вторые — во внешней зонах. В местах сочленения рудоконтролирующих зон образуются иногда месторождения промежуточной — Au—Sb—Ag формации. Почти все Au—Ag месторождения связаны здесь, как и в других горнорудных районах мира (Центральная Америка, Балканы, Кара-Мазар), с вулканогенными структурами, жерловые части которых выполнены породами андезит-дацитового ряда. Для месторождений этого типа характерна обычно вертикальная зональность рудоотложения: на верхних горизонтах преобладают Au-ассоциации (самородное Au; кварц, адуляр, пирит; Au, арсенопирит), ниже сменяющиеся Ag-содержащими сульфидно-селенито-сульфосольными (аргентит, штернбергит, науманнит; аргентит, канфильдит; аргентит, полибазит), а затем Sn—Ag-содержащими (аргентостаннит, аксертит; халькопирит, пираргирит, станнин, аргентит и др.). Вертикальный размах рудоотложения достигает 500 м. Sb-содержащие минералы выделялись обычно на второй, Au-антимонитовой стадии, при температуре 360—180°C (первая, Au-кварцевая стадия — 420—360°C). Для нее характерны ассоциации: Au-аурустибит, Au — аурустибит—антимонит (или бертьерит), Au — антимонит (или бертьерит), Au — сенармонтит.

В золоторудных месторождениях Северо-Западного Тянь-Шаня, по данным Р.П. Бадаловой и др., развиты сульфосоли Cu (виттихенит, бертьерит), Ag (стефанит, полибазит), Pb и Cu (бурнонит), Pb и Ag (бенжаминит, овихиит), Pb (геокронит, джемсонит, семсейит, буланжерит, галенобисмутит, козалит, менегинит, а также тетраэдрит и теннантит и минералы их ряда — фрейбергит, шватцит, колусит, аннивит. Эти минералы занимают промежуточное место между начальными (сульфиды) и конечными (теллуриды — самородные элементы) парагенезисами.

Палеовулканогенное полисульфидное месторождение Лангселе на

северо-востоке Швеции характеризуется, по П. Нистену, повышенными концентрациями Hg, Sb, Au и Ag. Первоначально все эти элементы или входили изоморфно в состав основных сульфидов, или же выделялись в них в виде мелкой вкрапленности соответствующих минералов (Pb—Sb сульфосоли, Ni—Sb сульфиды, аурустибит, киноварь и др.).

В ходе регионального метаморфизма происходило их перераспределение с образованием амальгам типа $Au_{0,45} Ag_{0,45} Hg_{0,10}$; $Au_2 Hg_3$ (?) и др.

Важное промышленное значение в отношении золота приобрели месторождения двух новых геолого-промышленных типов: золотортутного карбонатного с дисперсным золотом ("карлинский" тип), и золото-сурьмяного кварцево-антимонитового, с массивными — "чугунного" облика рудами (жильный тип).

Hg- Au-рудная формация в качестве промышленно интересной была выделена лишь недавно — после обнаружения месторождений карлинской группы в Неваде, США, где тонкодисперсная вкрапленность самородного Au и киновари с таким же тонкорассеянным пиритом образует достаточно выдержанные субстратиформные тела в слабокварцованных глинистых доломитах. Месторождения этой группы успешно эксплуатируются открытым способом с применением геотехнологических методов — кучного выщелачивания и др. Это позволяет, несмотря на сравнительно низкие содержания золота (первые г/т), добиваться высоких экономических показателей по извлечению Au.

Для ртути содержащих золоторудных месторождений карлинского типа характерны повышенные концентрации Pt. По данным М. Икрамуддина, этот элемент является индикатором процессов окolorудного изменения рудовмещающих пород.

В последние годы проявления Hg-содержащей золоторудной минерализации (с дисперсным Au) установлены Ю.В. Финкельштейном и Е.Н. Горшковым в ряде районов Средней Азии.

Доказана повышенная золотоносность и зон лиственитизации многих Hg-месторождений в штате Калифорния. Так, по данным Л. Вреденбурга, на ртутном месторождении Ноксвилл общие запасы золота оцениваются в 90 т. Оруденение связано как с лиственитами, так и с вмещающими их окварцованными сланцами и эффузивами, рассекающимися системами крутопадающих разломов. К последним тяготеют поствулканические термальные источники; отлагаемые ими травертины также содержат Au в самородном виде и в форме изоморфной примеси в сульфидах Fe, As, Sb и Hg.

Классическим представителем Hg- и Sb-содержащей золоторудной формации является недавно открытое в Канаде (Онтарио) месторождение Хемло. По масштабам — это один из крупнейших золоторудных объектов мира (разведанные запасы оцениваются в 76 млн. т руды, 650 т Au). Оно представлено мощной (3—45 м) зоной мусковитизации, развитой на контакте двух древних толщ — фельзит-метавулканитовой и метаосадочной. Для него, по данным Д. Харриса, харак-

терна тесная ассоциация Au с Sb и Hg, а также Mo, As, Tl, V и Ba. Мелковкрапленное самородное золото, выделяющееся в тесном парагенезисе с самородным As, киноварью, Hg-сфалеритом, акташитом, антимонитом, реальгаром, разнообразными сульфосолями, ауристобитом и пиритом, а также молибденитом — наиболее надежным здесь индикатором Au, содержит до 22,1 % Hg (среднее 6,5 %). Самые высокие концентрации Au связаны с зонами реальгар-киноварь-антимонитовой минерализации.

Отмечается прямая корреляция в рудах между Hg и Tl. Таллиевые минералы представлены парапьеротитом и рутьеритом. Главные жильные — кварц, слюды (мусковит, V-мусковит; содержит до 8,5 % V_2O_3), флогопит-биотит, серицит), полевой шпат и барит; содержание последнего в рудоносных зонах достигает 40 %. Широко развиты молибденит и рутил. В рутиле установлено до 6,5 % Sb_2O_3 , 5,6 % V_2O_3 и до 2,3 % WO_3 . Это — первый случай такого широкого изоморфизма V—Sb—W в рутиле.

Из 83 минералов, выявленных на месторождении Хемло, в шести содержится Hg, в 25 — Sb, а в пяти — оба эти элемента вместе.

Установлены: 1) минералы ртути — Hg-содержащее самородное Au (до 22,1 %), Hg-сфалерит (до 27,5 %), киноварь, колорадоит, Hg-вюртцит (6,2 %); 2) минералы Sb — антимонит, цинкениит, Sb — реальгар (содержит до 0,5 % Sb), ауристобит, самородная Sb, бертьерит, бурнонит, буланжерит, парапьероттит, твиннит, аурипигмент (до 5,0 % Sb), геокронит, минерал "Хемло № 1" ($Tl_{0,2} Ag_{0,4} Au_{0,6} Sb_{2,0} S_{2,0}$), халькостибит, джемсонит, гудмундит, ульманнит, Sb — баумхаузрит, Sb — селигманнит, Sb — дюфренозит, стибарсен, брейтгауптит, Sb — рутил, Sb — томичит, Sb — пирохлор; 3) минералы Hg—Sb — тетраэдрит (до 18,6 % Hg), теннантит (до 15,2 % Hg), акташит, Sb — рутьерит, галхаит, твалчрелидзеит. Парапьероттит на этом месторождении характеризуется, по Д. Харрису, полным отсутствием As, в связи с чем его формула пишется $TlSb_5S_8$, а не $Tl(Sb, As)_5S_8$.

Наличие барита и повышенная бариеносность ряда минералов — свидетельство приповерхностных условий формирования месторождения Хемло, которое некоторые исследователи рассматривают в качестве первичноосадочно-вулканогенного образования. Золото, по данным Дж. Бергера, исключительно тонковкрапленное, выделяется в интерстициях между зернами кварца и кальцита. Серый цвет рудоносной породы обуславливается наличием мельчайших чешуек молибденита. Содержание последнего коррелируется с концентрациями золота, достигающими 5—10 г/т. Самородное золото тесно ассоциирует с тонковкрапленной киноварью, а также антимонитом и сульфидами As и Fe. Описанные выше особенности (тип оруденения, минеральные парагенезисы) роднят месторождение Хемло с Hg-содержащими золоторудными месторождениями карлинского типа в США.

Sb—Au-рудная формация в качестве самостоятельной выделена сравнительно недавно, несмотря на то, что тесная ассоциация минералов сурьмы с золотом отмечалась и до этого неоднократно, начиная

с известных месторождений хр. Мерчисон в Южной Африке. Типоморфными объектами этой рудной формации являются жильные месторождения Якутии. Специфическая их особенность — значительный вертикальный размах рудоотложения, чем месторождения этого геолого-промышленного типа отличаются от собственно сурьмяных, тоже жильных.

На жильных золото-антимонитовых месторождениях Якутии Л.Н. Индолевым и др. [4] установлено несколько генераций самородного золота, с наиболее ранними сульфидами (пирит, арсенопирит) связано субмикроскопическое низкопробное золото, более поздними (сфалерит, блеклая руда, сульфоантимониты Pb) — относительно крупное (до 2–3 мм) среднепробное (750–980), характерное для типичных кварц-золоторудных жил; с самыми поздними сульфидами (бертьерит, антимонит) и аурустибитом ассоциирует высокопробное (950–990) золото, частично, по мнению Л.Н. Индолева и др., регенерированное. Другие исследователи (А.В. Анасенко, Э.Я. Прушинская и др.) считают процесс формирования золото-антимонитовых жил Якутии единым, неразрывным, поэтому и золото, связанное с антимонитом, рассматривается ими в качестве закономерной составляющей рудоносных растворов, а не как продукт регенерации ранее сформированных месторождений кварц-золоторудной формации.

Au-Sb-месторождения Якутии формировались, по Э.Я. Прушинской и др., в восемь последовательных стадий: арсенопирит-пиритовой, кварцевой, полисульфидно-кварцевой, антимонит-бертьеритовой, Au-антимонитовой, антимонит-кермезит-валентинитовой, доломит-кварцевой, диккит-гидрослюдистой. Температура выделения основных рудных минералов — 320–125°C.

На месторождении Дубрава (Низкие Татры, ЧССР), представленном кварцево-антимонитовыми (с шеелитом и золотом) жилами в гранитах и мигматитах, самородные Au и Sb образуют мелкую вкрапленность в антимоните, отложившемся при температуре 250–300°C.

Ртутьсодержащее самородное золото кварцевых жил месторождения Аллегани (Калифорния) часто содержит примеси Hg, Sb, Bi, Ag, Pt и др. По данным Р. Виткоппа, концентрация Hg в нем — до 1,1%, Sb 0,06–0,29, Ag 11,83–19,46%. Таким образом, отмечается прямая зависимость между содержаниями в самородном золоте Hg и Ag.

Пробность самородного золота из месторождений Яно-Колымского пояса Якутии колеблется, по В.П. Самусикову и др., от 999 до 450. По данным анализа 220 проб из 80 объектов в отдельных золотилах устанавливается четкая коррекция содержаний Cu и Sb, с одной стороны, и пробности — с другой. Концентрация Cu закономерно снижается от 500 г/т в Au с высокой пробностью до нескольких г/т в пробах Au с пробностью ниже 500. Для Sb картина получается обратной: первые г/т в высокопробных золотилах и до 300 г/т в выделениях Au с пробностью ниже 500. Объясняется это, по данным В.П. Самусикова и Н.И. Петровой, степенью пересыщения рудоносных растворов соответствующими элементами-примесями в момент кристаллизации Au.

На основе данных о пробности золота указанными авторами разработан четкий поисковый критерий для разграничения месторождений собственно золоторудной и золото-сурьмяной рудных формаций: если в россыпном Au с пробой около 950 и выше среднее содержание Sb превышает 100 г/т, то коренным его источником, по мнению В.П. Самусикова, являются Au—Sb рудопроявления.

Ауростибит — $AuSb_2$, согласно последним данным Г.Н. Гамянина и др., широко развит на Au—Sb месторождениях Якутии, где он локализуется преимущественно в кварцево-антимонитовых прожилках. Отмечается возрастание его содержания с глубиной. Ауростибит ассоциирует с самородным Au, антимонитом, оксидами Sb. Образуется как из Sb-содержащих малосернистых гидротермальных растворов, так и при реакционном взаимодействии последних с ранее отложившимся Au.

По данным В. Кинга, на Au месторождениях Йеллоунайф и Маккензи (Канада) в кварцевых жилах установлен ауростибитоподобный минерал, являющийся членом ряда тетраэдрит—теннантит. Он тесно ассоциирует с Sb-арсенопиритом и гудмундитом.

Новый минеральный вид из группы Au — амальгам описан Б. Роха и др. из района Сумидору—ду—Мариана (Минас Жераис в Бразилии). Его состав — Au_3Hg ; примеси Fe; Mn, Pb, Ag; W, Zn, Cu.

Нагиагит — $Pb_5Au(Te, Sb)_4S_{5-8}$ диагностирован М.С. Безсмертной и др. на вулканогенных золоторудных месторождениях — Зодском, Меградзорском и др., он ассоциирует с теллуридами Au и Ag, теллуровисмутитом, тетрадимитом, мелонитом, пильзенитом, буланжеритом, самородным Au, галенитом, халькопиритом, сфалеритом, пиритом, аргентитом, гесситом, энргитом, блеклой рудой.

Золото содержат и руды некоторых сурьмяных месторождений Енисейского кряжа в соседних с Якутией районах Красноярского края. В.И. Бергер относит их к метаморфогенно-гидротермальным образованиям. Au—Sb—W оруденение рассматривается им в качестве стратиформного, подвергшегося интенсивному динамометаморфизму в пост-протерозойское время,

Жильные месторождения сурьмы, как показали исследования последних лет, имеют довольно значительное распространение на флангах Зеравшано-Гиссарского ртутно-сурьмяного рудного пояса в Центральном Таджикистане. Их здесь насчитывается более 10, что, конечно, уступает количеству месторождений джаспероидного — ведущего для Средне-Азиатской металлогенической провинции типа, но ни в коей мере не снижает интереса к этому геолого-промышленному типу месторождений. По данным Т.И. Новиковой, Ю.А. Шуликовской, К.В. Вазирова и др., в сурьмяных жильных месторождениях Центрального Таджикистана, локализующихся в зонах окварцевания в сланцах, выявлено более 20 Sb — содержащих минералов, относящихся к антимонитовой, арсенопиритовой, сфалерит-буланжеритовой, тетраэдритовой и галенитовой ассоциациям, различающимся не только по содержанию основных рудных компонентов, в первую очередь Sb, но и по на-

бору типоморфных элементов-примесей, среди которых особое место занимают Ag, Au, Se, Te, Tl и Hg.

Ртутистое золото установлено Т.Н. Назьмовым и др. в золото-антимонитовых месторождениях Центрального Казахстана. Содержания Hg в самородном Au прямо коррелируются с концентрацией Ag. Содержание Hg изменяется в пределах 2,9–14,8 %, Ag — 10–22 %, среднее — соответственно 7,08 и 15,41 %; характерно также присутствие Sb — около 0,1 %. Hg в минерале находится в твердом растворе. Hg — золото ассоциирует с антимонитом, джемсонитом, халькостибитом, фрейбергитом и др.

На многих золоторудных месторождениях Алдана, по Н.С. Игумнову и др., верхние горизонты обогащены Sb, нижние — W. Обогащение Sb верхних частей большинства золоторудных месторождений мира — факт общеизвестный. Не менее четко эта закономерность устанавливается и для Hg. Вертикальная минералогическая зональность золоторудных жильных систем (наличие в приповерхностных зонах антимонита и иногда киновари, а на более глубоких горизонтах — Sb — Hg — содержащих блеклых руд) подкрепляется и геохимической. Первичные ореолы вокруг золоторудных жил, даже локализующихся в литологически однородных породах, характеризуются закономерным снижением с глубиной концентраций Sb.

А.М. Портнов и И.И. Степанов, определяя температуру возгонки Hg из сульфидных и других минералов Au — Ag месторождений, установили, что Hg входит в их состав как изоморфно, так и в качестве амальгам и различных структурных примесей. Максимумы выделения Hg отмечались: для самородного Au — 230–320°C, самородного Ag — 250–260°C, самородной Cu — 230°C, Au — пирита — 260–300 и 600–700°C, Au — блеклой руды — 260–280 и 550–650°C, Au — галенита — 300 и 600°C, Ag — халькопирита — 270 и 600°C, Ag — сфалерита — 280 и 550°C, аргентита — 420–520°C, Au — калаверита — 280 и 460°C, стефанита — 400°C, прустита — 400°C, гидроксидов Fe — 280–320°C. Содержание Hg в пробах указанных минералов колеблется в пределах $(5-10) \cdot 10^{-6}$ % (гидроксиды Fe) — 1–2 % (самородное Au и Au — пирит).

Исходя из вышеизложенного, А.М. Портнов и др. рассматривают Hg в качестве надежного индикатора Au—Ag оруденения. Эти представления получили практическое подтверждение в ходе полевых исследований Ю.Д. Жеребцова, изучавшего ореолы первичного и вторичного рассеяния ртути на ряде золоторудных месторождений Средней Азии.

В.П. Самусиков пришел к выводу о возможности использования коэффициентов, отражающих содержание основных элементов-примесей, в первую очередь Sb и Hg, в самородном Au, для выявления вертикальной зональности рудоотложения. Обычно пробность Au уменьшается от ранних к поздним его генерациям, при этом содержания Sb и Hg возрастают, а Cu — падает.

Интересные данные получены в последние годы о минералогическом составе руд одного из самых известных золоторудных месторож-

дений мира — Колар в Южной Индии. Это месторождение, по А.Д. Генкину и др., является типичным представителем наиболее глубинных золоторудных месторождений, однако и для него характерно наличие сурьмяных, а также Sb—Hg-содержащих минералов, распространяющихся на весьма значительную глубину (более 2—3 тыс. м), что дает основания для отнесения этого объекта к золоторудному Hg—Sb-содержащему типу.

Минералы Sb в Коларе представлены гудмундитом, ульманнитом, брейтгауптитом, сульфoантимонитами Pb и тетраэдритом; для большинства из них характерно повышенное содержание Cd — вплоть до образования Cd-разновидностей отдельных минералов: Cd-сфалерита (содержит более 12 % Cd), Cd-тетраэдрита (6,2 % Cd); установлен также самостоятельный минерал Cd—хоулиит (CdS). Cu -тетраэдрит содержит 31,11 % Sb, обычный — 28,45 %; в ближе пока не определенном сульфoантимоните установлено 27,62 % Sb, в гудмундите — 58,80, ульманните — 59,89, брейтгауптите — 67,8 %; хедлиит ($\text{Bi}_7\text{Te}_{4+x}$) содержит примесь Sb в количестве 0,82 %, цумоит (Bi_5Te_7) — 0,22—0,54 %.

На глубоких горизонтах месторождения (более 1500 м) впервые диагностирована группа Cl-содержащих минералов — как ранее известных (котуниит — PbCl_2), так и еще не получивших самостоятельных названий: $\text{Pb}_3\text{Te}_9\text{Cl}_4\text{S}_2$ и PbTeCl_2 . Связаны они парагенетически с алтаитом (PbTe). Данные об этих минералах, имеющих, бесспорно, первичное происхождение, — еще один довод в пользу гипогенной природы открытых в последние годы ряда минералов из группы оксидов и оксихлоридов ртути и сурьмы, охарактеризованных в предыдущих разделах.

Самородное Au обычно низкопробное: содержит от 50,48 до 81,32 % Au и соответственно от 38,91 до 19,44 % Ag. Нередко ассоциирует с шеелитом, с одной стороны, и минералами Sb — с другой.

Формирование месторождения происходило при температуре от 405°C (кварц I), 280—260°C (кварц II), 240—210°C (сульфиды Fe, Pb, Cu) и ниже, градиент давления флюида на глубине 2800—3000 м больше литостатической нагрузки пород. Изотопный состав серы близок метеоритному стандарту, что свидетельствует о ювенильной, возможно, мантийной ее природе.

На Зармитанском золоторудном поле в Западном Узбекистане, представленном системой зон окварцевания и кварцево-полисульфидных жил в породах алюмосиликатного состава, И.Х. Хамрабаевым и Т.Э. Эшимовым доказано, что Sb-содержащая парагенетическая ассоциация является закономерным продуктом процесса многостадийного рудообразования. Sb образует примесь в Au (до аурустибита), арсенипирите (до 0,04 %), шеелите (0,01 %), висмутине (до образования Sb-висмутина, содержащего до 12,3 % Sb), минералах Te, сфалерите (до 0,04 %), галените (до Sb — галенита, содержащего до 3 % Sb), минералах Ag (до самостоятельных минералов Ag—Sb).

В Западном Узбекистане впервые для месторождений Советского Союза были установлены случаи непосредственной ассоциации само-

подного золота с киноварью. Ш.С. Султанмуратовым и др. были изучены зоны низкотемпературной минерализации в осветленных доломитах, где наблюдалась непосредственная связь этих двух минералов. Несколько позже, как уже отмечалось, Ю.В. Финкельштейном были оконтурены согласные и секущие зоны в практически неизменных глинистых доломитах, характеризующихся сонахождением дисперсного золота и тонкорассеянной вкрапленности киновари.

Золото-ртутная формация широко представлена в молодых вулканогенных зонах Закавказья, где почти повсеместно развиты зоны гидротермальных аргиллизитов. Эти зоны содержат прожилково-вкрапленное оруденение киновари, барита, сульфидов Cu , Pb и Zn . Выделения золота приурочены, по А.А. Квициани, к обогащенным киноварью участкам. Оно обычно встречается в виде тонкодисперсной или мелкой изометричной вкрапленности в киновари, а также совместно с ней — в кварце поздних генераций. Устанавливаются и тесные сростки киновари и самородного золота. В аргиллизитах и кварцитах отмечается также Au -содержащий пирит, ассоциирующий с баритом, для которого характерным является наличие местами тончайшей вкрапленности киновари.

В сурьмянорудном районе Моретонс Харбор (Ньюфаундленд) в породах нижнепалеозойского интрузивно-эффузивного комплекса выявлено более 50 маломощных (до 0,5 м) кварцево-карбонатных жил, формировавшихся при температуре 280–150°C при участии растворов, обогащенных углекислотой. В соответствии с преобладающей ролью тех или иных рудных минералов и в порядке снижения температуры образования они делятся на три группы: 1) Au — арсенопиритовую (с пиритом и сфалеритом), 2) антимонитовую (с арсенопиритом) и 3) сфалерит-арсенопирит-халькопиритовую (с пиритом и антимонитом).

В метаморфизованных сланцах Чешского массива известны многочисленные проявления жильного Sb -содержащего оруденения, разрабатывавшиеся в разные периоды, в том числе и в глубокой древности, на Au . Основным концентратором Au в них является Au — тетраэдрит, ассоциирующий в кварцево-карбонатных жилах с пиритом, арсенопиритом, халькопиритом, различными сульфосолями, самородной Sb , а также антимонитом. Последний, по П. Моравеку и др., выделялся в виде тонких (до 1,5 см) прожилков, преимущественно в зальбандах рудных жил.

Прямые сростания самородного Au с киноварью отмечены Ю.Е. Дорт-Гольцем и др. в золотоносных россыпях бассейна р. Анадырь на Северо-Востоке СССР, где многими авторами (П.В. Бабкиным и др.) еще ранее было установлено структурно-пространственное совпадение зон золотого и ртутного оруденения.

По данным С.М. Сандомирской, содержание Hg в россыпном Au из Анадырьско-Корякского региона изменяется в пределах от 0,33 до 43,96 % (Ag 0–30,82 %). Как и во многих других россыпных месторождениях, распределение Hg в золотилах крайне неравномерное: высоко-

пробная их оболочка характеризуется максимальными колебаниями содержаний Hg — от 0,33 до 35,26 % (при практически нулевых содержаниях Ag), во внешней кайме содержания Hg высокие 33,99—43,96 % (Ag — 0 %), в центральных частях зерен содержания Hg более низкие и более стабильные — от 0,78 до 5,98 % (Ag — 0,47—30,82 %), в среднем около 10 %. В золоторудных месторождениях Южной Якутии, относящихся к кварцево-золоторудной малосульфидной формации, указанным автором выделены две группы золотин: с высоким и равномерным (10,51—13,18 %) и относительно более низким (1,05—7,35 %) содержанием Hg (содержание Ag — 6,47—37,44 %). Близповерхностные вулканогенные золоторудные месторождения Северо-Востока СССР характеризуются, как правило, очень высокими (до 34 %) содержанием Hg в самородном Au (Ag — до 18 %). Подобные месторождения Забайкалья отличаются большим разбросом цифр — от 0,3 до 37 % Hg (Ag 5—8 %), резко меняется и пробность самородного Au — от 540 до 940.

По данным Н.В. Петровской и др., Hg присутствует не менее чем в 70 % всех проб самородного Au, анализировавшихся спектральным способом на элементы-примеси. Наиболее распространенные содержания Hg 0,00п—0,0л %. Высокортутистое (до 14 % Hg) самородное Au установлено, по С.М. Сандомирской, на месторождениях Северного Казахстана, Урала, Украины, Забайкалья, Якутии, Северо-Востока СССР, Средней Азии. Содержание Hg более 16 % зафиксировано, по В.В. Крыловой и др., в ограниченном числе месторождений. Высокортутистое самородное Au является членом природной трехкомпонентной системы Au—Ag—Hg. В системе Ag—Hg выделяют три фазы — α , β (ϵ), γ , характеризующихся переменным составом α — ограниченный твердый раствор Hg в Ag (ртутистое Ag, по А.Т. Дворникову, В. Атанасову и др.), β — гексагональная, γ — кубическая (типична для мошелпандсбергита — Ag_2Hg_3). В системе Au—Hg выделяются две фазы — α (ограниченный твердый раствор Hg в Au) и β -гексагональная (19,3—33,0 % Hg в Au).

Диапазон содержаний Hg, по С.М. Сандомирской и др., в системе Ag—Hg: для α -фазы — 0—45 %, для β — 60—65 %, для γ — 71,5—74,8 %; в системе Au—Hg: для α -фазы — 0—20 %, β — 19,3—33 %, γ — 33,7—60,4 %, σ — 67,1—71,8 %, μ — 80,3—82 %.

На примере меднопорфирового месторождения Елаците в НРБ М. Токмакчиева показала, что под воздействием тепла в зернах самородного золота происходит перераспределение элементов-примесей, в частности, удаление Hg. Самородное высокосеребристое (2—68,5 % Ag) золото из этого же месторождения содержит, по М. Токмакчиевой, до 2,1 % ртути. Характерно, что в отличие от обычных случаев отмечается обеднение ртутью краевых частей золотин — вплоть до полного исчезновения этого элемента. Центральные их части содержат от 0,3 до 2,1 % Hg, средние — 0,15—1,0 %, периферические — 0,00п %.

Изучение состава ртутистого Au из рудных и россыпных месторождений Якутии и Корякского нагорья, проведенное С.М. Сандомирской

и др., показало, что на поверхности золотин из россыпей развиваются пленки природных амальгам состава Au_2Hg , Au_5Hg_4 и др. Выявлено ртутистое Au (α -амальгама), содержащее 13 % Hg.

Этим же автором с помощью локального рентгеноспектрального анализа были выделены соединения (Au, Ag) и Hg, отвечающие по составу формулам $(Au, Ag)_2Hg$, $(Au, Ag)_5Hg_2$ и $(Au, Ag)_3Hg$ и принадлежащие гексагональной β -фазе, область существования которых соответствует содержаниям Hg от 19 до 37 %. Идентифицировано также соединение состава $(Au, Ag)_5Hg_4$. Все эти амальгамы образуют микросрастания между собой и самородным золотом, также ртутьсодержащим. Доказано также, что природными золото-серебряными амальгамами являются соединения $(Au, Ag)_5Hg_4$, $(Au, Ag)_2Hg$, $(Au, Ag)_5Hg_2$, $(Au, Ag)_3Hg$ и твердый раствор ртути в самородном золоте (α -амальгама).

А.А. Малюгин, описывая золотоносные россыпи Приполярного Урала, отмечает наличие в них золота, характеризующегося повышенным содержанием Cu (до 26 %), ртути (до 1 %), сурьмы (до 1 %) и палладия (до 2,8 %). В высокопробном золоте им установлены зерна эквиаурикуприда ($AuCu$ и $AuCu_3$), ртутистого золота (содержит до 1 % Hg), амальгам Au и Ag (содержат от 24,3 до 51,8 % Hg), арсенидов и антимонидов Pd (содержат 0,2–26,6 % Sb, до 12 % Hg, до 0,4 % Ag, 0,1–1,7 % Au и 64,2–72,6 % Pd). Среди последних выделяются разности, близкие по составу к стибнопалладиниту и мартииту, для которого автором предлагается общая формула $(Pd, Cu, Au, Hg)_{3-x}(Sb, As)$, где $x = 0,1–0,2$, при соотношении $Sb : As = 1:1$ (формула синтетического мартиита Pd_8Sb_3).

Ассоциация ртути и сурьмы с серебром

Серебряные и сереброносные руды во всех без исключения случаях содержат примесь как Hg, так и Sb, что объясняется вхождением последней в состав большого семейства минералов из группы сложных сульфосолей. Еще до 1960 г. было диагностировано 120 ртуть- и сурьмосодержащих сульфосолей, в том числе собственных минералов $Ag-Sb-20$. К этому следует добавить Hg-Sb-содержащих Ag -минералов из группы самородных образований (7) и интерметаллических соединений (5), селенидов (1), теллуридов (3), простых оксидов (2), галлоидов (5), фосфатов, арсенатов, ванадатов (1), антимонитов, антимонатом, арсенатов (1). В настоящее время общее количество Ag -содержащих минералов Hg и Sb заметно возросло [5].

Одним из наиболее типичных районов развития комплексного Ag -содержащего (с Hg и Sb) полисульфидного оруденения является рудный узел Кер-д'Ален в Айдахо, США. Это — представитель крупнейших жильных полиметаллических объектов мира. Здесь на площади 40 x 24 км в интенсивно дислоцированных и метаморфизованных осадочных толщах верхнего докембрия, прорывающихся штоками

монцонита и дайками диабазов и лампрофиров верхнего мела, установлено 44 самостоятельных месторождения, контролирующихся разломами субширотного простирания. Протяженность отдельных рудных тел изменяется от 100 до 2500 м, при мощности от 1 до 15 м. Оруденение прослежено на глубину более 1600 м, а наиболее выдержанные по падению рудные столбы отработаны почти на 1400 м. Содержание Pb в рудах варьирует в пределах 3–12, Zn 3–6 %. Жилы, расположенные в северной части района, обогащены Au, в южной — Cu и Ag. Повышенные концентрации Sb связаны с блеклыми рудами, ассоциирующими с обычными минералами Pb, Zn и Cu.

Э.М. Спиридоновым и др. на вулканогенном полисульфидном месторождении Кайрагач в Кураминском хребте (Средняя Азия) изучен состав блеклых руд, представленных рядом последовательно выделявшихся разновидностей: As—Sb, Bi—Te—As—Sb, Bi—Cu—As—Sb, As—Sb—Sn, ассоциирующих с As—Sn—Sb — колуситом, Sb — моусонитом и Sn—Cu—Fe — сульфосолями; процесс рудоотложения завершался выделением Cu—Bi — сульфосолей, сульфоселенидов, сульфоселенотеллуридов и др. Содержание Sb в блеклых рудах изменяется в пределах 12,39–23,98 %.

По данным Ю.С. Берман и др., изучавших блеклые руды вулканогенных Au—Ag-полисульфидных месторождений Северо-Западного Тянь-Шаня, устанавливается прямая зависимость между содержаниями Ag и Sb и обратная — между Ag и Cu, что связано с обеднением последних порций рудоносных растворов Cu и S и обогащением Ag и Sb; этим объясняется возрастание роли фрейбергита — Ag-содержащей разности тетраэдрита — в минеральных ассоциациях, завершающих процесс формирования приповерхностных вулканогенных полисульфидных месторождений района.

Как показали Н. Шиказоно и др., минералы тетраэдрит-теннантитовой серии служат надежными индикаторами условий формирования полисульфидных месторождений Японии, что помогает использовать их для определения генезиса соответствующих рудных образований. По закономерному снижению в блеклых рудах содержания Zn устанавливается следующий генетический ряд месторождений: скарновые → эпитермальные Cu—Pb—Zn → эпитермальные Au—Ag → колчеданные типа Куроко. Авторами предложена общая формула минералов тетраэдрит-теннантитового семейства: $(Cu, Ag)_{10} (Fe, Zn)_2 (As, Sb)_4 S_{13}$, используя которую можно выявить взаимосвязь между содержаниями отдельных компонентов и физико-химическими условиями рудоотложения. Так, например, отношение Zn к Fe характеризует роль в процессе рудоотложения свободного кислорода: в месторождениях типа Куроко, формирующихся вблизи поверхности в подводных условиях, это отношение максимальное.

В пределах Охотско-Чукотского вулканогенного пояса широкое распространение имеют месторождения Ag—Sb рудной формации, на верхних горизонтах обогащенные Hg. Для этих же месторождений, отличающихся преобладающим развитием близповерхностных вулканогенных жильно-штокверковых рудных тел, характерно обилие ми-

нералов сурьмы, в том числе и из группы интерметаллических соединений, точно еще не идентифицированных. Для всех этих образований, по данным И.А. Костырко и др., отмечается тесный парагенезис Sb с минералами Ag: новым сульфоселенидом Ag типа Au—Ag—Se—S, Au—Ag — коллоидами переменного состава и др. Установлены Sb-содержащие интерметаллические соединения с формулами: $PbSn_5Sb_7$ (содержит 49 % Sb) и $Pb—Sb$ и $Sn—Sb$ (Sb — 10 %), а также два минерала состава $Pb—Sb$ и $Sn—Sb$. Предполагаемые минералы выделялись в условиях дефицита S при ведущей роли коллоидов.

Результаты исследования минералов Ag из приповерхностных вулканогенных Au—Ag месторождений этого района, выполненного С.М. Сандомирской, показали, что большая часть их относится к сложным сульфосолям Ag—Sb — состава, принадлежащим к ряду миаргирит ($AgSbS_2$) — пираргирит (Ag_3SbS_3)/стефанит (Ag_5SbS_4). Значительно распространены также минералы двух изоморфных рядов: полибазит-арсенполибазитового и пирсеит-стибиопирсеитового. Их состав соответствует сводной формуле $(Ag, Cu)_{16}(As, Sb)_2S_{11}$. Содержания Sb в них изменяются в очень широких пределах — от 0,2 до 10,5 %. В некоторых разновидностях отмечается замещение серы селеном — до 8,2 %.

Самородное серебро — Ag постоянно содержит примесь Hg, исчисляемую сотыми—десятыми долями процента, часто встречаются также его амальгамы, известен и ряд самостоятельных минералов состава Ag—Hg. В Справочнике [6], в качестве разновидностей самородного Ag указываются кюстелит, конгсбергит, аркверит, бордозит, анимикит, алларгентум, чиленит, медистое серебро, а также макфарланит — смесь самородного серебра с галенитом, сфалеритом, никелином, халькопиритом. Непременной составной частью самородного серебра является и сурьма, но в заметно меньших количествах (до 0,6 %).

В. Атанасов, проведя сравнительный анализ 20 образцов самородного серебра из 12 типоморфных его месторождений, установил, что наиболее характерными структурными примесями в нем являются Hg, Sb и Bi. Максимальное содержание Hg в самородном Ag им было установлено в образце из стратиформного месторождения Седмочисленицы (НРБ) — 31 %. Sb и Bi встречены в более ограниченном числе образцов; концентрации этих элементов достигают соответственно 2,1 и 1,9 %. На другом болгарском месторождении было зафиксировано еще более высокое содержание Hg в самородном серебре — до 52,3 %. Эти данные были получены при анализе образцов из зоны окисления железорудного — сидеритового, с наложенной барит-полиметаллической минерализацией, месторождения Кремиковцы (Северная Болгария). В первичных рудах носителями Ag и Hg являются теннантит и тетраэдрит, содержащие до 1 % Ag и до 0,1 % Hg.

На полиметаллическом месторождении Раджапура—Дариба К. Басу и др. было установлено необычное интерметаллическое соединение, относящееся к тройной системе Ag—Au—Hg, содержащее 14,47 % Hg и отличающееся наиболее высокой концентрацией Ag (61,51 %) для

природных образований этого ряда. Минерал имеет формулу: $\text{Ag}_{74,2}\text{Au}_{16,4}\text{Hg}_{9,4}$.

Совсем недавно был открыт еще один новый Ag—Hg минерал подобного типа. Это — эйгенит — $\text{Ag}_{11}\text{Hg}_2$, встреченный в цехштейновых меднорудных месторождениях Польши. Описан Х. Куча. Содержит 24,60 % Hg. Вблизи поверхности эйгенит замещается оксидами Ag, вторичной киноварью, йодаргиритом и др.

Шахнерит, парашахнерит и серебряная амальгама выявлены М.А. Закржевским и др. при изучении музейных образцов из полиметаллического месторождения Сала в Швеции. Эти минералы ассоциируют с различными сульфидами в скарнированных мраморах. Электронно-микронзондовым анализом установлено наличие трех типов "амальгам": $\text{Ag}_{1,12}\text{Hg}_{0,88}$ (шахнерит), $\text{Ag}_{1,18}\text{Hg}_{0,82}$ (парашахнерит) и $\text{Ag}_{1,3}\text{Hg}_{0,7}$ (близок к собственно α -амальгаме серебра). Все они образовались, возможно, в ходе процесса демеркуризации.

Шахнерит $\text{Ag}_{1,1}\text{Hg}_{0,9}$ — отвечает, по Е. Зеелигеру и др., β -фазе системы Ag—Hg. Выявлен в одном из жильных Ag—полиметаллических месторождений группы Ландсберг, Обермошэль, Пфальц (ФРГ) вместе с парашахнеритом $\text{Ag}_{1,2}\text{Hg}_{0,8}$ (или: Ag_3Hg_2). Содержит 38,43 % Ag (в парашахнерите — 47,85 %). Первый является гексагольным, второй — ромбическим. Обнаружены в амальгаме в давно заброшенном древнем ртутном руднике в ассоциации с конгсбергитом, ландсбергитом (мошеландсбергитом) и др. Оба минерала являются продуктами демеркуризации ландсбергита нисходящими водами. Конечный итог этого процесса — псевдоморфозы конгсбергита (α -фазы) по парашахнериту.

В ртутьсодержащих рудах вулканогенно-стратиформного месторождения Лангселе (район Шеллефтео в Северной Швеции) установлены самостоятельные минералы Hg и Sb: золото-серебряная амальгама ($\text{Au}_{0,45}\text{Ag}_{0,45}\text{Hg}_{0,10}$), амальгама серебра ($\text{Ag}_{0,7}\text{Hg}_{0,3}$), аурустибит (AuSb_2), антимонит. Амальгамы, по данным П. Нистена, образуют включения в пирите, арсенопирите, пирротине, кварце и др., а также ассоциируют с минералами Ni—Sb парагенезиса.

Известен ряд соединений Ag—Hg, не получивших еще индивидуальных названий. К последним относится, например, минерал состава Ag, Au, Hg, представляющий собой природный сплав указанных металлов. Описан К. Басу и др.

Среди сурьмянистых разновидностей самородного серебра и интерметаллических его соединений выделяются дискразит и алларгентум.

Дискразит — Ag_3Sb детально изучен Н.С. Бортниковым и др. на скарново-гидротермальном месторождении Южное (Сихотэ-Алинь), представленном кулисообразно сменяющимися друг друга кварц-карбонат-полисульфидными жилами, тяготеющими к зонам скарнирования, развитым в терригенных отложениях, прорывающихся штоками кварцевых диоритов. Выявленная разновидность, ассоциирующая с гудмундитом и самородной Sb, отвечает формуле $\text{Ag}_{3,25}\text{Sb}$. Отмечается наличие трех самостоятельных, стабильно существующих фаз Ag—Sb с переменным составом: 1) сурьмянистое Ag с содержанием Sb от

5,89 до 6,78 %, 2) ϵ -фаза (алларгентум) — от 11,18 до 16,17 %, 3) собственно дискразит, содержащий от 22 до 27,88 % Sb. Дискразит, относящийся к очень редким интерметаллидам серебра, обнаружен М.С. Сахаровой и др. и в рудах некоторых полиметаллических месторождений Охотско-Чукотского пояса, где он ассоциирует с алларгентумом и миаргиритом. Характеризуется относительным постоянством состава, что свидетельствует об отложении его из гидротермальных растворов (ранее этот минерал рассматривался в качестве продукта распада твердого раствора Ag-Sb).

Алларгентум — Ag, Sb относится X. Штунцем к группе галенита — (Ag, Bi)-дискразита (Ag_3Sb) и представляет собой твердый раствор Ag в гексагональной плотнейшей упаковке. Впервые описан П. Рамдором из рудного района Кобальт в Канаде. В месторождениях СССР обнаружен А.Н. Некрасовой и др. в адуляр-карбонат-кварцевых жилах в сростаниях с самородным серебром, кюстелитом, пираргиритом, полибазитом и фрейбергитом. Алларгентум ранее рассматривался в качестве продукта распада твердого раствора Ag-Sb. М.С. Сахаровой и др. этот минерал был найден в полиметаллических месторождениях Северо-Востока СССР, где он тесно ассоциирует или с дискразитом и миаргиритом (ранняя генерация), или с самородным Ag (более поздняя генерация). Здесь же А.Н. Некрасовой установлена Au- и Hg-содержащая его разновидность.

Алларгентум из Кутна-Гора (ЧССР) образует мелкие (до 0,5 мм) ксеноморфные зерна в кварце и Ag-тетраздрите. Содержит, по М. Квачеку, 14,7 % Sb.

Интересные минералогические находки сделаны в последние годы на месторождении Жа-Ру (Верхние Альпы, Франция). В крутопадающих кварц-карбонат-баритовых жилах в черных триасовых доломитах установлен ряд Sb- и Hg-содержащих минералов, в том числе лафитит — $AgHgAsS_3$, рутьевит — $(Pd, Hg)_3As$, ассоциирующих с антимонитом, пьеритом, смититом, пиритом, сфалеритом, реальгаром, аурипигментом.

Имитерит — Ag_2HgS_2 описан К. Валентой и X. Хессом на полиметаллическом месторождении Рамсбек (ФРГ) в ассоциации с пираргиритом, пруститом, плагионитом и др.

Лафитит — $AgHgAsS_3$, ранее найденный на месторождении Жа-Ру, был диагностирован также В.И. Степановым и др. на ртутном месторождении Чаувай.

Se-содержащий полибазит описывался Д. Харрисом и др. для месторождения Гуанахуато, В. Рамсеем для Ag-Au проявлений Новой Зеландии, А. Сугаки для месторождения Саири в Японии. С.М. Сандомирской селенистый полибазит выделяется в качестве самостоятельного минерального вида с формулой $(Ag_{14,85} Cu_{1,15})_{16,00} \cdot (Sb_{1,90} \times As_{0,10})_{2,02} (S_{8,53} Se_{2,47})_{11,00}$; содержание Se в нем в отдельных образцах достигает 29,7 %, при стабильности соотношений Ag и Sb в анионной части. Стефанит из этих месторождений также отличается повы-

шенной селеноносностью (обычно до 1,4 %, в единичных случаях — до 30,2 %), миаргириты содержат до 35,6 % Se. В пираргиритах установлено 16,3–22,1 % Sb, в стефанитах — 11,8–15,3, миаргиритах — 32,2–41,5 %.

Селенистые полибазит и пираргирит определены в ряде вулканогенных Au—Ag-полиметаллических месторождений, где они выделяются в молодых адуляр-карбонат-кварцевых жилах в ассоциации с кюстелитом, алларгентумом, науманнитом, фрейбергитом, самородным Ag и др. Полибазит, по А.Н. Некрасовой и др., содержит 4,59–7,85 % Sb, пираргирит — 19,12–20,2 %. По данным В.Ю. Орешина и др., Se-полибазит, парагенетически связанный с минералами Au и Ag (электрум, науманнитом, пираргиритом, агвиларитом, акантитом), содержит 7,3 % Sb.

Селеноантимонит серебра тесно ассоциирует с клаустолитом, фишесеритом, селенистыми сульфоантимонитами серебра — Se-миаргиритом и др. Аргиродиты содержат до 0,4 % Sb и до 0,3 % Hg.

В эпи- и мезотермальных Au—Ag месторождениях Юкона сурьма также является постоянной примесью; ее содержание в рудах достигает иногда кондиционных значений. Как показал Д. Морин, Sb входит и в состав гипогенных ореолов рассеяния, сопровождающих промышленные тела Au—Ag руд, будучи как и As и Pb, одним из наиболее надежных косвенных индикаторов скрытого оруденения этого района.

Перрудит — новый сульфид — галид Hg и Ag из полиметаллических месторождений Франции (Кап-Гаронне) и Западной Австралии (Брокен-Хилл). Содержит, по Х. Сарпу и др., 53,08 % Hg. Формула: $Hg_3 Ag_4 S_5 \times x (Cl, I, Br)_4$.

В настоящей работе характеристика серебряных и серебросодержащих минералов ртути и сурьмы (а также Hg- и Sb-содержащих их разновидностей) приведена в нескольких разделах. Таким образом, как бы разграничиваются (конечно, в значительной степени условно) технологические позиции возможных источников попутного получения, с одной стороны, ртути и сурьмы, а с другой — серебра. Ниже даются сведения о новых минералах серебра, главным образом сульфидных, в которых этот элемент играет ведущую роль.

Значительная часть промышленно интересных минералов серебра относится к группе сульфоантимонитов [9].

Скопления блеклых руд тетраэдритового ряда приобретают самостоятельное промышленное значение в случае наличия в них заметных примесей Ag. По теоретическим расчетам и данным синтеза Ag-содержащих сульфосолей, который провели Р. Паттрик и др., в формуле тетраэдрита — $Cu_{12} Sb_4 S_{13} (Cu_{10} + Cu_2 + Sb_4 + S_{13})$ — Cu^{2+} замещается изоморфно катионами Zn, Fe, Cd, а Cu^+ — Ag (от 4,7 до 7,02 атомов на половину элементарной ячейки).

В баритах основной стадии минералообразования месторождения Бестобе (Казахстан) М.Е. Успенской и др. установлены две генерации Ag-содержащих блеклых руд — в ассоциации с пиритом и халькопиритом

и с галенитом, сфалеритом, бурнонитом, геокронитом и энаргитом. В первом случае в блеклых рудах As преобладает над Sb, во втором — наоборот, содержания Sb гораздо более высокие, чем As.

Сульфосоли серебра широко распространены на полиметаллических месторождениях центральной Чехии, отработывавшихся на серебро еще в средние века. На верхних горизонтах рудных жил района: Тржебско П. Каспаровым и др. выявлены минералы из этой группы (андорит и др.), которые рассматриваются указанными авторами в качестве продуктов распада природного твердого раствора. Кристаллические их агрегаты представляют смесь Ag-сульфосолей, последовательно выделявшихся из твердого андоритового раствора по мере понижения его температуры. Первым, при температуре около 500°C, выкристаллизовывался миаргирит — $(Ag_{0,98} Cu_{0,02})_{1,00} Sb_{0,99} S_{2,00}$, затем шло выделение физелиита — $(Ag_{1,91} Cu_{0,16})_{2,07} Pb_{5,19} (Sb_{8,07} Fe_{0,16})_{8,23} S_{18}$, мобилизовавшего основную массу андоритового Pb; часть раствора при этом сохраняет исходный андоритовый состав — $(Ag_{0,94} Cu_{0,04})_{0,98} Pb_{1,00} Sb_{3,01} S_6$.

По данным О.Л. Свешниковой, устанавливается серия твердых растворов $AgSbS_2 - PbS$, одним из представителей которых является фрейслебенит — $AgPbSbS_3$. В соединениях этого ряда Ag и Sb образуют изоморфные примеси, а также выделяются в виде микровключений самостоятельных минералов.

На комплексном высокотемпературном (до 350°C) полисульфидном месторождении Гарпенберг в Центральной Швеции, по И. Сандеки и др., главную ценность представляет Ag, выделяющееся в виде Ag-тетраздрита, пираргирита, самородного Ag, аргентита, акантита, стефанита. Ag-тетраздрит содержит до 37% Ag; его формула $Ag_{10} (Fe, Zn)_2 Sb_4 S_{13}$. Сурьма входит в состав разнообразных Ag-сульфосолей, а также гудмундита и антимонита. Еще более высокие содержания Ag (до 42,5%) установлены в Ag-тетраздритах из меднополиметаллического месторождения Маунт-Айза в Австралии.

Богатый серебром тетраздрит из колчеданно-полиметаллического месторождения Нью-Калумет (Квебек, Канада) описан Я. Хаком и др. Серебром в рудах этого месторождения обогащены практически все сульфиды: галенит (до 5%, в том числе за счет вростков Ag-тетраздрита), тетраздрит — в виде двух форм — с 24 и 34% Ag, буланжерит; установлены и собственные минералы Ag — пираргирит и др.

В сульфоантимонит-карбонатных рудах ряда полиметаллических месторождений Приморья В.Т. Казаченко и др. обнаружен новый сульфоантимонит Pb и Ag, содержащий 22,19% Sb и 3,99% Ag. Отношение Ag:Pb:Sb близко к 1:9:6. Это — один из самых бедных по Ag член ряда ромбических сульфоантимонитов. Его формула: $Ag_{1,04} Pb_{8,91} Sb_{6,05} \times S_{18,95}$.

Ag-фрейбергит из Au-Ag-Cu — полиметаллического месторождения Кнаппенштубе (Хохтор, Зальцбург) характеризуется очень высоким содержанием Ag (45,5–55,0%) — максимальная известная цифра для блеклых руд. Это, по В. Паару и др., конечный член смешанного

ряда $\text{Cu}_{10} (\text{Zn}, \text{Fe})_2 \text{Sb}_4 \text{S}_{13}$ — $\text{Ag} (\text{Zn}, \text{Fe})_2 \text{Sb}_4 \text{S}_{13}$. По составу отвечает кристаллохимической формуле $(\text{Ag}_{9,3} \text{Cu}_{1,0})_{10,3} (\text{Zn}_{1,9} \text{Fe}_{0,1})_{2,0} (\text{Sb}_{3,5} \times \text{As}_{0,2})_3 \text{S}_{13}$.

По данным Р.П. Бадаловой и др., в золоторудных месторождениях Узбекистана установлены сульфосоли Cu (виттихенит, бертонит), Ag (стефанит, полибазит), Pb-Cu (бурнонит), Pb и Ag (бенджаминит, овихит), Pb (геокронит, джемсонит, семсеит, буланжерит, галенобисмутит, козалит, менегенит), из ряда прустита — прустит, пираргирит, тетраэдрит — тетраэдрит, теннантит, фрейсбергит, шватцит, колусит, аннивит и др.

Тетраэдрит с высоким содержанием Ag , Zn и Cd найден на месторождении Йиглава (ЧССР). По данным Ф. Чеха и др., он по составу соответствует формуле: $[(\text{Cu}_{8,38} \text{Ag}_{1,12})_{0,80} (\text{Zn}_{1,40} \text{Fe}_{0,56} \text{Cd}_{0,05})_{2,01}]_{11,81} \times (\text{Sb}_{3,90} \text{As}_{0,42})_{4,32} \text{S}_{12,87}$. Выделяется в кварц-карбонат-баритовых жилах вместе с галенитом, халькопиритом и минералами Ag .

Среди сульфосольных минералов Кочбулакского месторождения В.А. Коваленкером и др. выделена группа Sb -содержащих $\text{Ag} - (\text{Cu}) - \text{Pb} - \text{Bi}$ — сульфосолей, в том числе лиллианитовой (0,35—1,49 % Sb) и берритовой (0,18—0,98 % Sb) гомологических серий.

Ряд Ag -сульфосолей описан В. Берчем на жильном месторождении Меершаум, входящем в состав золоторудного поля Саннисайд (Виктория, Австралия). Главные рудные минералы — андорит, миаргирит, тетраэдрит (фрейсбергит), овихит, Ag -золото, в состав которых в том или ином количестве входит Sb . Их выделение происходило в достаточно высокотемпературных условиях — 350—300°C.

Ряд минералов из группы Sb -сульфосолей установлен И.Г. Магакьяном и др. на комплексных полисульфидных вулканогенных месторождениях Малого Кавказа — Азатекском и др. Это — стефанит — $\text{Ag}_5 \text{SbS}_4$, пираргирит — $\text{Ag}_3 \text{SbS}_3$, миаргирит — AgSbS_2 , арамайонит — $\text{Ag} (\text{Sb}, \text{Bi}) \text{S}_2$ и др.

На Лозенском полиметаллическом рудном поле в Родобах (НРБ) отмечена вкрапленность Sb -содержащего акантита; его формула $(\text{Ag}_{1,93} \text{Cu}_{0,01} \text{Fe}_{0,04} \text{Sb}_{0,01})_{1,90} \text{S}_{11}$.

С.М. Сандомирской впервые установлены новые Sb -содержащие минеральные формы золота и серебра: селеностефанит $\text{Ag}_5 \text{Sb} (\text{Se}, \text{S})_4$, а также пенжинит $(\text{Ag}, \text{Cu})_4 \text{Au} (\text{S}, \text{Se})_4$ и оксидное соединение золота, имеющее формулу $(\text{Au}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Pb}) \cdot n \text{TeO}_2$ (в двух последних минералах сурьма присутствует в виде малозначащей изоморфной примеси).

$\text{Ag}_5 \text{Sb} (\text{Se}, \text{S})_4$ — новый минерал, впервые детально описанный М.М. Ботовой и др. Обнаружен в рудах близповерхностного Au-Ag месторождения (Центральная Чукотка), представленного системой кварцевых и адуляро-кварцевых жил в измененных кислых эффузивах. Ассоциирует с миаргиритом, электрумом, пираргиритом, фрейсбергитом, акантитом, сульфидами Cu , Pb , Zn , Fe , минералами Se . Содержит 11,82—12,63 % Sb . Является крайним членом нового изоморфного ряда стефанит—селеностефанит.

Бенлеонардит — $\text{Ag}_8 (\text{Sb}, \text{As}) \text{Te}_2 \text{S}_3$ встречен на месторождении

Бамболла (Мексика) в ассоциации с акантитом, гесситом, теллуридами серебра, пиритом, сфалеритом, самородным серебром. Содержит по К. Стенли и др., 7,3 % Sb.

Антимонпирсеит — Sb — аналог пирсеита, член изоморфного ряда пирсеит $(Ag, Cu)_{16} (As, Sb)_2 S_{11}$ — антимонпирсеит $(Ag, Cu)_{16} (Sb, As)_2 \times S_{11}$. Описан К. Френделем на месторождении Сонора (Мексика); содержит 9,65 % Sb.

Арсенополибазит — As — аналог полибазита, синоним пирсеита, член изоморфного ряда полибазита $(Ag, Cu)_{16} (Sb, As)_2 S_{11}$ — арсенополибазит $(Ag, Cu)_{16} (As, Sb)_2 S_{11}$. Содержит, по К. Френделю, 0,80 % Sb.

Серебряные минералы пирсеит и полибазит относятся, по И. Мишневой-Стефановой, к нескольким политипам, укладываемым в единый ряд состава: $Ag_{16} As_2 S_{11}$ — $Ag_{16} Sb_2 S_{11}$, с различными соотношениями As:Sb и примесью Cu ($Ag_{13-11} Cu_{3-5} As_2 S_{11}$ — $Ag_{13-11} Cu_{3-5} \times Sb_2 S_{11}$).

Арамайонт, обнаруженный Ю.С. Бородаевым и др. на Аляскитовом Sn — W месторождении в Якутии, является продуктом распада твердых сульфидных расплавов, происходившего в интервале температур 250–150°C, в результате которого образовались арамайонт-галенит-матильдитовые структуры. Арамайонт из этого месторождения содержит 24,27 % Sb; его формула: $Ag_{1,03} (Sb_{0,66} Bi_{0,35})_{1,01} S_{1,96}$.

Зоубекит — $AgPb_4 Sb_4 S_{10}$ новый Sb минерал из Пшибрама, ЧСФР, описан Л. Мегарской и др. Встречен в образцах Ag-полиметаллических руд из верхних горизонтов кварцево-карбонатно-сульфидных жил в ассоциации с сфалеритом, галенитом, аргентитом, тетраэдритом, дьуфоритом и буланжеритом. Содержит 27,39–28,53 % Sb. Является членом ряда: зоубекит—теремковит—овихиит — неопределенные минералы состава $Ag_2 Pb_7 Sb_8 S_{20}$ (минерал "C") и $Ag_2 Pb_{11} Sb_{10} S_{27}$.

В.В. Ивановым и В.И. Тескаевым описана новая Zn- и Fe-содержащая разновидность пираргирита — $Ag_3 Sb S_3$, ассоциирующая в субвулканогенных кварцево-сульфидных жилах золоторудного месторождения Белая Гора (Нижнее Приамурье) с собственно пираргиритом, а также электрумом, стефанитом, миаргиритом и др. Содержание Sb — 17,48–22,48 %; кристаллохимическая формула: $(Ag_{2,58} Fe_{0,30} Zn_{0,18})_{3,06} \times (Sb_{0,77} As_{0,28})_{1,05} S_{2,89}$.

Ag-содержащий колорадоит — $(Ag, Hg) Te$ обнаружен З.И. Хамрабаевой при изучении музейных образцов из золоторудного месторождения Зод в Армении. Минерал ассоциирует в кварцевых жилах с различными теллуридами, среди которых преобладают теллуриды Bi; отмечены также гессит, полидимит, арсенопирит и др. Содержит 46,36 % Hg.

Колорадоит — $HgTe$, возможно также Ag-содержащий, диагностирован Ш.О. Амиряном на Зодском, а П.С. Бернштейном — на Меградзорском золоторудных месторождениях в Армении. Содержит 61,14 % Hg. Ассоциирует с гесситом, петцитом, сильванитом, алтаитом, калаверитом и другими теллуридами.

Ассоциация ртути и сурьмы с платиной и платиноидами

Pt-содержащие руды практически всегда, в той или иной степени, обогащены Hg и Sb, что объясняется геохимическим родством этих элементов с металлами платиновой группы. В учебнике минералогии А.Г. Бетехтина 1950-го года и в др. работах "дозондового" периода приводится описание только четырех минералов из группы Hg- и Sb-содержащих платиноидов: потарита (Pd, Hg), стибиопалладинита (Pd_3Sb), Hg-содержащего аллопалладия (Pd), Sb-содержащего сперрилита ($Pt \times As_2$). В последние годы, в связи с совершенствованием методов микроанализа, открыт дополнительно целый ряд платиново-ртутных и платиново-сурьмяных и других минералов.

Классификация минералов из группы платины и платиноидов представляет большие трудности из-за сложности их диагностики. О.Е. Юшко-Захаровой предложена систематика минералов класса интерметаллов, куда входит большая часть рассматриваемых минералов. Ею выделены соединения металла А с металлом В и металла А с полуметаллом Х. Максимальное число интерметаллических соединений характерно для Pt и Pd. Металлы и интерметаллы Hg, Sb, As образуют соединения двухкомпонентного состава, Pt, Bi, Te — трех- и двухкомпонентного.

Значение собственно платиновых месторождений, как возможных источников попутных Hg и Sb, невелико, однако Pt и платиноиды — неременная составная часть Cu—Ni — колчеданных руд сегрегационно-магматического генезиса (Садбери, Норильск и др.). Это, учитывая крупные размеры месторождений данного типа, позволяет ставить вопрос о возможности попутного получения из них как Hg, так и Sb, причем не столько за счет платиновых и других Hg- и Sb-содержащих минералов, сколько за счет основных рудных сульфидов, обогащенных изоморфно входящими в их состав Hg и Sb. Отметим, что значительная часть выделенных минералов платины и платиноидов, особенно Hg- и Sb-содержащих, еще точно не идентифицирована и поэтому некоторые из них пока не получили собственных наименований. Почти все они ассоциируют с массивами ультраосновных пород [7].

Л. Кабри и А. Налдретт выделяют 11 типов Pt-содержащих месторождений, для которых они приводят список минералов платиновой группы, состоящий из наиболее распространенных их разновидностей, из них только в одном — изомертьерите $Pd_{11}(As, Sb)_4$ — минералообразующим компонентом является Sb. Все остальные минералы платиновой группы, в том числе Sb- и Hg-содержащие, указанными авторами относятся к очень редким образованиям.

В последние годы обнаружен ряд новых палладиево-сурьмяных минералов — садбериит, винцентит, мартиит, изомертьиит и др. Возможно, что некоторые из них будут представлять интерес в качестве потенциального источника палладия. Так, заметные количества изомертьиита, в сочетании с атенеитом и стибиопалладинитом, установлены в арсенопалладинитовом концентрате из Итабира, Минас Жераис, Бразилия. Pt—Au — концентраты из отложений р. Киам-Канап (о. Борнео)

содержат винцентит. О.Е. Юшко-Захаровой описано большое количество минералов этой группы, выявленных в Cu—Ni месторождениях Карелии и Красноярского края. Ряд новых минералов открыт А.Д. Генкиным.

Первые находки арсеноантимонидов и арсеностаннидов палладия в СССР были сделаны в 1963 г. Л.В. Разиным и Л.С. Дубакиной, описавшим ряд таких минералов из класса интерметаллических соединений. Позже близкие по составу им минералы были обнаружены также в рудах Cu—Ni месторождений Красноярского края. Мартиит — Pd, Cu_{3+x} (Sb, As) содержит (в %): Sb 15,3—24,7, Pd 67,7—72,9, Rh до 0,5, Pt до 0,1, Ag до 2,1 Au до 0,3; стибнопалладинит (Pd, Cu)_{5+x} Sb₂ 31,2 Sb, 67,8 Pd; станноантимонид палладия (Pd, Ag)_{5-x} (Sb, Sn)₂ — 18,2 Sb, 66,3 Pd, 1,7 Ag, 14,3 Sn; стибностаннид палладия (Pd, Ag)_{2-x} (Sn, Sb) — 13,1 Sb, 60,4 Pd, 2,0 Ag, 26,0 Sn; арсеностанниды палладия (Pd, Ag)_{2-x} x (Sn, As, Sb) 2,0—2,3 Sb, 57,1—61,8 Pd, 24,6—32,0 Sn; ассоциируют они с станнопалладинитом, арсеностаннидом палладия и др.

Большая часть минералов из группы платины и платиноидов выявлена в месторождениях, ассоциирующих с массивами ультраосновных пород. Последние и сами отличаются повышенной платиноносностью. Так, ультрабазиты, развитые в северо-восточной части Канады (мыс Смита), характеризуются, по Х. Диллон-Лейтчу и др., высокой концентрацией платины и платиноидов, в том числе и в виде соединений с сурьмой — ее содержание в породах достигает 22 г/т. Секущие рудные жилы, образовавшиеся в ходе регионального метаморфизма (зеленосланцевые фации), содержат и ряд редких сурьмяных минералов из группы платиноидов: садбериит (Pd Sb), тестибиопалладинит (Pd Sb Te), еще не идентифицированный минерал состава Pd₃ Sb₂ Te₂ (?); отмечен также ульманнит (Ni Sb S), ассоциирующий с сперрилитом (Pt As₂), меренскиитом (Pd Te₂), электрумом и др.

В ультрабазитах, развитых на Урале, Ю.А. Волченко и др., А.Г. Мочалов и др.; определили девять Hg- и Sb-содержащих минералов Pt, Pd, Jr и Rh, среди которых не все еще точно диагностированы. Выделено три Hg-содержащих и шесть — Sb-содержащих минеральных образований: атенеит — (Pd, Hg)₃ As, минерал состава (Hg, Pd), Hg-содержащий минерал состава Pd Te (?), толовкит — Jr Sb S, генкинит — (Pt, Pd)₄ Sb₃, мартиит (?) — Pd₅ (Sb, As)₂, арсенопалладинит — Pd₃ (As, Sb) и минералы состава Rh Sb S и (Pt, Pd) (Bi, Sb).

Т.С. Тимофеевой доказана повышенная платиноносность полисульфидных руд и ряда месторождений, не связанных с гипербазитами. Интересна установленная этим автором геохимическая связь платины и платиноидов с ртутью и сурьмой в наиболее низкотемпературных ("удаленных") телетермальных месторождениях. Объясняется это как геохимическим родством ртути и платины, так и ролью изотонических связей. Наличие платины и платиноидов в киновари из месторождений Центрального Таджикистана было подтверждено О.В. Вершковской и Е.Н. Горшковым.

Среди последних находок преобладают минералы — соединения платины и платиноидов с сурьмой.

Тамагамит — $Pd_{2,99} Hg_{1,0} Te_{3,01}$. Определен Л. Кабри и др. в рудах медного месторождения Тамагами (Онтарио), где он образует включения в халькопирите. Ассоциирует с меренскиитом, эмпресситом, гесситом. Содержит 22,1 % Hg. В парагенезисе с тамагамитом был установлен еще один $Pd-Hg-Ag$ — теллурид, ближе неопределенный.

Генкинит — $(Pt, Pd)_4 Sb_3$ был открыт Л. Кабри и др. при изучении образца хромитовой руды, отобранного на старом платиновом руднике Онвервах в Трансваале. Он ассоциирует со сперрилитом, $Pt-Fe-Cu-Ni$ твердыми растворами, платарситом, рутенарсенитом, стибнопалладинитом, мертьеритом—П и неидентифицированными минералами из группы оксидов $Pt-Pd-Rh$, а также хромитом. Он содержит (в %): 35,2–36,8 Sb, Pt 41,9–47,7, Pd 9,0–14,6, Rh 1,5–7,4 и другие компоненты; средний его состав, с учетом элементов-примесей, соответствует формуле: $Pt_{2,45} Pd_{1,34} Rh_{0,15} Ni_{0,01} Sb_{2,99} As_{0,04} Bi_{0,02}$. Минерал, судя по данным синтеза искусственных соединений типа $Pt_3 Sb_2$, $Pt_4 Sb_3$, $(Pt, Pd)_4 Sb_3$ и $(Pt, Pd)_3 Sb_2$, отлагался при температуре не менее 675–700°C. М. Таркьян и др. описывают подобного типа природное соединение из месторождения Драйкоп (ЮАР), по составу отвечающее основной формуле $(Pt, Pd)_3 Sb$, а с примесями — $(Pt_{2,38} Pd_{1,65})_{4,03} \times (Sb_{2,77} Sn_{0,13} Bi_{0,07})_{2,97}$; самостоятельного названия этот минерал к 1975 г. еще не получал. Возможно, что это Sn-содержащий генкинит, лишенный Rh.

Штумпфлит — $Pt (Sb, Bi)$; содержит (в %) 26,1–27,3 Sb, 57,0–67,5 Pt, 1,7 Pd и 16,3 Bi, что соответствует формуле $Pt_{1,00} (Sb_{0,73} Bi_{0,27})_{1,00}$. Встречен З. Йоганом и др. в платиновых концентратах рудника Дракон в Трансваале (ЮАР) вместе с геверситом, сперрилитом, самородной Pt, стибнопалладинитом и др. Предложенное название применяется для минералов состава $Pt Sb$ и $Pt (Sb, Bi)$ в случае, если $Sb > Bi$.

Геверсит — $Pt Sb_2 - Sb$ — аналог спериллита; содержит 51,5 % Sb и 45 % Pt. Обнаружен Е. Штампфлем в концентрате платиновых руд на месторождении Драйкоп в Бушвельдском комплексе (Трансвааль, ЮАР). В этом же концентрате указанным автором выявлено еще девять точно не идентифицированных минералов подобного состава: $Pt (Sb, Bi)$, содержит (в %): 26,4 Sb, 50,5 Pt и 15,3 Bi; $Pt Sb$, 34,7 Sb и 50,5 Pt, и др.

Боровскит — $Pd_3 Sb Te_4$ диагностирован А.А. Яловой и др. в массивных пентландит-халькопирит-пирротиновых рудах Хаутоваарского $Cu-Ni$ — колчеданного рудопроявления в Карелии. Образует включения в пирротине и халькопирите, иногда в виде сростков с алтаитом. Содержит (в %): 10,92–11,0 Sb, 31,90–32,94 Pd и 1,25 Pt.

Таймырит — $(Pd, Cu, Pt)_3 Sn$. Описан В.Д. Бегизовым и др. на $Cu-Ni$ месторождении Талнах. Содержит 1,8–7,4 % Sb. На этом основании можно выделить Sb-содержащую разность указанного минерала.

Винцентит — $(Pd, Pt)_3 (As, Sb, Te)$ обнаружен в $Pt-Au$ — концентратах

тах из россыпей в аллювиальных отложениях р. Риам-Канан на юго-востоке Борнео. Его состав, по Е. Штампфлю и др., изменяется от $(Pd_{5,32} Pt_{0,68}) (As_{0,90} Sb_{0,48} Te_{0,55})$ до $(Pd_{5,17} Pt_{0,83}) (As_{0,89} Sb_{0,70} x Te_{0,45})$; содержит (в %): 6,3–9,3 Sb, 59,6–61,3 Pd и 14,4–17,6 Pt.

Миниерит — $Pd Bi Te$ является, по Дж. Чилдсу и др., структурным аналогом ульманнита ($Ni Sb S$) и пирита. Иногда содержит примесь Sb.

Садбериит — $Pd Sb$ обнаружен Л. Кабри и др. на известном $Cu-Ni$ месторождении Садбери (Онтарио, Канада) в ассоциации с кобальтином, маухеритом, брейтгауптитом, галенитом, никелином и халькопиритом. Его состав изменяется от $(Pd_{0,98} Ni_{0,02}) (Sb_{0,96} Bi_{0,03} As_{0,03})$ до $(Pd_{0,63} Ni_{0,37}) (Sb_{1,01} Bi_{0,01} As_{0,02} Te_{0,02})$.

Мартиит — $Pd_3 (Sb, As)_2$ диагностирован Г. Десбороугхом и др. в виде отдельных (до 0,5 мм) зерен в россыпных Pt-конcentратах района Гудньюс-Бей на Аляске. Образует сростки с другими минералами платиновой группы, хромитом, лауритом, самородным Au и др. Содержит в одном случае 15,2–25,5 % Sb, в другом 23,4–25,5 %; Pd 70,8–74,0 %. Отношение Sb:As изменяется от 1:1 до 1,6:0,4.

Гексастибиопалладинит — недостоверное определение.

Аллопалладий — стибиопалладинит; название дискредитировано.

В ирарсите из Шетландского офиолитового комплекса на одноименных островах М. Таркианом и др. установлена заметная примесь сурьмы, входящей в состав включений типа $Jr-Sb-S$, $Rh-Sb-S$ и $Rh-Ni-Sb$, представляющих собой, по-видимому, самостоятельные минеральные образования.

Толовкит — $Jr Sb S$ — новый сульфoантимонит иридия, найденный в россыпях р. Толовки (Северо-Восток СССР). Встречен в сростках платинометаллических минералов и сосредоточен в осмириде. По данным Л.В. Разина и др., содержит (в %): 34,58 Sb, 55,30 Ir, 0,47 Pt, 0,31 Os; формула: $(Jr_{0,993} Pt_{0,009} Os_{0,006} Ni_{0,006})_{1,014} Sb_{0,993} S_{0,993}$.

Ртуть- и сурьмосодержащие руды
легирующих, редких и малых металлов

Ассоциация ртути и сурьмы с вольфрамом

Сурьмяные минералы, главным образом из группы блеклых руд являются обычной составляющей, хотя в большинстве случаев и второй степенной, вольфрамовых руд. При обогащении последних попутно получается и некоторое количество полисульфидного концентрата, оцениваемого главным образом по содержанию в нем висмута. Успешно разрабатываются и комплексные сурьмяно-вольфрамовые (иногда ртутьсодержащие) месторождения жильного типа (Воси и др. в КНР, Саншайн в США и др.). Промышленное значение имеют стратиформные месторождения "трехэлементной" рудной формации ($Hg-Sb-W$) в черносланцевых толщах. В последние годы ртутно-вольфрамовые (иногда с сурьмой) руды выявлены и в телетермальных ртутных месторож-

дениях листовенитового типа. Однако комплексные ртутно-сурьмяно-вольфрамовые минералы практически не известны. Установлено лишь наличие примесей этих элементов в минералах отдельных групп.

В киновари из комплексных ртутно-сурьмяно-мышьяковых и полисульфидных месторождений примесь вольфрама достигает 0,00%, в антимоните — 0,01 %; шеелит из ртутно-сурьмяно-вольфрамовых месторождений содержит до 0,1 % Sb.

К трехэлементной (Hg—Sb—W) рудной формации относятся стратиформные сурьмяные месторождения гор Кройцекк в Австрии. Представлены они согласно-секущими, переходящими местами в штокверки, рудными телами в черных битуминозно-глинистых сланцах и метавулканитах нижнего палеозоя. Подобные рудные тела в Каринтии сложены в основном антимонитом, ассоциирующим с другими минералами, — Hg-тетраздритом, Sb-теннантитом, раммельсбергитом, парараммельсбергитом, ульманнитом, стибиолоюцитом, кермезитом, Sb-арсенипиритом, самородной сурьмой. По данным У.А. Асаналиева и др., постоянное присутствие Sb и Hg установлено и в полиметаллических, золотых, редкометалльных и других рудах согласных стратиформных залежей в углеродсодержащих палеозойских сланцевых толщах Тянь-Шаня.

П.Н. Горчаковым и др. доказано наличие кондиционных содержания вольфрама на Тамватнейском ртутном месторождении (Чукотка), где он выделяется в виде тунгстенита, а также, в подчиненном количестве шеелита, гюбнерита, ферберита, вольфрамита и тунгстита. Тунгстенит в зонах листовенитизации тесно ассоциирует с киноварью; в рудах отмечаются также реальгар, пирит, марказит, сульфиды Ni и Co. По В.Н. Воеводину, образование в больших количествах столь редкого обычно вольфрамового минерала как сульфид вольфрама — тунгстенит объясняется экстремально высоким восстановительным потенциалом гидротерм — за счет повышения концентрации сероводорода и появления свободного водорода. Тунгстенит и тунгстит содержат заметную (0,1 %) примесь ртути, что позволяет выделить ртутистые их разновидности — Hg-тунгстенит — WS_2 и Hg-тунгстит — $WO_2(OH)_2$.

Тунгстенит и шеелит установлены П.Н. Горчаковым и др. и на Чонкойском ртутном месторождении в Южной Фергане, также относящемся к листовенитовому типу. Они выявлены и на упомянутых выше стратиформных месторождениях Австрии.

Ассоциации ртути и сурьмы с оловом

В ряде рудоносных зон и поясов установлена металлогеническая (геохимическая), а иногда и генетическая (чаще — парагенетическая) связь оловянного оруденения с ртутно-сурьмяным. Особенно характерно это для Тихоокеанского глобального рудного пояса. Отмечается большая связь оловянного оруденения с сурьмяным (вплоть до образования сложных олово-сурьмяных минералов и рудных тел с комп-

лексным олово-сурьмяным оруденением), чем с ртутным. Для таких рудных районов, по данным В.В. Онихимовского и Ю.Б. Сазанова, характерно наличие широких ореолов гипогенного рассеяния ртути вокруг некоторых оловорудных узлов (Комсомольский и др. на Дальнем Востоке) и повышенная ртутоносность сульфидов в оловянных месторождениях касситеритово-полисульфидной рудной формации.

Одним из немногих Hg- и Sn-содержащих минералов является великит — $(\text{Cu, Zn})_{3,75} \text{Hg}_{1,75} \text{Sn}_2 \text{S}_8$, открытый В.И. Степановым, В.Ю. Волгиным и др. на Хайдарканском ртутно-сурьмяно-мышьяковом месторождении, где он встречен в ассоциации с киноварью, антимонитом и рядом сложных сульфосольных минералов. Еще в 1932 г. А.А. Сауков установил наличие примеси Sn в образцах киновари из этого месторождения. Несколько позже на участке Зархар были выявлены выходы полиметаллических руд, связанные со штоком пород диорит-сиенитового состава, в составе которых в 1950 гг. было установлено наличие вкрапленности касситерита (в виде "деревянистого олова"). Таким образом, минералы из группы Hg — Sn для Хайдарканского месторождения — явление не случайное, тем более, что и в региональном плане — в масштабах Южно-Ферганского ртутно-сурьмяного рудного пояса — намечается металлогеническая (геохимическая) связь ртутно-сурьмяного оруденения с оловянным (имеются в виду оловорудные проявления осевой части Алайского хребта). Несмотря на то, что в 1982 г. появилось сообщение о дискредитации названия великит, как недостаточно обоснованного, сам факт наличия минерального вида, в котором Hg и Sn объединены воедино, сомнений не вызывает.

Типичным представителем комплексных олово-сурьмяных месторождений является Сарыджазское в Северной Киргизии, относящееся, по А.С. Крючкову и Н.И. Дорошенко, к скарново-гидротермальному (плутоногенному) типу. На долю сурьмы в его рудах приходится около 30 % извлекаемой стоимости металлов. В рудах соседнего с Сарыджазским оловянного месторождения Аtdжайляу Н.Н. Щетниковым установлено наличие Sb в касситерите — до 0,05 %, что обусловлено общим повышенным геохимическим фоном этого элемента для района в целом. Такие же содержания (до 0,04 %) Sb характерны и для молибденита, пирита, пирротина, сфалерита и галенита (до 0,1 %). Здесь же Н.Н. Щетниковым и др. открыт новый минерал Sb, названный пудовкинитом $(\text{Pb, Fe, Bi}) (\text{Sb, S})_3$. Он содержит 26,9—30,3 % Sb. Этот минерал может иметь и практическое значение, из-за значительных его концентраций в оловянных рудах.

Одним из наиболее распространенных Sn—Sb минералов является франкит — $\text{Pb}_5 \text{Sn}_3 \text{Sb}_2 \text{S}_{14}$. Для редкометалльных месторождений Средней Азии он впервые был описан Т.М. Мацокиной.

Стистайт совместно с самородным Pb встречен М.Т. Гугучи и др. в шлихах из долины р. Ангрэн. В Северо-Нуратинском хребте стистайт также обнаружен в шлихах В.И. Кудряшовой, но уже в ассоциации с самородным Sn и неопределенным минералом состава $\text{Cu} (\text{Sn, Sb})$. Стистайт — SnSb , содержащий 43,1 % Sb, диагностирован также Э.П. Ни-

колаевой и др. в сростках с минералом состава $\text{Cu}(\text{Sn}, \text{Sb})$, содержащим 8,2 % Sb. Стистаит — с кристаллической формулой $(\text{Sn}_{1,123} \text{Sb}_{0,273} \times \text{Cu}_{0,005})$ и Sb-содержащий минерал состава $\text{Cu}_6 \text{Sn}_5$ описаны Д. Розе из Au-Pt россыпного месторождения Рио-Тамана (Колумбия). Еще один выявленный здесь же сурьмяный минерал, еще не получивший названия, имеет формулу $\text{Cu}_{5,265}(\text{Sn}_{4,395} \text{Sb}_{0,605})_5$.

На медно-молибденовом порфириновом месторождении Магги в Британской Колумбии (Канада) Дж. Джамбором и др. охарактеризованы оловоносные сульфиды — моусонит, станноидит и винсьеннит, образующие вкрапленность в тонких кварц-пирит-теннантитовых прожилках.

Винсьеннит в 1985 г. был описан как новый минерал из кварц-баритовых прожилков на пиритовом месторождении во Франции и полиметаллическом — в Чили. Его идеальная формула: $\text{Cu}_{10} \text{Fe}_4 \text{Sn}(\text{As}, \text{Sb})\text{S}_{16}$.

Окартит — $\text{Ag}_2 \text{SnFeS}_4$ из месторождения Сан-Хосе в Боливии содержит, по М.Г. Добровольской и др., до 0,05 % Sb. Сурьмосодержащими являются джуноит ($\text{Cu}_2 \text{Pb}_3 \text{Bi}_8 \text{S}_{16}$) и пекоит ($\text{CuPbBi}_{11} \text{S}_{18}$) — минерал системы $\text{Cu} - \text{Pb} - \text{Bi} - \text{S}(\text{Se})$. На территории СССР они впервые были выявлены В.А. Коваленкером и др. на Кочбулакском жильном полисульфидном месторождении (Восточный Узбекистан), где джуноит содержит (в %): 0,70—1,39, а пекоит 0,45—2,75 Sb. Наличие столь заметных количеств Sb дает основание для выделения Sb-джуноита и Sb-пекоита. Формула последнего, рассчитанная указанными авторами: $\text{Cu}_{0,96} \text{Pb}_{0,84}(\text{Bi}_{10,66} \text{Sb}_{0,43} \text{As}_{0,18})_{11,27}(\text{S}_{17,19} \text{Se}_{0,68})_{17,87}$.

Потосиит — $[\text{Pb}_{5,91} \text{Ag}_{0,07} \text{In}_{0,09}] \Sigma_{6,07} \text{Sn}_{1,99} \text{Fe}_{0,99} \text{Sb}_{1,93} \text{S}_{14,07}$. Это новый, очень редкий минерал группы цилиндрит — франкеита (Sb-содержащая сульфосоля). Описан М. Вольфом и др. из Ag-полиметаллического месторождения Потоси в Боливии. Содержит 9,91—12,1 % Sb; его формула: $\text{Pb}_{24,0} \text{Sn}_{8,78} \text{Fe}_{3,74} \text{Ag}_{0,16} \text{Sb}_{7,83} \text{S}_{55,63}$. Обнаружен также С. Кисиным и др. в виде полнокристаллических агрегатов в галените на месторождении Кассиар в Британской Колумбии.

Соболевскит — $\text{Pd}_2(\text{Sn}, \text{Sb})$, новый Sn-Sb-содержащий минерал из Cu-Ni-колчеданных магматически-сегрегационных месторождений Норильской группы. Описан в 1985 г. О.В. Петровым.

Список комплексных Sn-Sb минералов будет, по-видимому, расширен, о чем косвенно свидетельствуют результаты экспериментального воссоздания химических соединений подобного состава. Так, синтетический инкаит — $\text{Pb}_4 \text{Sn}_2^2 \text{Sb}_2^3 \text{Sn}_2 \text{S}_{14}$, по Г. Мону и др., может замещаться цилиндритом, образуя при этом ряд форм промежуточного состава.

По данным В.А. Коваленкера и др., в субвулканогенных Au-Ag месторождениях Средней Азии приповерхностного (малоглубинного) типа широко проявлены парагенезисы сульфостаннатов Cu и Fe: родостаннин, курамит, кестерит, черниит, изостаннин, хемусит, киддкрикит, винсьеннит (до 2,72 % Sb), минерал V (до 0,73 % Sb), минерал IV, вольфсонит (до 3,23 % Sb), среднее 0,94 %, минерал III (до 3,87 % Sb), моусонит

сонит, минерал I (до 6,41 % Sb), чаткалит, мохит, станноидит, "купро-станноидит" (до 4,65 % Sb), минерал VI (до 1,41 % Sb), минерал VII (до 2,08 % Sb), а также купростаннат Hg-великит $Cu_4 Hg_2^{2+} Sn_2^{4+} S_8$ и купростаннит, Sb-минерал II $Cu_{11} Fe_4 (Sn, As, Sb)_2 S_{16}$, содержит от 2,37 до 3,66 % Sb, среднее 2,78 %. Почти все они в тех или иных количествах содержат Sb. Общая формула сульфостаннатов — $Cu (Ag) - Fe (Zn, Cd \dots) - Sn-S$.

В коре выветривания рапакивиподобных гранитов Корсунь-Новомиргородского массива И.Ф. Шраменко и др. установлены заметные (до 4 мм) выделения интерметаллических соединений Sn, Sb и Pb, а также самородные Fe и Zn, образовавшиеся, как полагают авторы, из рудоносных паров в процессе застывания гранитного расплава. Выделения имеют микропорфировую структуру. "Порфиновые" образования (β -фаза) состоят в основном из Sb (40,1–41,2 %) и Sn (41,7–43,5 %), в подчиненном количестве присутствуют Pb (15,7–16,2 %), "цемент" (α -фаза) — из Pb (70,0–75,6 %), остальное — Sb (7,0–9,2 %), Sn (10,6–13,2 %) и Cu (3,0–4,5 %). α -фаза отнесена к Pb-стистаиту, а β -фаза представляет собой твердый раствор соответствующих элементов.

На вулканогенном жильном Sn-полиметаллическом месторождении Южное в Приморье Н.С. Бортниковым и др. была обнаружена редкая ассоциация Sb-минералов: самородная Sb, дискразит и гудмундит. Они встречаются совместно с джемсонитом, тетраэдритом, фрейбергитом, буланжеритом, менегинитом, кичоварью и др. Состав изучавшихся образцов дискразита — $Ag_{3,25} Sb$ гудмундита — $Fe_{1,03} Sb S$. Самородная Sb развивается по буланжериту, гудмундит — по джемсониту.

Сурьмянистый моусонит описан Э.М. Спиридоновым и др. из вулканогенного месторождения Кайрагач в Тянь-Шане, где он тесно ассоциирует с Bi-As-Te-тетраэдритом и As-Sb-Sn- и Sn-A-Sb — колуситом. Содержит от 1,04 до 3,06 (среднее 2,54) % Sb; его формула: $Cu_{6,06} (Fe_{1,78} Zn_{0,05})_{1,83} (Sn_{0,82} As_{0,06} Sb_{0,18} Mo_{0,04} Ge_{0,02})_{1,12} S_{7,97}$, другой вариант — $Cu_{26} Fe_2 As_2 Sb_2 Sn_2 S_{32}$. В.А. Коваленкером на одном из золоторудных месторождений этого же района был диагностирован As-Sb-станноидит (Sb-As-моусонит), содержащий 2,3 % Sb.

Sb-колусит — $Cu_{26} V_2 As_2 Sb_2 Sn_2 S_{32}$, выявленный на месторождении Кайрагач Э.М. Спиридоновым, содержит 4,91–8,27 % Sb. Ассоциирует с блеклыми рудами, сульфосолями Sn, сульфотеллуридами, сульфоселенидами Bi, выделяясь вместе с Te-тетраэдритом и Sb-моусонитом. Здесь же установлены еще две разновидности этого минерала: As-Sb-Sn-колусит — $Cu_{26} As_{1,60} Sb_{1,69} Sn_{2,54} Ge_{0,05} Mo_{0,16} S_{32}$ и Sn-As-Sb-колусит — $Cu_{26} As_{1,67} Sb_{2,18} Sn_{1,56} Ge_{0,07} Mo_{0,18} S_{32}$. Ранее были описаны Sn-As-колусит — $Cu_{26} As_{3,81} Sb_{0,18} Sn_{1,66} Te_{0,11} S_{32}$ (месторождение Бьют в Монтане, по Р. Ландону и др.), Ge-Sn-As-колусит — $Cu_{26} As_{3,92} Sb_{0,25} Sn_{1,85} Ge_{0,50} S_{32}$ (месторождение Лорано, по П. Лоранди и др.). Позже этот минерал был выявлен Л.Я. Крапивой и др. на колчеданно-полиметаллическом месторождении Сан-Фернандо (Куба), где он образует рассеянную вкрапленность в рудах наиболее поздней

барит-кварц-галенит-сфалеритовой ассоциации. Содержит до 1,4 % Sb. Его кристаллохимическая формула — $\text{Cu}_{26} \text{V}_2 (\text{As}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Fe})_6 \text{S}_{32}$.

Sb-некрасовит — $\text{Cu}_{26} \text{V}_2 \text{Sn}_6 \text{S}_{32}$, новый минерал группы колусита, описанный В.А. Коваленкером и др. для сульфидно-полиметаллического месторождения Кайрагач, содержит 4,08–4,31 % Sb; его кристаллохимическая формула: $\text{Cu}_{18} (\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zn})_8 (\text{V}, \text{Fe})_2 (\text{Sn}, \text{As}, \text{Sb})_6 \times \text{x} (\text{S}, \text{Se})_{32}$.

Оловосодержащий люционит впервые найден в СССР М.И. Новгородцевым и др. в Au-сульфидно-кварцевых жилах Кураминского хребта в ассоциации с тетраэдритом, голдфилдитом, Zn-станнином. Содержит 12,6–23,5 % Sb; его формула — $\text{Cu}_3 (\text{Sb}, \text{As}, \text{Sn}, \text{Te}) \text{S}_4$.

Цилиндрит из Боливии имеет формулу $\text{FePb}_3 \text{Sn}_4 \text{Sb}_2 \text{S}_{14}$ (Е. Маковицки). Инкаит — новый минерал из этой же группы отвечает составу $\text{FePb}_{3,3} \text{Ag}_{0,3} \text{Sn}_{3,6} \text{Sb}_2 \text{S}_{13}$.

Тетравикманит — $\text{Mn}^{2+} [\text{Sn}^{4+} (\text{OH})_6]$ впервые на территории СССР (на Памире) установлен С.И. Коваленко и др. Он образуется при участии низкотемпературных гидротерм в миаролитовых полостях ортоклазовых пегматитов в ассоциации с альбитом, данбуритом и турмалином. Содержит заметную примесь Sb.

Ассоциация ртути и сурьмы с молибденом

Ртуть- и сурьмосодержащие сульфиды молибдена — минералы, характерные для стратиформных месторождений ртути и сурьмы двух гетерогенных типов: черносланцевого и карбонатного (доломитового). В первом случае они ассоциируют в пропластках окремненных сланцев с оксидно-силикатными минералами ванадия, а также иногда урана, образуя в совокупности маломощные залежи убогих комплексных Mo–V–U руд с примесью Hg и Sb. К этому же типу относятся и детально описанные месторождения трехэлементной рудной формации — Hg–Sb–W (Альпы, Турция). Во втором случае сульфиды молибдена в виде заметных скоплений голубовато-серого иордизита входят в состав киноварьсодержащих карбонатно-битумных брекчий, связанных с зонами дробления в доломитах (месторождение Бэймаодун в Южном Китае). Содержание иордизита местами достигает первых процентов.

Иордизит, развитый непосредственно на ртутно-сурьмяных месторождениях и парагенетически тесно ассоциирующий с киноварью и антимонитом, содержит соответственно до 1 % Hg и до 3 % Sb; последняя входит, по-видимому, изоморфно в состав сульфида молибдена, а ртуть, скорее всего, выделяется в виде микровключений киновари. Иордизит — MoS_2 , описанный К.В. Скворцовой и др., содержит в одном случае (крупнокристаллический молибденит) 1,18, в другом (собственно иордизит) 1,95–2,66 % Sb. По аналогии с другими ртуть- и сурьмосодержащими минералами можно и в данном случае выделить две разновидности иордизита — Hg-иордизит и Sb-иордизит.

Фемолит — $\text{Mo}_5 \text{FeS}_{11}$, впервые описанный в 1964 г. К.В. Сквор-

цовой и др., в 1980 г. выявлен Р.А. Абдуллаевым на Большом Кавказе в стратиформных полисульфидных залежах, локализующихся в пластах графитизированных сланцев. Ассоциирует с антимонитом, молибденитом, а также пиритом, марказитом, мельниковитом, халькопиритом, арсенопиритом, сфалеритом, пентландитом, кварцем, кальцитом, графитом. Содержит 1,5 % Sb. Эту разновидность железистого сульфида молибдена можно выделить в качестве Sb-фемолита.

А.Х. Турусубековым и др. описан новый Sb-содержащий свинцовый дисульфид молибдена, выявленный на стратиформном колчеданно-полиметаллическом месторождении Кульчулак в Алмалыкском меднорудном районе (УзССР). Мелкие ксеноморфные выделения этого минерала ассоциируют с галенитом, корродируя пирит, сфалерит и доломит. Содержание Sb достигает 1,4 %, Mo — 44,5, Pb — 16,0 %. По составу он близок ранее установленным сложным дисульфидам Mo: кастениту (CuMo_2S_3), фемолиту ($\text{FeMo}_5\text{S}_{10}$), хемуситу ($\text{Cu}_6\text{SnMoS}_8$) и др., также обычно содержащим примесь Sb. Таким образом, геохимическая общность Sb и Mo — явление не случайное.

М. Расми приводит данные о высоком (до 0,1 %) содержании Hg в вульфените из зоны окисления полиметаллических месторождений Египта, расположенных в прибрежной зоне Красного моря, характеризующегося наличием горячих Hg- и Sb-содержащих металлоносных илов и рассолов.

Ассоциация ртути и сурьмы с ванадием

С описанными выше минералами молибдена в породах черносланцевой формации ("коловратитовые руды") нередко ассоциируют и достаточно редкие сурьмосодержащие минералы ванадия, не всегда однако поддающиеся определению.

Стибиванит — Sb_2VO_5 найден на руднике Бука-делла-Вена в Апуанских Альпах, Италия, в ассоциации с пиритом, тетраэдритом, селиманнитом, рутилом, анатазом, баритом, кварцем, алланитом, бериллом и дербелитом (С. Мерлино и др.). Этот минерал обнаружен С. Кайманом и другими и на кварцево-жильном сурьяном месторождении Лейк-Джордж (Нью-Брансуик, Канада), где он встречается в тесной связи с самородной Sb, антимонитом, сенармонтитом и пиритом. Содержит 79,31 % Sb_2O_3 .

V-дербилит из рудника Бука-делла-Вена содержит, по М. Мелини, 18,11–19,6 % Sb_2O_3 ; его формула: $\text{Fe}_4^3\text{Ti}_3^4(\text{V}, \text{Sb}^3)\text{O}_{13}\text{OH}$. Изоструктурно связанный с ним Sb-томичит — $(\text{V}, \text{Fe})_4\text{Ti}_3(\text{As}, \text{Sb})\text{O}_{13}(\text{OH})$ содержит до 1,22 % Sb_2O_3 (Е. Никкел и др.).

Кобеллит из месторождений Восток-2 (Приморье) и Устарасай (Средняя Азия) является, по Г.Н. Нечелюстову и др., самостоятельным минеральным видом с кристаллохимической формулой $\text{Pb}_{13} \times (\text{Bi}, \text{Sb})_n \text{Sb}_5 \text{S}_{22}$.

Крупкаит — $(\text{Cu}_{1,20} \text{Pb}_{1,30} \text{Bi}_{2,69} \text{Sb}_{0,05} \text{S}_6)$, называвшийся ранее рецбаниитом — $\text{Cu}_2 \text{Bi}_{10} \text{S}_{19}$ (по одноименному месторождению в СРР), установлен на месторождении Добшина (ЧСФР), где он, по данным Л. Зака и др., содержит 0,5 % Sb. По составу и другим свойствам укладывается в ряд: хаммарит $(\text{Pb}_2 \text{Cu}_2 \text{Bi}_4 \text{S}_9)$ — линдстремит $(\text{Pb Cu Bi}_3 \text{S})$, с подчиненной фазой айкинита (Pb Cu Bi S_3) .

Ассоциация ртути и сурьмы с висмутом

Сульфосоли сурьмы и висмута насчитывают, по Э.Ф. Минцеру, шесть самостоятельных минеральных видов, в том числе один собственно Sb-Bi сульфид—хорбетсуит — $(\text{Bi, Sb})_2 \text{S}_3$, и пять сульфосолей: с никелем — гаухекорнит — $\text{Ni}_9 \text{Bi Sb S}_8$, с никелем, железом и мышьяком — тучекит — $(\text{Ni, Co, Fe})_9 (\text{Sb, As}) \text{S}_8$, со свинцом — кобеллит — $\text{Pb}_2 (\text{Bi, Sb})_2 \text{S}_3$, со свинцом и медью — джаскульскиаит — $\text{Cu}_x \text{Pb}_{2-x} (\text{Sb, Bi})_{2-x} \times \text{S}_5$ и с железом — гаравеллит — Fe Sb Bi S_4 . Последний представляет собой новый сурьяно-висмутый минерал из Cu-сидеритового месторождения Вапле-дель-Фригидо в Апуанских Альпах (Тоскана, Италия). По данным Ф. Грегорио и др., он тесно ассоциирует с тетраэдритом, Sb-висмутинитом, халькопиритом и сидеритом. Содержит 16,77 % Sb. Здесь же еще в прошлом веке были обнаружены Fe-тетраэдрит (копит) и Ni-тетраэдрит (фригидит); последний сейчас диагностируется как агрегатная смесь тетраэдрита и Ni-содержащих минералов — ульманита, пентландита и вазсита [3, В].

Для более полной характеристики Bi-содержащих минералов Sb и Hg приведем краткие справочные данные и о других минералах этого ряда. Ртуть с висмутом образует только один первичный минерал — петровицит, селенид — $\text{Cu}_3 \text{HgPb Bi Se}_5$. Сурьма и висмут входят в состав двух сложных оксидов и гидроксидов — первичного натровистантита — $(\text{Na, Cs}) \text{Bi} (\text{Ta, Nb, Sb})_4 \text{O}_{12}$ и вторичного висмутостибиконита — $(\text{Fe, Bi, Sb})_3 \text{O}_6 (\text{OH})$. Известен еще один минерал Sb-Bi из группы интерметаллических соединений Pt — штумпфлит — $\text{Pt} (\text{Sb, Bi})$. Таким образом, пока установлено только девять Sb-Bi минералов и один — Hg — Bi, кроме того, Э.Ф. Минцер [8] приводит перечень еще 16 Hg- и Sb-содержащих минералов Bi — от аллемонтита — Ag Sb (0,02 % Hg) до Bi — робертсонита — $\text{Pb}_3 (\text{Sb, Bi})_4 \text{S}_9$ (22 % Sb); в Hg-содержащем сурьяном минерале шватците установлено до 1,2 % Bi.

Висмутостибиконит — $\text{Fe}_{0,54}^{3+} \text{Bi}_{1,31}^{3+} \text{Sb}_{0,69}^{5-} \text{O}_7$ описан К. Валентой. Встречен в зоне окисления полисульфидных месторождений Шварцвальда в ассоциации с кварцем и баритом. Содержит 43,9 % $\text{Sb}_2 \text{O}_3$.

Натровистантит $(\text{Na, Cs}) \text{Bi} (\text{Ta, Nb, Sb})_4 \text{O}_{12}$ диагностирован А.В. Володиным и др. в гранитных пегматитах Коктогая и КНР.

С. Гресер и др. приводят новые данные о гиссените из месторождения Гиссен в Швейцарии. Предложена новая его кристаллохимическая формула: $\text{Cu}_{4,27} \text{Pb}_{51,75} \text{Bi}_{32,19} \text{Sb}_{7,79} \text{S}_{116,18}$; содержит 4,2 % Sb.

Э. Алксовиски и др. описали этот минерал также в рудах полиметаллического месторождения Бьерквистен в Норвегии. Они рассматривают его в качестве обобщенного Sb -ангита орторомбического изоморфизма обобщенного Sb . Его формула: $(Cu, Fe)_2 Pb_{26.4} (Bi, Sb)_{19.4} S_{114}$.

Л. Кесинг приводит описание нового Sb -содержащего минерала в виде из полиметаллического месторождения Изок-Лейк, названного изоклейкиитом; его кристаллохимическая формула: $Pb_{45.94} Sb_{22.30} S_{108.39}$. Встречается в ассоциации с галенитом, пирротинитом и пиритом. Содержит 13,3 % Sb . Указанный минерал в 1995 г. был описан М. Закрежским и др. на медно-кобальтовом месторождении Вена в Швеции, где он встречен в ассоциации с джалсколскитом, самородным Bi , галенитом, пирротинитом и самородной Sb . Содержит 11,67 % Sb . Его состав отвечает идеальной формуле $(Cu, Fe)_2 S_{114} Pb_{21.5} (Sb, Bi)_{19.5} S_{57}$.

Sb -камиллиарит ($Pb_5 Bi_4 S_{11}$) описан Н.Н. Мозговой и др. Вместе с Sb -лиллианитом он встречен на Шумиловском $Sn-W$ месторождении в Забайкалье. Его формула: $(Pb_{3.90} Ag_{0.09})_{3.99} (Bi_{5.09} Sb_{0.11})_{5.20} S_{11.31}$. Н.Н. Мозговой и др. детально изучены также разновидности минералов из группы $Sb-Bi$ сульфосолей, развитые на месторождении Аляскинское в Якутии, — Sb -густавит — $AgPb (Bi_{1.7} Sb_{1.3})_3 S_6$ (с преобладанием Bi) и Bi -андорит — $AgPb (Sb_{1.4} Bi_{1.4})_3 S_6$ (с преобладанием Sb). Это — минералы разной сингонии, но принадлежащие к единым системам: $Ag_2 S - PbS - Bi_2 S_3$ и $Ag_2 S - PbS - Sb_2 S_3$.

На Среднеголготайском золоторудном месторождении в Восточном Забайкалье Н.С. Бортниковым и А.И. Цепиным изучено семейство $Sb-Bi$ сульфосолей, в том числе Bi -содержащие сульфоантимониты: тинтинит (до 7 % Bi), бурнонит (до 5,5 %), буланжерит (до 5,6 %), овихиит (до 5 %); $Sb-Bi$ сульфосоли — Pb -айзоклейкиит — $Pb_{49} Fe_3 S_{114} Cu_6 Bi_{19} Sb_{20}$, яскульскиит — $Pb_{2+x} Cu_x (Sb, Bi)_{2-x} S_5$, а также ранее неизвестные минералы с эмпирическими формулами $Cu_2 Pb_6 (Sb, Bi)_{16} S_{31}$, $Cu_2 Pb_6 (Sb, Bi)_{15} S_{28}$ и минерал А — типа гиссенита — $(Cu_{3.83} Ag_{0.17})_4 Pb_{51.96} (Sb, Bi)_{40.03} S_{114}$.

Висмутосурьма — Sb, Bi , содержит 85 % Sb и 15 % Bi . Этот минерал встречен А. Волбортсом в ассоциации с сенармонтитом и стибиконитом в литиево-бериллиевых пегматитах Винтаньеми в Финляндии.

Купробисмутит из $Au-Ag$ -содержащих сульфидных руд района Огайо (штат Юта) содержит, по Ч. Тейлору и др., 0,08 % Sb .

В полиметаллических рудах Стрежанского месторождения в Казахстане И.В. Покровским и др. диагностированы сурьмяный бурсаит, сурьмяный лиллианит и висмутовый буланжерит, содержащие соответственно 7,8–14,7; 9,3 и 21,6 % Sb .

Sb -теллуrowисмутит, развитый на золоторудном месторождении Нуэво Потоси (Куба), содержит, по Л. Крамеру, 1,72–2,7 % Sb . Его кристаллохимическая формула: $(Bi_{1.63} Pb_{0.22} Sb_{0.14})_{1.99} Te_{3.00}$.

Г.Г. Павлова на примере Ag -сульфосольных месторождений Юстыдского рудного узла в Горном Алтае доказала наличие непрерыв-

ного ряда: антимонит—висмутин, крайние члены которого содержат соответственно до 18,9 % Bi (в антимоните) и до 19,7 % Sb (в висмутине). Промежуточный член этого ряда — хоробетсуит $(Sb, Bi)_2 S_3$ содержит 27,2—45,3 % Sb и 27,9—49,1 % Bi. На месторождении Асхатин указанным автором выделена новая разновидность сульфида сурьмы — Bi-антимонит.

Самородный висмут — Bi, как правило, содержит примесь Sb, в отдельных случаях весьма значительную. Так, Г.Г. Павлова в рудах упоминавшихся выше Ag-сульфосольных месторождений Горного Алтая установила, что развитый в них самородный Bi содержит от 0,06 до 13 % Sb. Это дает основания для выделения самостоятельной разновидности указанного минерала — Sb-висмута.

Ассоциация ртути и сурьмы с никелем и кобальтом

Ртуть- и сурьмосодержащие минералы никеля и кобальта встречаются сравнительно редко, но это, по-видимому, не отражает истинного положения дел: ведь значительная часть промышленно значащих месторождений ртути относится к листовитовому типу, структурно тесно связанному с гипербазитами, обогащенными как никелем, так и кобальтом. Руды месторождений этого геологопромышленного типа нередко содержат заметные выделения миллерита. Никелевые минералы характерны и для сурьмяных месторождений хр. Мерчисон в Южной Африке, контролирующихся глубинными разломами, служившими выводными каналами и для гипербазитовой магмы. Несмотря на то, что минералы описываемой группы не имеют самостоятельного промышленного значения, они могут играть оценочно-индикаторную роль, будучи свидетелями высокой степени интенсивности проявлений рудообразующих процессов [7].

Для комплексного многокомпонентного месторождения Шварцлео (Зальцбург, Австрия), разрабатывавшегося еще с XV века, типоморфной является геохимическая ассоциация $Cu-Ni(Co)-Pb-Ag-Hg$. В первую стадию выделялись мезитит, брейнерит, пистомезит, борнит, халькопирит, тетраэдрит, пирит, полидимит, миллерит, моусонит, реньерит, колусит, мукундамит, люционит-стибиолуционит; во вторую — более низкотемпературные минералы, в том числе с высокими содержаниями Hg и Ag (амальгама Ag-конгсбергит), балканит, бетехтинит, халькозин, фурутовеит, штрмейерит, борнит, халькопирит, киноварь, галенит, теннантит.

При взаимодействии самородной ртути с полидимит-миллеритом образуется новый сульфид состава $Ni_8 Hg_3 S_8$, изучение которого еще не закончено.

Лапит $Cu Ni Sb S_3$ — новый минерал из района р. Лапи, Юкон (Канада). Встречен Д. Харрисом в обломке гнейсовидной породы в ассоциации с Ni-пиритом, герсдорфитом, полидимитом, миллеритом, тетраэдритом, марказитом и халькопиритом.

Виллиамит — $(\text{Co}, \text{Ni})\text{SbS}$ выявлен в Комсомольском оловяном районе (зона Ягодная). Месторождения этого района формируются, по И.Н. Говорову, в интервале температур 348—110°С.

Главный рудный минерал на жильном селеновом месторождении Пакахаке в Боливии — блокит — $(\text{Ni}, \text{Cu})\text{Se}_2$ содержит до 2% Hg, что позволяет выделить его в качестве новой разновидности — Hg-блокита.

Н.Н. Мозгова и др. описывают новый сурьмяно-никелевый минерал с месторождения самородной сурьмы Сейняйоки в Финляндии: сейняйо-кит — $(\text{Fe}_{0,8} \text{Ni}_{0,2}) (\text{Sb}_{1,7} \text{As}_{0,3})_2$, ассоциирующий с Sb-вестервелдитом — $\text{Fe}(\text{As}_{0,95} \text{Sb}_{0,05})$, самородными Sb и Au, шеелитом и вольфрамитом, сульфидами Fe, Cu, Pb и Zn, арсенопиритом, леллингитом, гудмундитом, стибарсеном, ауристибитом, алтаитом и др.

Ли Юнфеном и др. из золотоносных кварцевых жил Юньнани описан ульманнит состава $(\text{Ni}_{1,08} \text{Fe}_{0,001} \text{Co}_{0,001} \text{Cu}_{0,08})_{1,09} (\text{Sb}_{0,97} \times \text{As}_{0,09})_{1,06} (\text{S}_{0,96} \text{Se}_{0,04})$, ассоциирующий с самородным золотом, антимонитом и другими минералами Sb. Этот минерал (NiSbS) отмечен И.В. Королевой и др. на Au—Sb месторождениях Западного Узбекистана в ассоциации с брейтгауптитом, антимонитом, самородным Au и др.

В отвалах старого полиметаллического рудника Леоганг в Рудных горах среди 45 минералов В. Паром описаны такие редкие образования, как конгсбергит, ландсбергит, нукундамит, фурутобеит и минералы ртути — балканит и только что утвержденный в качестве нового минерала донхаррисит — $\text{Ni}_9 \text{Hg}_3 \text{S}_{10}$.

В Западной Гренландии, в докембрийских толщах тектонической зоны Ишуа, выявлены стратиформные залежи Sb-содержащих полиметаллических руд. Приурочены они к базальтовым туфам и отдельным горизонтам пород полосчатой Fe-формации. По данным П. Аппеля, для них характерна тесная ассоциация галенита с Ni-Sb-Cd-Ag-сульфосолями. Среди последних диагностированы ульманнит, бравоит и ряд пока точно не идентифицированных Ni-Fe-Sb-сульфосолей. Разные семейства сульфидов приурочены к различным фациям Fe-формации и к разным горизонтам туфогенных амфиболитов.

Новый минерал состава $\text{Ni}_4 \text{S} (\text{Sn}, \text{Te}, \text{Sb})$ описан Д. Хадсоном и др.

Установлено, что фригидит из Тосканы (Италия) представляет собой смесь тетраэдрита с Ni-сульфидами.

Герсдорфит — NiAsS иногда содержит примесь Sb. Так, в его разновидностях из Высокогорского месторождения (Приамурье) обогащенными Sb оказываются, по В.К. Финашину и др., периферические части зональных кристаллов, ассоциирующих с арсенопиритом, галенитом и сфалеритом.

Мышьяковистый гаухекорнит из месторождения Цумо (Япония) обнаружен в ассоциации с борнитом, халькопиритом, сфалеритом, самородными As и Bi, тетрадимитом, станноидитом, мавсонитом и др. По данным А. Соеда и др., он содержит 0,46% Sb; его формула: $(\text{Ni}_{8,80} \times \text{Co}_{0,10} \text{Fe}_{0,09})_{8,99} (\text{Bi}_{1,46} \text{As}_{0,64} \text{Sb}_{0,04} \text{Te}_{0,02})_{2,16} \text{S}_{8,00}$.

Sb-миллерит — $\text{Ni} (\text{S}, \text{Sb})$, содержащий 23,07% Sb, установлен Э.Н. Павловой и др. в рудах медно-золотого месторождения Казахстана.

на, где он ассоциирует с Sb-содержащими данаитом (до 0,10 % Sb), аллоклазитом (до 0,23 %), герсдорфитом (до 0,54 %), никелином (до 0,12 % Sb).

Бисмутогаухекорнит — новое, по Д. Джасту, название гаухекорнита. Относится к группе минералов с общей формулой $(Ni, Co, Fe)_9 x ABS_8$, где А и В — As, Sb, Bi, Te находятся в двух неэквивалентных структурных позициях. Гаухекорнитом предлагается называть конечный член ряда, отвечающего формуле $Ni_9 BiSbS_8$. Бисмутогаухекорнит — конечный (безсурьмянистый) член ряда $Ni_9 Bi_2 S_8$. К рассматриваемой группе сульфосолей Ni, Bi и Sb относятся, кроме указанных выше, также родственные им образования переменного состава, содержащие As и Te: арсеногаухекорнит, теллуругаухекорнит и тучекит.

Тучекит — $(Ni, Co)_9 (Sb, As)_2 S_8$ в СССР встречается в сульфидных гнездах из серпентинитов Вожминского массива в Карелии, где он ассоциирует с вожминитом. Н.С. Рудашевский и др. отмечают его парагенезис с хизлевудитом, геверситом ($PtSb_2$), магнетитом, самородными Ni и Cu. Тучекит — сурьмяный аналог гаухекорнита; содержание Sb $21,8 \pm 0,4$ %. Первоначально описан Й. Джастом и др. из золоторудных месторождений Южной Африки (золотоносные шлихи Витватерсранда). В Австралии (Канова, Калгарли) он обнаружен в хлоритовых сланцах.

Вожминит $(Ni, Co)_4 (As, Sb)_2 S_2$ найден Н.С. Рудашевским и др. в одноименном серпентинитовом массиве в Северо-Восточной Карелии, в гнездах, сложенных хизлевудитовыми (сульфид Ni) рудами. Ассоциирует с магнетитом, хизлевудитом, пентландитом, миллеритом, годлевскимитом, виоларитом, брейтгауптитом, орселитом, тучекитом, хромликотитом, самородными Ni и Cu, геверситом. Содержит от 10,8 до 11,9 % Sb.

В районе Лонгбан в Швеции, известном необычными ассоциациями минералов Sb, на участке Гетберг установлен новый минерал Sb, пока еще не получивший самостоятельного названия. По М.А. Закржевскому, его состав соответствует формуле $CoSb_2$ — это Co-аналог нисбита ($NiSb_2$).

Костибит — $CoSbS$. Содержит, по данным Л. Кабри и др., 56,6—57,3 % Sb. Полиморфен с "паракостибитом" из района Ред-Лэйк в Онтарио. Обнаружен на полиметаллическом месторождении Брокен-Хилл в Австралии в виде включений в леллингите, ассоциирующем с минералами ряда виллиамит—ульманнит.

Ассоциация ртути и сурьмы с редкими силикатами, ниобием и танталом, цирконием, титаном

Большой интерес в генетическом отношении представляют очень редко встречающиеся сурьмяные и сурьмосодержащие минералы из группы силикатов. Первые их представители были найдены на уникальном в минералогическом отношении контактово-метаморфическом месторождении Лонгбан в Швеции, а затем сообщения о находках

силикатных минералов сурьмы появились и из других рудных районов, в том числе и характеризующихся развитием относительно низкотемпературного оруденения (золоторудное месторождение Хемло в Канаде). Наличие таких необычных в геохимическом отношении сочетаний (Sb и Si) в одних и тех же минералах объясняется, по-видимому, высокотемпературными условиями их образования.

В литературе ранее неоднократно описывались Sb-силикаты из месторождений Швеции: чапманит — $\text{Fe}_5^{2+} \text{Sb}_2 (\text{SiO}_4)_5$, истманит — $(\text{Mn}^{2+} \text{Zn})_{16} \text{Sb}_2 (\text{SiO}_4)_4 \text{O}_{13}$, катоптит — $\text{Mn}_{14}^{2+} \text{Sb}_2 (\text{Al, Fe})_4 (\text{SiO}_4)_2 \text{O}_{21}$ и лонгбанит — $(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Sb})_6 \text{SiO}_9$. В настоящее время формулы указанных минералов Г. Трубель и З.Х. Циммер пишут несколько по-иному: чапманит — $\text{Fe}_2 \text{Sb} (\text{OH}) (\text{SiO}_4)_2$; катоптит — $(\text{Mn, Mg})_{23} (\text{Al, Fe}^{3+})_4 \text{Sb}_2^{5+} \text{Si}_2 \text{O}_{28}$; лонгбанит — $\text{Mn}_4^{2+} \text{Mn}_3^{3+} [\text{O}_8 (\text{SiO}_4)]$. Позднее в Швеции же, на полиметаллическом руднике Сьв вблизи Эребу, был встречен еще один минерал аналогичного состава — эребруит — $\text{Mn}_6 (\text{Sb}^{5+}, \text{Fe}^{3+})_2 \text{Si}_2 (\text{O, OH})_{14}$. Он ассоциирует с другими антимонатами, а также тонкозернистым кальцитом. Содержит, по П. Данну и др., 15,8 % $\text{Sb}_2 \text{O}_5$. Очень редкий марганцево-сурьмяно-цинковый силикат — етманит — $[\text{Mn}_5 \text{Sb}_2] [\text{Mn}_2 \text{Zn}_8 \text{SiO}_4] \text{O}_{28}$ был выявлен на месторождении Франклин (Нью-Джерси, США). По определению П. Данна и др., он содержит 18,9 $\text{Sb}_2 \text{O}_5$.

Как следует из последних данных, в формулу одного из описанных выше Sb—Si минералов — чапманита входит радикал OH. Такая разновидность этого минерала описана, например, на сурьмяном месторождении Кадамджай.

К рассмотренным выше минералам Sb-силикатного состава примыкает еще более обширная группа Sb-содержащих простых и сложных оксидов с Ti, Ta и Nb (разнообразные пирохлоры и др.). Основную ценность в них представляет тантал: пирохлоры и другие родственные с ним минералы, связанные с пегматитами, апогранитами, грейзенами и зонами высокотемпературного K—Na метасоматоза, служат источником этого важного вида редкометалльного сырья.

Минералы Ta и Nb представлены в основном сложными оксидами, исключение — простой оксид Ta, а также боратами, бороалюмосиликатами, фосфатами. Наиболее сложные по составу — минералы из группы пирохлора. По данным Я.А. Пахомовского, из 32 минералов Ta и Nb, установленных в редкометалльных пегматитах Северо-Запада СССР, 5 содержат в составе Sb: стиббиотанталит — Sb TaO_4 , стиббиокolumбит — Sb NbO_4 , цезстибтантит $(\text{Cs, Na}) \text{Sb Ta}_4 \text{O}_{12}$, соседкоит — $(\text{K, Na})_5 \text{Al}_2 (\text{Ta, Nb, Sb})_{22} \text{O}_{60}$, холтит — $\text{Al}_6 (\text{Ta, Sb}) [(\text{Si, As}) \text{O}_4]_3 \times x (\text{BO})_3 (\text{O, OH})_3$. С начала 60-х гг. минералогия Nb—Ta оксидов в гранитных пегматитах пополнилась, по П. Черни и др., 25 новыми видами, главным образом продуктами поздней гидротермальной деятельности. Установлены новые конечные члены известных серий твердых растворов, в том числе стиббиобетафит. Группа пирохлор — бетафит — микролита расширилась новыми Sb-содержащими членами.

Один из образцов стибиотанталита содержал 50,73 % Sb_2O_3 . В пирохлоре, формула которого представлена $A_2B_2X_7$, Sb входит в группу катионов А — вместе с Ca, Na, Cs, Bi, Pb, U. Ее содержание (по Sb_2O_3) достигает в микролите 5,27 %, в свинец-урановых танталатах — 0,33 %. В цезстибтантите из пегматитов Северо-Запада СССР Я.А. Пахомовским установлено 12,26—14,15 % Sb_2O_3 . Стибиотанталит содержит 38,94—40,41 % Sb_2O_3 . В холтите установлено от 6,45 до 23,26 % Sb_2O_3 .

Все перечисленные выше Sb-Ta минералы относятся к достаточно высокотемпературным, однако в последние годы подобного типа образования найдены и на золоторудных и других более низкотемпературных месторождениях. Так, Sb-содержащие минералы из группы пирохлора отмечены Д. Харрисом на золоторудном месторождении Хемло в Канаде. Их обобщенная формула: $Ca_{2,5}Ti_{1,3}Sb_{1,5}O_6$. Здесь же найден и Sb-содержащий минерал из группы сложных оксидов титана — Sb-томичит, для которого Д. Харрисом предложена формула: $(V, Fe, Ba, Al)_4 \cdot Ti_3 (As, Sb) O_{13} (OH)$.

Соседкоит диагностирован А.В. Волошиным и др. в образцах из гранитных пегматитов Кольского п-ова. Выделяется в виде игольчатых кристаллов, включенных в микролит и цезстибтантит. Содержит 0,47 % Sb_2O_5 . Формула: $(K, Na)_5 Al_2 (Ta, Nb, Sb)_{22} O_{60}$.

Название стибиомикролит — $(Na, Ca)_2 (Ta, Sb)_2 O_6 (O, OH, F)$ было впервые использовано в 1938 г. для определения гипотетического первичного минерала из гранитных пегматитов месторождения Варутрёск в Швеции. Позже оно было дискредитировано, однако в 1987 г. по предложению Л. Гроата первоначальное название было вновь восстановлено в результате детального изучения ассоциации: стибиотанталит + микролит + сурьма. Минерал содержит 12,03—22,71 % Sb_2O_3 . Отношение $Nb/Ta = 0,40—0,55$ соответствует новому минералу в группе пирохлора. Продукты разрушения стибиотанталита характеризуются значительным колебанием состава — от бедного микролита до смеси стибиотанталит + сурьма.

Уже упоминавшийся ранее в разделе о сурьяно-висмутовых и Cs минералах натровистантит, описанный А.В. Волошиным и др., встречается в жилах редкометальных пегматитов КНР.

Стибиобетафит — новый член группы пирохлора, выделяется в качестве акцессорного минерала в пегматитах месторождения Вежна (ЧСФР), локализующихся в серпентинитах. Содержит 23,2 % Sb_2O_3 .

Манганотапиолит — $(Mn, Fe)_2 (Ta, Nb)_4 O_{12}$ из гранитных пегматитов юга Финляндии содержит, по С. Лахти и др., около 0,1 % Sb_2O_3 ; в его кристаллах обнаружены, кроме того, и самостоятельные включения самородной Sb (вместе с микролитом и касситеритом).

По данным А.В. Волошина и др., холтит — $Al_6 (Ta, Sb, Li) \cdot [(Si, As)O_4]_3 (BO_3) (O, OH)_3$ из редкометальных пегматитов Кольского полуострова содержит сурьму в форме пентаоксида. Указанными авторами выделяются собственно холтит (в его составе — 17,21 % Sb_2O_5)

и две другие разновидности этого минерала: хоптит-I ($5,10-8,41\% \text{Sb}_2\text{O}_3 \times \text{O}_2$) и холтит-II ($20,41-24,57\% \text{Sb}_2\text{O}_3$). А.В. Волошин и др. подчеркивают кристаллографическую и парагенетическую общность холтита с дюмортьеритом — $(\text{Al}, \text{Fe})_7 [\text{O}_3\text{BO}_3 (\text{SO}_4)]_3$, в ряде случаев содержащим заметную примесь Sb-итакже в форме пятиоксида (до $0,34 \text{Sb}_2\text{O}_3$).

Среди боратов известны пока лишь два Sb-содержащих минеральных вида, причем диагностированных недостаточно убедительно. П. Дани и др. приводят список новых минералов, среди которых неназванный Sb-содержащий борат с формулой $(\text{Mg}_{1,19} \text{Mn}_{0,81}) (\text{Mn}_{0,73} \text{Sb}_{0,15}^{\pm} \text{Fe}_{0,11}^{3+} \times \text{Al}_{0,11}^{\pm}) (\text{BO}_3)_2$. Новый сурьмяный минерал состава $(\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Sb}, \text{Fe})_{2,94} \text{BO}_3$ описан И. Бовином и др. на месторождении Мосстрювен в Швеции.

Сурьмяно-циркониевые минералы в природе не известны, однако заслуживает внимания сообщение Х.Р. Рахматуллаева о том, что некоторые акцессории из магматических пород Кызылкумов (циркон, апатит и сфен) содержат до $0,1\%$ сурьмы.

Определенный практический интерес представляют минералы из группы Sb-содержащих рутилов. Sb-рутил из золоторудного месторождения Хемло в Канаде отличается, по Д. Харрису, необычным составом, обусловленным широким изоморфизмом V—Sb—W. Содержание Sb_2O_3 в этой разновидности рутила достигает $6,5\%$, V_2O_5 $5,6\%$, WO_3 $2,3\%$. Ранее столь высокая примесь сурьмы в рутиле отмечалась лишь для метаморфизованных палеороссыпных месторождений Центральной Франции.

Sb-рутил в заметных количествах установлен Ш. Параном и Ж. Роже в рудном районе Бюзен (Центральный массив Франции) в базальных конгломератах перми. Зерна рутила, содержащего до $7,5\% \text{Sb}_2\text{O}_3$ и до $3,5\% \text{PbO}$, ассоциируют с вкрапленниками и тонкими прожилками антимонита. Предполагается, что источником Sb-рутила были кристаллические гнейсы цоколя, также содержащие рассеянную вкрапленность этого минерала. Не исключена однако и эпигенетическая природа Sb-рутила. Во всяком случае — это принципиально новый генетический тип (палеороссыпной—метаморфогенный?) потенциально промышленного сурьмяного оруденения, подлежащего более детальному изучению.

Ассоциация ртути и сурьмы с редкими щелочами

Весьма интересна в генетическом отношении минералого-геохимическая ассоциация ртути и сурьмы с редкими щелочами. Геохимические пути этих, казалось бы, далеких друг от друга, судя по местам, занимаемым в таблице Д.И. Менделеева, элементов, все-таки пересекаются, причем не только в относительно высокотемпературных (пегматиты, грейзены и скарны), но и в самых низкотемпературных (тепелермальные ртутные месторождения) образованиях. Этим обусловливается существование нескольких очень редких цезиево-сурьмяных минералов.

Цезплумтантит новый Sb-содержащий цезий-свинцовый танталат в торолите из гранитных пегматитов Африки (Заир). Ассоциирует, по А.В. Волошину и др., с литиотанталитом, касситеритом, микролитом и кальцитантитом. Содержит до 2,88 % Sb; по составу соответствует идеальной формуле: $(Cs, Na)_2 (Pb, Sb^{3+})_3 Ta_8 O_{24}$; $Cs > Na, Pb \geq Sb$; эмпирическая формула минерала: $(Cs_{0,93} Na_{0,56} Ca_{0,36}) \Sigma_{1,85} (Pb_{2,22} \times Sb_{0,48} Sn_{0,27}^{2+}) \Sigma_{2,97} (Ta_{7,07} Nb_{0,60} Sn_{0,26}) \Sigma_{7,93} O_{24}$.

Натровистантит — $(Na, Cs) Bi (Na, Nb, Sb)_4 O_{12}$ описан А.В. Волошиным и др. из гранитных пегматитов Коктогая (Синьцзян, КНР). Встречается в ассоциации с висмутином, оксидами и ванадатами Bi, микролитом, манганколумбитом и висмутотанталитом. Содержит 2,24 % $Sb_2 O_5$; его формула: $(Na_{0,73} Cs_{0,32} Ca_{0,002})_{1,07} Bi_{1,69} (Ta_{2,33} \times Nb_{0,93} Sb_{0,15} Ti_{0,02})_{3,43} O_{12}$.

Цезстибтантит — $(Cs, Na) Sb Ta_4 O_{12}$. Новый минерал из гранитных пегматитов Кольского п-ова, ассоциирующий с микролитом, симпсонитом, стибиотанталитом, воджинитом, танталитом, поллуцитом. Содержит, по данным А.В. Волошина и др., 13,78 % $Sb_2 O_3$. Представитель нового ряда в серии пирохлор — микролит. Относится к поздним минералам Та. Его кристаллохимическая формула: $Cs_{0,28} Na_{0,24} Ca_{0,01} \times Sb_{0,54} Bi_{0,02} Pb_{0,03} Ta_{1,89} Nb_{0,11} O_{6,15}$. Изоструктурен с натровистантитом.

В последние годы все больший интерес вызывает ассоциация ртутно-сурьмяных минералов с минералами Li, в частности, с различными Li-содержащими хлоритами. Еще в 50-х гг. на нижних горизонтах крупнейшего сурьмяного месторождения Сигуаньшань в КНР были диагностированы Li-хлориты типа кукейта и донбассита, содержащие до 3 % $Li_2 O$. Этот минерал выполняет внутренние части кварцево-антимонитовых жеод, образуя в них скопления перламутрово-белых чешуек. Установлен донбассит и на ртутьсодержащих антимонит-шеелит-полисульфидных жильных месторождений группы Воси—Сиань—Таоань в провинции Хунань (КНР). Здесь появление этого минерала, тесно ассоциирующего с шеелитом и апатитом, вполне объяснимо: литий и вольфрам обнаруживают геохимическую общность в относительно высокотемпературных месторождениях. Кукейт встречен Н. Шимадой и др. в жилах сурьмяного месторождения Каракота в Боливии. Содержит 2,7 % $Li_2 O$. Ассоциирует с антимонитом, пиритом и кварцем.

Литий, как выяснилось на примере изучения Никитовского ртутного месторождения, является типоморфным акцессорным элементом и для телетермальных месторождений — самых низкотемпературных. Выявлены и другие низкотемпературные минералы лития (из группы глинистых). Это дает основания рассматривать литий в качестве одного из косвенных элементов-индикаторов скрытого ртутно-сурьмяного оруденения.

Ассоциация ртути и сурьмы с сульфидами железа

Пирит — один из самых распространенных минералов на ртутно-сурьмяных месторождениях, размещающихся в породах алюмосиликатного состава, или связанных со сланцевым экраном. В месторождениях джаспероидного типа рудные тела сопровождаются зонами интенсивной пиритизации в перекрывающих сланцах, образующими своеобразные плащеобразные надрудные залежи. В карбонатно-мергелистых сланцах, локализирующих ртутное оруденение на месторождении Ламучан в КНР, количество пирита столь велико, что за счет его окисления температура в разведочно-эксплуатационных выработках повышается до 40°C. Окисление пирита в надрудных сланцах сурьмяного месторождения Цинлун (КНР) приводит к образованию такого количества серной кислоты, что при ее участии не только форсируется процесс выщелачивания антимонита, но и формируется целая система карстовых полостей объемом в десятки тысяч куб. метров, приуроченных к известнякам лежащего бока джаспероидного горизонта. Таким образом, наличие пирита — существенный фактор, определяющий характер пострудных преобразований ртутно-сурьмяных месторождений.

Не меньшее значение этот фактор имеет и при прогнозировании скрытого ртутно-сурьмяного оруденения. При этом существенную роль играет и пирит как таковой: он образует четко выраженные ареалы гипогенного рассеяния вокруг рудных залежей, однако еще большее прогностико-поисковое значение имеет комплекс элементов-примесей в надрудном пирите. Еще в 1954 г. Фр. Хедеман и Ч. Лейбольд установили наличие в образцах некоторых пиритов заметных концентраций сурьмы и других элементов, характерных для низкотемпературных месторождений. Тогда же было доказано обогащение типоморфными элементами-примесями надрудных пиритов из Хайдарканского ртутно-сурьмяного и Кадамджайского сурьмяного месторождений. Установлено, что пирит здесь гетерогенный. Выделяются сингенетически-диагнетические его концентрации (последняя вкрапленность, конкреции; причем внешние слои последних нередко могут быть обогащены наложенной ртутью), переотложенные сульфиды железа (последние и секущие прожилки пирита и марказита) и эпигенетические — гидротермальные, связанные с воздействием на перекрывающие сланцы последних — уже "отработавших" порций рудоносных растворов (секущие прожилки и гнезда пирита и мельниковита). Наиболее интенсивно обогащены элементами-индикаторами (ртуть, сурьма, мышьяк, иногда цинк, таллий, селен) последние генерации сульфидов железа. Содержание ртути в эпигенетическом пирите достигает иногда сотых-десятых, сурьмы — многих десятых долей процента, что дает основания для выделения соответствующих разновидностей этого минерала — Hg-пирита и Sb-пирита.

Если ртутно-сурьмяная рудная провинция является одновременно и золотоносной (или — наоборот: в золоторудной провинции или зоне фиксируются рудовозрастные проявления ртутно-сурьмяного оруденения), то надрудные и околорудные пириты ртутно-сурьмяных месторождений будут обязательно содержать примесь золота и серебра. Содержание этих элементов в пирите обычно измеряется сотыми — десятными долями г/т, однако на отдельных объектах концентрации серебра в нем могут повышаться до первых десятков грамм на 1 т, а золота — до первых г/т, что делает зоны надрудной пиритизации промышленно интересными и с точки зрения возможного извлечения из них золота.

Максимальное содержание ртути в пирите установлено на одном из участков Хайдарканского месторождения — 0,8 %, причем видимой вкрапленности ее сульфида не было. Содержание ртути в пирите из полиметаллического месторождения Чипровцы в НРБ достигало 0,3—0,4 %. Пирит, описанный В.С. Груздевым и др. из Sb—Au месторождений Якутии, содержит до 17,3 % Sb. Эта его разновидность образуется, по данным Э.Я. Прушинской и др., при замещении бертьерита антимонитом и самородной Sb. Для таких образований характерны зональные стяжения Sb-пирита, содержащего аномально высокие количества Sb — до 21,7 %. В мельниковите из комплексного ртутно-сурьмяного месторождения Кончок в Таджикистане концентрация сурьмы достигает в отдельных образцах 0,6 %.

В случае флотационно-гравитационного обогащения ртутных руд (а такая схема технологической их переработки в последние годы привлекает все большее внимание в связи с проблемами экологии), может быть получен попутно пиритовый концентрат, обогащенный не только Hg и Sb, но и Tl и другими элементами-примесями, в том числе золотом и серебром. Так, по данным П. Андраша и др., содержание Au в позднем пирите из сурьмяного месторождения Пезинок составляет 0,0057 %. В других случаях отмечается еще более высокая степень золотоносности пиритов из ртутно-сурьмяных месторождений. Опыт показывает, что извлечение золота из пиритового концентрата экономически целесообразно при его содержании около 1 г/т.

Ассоциация ртути и сурьмы с мышьяком

Комплексные ртутно-сурьмяно-мышьяковые минералы наиболее характерны для сульфосольной группы. В относительно высокотемпературных месторождениях ртутно-сурьмяные минералы ассоциируют главным образом с арсениопиритом — $FeAsS$, в том числе с Hg- и Sb-содержащим, в низкотемпературных телотермальных — с реальгаром и аурипигментом, нередко Tl-содержащими, в приповерхностных вулканогенных, связанных с современными термальными источниками, — со скородитом и целой гаммой сложных оксидных и оксихлоридных ми-

нералов мышьяка. Сульфосольные минералы мышьяка, а также арсеницит обычно содержат значащие примеси золота и серебра и поэтому представляют интерес с практической точки зрения. В моно- и дисистемных ртутных и сурьмяных рудах арсеницит — вредная примесь, ухудшающая технологические показатели их переработки. При этом возникает и экологическая проблема — захоронение мышьяксодежащих хвостов обогащения и промпродуктов металлургического процесса.

Реальгар — As_2S_3 и аурипигмент — As_2S_3 обычно локализируются несколько изолированно от ртутно- и сурьмянорудных тел и поэтому являются менее вредными, чем арсеницит, компонентами. Тем не менее, как реальгар, так и аурипигмент нередко содержат примесь ртути и сурьмы (до 0,1%). Аурипигмент из золоторудного месторождения Хемло в Канаде содержит, по Д. Харрису, даже до 5% Sb. Таким образом, есть основание выделять ртуть- и сурьму-содержащие разновидности низкотемпературных минералов мышьяка: Hg-реальгар и Sb-аурипигмент. Высокопрогнозно-поисковое значение этих минералов в качестве надежных надрудных индикаторов скрытого ртутно-сурьмяного оруденения.

Sb-содержащая пирит-арсеницитовая минеральная ассоциация типична для многих как собственно сурьмяных, так и особенно комплексных Sb-содержащих месторождений. Х. Саву и др., описывая рудное поле Валиуг в Южных Карпатах (Румыния), выделяют в качестве начальной (и главной) именно пирит-арсеницитовую ассоциацию, за которой следуют халькопирит-галенит-сфалеритовая, Hg-тетраэдритовая (с самородным Au), джемсонитовая (с халькопиритом и марказитом), и наконец, антимонитовая. Sb и Bi, а также Hg фиксируются в повышенных концентрациях во всех стадиях рудного процесса, причем отмечается прямая корреляционная связь между Sb и Au.

По данным О.В. Вершковской и др., арсеницит из ртутно-сурьмяных месторождений (наряду с пиритом, киноварью и антимонитом) содержит постоянную примесь Au и Pt — в количестве от тысячных долей до первых г/т; спорадически в этих минералах отмечаются также Pd и Rh.

Арсеницит наиболее часто является спутником антимонита и других сурьмяных минералов в месторождениях Au—Sb рудной формации. В этом случае он характеризуется обычно наличием постоянной примеси Sb. По содержанию Sb такой арсеницит можно разделить на несколько разновозрастных генераций. Так, Г. Бриль и др. на полиметаллических, Sn—W и золоторудных месторождениях Центрального массива Франции четко обособляют две ассоциации минералов с Sb-арсеницитом. Первая формировалась в относительно высокотемпературных условиях ($> 350^\circ C$); принадлежащий к ней арсеницит содержит не более 1% Sb; разновидность арсеницита из второй ассоциации отличается гораздо более низкими температурами образования (до $200-150^\circ C$) и содержит Sb до 4% и более. В первом случае малосурьмянистый арсеницит парагенетически связан с пиритом, пирротинном, мине-

ралами W, Sn, Cu, Pb — Zn, а также сульфосолями Sb, во втором — преимущественно с антимонитом и бертьеритом, иногда с самородным Au и Au-содержащим пиритом.

Э.Я. Прушинской на примере Сарылахского месторождения, а затем Г.Н. Гамяниным и др. [70] при изучении Урультунского проявления в Якутии доказано, что в месторождениях Au—Sb — рудной формации неперменная составляющая их руд — минералы As, в первую очередь арсенопирит.

Сурьмянистая разновидность арсенопирита описана Г.Н. Гамяниным из рудопроявления Урультун, являющегося представителем близповерхностных субвулканических месторождений сурьмяно-мышьяковой формации. Sb-арсенопирит этого рудопроявления содержит до 11,1 % Sb. Экспериментально доказано, что Sb может входить в состав арсенопирита, изоморфно замещая As. При температуре 550°C в арсенопирите растворяется до 14,5 % Sb, 450°C — 8,325°C — 3,4 %. С понижением температуры рудоносных растворов ассоциация Sb—арсенопирит—пирит сменяется ассоциацией бертьерит—гудмундит, а затем антимонит—пирит.

В малосульфидных Au-кварцевой и Au- Ag-формациях арсенопирит рудных тел и околорудных ореолов является, как показали Г.Н. Гамянин и др., концентратом Au, Sb, Co, в меньшей мере Ni, а пирит — Pb и Sn. Sb-арсенопирит ассоциирует обычно с Sb-пиритом, Au-арсенопиритом, Au-пиритом, самородными Au и Sb, халькостибитом, аурустибитом, антимонитом и др.

На жильном золото-сурьмяном месторождении Пезинок (ЧССР) В. Дадаком описан богатый Sb арсенопирит, ассоциирующий с антимонитом, самородной сурьмой, карбонатами. Содержит до 9,17 % Sb, что соответствует 15 % гудмундитового компонента (Fe Sb S). Однако, по данным П. Чина и др., содержание сурьмы в арсенопиритах из оловорудных, сурьмяных и других месторождений района Дачан в КНР нигде не превышает 0,5 %.

Арсенопирит из кварцево-антимонит-бертьеритового жильного месторождения Кап-Сизун в районе Финистер, Франция, содержит до 3 % Sb. Он ассоциирует, по И. Фуко, с сульфидами Fe, Pb и Zn, бурнонитом, люционитом, фаматинитом, цинкениитом, плагионитом, семсейитом.

Стратиформно-жильное месторождение Салсиль (департамент Од, Франция), локализующееся в древних гнейсах, представлено Au- и Sb-содержащими арсенопиритом, пиритом, пирротином (до 15 г/т Au) и Au-сульфоарсенидами (до 300 г/т Au). Для массивных (35 % арсенопирита, 25 % пирита и пирротина) сульфидных руд, содержащих 10 г/т Au, отмечается четкая корреляция Sb и Au, а также Bi, Ag, Pb, Zn.

Леллингит — Fe As₂ часто ассоциирует с арсенопиритом в полисульфидных месторождениях, в том числе и Hg- и Sb-содержащих. В последнем случае он нередко содержит примесь Hg (до сотых долей процента) и Sb (до первых процентов, что позволяет выделить Sb-содержащую разновидность этого минерала — Sb-леллингит).

Природные As — Sb сплавы описаны Г. Бернардини. Они характе-

ризуются постоянством состава в сростках богатого мышьяком компонента и стибарсена, при одновременном значительном колебании составов гомогенных твердых растворов.

Ранее, в разделе, посвященном самородной сурьме, были кратко охарактеризованы основные особенности геологического строения необычного сурьмяного месторождения Сеинайоки в Финляндии, связанного с зоной высокотемпературного метасоматоза в древних гнейсах. На этом месторождении выявлено несколько десятков редких минеральных видов, в том числе новые минералы из группы мышьяковых.

Н.Н. Мозгова, Н.А. Озерова и др. описали сейняйокит — $(\text{Fe}_{0,8} \times \text{Na}_{0,2})(\text{Sb}_{1,7} \text{As}_{0,3})$ и Sb-вестервелдит — $\text{Fe}(\text{As}_{0,95} \text{Sb}_{0,05})$, Ю.С. Бородавев и др. — пяккененит — $\text{Sb}_2 \text{As}_2 \text{S}_2$. Последний образует пластинчатые кристаллы в агрегатах самородной Sb, ассоциирующей с арсенипитом, Ni-леллингитом и различными сульфoантимонитами Pb. Содержит 66,9 % Sb.

Несколько редких Hg—Sb—As минералов было диагностировано на Хайдарканском ртутно-сурьмяно-мышьяково-флюоритовом месторождении в Южной Киргизии. Почти все такие находки связаны с зонами рудоподводящих разломов, осложняющих Северную рудоносную антиклиналь, характеризующуюся развитием комплексного многоярусного оруденения. В джаспероидах преобладают ртутно-сурьмяно-флюоритовые руды, в перекрывающих сланцах — ртутьсодержащие мышьяковые (реальгарово-аурипигментовые).

В 1960 г. В.М. Мичкаревым при документации эксплуатационных выработок на участке Кара-Арча были встречены крупные (до 30 см в поперечнике) гнезда пластинчатого оранжево-красного минерала As—Sb состава, названного им условно "хайдарканитом". Позже, однако, минерал подобного состава был выявлен в виде мелкой вкрапленности в ртутных рудах месторождения Гетчелл, шт. Невада, США. Под названием гетчеллит — AsSbS_3 он и вошел в литературу по минералогии ртутных месторождений.

Вакабаяшиллит — $(\text{As}, \text{Sb})_{11} \text{S}_{18}$, по другим данным — $\text{Sb}_2 \text{As}_{20} \text{S}_{36}$, установлен на месторождении Нишиномаки (Япония) в виде войлокоподобных золотисто-желтых агрегатов в кварцевых жеодах в парагенезисе с реальгаром, аурипигментом, антимонитом и пиритом. Детально изучен А. Като и др. в образцах из месторождения Уайт-Кэп, шт. Невада (США). Содержит 5,7—8,3 % Sb. Позже был выявлен В.С. Груздевым и др. на Хайдарканском и Чаувайском ртутно-сурьмяных месторождениях Киргизии.

Галхазит — HgAsS_2 . Открыт В.С. Груздевым на ртутном месторождении Гал-Хая в Якутии, а затем и на участках с комплексным Hg—Sb—As — оруденением Хайдарканского месторождения в Киргизии. Ассоциирует с метациннабаритом, киноварью, антимонитом, гетчеллитом, вакабаяшиллитом. Содержит 47,60—49,02 % Hg и 0,59—5,51 % Sb; формула $(\text{Hg}_{0,74} \text{Cu}_{0,17} \text{Zn}_{0,14} \text{Pb}_{0,01})_{1,06} (\text{As}_{0,98} \text{Sb}_{0,02})_{1,00} \text{S}_{2,01}$ или $\text{Hg}_{0,80} \times \text{Cu}_{0,15} \text{Zn}_{0,03} \text{Pb}_{0,05})_{1,03} (\text{As}_{0,85} \text{Sb}_{0,15})_{1,00} \text{S}_{1,97}$.

Дюранюзит — $(As, Sb, S)_4 S$ — описан А. Робертсом и др. для медно-рудного месторождения Маунт-Вашингтон (о. Ванкувер, Британская Колумбия), где он ассоциирует с реальгаром.

Сложность диагностики минералов описываемой группы иллюстрируется "эволюцией" их формул. Так, например, состав ранее охарактеризованного твалчрелидзеита в 1975 г. определялся формулой $Hg_{12} \times x (Sb, As)_4 S_{15}$, в 1978 г. $Hg_{10} (Sb, As)_4 S_{16}$, в 1984 г. — $Hg_{12} (Sb, As)_4 S_{12}$, а в 1987 г. — $Hg_{12} (Sb, As)_8 S_{15}$.

Парадокразит — $Sb_2 (Sb, As)_2$ охарактеризован Б. Леонардом и др. Обнаружен в ассоциации со стибарсеном и Sb-лёллингитом в кальците на полиметаллическом месторождении Брокен-Хилл в Австралии. Содержит 82,9 % Sb, что соответствует формуле $Sb_{2,93} As_{1,07}$.

Ртуть и сурьма в блеклых рудах

Блеклые руды — обширнейшая и промышленно интересная группа Cu-сульфосольных Sb- и Hg-содержащих минералов длинного ряда, крайними членами которого являются, с одной стороны, As, а с другой — Sb-разности: теннантит — $Cu_{12} As_4 S_{13}$ и тетраэдрит — $Cu_{12} Sb_4 S_{13}$; общая формула — $Cu_{12} (Sb, As)_4 S_{13}$ или $(Cu, Ag)_{10} (Fe, Zn)_2 (Sb, As)_{13}$. Однако в "чистом" виде эти два минерала в природе практически не встречаются — выделяется большое число разновидностей переходного типа, в которых отношение As:Sb закономерно меняется. Многообразие минералов из группы блеклых руд объясняется, кроме того, изоморфным вхождением в их состав элементов, замещающих в различных пропорциях как Cu, так и As—Sb и S.

Блеклые руды имеют исключительно широкое распространение: нет практически ни одного месторождения цветных, благородных и редких металлов, где бы они не присутствовали в тех или иных количествах. Их изучение важно с двух позиций: во-первых, минералы Sb и, особенно, блеклые руды являются, как уже отмечалось ранее, "сквозными" образованиями в процессе рудогенеза, выделяясь на всех его стадиях, и поэтому их можно рассматривать в качестве "связующих" — объединяющих в единую генетическую цепочку месторождения различного типа: грейзеновые и скарновые, плутоногенные, вулканогенные и телетермальные и др. Изучение условий образования блеклых руд дает ключ к пониманию генезиса месторождений спорного типа, таких как, например, стратиформные — телетермальные. И, во-вторых, блеклые руды — носители целой гаммы редких, благородных и рассеянных элементов, промышленное извлечение которых при комплексной переработке руд повышает экономическую рентабельность эксплуатации ряда месторождений. Известны также и месторождения, где именно блеклые руды являются главной составной частью.

К сожалению, диагностика минералов из группы блеклых руд весьма затруднена, что объясняется сложностью и переменным характером их состава, нечеткостью кристаллографических форм и мелким

размером включений. В 1983 г. вышла обобщающая работа Н.Н. Мозговой и А.И. Целина, в которой систематизированы последние данные по диагностике блеклых руд, полученные главным образом на основе использования микросонда (1294 анализа), а также измерений параметра элементарной ячейки (26) и определений оптических свойств (23) отдельных минералов. По мнению этих авторов состав блеклых руд можно выразить общей формулой $Me_{12}X_{14}S_{13}$, где Me — Cu и замещающие ее Zn, Fe, реже Ag и Hg, еще реже Cd, Pb, Au, Sn, Co, Ni, V; X — As и Sb и иногда Bi, Te, Ge; S частично может замещаться Se.

Н.Н. Мозгова и А.И. Целин [9] в семействе блеклорудных минералов выделяют шесть рядов: As — Sb (теннантит-тетраздрит), As — Te (теннантит-голдфилдит), As — Bi (теннантит-аннивит), Sb — Te (тетраздрит-голдфилдит), Sb — Bi (тетраздрит-аннивит), Sb — Ag (тетраздрит-фрейбергит); пять видов: тетрадрит, теннантит, голдфилдит, аннивит, фрейбергит и восемь подвидов или межвидовых разновидностей. Для каждого вида и подвида в рядах с изоморфизмом полуметаллов можно ожидать по восемь внутривидовых разновидностей (четыре — по числу изоморфных двухвалентных металлов и четыре — при их сочетании с Ag); общее предполагаемое количество внутривидовых разновидностей — 104, из них в природе пока обнаружено 23.

По мнению указанных авторов, для полиметаллических месторождений характерны в основном существенно сурьмяные ($Sb > 2$) разности блеклых руд; отношение $Sb : As$ в них составляет обычно 2,97:1,10; наиболее типичный элемент-примесь — Ag; подчиненную роль играют Fe, Zn, Pb, Bi. Блеклые руды ртутных и ртуть-содержащих месторождений — преимущественно сурьмяные, но с большой долей теннантитовой составляющей ($Sb : As = 2,51 : 1,62$); примеси — Hg, иногда Ag, Fe, Zn, Cd, Bi. В золоторудных месторождениях наиболее распространены теннантит-тетраздриты, отношение $(Sb + Te) : As = 2,29 : 1,82$; элементы-примеси — Ag, Te, Sn, Au, Bi. Для медных месторождений типичны теннантиты ($Sb : As = 0,74 : 3,28$), отличающиеся высоким содержанием Zn; отмечаются также Fe, Ag, Te, Hg, Cd. В месторождениях кобальта встречены как теннантиты, так и тетрадриты ($Sb : As = 2,86 : 1,05$), примеси: Ag, Bi, Co. Оловорудные месторождения характеризуются наличием Ag — тетрадрита (до 38,58 % Ag); примеси — Hg, Sn, Fe, Zn, Te, Cd.

В проанализированных авторами пробах теннантита содержание Sb изменяется в пределах 0,01—5,33, теннантит-тетраздрита — 7,83—8,74, тетрадрита — 18,3—30,3 %. Максимальное содержание Sb установлено в Ag — Sn-содержащем тетрадрите из месторождения Коч-Булак в Средней Азии — 32,08 %. Hg определена в Hg-теннантите (15,6—21,8 %), Hg — теннантит-тетраздрите (14,5—20 %), Hg — тетрадрите, Hg-содержащих блеклых рудах (1,3—8,8 %), Hg-содержащем теннантит-тетраздрите (0,9—11,7 %), Hg-Zn-тетраздрите (7,23—9,89 %), Hg-Zn-теннантите (0,32—0,41 %), Ag-Hg-теннантите (12,9—21,35 %), Ag-Hg-тетраздрите (1,8—20,4 %), Hg-Ag-теннантите (5,2—8,3 %), Hg-Ag-тетраздрите (1,17—8,1 %), Ag-Hg-тетраздрите (18,3—18,9 %), Hg-Fe-фрейбергите

(0,2–0,51 %), Ag – Hg – Zn-тетраздрите (0,08–0,7 %), Ag–Hg-тетраздрите (0,2–0,5 %), Ag–Hg-теннантите (0,07 %). Максимальное содержание Hg зафиксировано в Hg-блеклой руде из ртутного месторождения Чазадыр в Туве – 21,8 %.

По данным микрозондного анализа элементы-примеси в блеклых рудах Н.Н. Мозговой и др. ранжируются по их относительной значимости следующим образом: Zn → Fe → Ag → Hg → Bi → Se → Cd → Te → Ge → In → Sn → Co → Pb → Au → Mn. Однако с точки зрения комплексности использования руд соответствующих месторождений этот ряд будет выглядеть несколько иначе: главный промышленно интересный минералообразующий компонент – Sb, попутный – Cu, элементы-примеси – Ag → Au → Hg → Bi → (Cd, Te, Se, Ge, In).

Проявления блеклорудной минерализации промышленного масштаба нередко связаны с сидерит-магнезитовыми и баритовыми залежами метасоматического типа. Характерный пример – месторождение Рудняны в ЧСФР. В значительной мере именно на его рудах чехословацкими инженерами обрабатывалась экономически оправданная технологическая схема извлечения основных и большинства попутных компонентов, содержащихся в этих рудах. Месторождение представлено сложными по морфологии метасоматическими залежами сидерит-доломит-магнезит-гематит-баритового состава, на которые накладывалось жильное полисульфидное многокомпонентное оруденение. Основной рудный минерал – Hg- и Sb-содержащая блеклая руда (шватцит), существенную роль играет, однако, и киноварь.

В заключении вводной части к разделу о блеклых рудах приведем краткое описание месторождения Швац (Шватц) в Тироле, где была впервые найдена высокортутная блеклая руда, получившая название шватцита (швацита). Оно локализуется в толще тонкозернистых полосчатых мраморизованных доломитов. Эта особенность характерна и для многих ртутных месторождений Ваньшаньской зоны (Юго-Восток КНР). Последние, как уже отмечалось, связаны с горизонтами полосчатых, частично мергелистых ("запесоченных"), интенсивно осветленных и перекристаллизованных доломитов. На месторождении Шватц выделяется, по П. Питрайну, основная согласная рудоносная залежь внутрiformационного типа, прослеживающаяся по простиранию более, чем на 3 км при мощности до 3 м, с которой связаны подчиненные ей секущие рудные тела. Наиболее богатые гнезда шватцита, особенно окисленного, разрабатывались на медь еще в бронзовом веке – более, чем за 900 лет до н.э.

Шватц можно рассматривать в качестве типоморфного объекта для многочисленных месторождений, комплексные руды которых сложены сульфосольными соединениями Sb, в меньшей степени Hg. По масштабам они обычно невелики, однако нередко могут представлять промышленную ценность, особенно при наличии заметных концентраций попутных компонентов, в первую очередь Ag и Au, а также редких и рассеянных элементов.

Следует отметить, что блеклые руды являются постоянным спут-

ником основных рудных минералов практически на всех полиметаллических месторождениях. Их общее количество изменяется в значительных пределах. Так, для месторождений Уральско-Новоземельской складчатой области В.И. Силаев и др. оценивают максимальные их содержания в 1–1,5 кг/т (для колчеданно-полиметаллической рудной формации). Представлены они двумя видами (теннантит и тетраэдрит), двумя межвидовыми (теннантит-тетраэдрит и Ag-тетраэдрит) и семью внутривидовыми разновидностями (Fe- и Zn-теннантиты, тетраэдриты и теннантит-тетраэдриты, Ag-Fe-тетраэдрит).

Блеклые руды Березовского золоторудного месторождения на Урале характеризуются, по Б.В. Чеснокову и др., значительными колебаниями содержаний Sb – 1,12–19,65%. Тетраэдритовые разности выделялись на первых стадиях рудного процесса, теннантитовые – на более поздних; отмечается зональность в распределении блеклых руд разного состава как по вертикали, так и по горизонтали. Более перспективными на Au (на глубину) являются участки с преобладающим развитием As-блеклых руд.

Оригинальное в минералогическом отношении комплексное полисульфидное месторождение Бурнак (Эро, Франция) характеризуется, по М. Муноз и др., многостадийным формированием – с последовательным выделением все более низкотемпературных сурьмосодержащих сульфидов: 1) Sb-содержащего (до 0,7% Sb) арсенопирита, 2) блеклых руд тетраэдрит-фрейбергитовой серии с содержанием Ag до 32%, 3) Sb-содержащего галенита с сульфосолями Pb и Sb-геокронитом, меггинитом, бурнонитом, андорит-физелиитом, 4) антимонита, ассоциирующего с буланжеритом, плагионитом, цинкенимом, Mn-джерсонитом, семсейитом, люционитом, самородной Sb, 5) цинкенима (по антимониту), андорита, фюлеппита.

И.В. Покровская и др. на примере Стрежанского колчеданно-полиметаллического месторождения в Казахстане показали, что Pb – Sb – Bi-сульфосоли – наиболее поздние минералы в составе пирротин-сфалерит-халькопиритовой ассоциации Cu–Zn–Bi стадии. Однако их образование происходило при достаточно высокой (не менее 400°C) температуре. В состав указанной ассоциации входят Sb-бурсаит, Sb-лиллианит и Bi-буланжерит.

По данным Нгуен Чонг Тыунга, блеклые руды из полиметаллических месторождений отличаются более постоянным составом, чем минералы этой группы, встречающиеся в Cu–Zn-колчеданных и Cu-колчеданных рудах. Степень изменчивости содержаний отдельных компонентов возрастает в соответствии с рядом: Sn → Cu → Fe → Zn → As → Sb.

Блеклая руда из Найка, шт. Чиуауа (Мексика), относится Дж. Уайтом к промежуточному по составу типу: содержание Sb в ней достигает 22,7%, As – 14,3% и др., что соответствует формуле $(Cu, Fe)_{12} \times (As, Sb)_4 S_{13}$. Предложено называть ее теннантит-тетраэдритом.

Блеклые руды в полиметаллических месторождениях атасуйского типа относятся, согласно Н.М. Митряевой и др., к существенно сурь-

мянистым разностям. Они обогащены Ag, Zn и, особенно, Hg (до 0,1 %).

Блеклая руда на Башкишлакском месторождении барита (Малый Кавказ) выделялась, по Н.М. Селимханову и др., при температуре 220–200°C — после пирита и сфалерита, почти одновременно с халькопиритом и несколько раньше галенита.

Блеклые руды — надежный индикатор зональности полисульфидных и других месторождений, — фиксируют позицию рудоподводящих структур. Это четко проявляется на ряде Hg–Sb рудных полей, где минералы из группы теннантит — тетраэдрита локализуются вблизи зон рудоконтролирующих разломов (Хайдаркан, Кончоч и др.). Эта же закономерность отмечается Ч.Х. Арифуловым и для Au-сульфидных месторождений: по изменчивости состава блеклых руд и сфалерита им выделяется “ядерная” часть рудного поля, характеризующаяся возрастанием содержаний Hg в этих двух минералах; увеличивается при этом и концентрация Ag и As.

В последние годы, в связи с широким внедрением новейших комплексных методов (электронное микрозондирование, порошковая спектрометрия, рентгенография и др.), удалось сделать новые находки редких сульфосолей Pb, установить новые разновидности и обнаружить новые минеральные их виды. К числу последних относятся физелиит, овихиит, дадсонит (содержащий 0,3–0,5 % Cl), викингит, густавит, хейровскит (образуется в результате распада галенита и козалинта), геокронит (обедненный As), медосит (содержащий Ag и Tl), андорит (обедненный Pb), другие минералы ряда андорит–густавит, ючусиасуаит (Mn-сульфосоль андоритовой серии), киркиит (первая природная сульфосоль Pb, Bi и As), козалит, Sb-висмутинит, сульфосоль Pb, Sb, S и Cl (третья, после дадсонита и ардаита, Cl-содержащая сульфосоль).

О.Л. Свешникова дает классификацию сульфоантимонитов Pb и Ag — одной из наименее изученных групп Ag-сульфосолей. По соотношению Ag к Sb она выделяет три подгруппы: фрейеслебенитовую (Ag:Sb ≈ 1:1), андоритовую (1:3) и овихиитовую (1:4). К первой относятся фрейеслебенит — $AgPbSbS_3$, диафорит — $Ag_3Pb_2Sb_3S_8$, броньярдит — $Ag_2PbSb_2S_5$, искусственный сульфоантимонит — $Ag_3 \times \times PbSb_3S_7$. Ко второй — сульфосоль Шенона (возможно, смесь галенита и андорита) — $AgPb_3Sb_3S_8$, рамдорит — $AgPb_2Sb_3S_7$, физелиит (разновидность рамдорита) — $Ag_5Pb_5Sb_8S_{18}$, рамдорит Альфельда — $Ag_2Pb_3Sb_6S_{13}$, андорит — $AgPbSb_3S_6$, наказеит (разновидность андорита) — $Ag_3CuPb_4Sb_{12}S_{24}$, к третьей — овихиит — $Ag_2Pb_5Sb_6S_{15}$, физелиит — $Ag_2Pb_7Sb_8S_{20}$, теремковит (разновидность овихиита) — $Ag_2Pb_7Sb_8S_{20}$. Сундтит — $AgFeSb_3S_6$, ранее включался в описываемую группу сульфосолей, а ныне дискредитирован. Соотношение Pb:Sb изменяется в более широких границах, чем Ag:Sb, от 1:1 (фрейеслебенит, сульфосоль Шенона), до 1:2 (броньярдит, рамдорит Альфельда) и 1:3 (искусственный сульфоантимонит).

Г.Г. Павлова в пределах Юстыдского рудного узла в Горном Алтае выделила шесть минеральных типов Ag-сульфосольных Sb-содержащих жильных месторождений: тетраэдритовый, халькостибит-тетраэдритовый, цинкенитовый, бурнонит-тетраэдритовый, галенит-бурнонитовый и халькопиритовый; все они локализуются в породах черносланцевой толщи. Sb-содержащие минералы обогащены серебром и висмутом: тетраэдрит содержит от 0,29 до 2,6 % Ag (в одном случае даже 18,9), халькостибит — до 0,62 % Ag и до 14,3 % Bi.

Ассоциация ртути и сурьмы с медью

Наиболее четко эта ассоциация проявляется на примере минералов из группы Cu-сульфосолей (шватцит и др.). Однако известен и ряд биметалльных соединений Hg—Cu и Sb—Cu. Комплекс минералов этого типа в значительной степени определяется генетической принадлежностью соответствующих месторождений.

Э.М. Спиридонов, описывая блеклые руды золоторудных месторождений, подчеркивает специфические различия их состава, обусловленные генетическими факторами: для плутоногенных месторождений характерен непрерывный ряд теннантит—тетраэдрит, с Fe и Zn разностями, при этом отмечается рост содержаний Sb и Ag от ранних генераций к поздним (Sb — 4,39 → 27,81 %; Hg 0,01 → 3,25 %); в вулканогенных месторождениях типоморфными являются теллуристые и селенистые разности блеклых руд (Sb 4,32—23,86 %); в телетермальных — селенистые и таллиевые; здесь установлены Se-теннантит, Hg- и Hg—Ag-хакит (Cu, Ag)₁₀ Hg₂ (Sb, As)₄ (Se, S)₁₈ (содержит до 16 % Hg), жиродит (Cu, Ag)₁₀ (Zn, Cu)₂ (As, Sb)₄ (Se, S)₁₃ и др.

В комплекснорудных (ртуть, сурьма, мышьяк, золото, таллий и др.) полях Центрального Таджикистана, по О.В. Вершковской и др., Sb-содержащие минералы входят в состав двух пространственно обособленных ассоциаций: кварцево-флюорит-диккит-антимонитовой и кварцево-арсенопирит-сульфосольной (с киноварью).

В кальдере Тандер-Маунтин, шт. Айдахо, США, широко развиты, по Б. Леонарду, ртутьсодержащие золотовольфрамовые рудопроявления, представленные пирит-шеелит-гюбнерит-золото-полисульфидной минерализацией. Среди разнообразных сульфосолей существенную роль играет тетраэдрит, содержащий до 10 % ртути и заметные количества серебра.

Особый практический интерес в перечисленных выше и многих других горнорудных районах мира представляют месторождения, в состав руд которых входят минералы из группы Hg-содержащих теннантит-тетраэдритов (блеклые руды). Так, на месторождении Орд в США за счет отработки рудных тел, сложенных Hg-содержащими блеклыми рудами (содержание ртути в них достигает 16,8 %) было добыто около 280 т металла. На месторождении Рудняны в ЧССР содержание ртути в тетраэдрите колеблется в пределах 1—19 %, что позволяет

получать комплексный полисульфидный концентрат, содержащий в среднем 2,5–3,5 Hg, и извлекать из него ежегодно заметные (десятки тонн) количества этого металла (наряду с другими компонентами руд).

Новый минерал из группы Cu–Hg соединений — колымит — $Cu_7 \times Hg_6$ (содержит 72,6 % Hg) является, по Э.А. Марковой и др., структурным аналогом синтетических амальгам Cu. Возгонка из него Hg происходит при 148–152°C. Встречается в сростках с самородной Cu на сурьмяном рудопоявлении Крохалином в Магаданской области, представленном кварц-антимонит-бертьеритовыми жилами, содержащими также пирит и арсенопирит.

Большинство анализировавшихся образцов самородной меди характеризуется наличием Sb — в количестве до сотых долей процента. Более значащие ее содержания отмечены Т. Петерсом в самородной меди из Проспект-Парк, Нью-Джерси. До недавнего времени был известен только один Cu–Sb минерал — горсфордит — $Cu_5 Sb$, содержащий 27,42 % Sb. Отмечалась также примесь Sb в другом интерметаллическом соединении — домейките — $Cu_3 As$ (сотые доли процента). В настоящее время количество минералов этой группы увеличилось.

Купростибит — $Cu_5 Sb_2$. Установлен Е.И. Семеновым в пегматитовых жилах щелочного массива Илимауссак (Гренландия), где он ассоциирует с лёллинитом. Содержит 42,0 % Sb. Этот очень редкий минерал входит, по У. Галениусу и др., в состав Zn–Pb–Ag ассоциации, характерной для древних кремнистых доломитов Швеции. С галениитом и сфалеритом тесно связаны выделения купростибита, дискразита, гудмундита, арсенопирита и др., образовавшиеся путем субсолидного разложения ранее существовавшего комплекса Cu-, Pb-, Sb-сульфоселей.

На месторождении Лонгбан, в дополнение к ранее упоминавшимся, в последние годы установлен еще ряд редких минералов, в том числе медносурьмяных: купроантимонит — $Cu_2 Sb$ (содержит 48,9 % Sb), а также Cu-галениит, Cu-массикот, алтаит, виттихенит, висмутин и др.

Наибольшим разнообразием отличаются Cu-содержащие (с Hg и Sb) минералы сульфидно-сульфосольной группы. Ниже приводятся сведения лишь о некоторых, главным образом новых минеральных видах этой обширной группы.

Медно-колчеданно-полиметаллическое золотосодержащее месторождение Вашганг в Верхней Каринтии (Австрия) разрабатывалось на Au еще в эпоху римского владычества. Представлено залежами массивных колчеданных руд в хлоритизированных сланцах и вулканитах, сопровождающимися прожилково-вкрапленным оруденением. Кроме обычного для колчеданных руд парагенезиса на месторождении, по данным В. Паара и др., установлен целый комплекс редких минеральных образований — айкинит, висмутин, гладит, крупкаит, пекоит, Ag-бенжаминит, павонит, гёссит, матильдит, миллерит, зигенит, тетраэдрит, идаит, мавсонит и др., а также новая Pb–Bi-сульфосоль, содержащая 1,5 % Sb.

На известном меднорудном ртутьсодержащем месторождении Гордрам в Ирландии, где попутная добыча ртути в отдельные годы достигала почти 100 т, основная масса этого металла была связана с Hg-содержащим тетраэдритом, однако в последние годы здесь выявлен и ряд новых, собственно ртутных, минералов. К таковым, например, относятся диагностированный Г. Сидом и др. гордрамит — низкотемпературный (200–100°С) сульфид, ассоциирующий с баритом. Его формула — $(\text{Cu, Fe})_6 \text{HgS}_5$.

Белкаит — $\text{Cu}_9 \text{Ag}_5 \text{HgS}_8$ открыт В. Атанасовым на стратиформном полиметаллическом месторождении Седмочисленицы в НРБ. Выделяется в тесной связи с теннантитом и борнитом, а также халькозином, халькопиритом, штрмейеритом, киноварью, джарлеитом, Hg-содержащим Ag и др. Содержит 13,8–14 % Hg.

Дэнизлсит — $(\text{Cu, Ag})_{14} \text{HgS}_8$ — новый сульфидный минерал, обнаруженный Э. Никкелем в кварцево-жильном Pb-Cu-рудопоявлении Коппин-Пул в Западной Австралии. Содержит 12,3 % Hg. Близок по составу к акантиту и балканиту.

Баянхаит — $\text{Cu}_8 \text{HgS}_5$ (или $\text{Cu}_{10} \text{Hg}_3 \text{S}_8$) — новый, еще недостаточно точно диагностированный минерал ртути, выявленный В.И. Васильевым и др. на флюоритовом месторождении Идермег-Баян-Хан-Ула в МНР. Встречен в гнездах сливных полисульфидных (Cu-Pb-Zn-Hg) руд в ассоциации с киноварью, халькозином и дигенитом. Содержит 20,9–40,9 % Hg. По мнению В.И. Васильева, это, возможно, смесь двух новых минералов — сульфидов Cu и Hg. Отлагался позже Hg-блеклой руды, но раньше киновари.

На Cu-колчеданном вулканогенном месторождении Радка (Панаягюрский рудный район в НРБ) М. Токмакчиевой и др. описан новый сульфидный минерал — дружбаит, содержащий в качестве изоморфной примеси до 0,43 % Sb. Его формула: $(\text{Cu}_{10,91} \text{Zn}_{0,09}) \text{Fe}_{3,98} \text{Ge}_{1,06} \times (\text{As}_{0,90} \text{Sb}_{0,06}) \text{S}_{16,10}$.

Стратиформные Cu — полиметаллические месторождения Краковского бассейна в Польше, связанные с горизонтами битуминозных глинистых доломитов, характеризуются наличием участков с комплексным серебросодержащим оруденением. Основным концентратом Ag служит галенит, но известны и собственные его минералы, в том числе из группы Sb-сульфосолей — тетраэдрит — теннантит, конгсбергит, мошелландсбергит. Новым для этого района является Hg-штрмейерит (Cu AgS), содержащий, по В. Майеру и др., от 2,07 до 11,02 % Hg. Среднее содержание Ag в рудах — 30–50 г/т (до 200 г/т), Hg — до 0,01 %. Участки с такими содержаниями Ag и Hg приобретают особый промышленный интерес.

На Чаувайском ртутном месторождении найден еще один комплексный ртутно-сурьмяный минерал — груздевит — $\text{Cu}_6 \text{Hg}_3 \text{Sb}_4 \text{S}_{12}$, относящийся к группе сложных сульфосолей Hg. Это — сурьмяный аналог акташита, являющегося, в свою очередь, по Э.М. Спиридонову и др., аналогом новацкиита — $\text{Cu}_6 \text{Zn}_3 \text{As}_4 \text{S}_{12}$.

Акташит — $\text{Cu}_6 \text{Hg}_3 \text{As}_4 \text{S}_{12}$ содержит 32,54–33,41 % Hg и 2,5–2,55 % Sb. Найден В.И. Васильевым на ртутном месторождении Акташ в Горном Алтае. Позже этот минерал был описан В.С. Груздевым на ртутном месторождении Гал-Хая в Якутии, относящемся к карбонатному (доломитовому) типу. Мелкие его кристаллы встречены в кварц-кальцитовых прожилках в ассоциации с галхаитом, реальгаром, аурипигментом, вакабаяшилитом, антимонитом. Содержит 35,0–35,4 % Hg и 0,41–0,84 % Sb. Акташит был выявлен и на Хайдарканском ртутно-сурьмяном месторождении.

На Чаувайском месторождении Э.М. Спиридоновым и др. выделен сурьмянистый акташит — $\text{Cu}_6 \text{Hg}_3 (\text{As}, \text{Sb})_4 \text{S}_{12}$, содержащий от 1,83 до 7,56 % Sb (Hg — 35,77 %). Его черные тетраэдрические кристаллы ассоциируют в жеодах с метациннабаритом и вюрцитом, а также кварцем, флюоритом, кальцитом и баритом.

Сопоставление химического состава галхаита из Невады с галхаитом из типоморфного местонахождения (Хайдаркан), проведенное Т. Ченом и др., показало наличие лишь незначительных колебаний в содержаниях Hg, As, Sb, Cu, Cs и Tl. Состав анализировавшихся проб минерала характеризуется следующими формулами: $(\text{Hg}_{4,46} \text{Cu}_{0,9} \times \times \text{Zn}_{0,42}) \Sigma_{5,78} \text{Pb}_{0,07} \text{Cs}_{0,43} (\text{As}_{3,32} \text{Sb}_{0,4}) \Sigma_{3,75} \text{S}_{12}$ — для хайдарканского и $(\text{Hg}_{4,42} \text{Cu}_{0,88} \text{Zn}_{0,48}) \Sigma_{5,78} \text{Pb}_{0,21} \text{Cs}_{0,67} (\text{As}_{3,55} \text{Sb}_{0,04}) \Sigma_{3,59} \text{S}_{12}$ — для невадийского образцов.

Л.Н. Каплунник, рассматривая с кристаллохимических позиций ряд выявленных в последние годы Cu-содержащих сульфидов ртути — великита — $(\text{Cu}, \text{Zn})_{3,75} \text{Hg}_{1,75} \text{Sn}_2 \text{S}_8$, акташита — $\text{Cu}_6 \text{Hg}_3 \text{As}_4 \text{S}_{12}$, галхаита — $[\text{Hg}_{0,74} (\text{Cu}, \text{Zn})_{0,26}] \text{As}_2 \text{S}_2$, твалчрелидзеита — $\text{Hg}_5 (\text{Sb}, \text{As})_2 \times \times \text{S}_8$, а также шватцита — $(\text{Cu}, \text{Hg})_6 \text{Cu}_6 \text{Sb}_4 \text{S}_{12}$, приходит к выводу, что их общей структурной особенностью является трехмерный каркас из одинаково ориентированных HgS_4 - и CuS_4 -тетраэдров.

В сульфидных месторождениях ЧСФР с 50-х годов открыты редкие минералы из группы селенидов Sb и Hg: хакит — $(\text{Cu}, \text{Hg})_{12} \text{Sb}_4 (\text{S}, \text{Se})_{13}$, перминжатит — $\text{Cu}_3 (\text{Sb}, \text{As}) \text{Se}_4$, петровицит — $\text{Cu}_3 \text{HgPbBiSe}_5$.

Хакит — $(\text{Cu}, \text{Hg})_3 \text{SbS}_3$ — минерал, изоструктурный с тетраэдритом и теннантитом. Содержит 14,3–15,3 % Hg и 15,5–19,1 % Sb. Установлен З. Йоханом и др. на месторождении Пржедбортице в ЧСФР в кальцитовой жиле в ассоциации с клаусталитом и берцелианитом.

Серебросодержащий хакит установлен Б.В. Бродиным и др. в ассоциации с селенидами Ag, Cu, Au, Te. Он выделяется в виде сростков с эквайритом, науманитом, буковитом, фишессеритом, эскерборнитом, клаусталитом. Содержит 15,43 % Hg и 17,83 % Sb. Судя по формуле $(\text{Cu}_{2,01} \text{Hg}_{0,48} \text{Ag}_{0,37})_{2,86} (\text{Sb}_{0,92} \text{As}_{0,06})_{0,96} (\text{Se}_{2,97} \text{S}_{0,18})_{3,15}$, относится к группе тетраэдрита.

Новая разновидность блеклых руд — таллийсодержащий хакит описана Э.М. Спиридоновым и др. на уран-селенидовом месторождении Пржедбортице (ЧСФР). Ассоциирует с селенидами Cu–Ag (эквайрит), Cu–Fe (эскерборнит), Ag–Au (фишессерит) и другими минералами. Содержит от 2,02 до 16,52 % Hg и 2,67–13,56 % Sb.

Л.Р. Бернштейн отмечает в реньерите, члене серии твердых растворов $\text{Cu}_{10}\text{ZnGe}_2\text{Fe}_4\text{S}_{16}$ — $\text{Cu}_{11}\text{GeAsFe}_4\text{S}_{16}$, примесь Sb (до 0,4%). Его теоретическая формула: $\text{Cu}_{10}(\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x)(\text{Ge} \pm \text{W})_{2-x}(\text{As} \pm \text{Sb} \pm \text{V})_x(\text{Fe} \pm \text{Ga})_4\text{S}_{16}$.

Рутьерит из золоторудного месторождения Хемло в Канаде содержит, по Д. Харрису, заметную примесь Sb, изоморфно замещающую As, что нашло выражение в формуле: $\text{Cu}_{1,0}\text{Ti}_{1,0}\text{Hg}_{2,0}(\text{As}_{1,4}\text{Sb}_{0,6})\text{S}_{6,0} \times x$ (а не TiHgAsS_3).

В зоне окисления кварцево-сульфидного месторождения Коппин-Пул в Западной Африке, руды которого сложены халькопиритом и галенитом с небольшим количеством Ag- и Hg-содержащих сульфидов, выявлено шесть новых пока не названных минералов, в том числе три Hg-содержащих, с примерными формулами: 1) $\text{Cu}_4(\text{Ag}, \text{Hg})_3\text{S}_4$; соотношение Ag:Hg = 5:1; ассоциирует с штрөмөйеритом и халькозинном; 2) Ag_4HgS_2 ; образует тонкие вкрапления в церуссите; 3) $(\text{Hg}, \text{Ag})_{10}\text{Cl}_5\text{S}_6$ (отмечен в ассоциации с киноварью).

Перминжатит — Cu_3SbSe_4 , селеновый аналог стиббиолуционита. Содержит, по З. Йохану и др., 17,4% Sb. Установлен вместе с другими селенидами и сульфидами (хакит, эскерборнит, берцелианит, умангит и др.) в кальцитово-железистой жиле, секущей гнейсы на полиметаллическом месторождении Пржедбортице (ЧСФР).

В работе Ф. Хоуторна и др. приводятся сведения о новых минералах, в том числе и сурьмусодержащих: изоклейкит — $2[(\text{Cu}, \text{Fe})_2\text{Pb}_{27} \times (\text{Sb}, \text{Bi})_{19}\text{S}_{57}]$, селеностефанит — $\text{Ag}_5\text{Sb}(\text{Se}_{3,56}\text{S}_{0,44})_{4,00}$, зобубекит — $\text{AgPb}_4\text{Sb}_4\text{S}_{10}$.

В колчеданных месторождениях повышенные концентрации Sb обусловлены иногда, по данным В.М. Качаловской и др., присутствием в их рудах Sb-лиллианита — $\text{Pb}(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{S}_6$, гудмундита — FeSbS , тетраэдрита — $\text{Cu}_{12}(\text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_{13}$, бурнонита — CuPbSbS_3 и буланжерита — $\text{Pb}_4\text{Sb}_4\text{S}_{11}$.

Халькостибит — CuSbS_2 был найден Р.П. Бадаловой и др. на вулканогенном приповерхностном полисульфидном месторождении Кочбулак (Узб. ССР), где он ассоциирует с халькопиритом, галенитом, блеклой рудой, пиритом и другими сульфидами. Содержит 51,3% Sb. Связан с наиболее поздними парагенезисами, что свидетельствует о повышении роли Sb к концу рудного процесса.

Cu-содержащий (до 1,77%) руклидгейт — $(\text{Pb}, \text{Bi})_3\text{Te}_4$, найденный Я. Пашава и др. на жильном золоторудном месторождении Йилове в ЧСФР, содержит примесь Sb (0,28–1%). Здесь же описан еще один, точно не диагностированный минерал — Pb-Au-Bi-сульфотеллурид, содержащий 0,96–2,48% Sb. Условно он назван Bi-нагиагитом.

Ричельсдорфит — новый минерал состава $\text{Ca}_2\text{Cu}_5\text{Sb}(\text{Cl}[(\text{OH})_6]) \times (\text{AsO}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; его структура была изучена П. Сюссе и Б. Тильманом. Развита в зоне окисления месторождения полисульфидных руд.

На вулканогенных месторождениях Cu-полиметаллических руд типа Куроко Sb-содержащие минералы (менегинит, бурнонит, буланжерит, теннантит и др.) выделяются обычно на последних стадиях руд-

ного процесса, образуя, по К. Ямаока и др., в пустотах друзы совместно с баритом и сфалеритом. Концентраторами Sb в них являются теннантит (до 0,4 %) и Hg-тетраэдрит (до 1 %).

Скиннерит — Cu_3SbS_3 обнаружен С. Каруп-Меллером и др. в щелочном (наяцитовом) интрузиве Илимауссак в Южной Гренландии. Содержит 29,06 % Sb; ассоциирует в анальцим-натролитовых прожилках с сенармонтитом, валентинитом, самородной Sb, тетраэдритом, халькостибитом, галенитом, леллингитом.

В олово-серебряных проявлениях Востока СССР Н.А. Некрасовой и др. установлены сульфoантимониты Pb, а также Ag-андорит, физелиит и (впервые в СССР) "минерал К" ($CuAg_3Pb_{13}Sb_{17}S_{40}$), Cu-андорит и диафорит.

Жиродит — $(Cu, Zn, Ag)_{12}(As, Sb)_4(Se, S)_{13}$ — минерал из группы тетраэдрита; содержит 7,50–10,66 % Sb и 0,30–0,85 % Hg. Описан З. Йоханом и др. из кварцевых жил в гранитах Шамеан (Франция).

Новый минерал — аргентотеннантит установлен Э.М. Спиридоновым и др. на глубоких горизонтах штокверкового малосульфидного месторождения Кварцитовые Горки в Северном Казахстане, локализованного в связи с зоной разрыва в березитах — листовенитах. Встречен в ассоциации с антимонитом и целой гаммой сложных сульфосолей Sb, а также минералов Ag, Au и Hg. Содержит до 20,72 % Sb и до 3,57 % Hg.

На оловянном месторождении Альтенберг (Рудные горы, ГДР) Х. Форстером и др. выделена новая разновидность блеклых руд — Ag—Hg—тетраэдрит.

Новый изоморфный ряд теннантит—голдфилдит—аннивит (Bi—теннантит) обоснован Н.С. Игумновой на примере золоторудных месторождений Центрально-Алданского района.

На месторождении Купольней на Чукотке выявлены прожилки шватцита, содержащего 14–21,6 % Hg.

Тетраэдрит из месторождения Арч в Южном Тянь-Шане содержит от 0,2 до 18,6 % Hg.

Теннантит-тетраэдрит $(Cu, Fe)_{12}(As, Sb)_4S_{13}$, содержащий до 22,7 % Sb и до 14,3 % As, описан Д. Уайтом из Cu-полиметаллического месторождения Найка в Мексике. Выделяется в виде крупных (до 2,5 см) тетраэдрических кристаллов на кварце.

Образование зональных тетраэдрит-теннантитовых выделений происходило на Pb—Zn—Ag—Au-месторождении Хок-Хокинг (Колорадо), по К. Раабе, в соответствии с реакцией $Cu_{10}Zn_2Sb_4S_{13} + Cu_{10}Fe_2 \times \times As_4S_{13} = Cu_{10}Zn_2As_4S_{13} + Cu_{10}Fe_2Sb_4S_{13}$ при температуре 500–200°C.

Новая кадмиевая разновидность тетраэдрита описана Н.П. Юшкиным из Вайгач-Южноновоземельского района, где она встречается в кварц-барит-кальцитовых прожилках в известняках. Содержит 23,10 % Sb.

Для тетраэдрита характерна обычно повышенная сереброносность. Так, по Ю. Сандецки и др., в комплексных Zn—Pb—Ag-рудах месторождения Гарпенберг в Швеции основная часть Ag связана с тетраэдри-

том, ассоциирующим с пираргиритом, самородным Ag, аргентитом, акантитом, неидентифицированными Ag—Sb—соединениями, гудмундитом, халькопиритом, стефанитом, антимонитом, пирротином, арсенопиритом; Ag преобладает над Sb. Содержание Ag в тетраэдрите от 2—8 до 25—37 %.

На Березовском золоторудном месторождении (Урал) Sb—блеклые руды выделялись раньше, чем As их разности, поэтому с глубиной их количество возрастает. Этим Березовское месторождение отличается от других проявлений тетраэдрит-теннантитового оруденения. Содержание Sb в блеклых рудах колеблется от 1,12 до 19,65 %.

Фрейбергит, описанный Е. Мпоскосом на месторождении Коронуда (Македония, Греция), содержит от 27 до 32 % Ag. Его состав отвечает формуле: $Cu_{16,03} Ag_{9,70} Sb_{8,49} S_{26}$. Ассоциирует с халькопиритом, сфалеритом, кобальтином, Ag-пентландитом, галенитом, гесситом, пильсенитом, электрумом, пирротином.

По данным В.А. Коваленкера и др., в некоторых голдфилдитах значительная часть Te замещается Sb и As. Описан Sb-голдфилдит состава: $(Cu_{20,64} Fe_{0,3} Zn_{2,09})_{23,03} (As_{1,87} Te_{1,47} Sb_{3,87})_{8,21} S_{26}$.

К. Басу и др. охарактеризована первая находка марганцевой блеклой руды. Необычная Mn-сульфосолея встречается в стратиформном полиметаллическом месторождении Раджапура—Дарита в Индии. Минерал содержит 15,68—27,09 % Sb и до 1,68 % Hg; его состав отвечает эмпирической формуле $(Cu, Ag)_{9,87} (Mn, Fe, Hg, Pb, Zn)_{2,05} (Sb, As)_{4,35} S_{13,00}$. Ассоциирует с галенитом, избирательно замещая фазу бурнонит-селигманитового твердого раствора.

Ассоциация ртути и сурьмы со свинцом

Наибольшее распространение минералы этого состава имеют в группе сульфидов — сульфосолей, причем значительная часть их приходится на соединение Sb с Pb, число Hg-содержащих Pb-сульфосолей более ограничено. Помимо давно известных джемсонита, буланжерита и других, в последние годы список минералов этой группы пополнился значительным количеством вновь открытых видов.

Все месторождения, в которых Hg и Sb ассоциируют с Pb, перечислить невозможно. Приведем лишь несколько примеров полисульфидных (полиметаллических) месторождений, представляющих интерес с точки зрения попутного извлечения Hg и Sb.

Ртутные месторождения Пфальца (ФРГ) представлены маломощными кварц-сидеритовыми жильными телами, сопровождающимися зонами вкрапленного оруденения. Рудовмещающей является толща терригенно-эффузивных пород (сланцы, песчаники, порфириды). Промышленное значение имели полиметаллические месторождения Ландсберг, Штальберг и Потцберг, руды которых отличаются сложным поликомпонентным составом. Главный ртутный минерал — киноварь, второстепенные — метациннабарит, шватцит, блеклые руды, самород-

ная Hg, амальгама Ag, ландсбергит, мошепландсбергит, из вторичных — каломель. Минералы Hg ассоциируют с антимонитом и сульфидами Fe, Cu, Pb, Zn.

К комплексным сурьмяно-полиметаллическим относится месторождение Бодуин, расположенное в северной части области Шан (Бирма). Это месторождение, разрабатываемое с 1412 г., является, по Д. Бринкману и др., одним из крупнейших в мире. Pb—Zn—Ag-оруденение связано с крутопадающей зоной дробления в толще вулканокластитов, песчаников, кварцитов и алевролитов, прорывающихся телами субвулканических риолитов. Сплошные галенит-сфалеритовые руды содержат (в %): Sb до 1,12, Pb до 21,2, Zn 15,9, Ag 0,06, Cu 0,3, Ni 0,24, Bi до 0,05. Предполагается, что месторождение Бодуин соответствует штокверковой части вертикальной колонны, типичной для залежей типа Куроко.

На комплексном Sb-полиметаллическом месторождении Бурнак во Франции особенно широко развиты различные сульфосоли. Sb является здесь, по М. Муносу и др., сквозным элементом многостадийного рудного процесса. На первой стадии минералообразования она входит в состав арсенопирита (до 0,7 %); во второй — Sb выделяется в форме сульфосольных минералов ряда тетраэдрит—фрейбергита (до 32 % Ag); на третьей — Sb образует изоморфную примесь в галените и выделяется в виде геокронита, менегинита, бурнонита, андорит-физелиита; четвертая — главная стадия характеризуется отложением основной массы антимонита, ассоциирующего с сульфосольными новообразованиями — буланжеритом, плагионитом, цинкенимом, Mn-джерсонитом, семсейитом, люционитом и самородной Sb; на пятой — заключительной стадии произошло переотложение ранее образовавшихся сульфидов и сульфосолей с выносом Sb и метаморфозами цинкенима, андорита и фюльепита по антимониту.

Из 150 известных к настоящему времени сульфосолей более чем 90 являются соединениями свинца. Их классификация строится на структурной основе. Изучение сульфосолей способствует выяснению генезиса месторождений сульфидных и других руд.

Большая часть Pb-сульфосолей в тех или иных количествах содержит серебро. Имеются и собственно Pb—Sb—Ag минералы, образующие самостоятельные группы. Примером может служить ряд рамдорит—андорит. Различия между рамдоритом — $Pb_6 Sb_{11} Ag_3 S_{24}$ и минералами группы андорита ($Pb Ag Sb_3 S_6$) сводятся в основном, по Е. Маковицки и др., к степени замещения Ag на Sb в тетраэдрах.

Стибиолуционит встречен А. Сугаки на руднике Касуга (Кагосима, Япония) в золотоносных кремнистых породах в ассоциации с теннантитом, эгирином, пиритом и баритом, а также цинкенимом, содержащим до 44,8 % Sb. Формула последнего — $Pb_{9,00} (Sb_{21,68} As_{0,31})_{21,96} - 22,07$.

Баумгауеритоподобный минерал был установлен Г. Робинсоном и др. на месторождении Ла-Либертад (Кирувилька, Перу). Выделяется он в виде мелких лучистых кристалликов в гатчите. Содержит Hg 0,2—

0,4 % и Sb 5,4–5,5 %. Его эмпирическая формула: $(Pb_{2,73} Tl_{0,12} Ag_{0,03} \times Hg_{0,02}) \Sigma_{2,00} (As_{3,43} Sb_{0,57}) \Sigma_{4,00} S_{9,76}$.

Потосиит — редкая Sb-содержащая сульфосоли состава $[Pb_{5,91} \times Ag_{0,07} In_{0,09}] \Sigma_{6,07} Sn_{1,99} Fe_{0,95} Sb_{1,93} S_{14,07}$. Была обнаружена также С.А. Киссиным и др. в виде поликристаллических агрегатов в галените на месторождении Кассиар в Британской Колумбии.

На жильном полиметаллическом месторождении Зендерлинг в Спишско-Гемерском рудогорье (ЧСФР) М. Габером определена новая Hg-Sb-сульфосоли состава $5PbS \cdot HgS \cdot 3Sb_2S_3$. Этот минерал ассоциирует с цинкенимом, коринитом, антимонитом, пиритом, арсениопиритом, а из жильных — с кварцем, сидеритом, анкеритом, баритом.

Райит — $Pb_8 (Ag, Tl)_2 Sb_8 S_2$ описан К. Басу и др. на месторождении Райпура-Дариб (шт. Раджастан в Индии).

Минерал семейства жозеита выявлен Ф.В. Сухоруковым и др. на Коктенкольском молибденовом месторождении в Центральном Казахстане; содержит 0,15–0,20 % Sb. Его формула $(Pb, Bi)_{2,98} Te_{1,15} S_{0,87}$ отвечает составу протожозеита.

П. Дани и др. приводят формулу неназванного Sb-содержащего сульфида — $Pb_2 (Cu, Fe)_4 (Sb, As)_2 S_9$.

Первая в СССР находка физелиита сделана Н.И. Шумской в Au-полисульфидно-антимонитовых рудах. Пржилки этого минерала секут гнезда галенита и, в свою очередь, пронизываются иглочками буланжерита. Его формула: $(Pb_{4,17} Ag_{1,99})_{7,16} Sb_{7,87} S_{17,98}$; минерал содержит 34,33 % Sb. Ассоциирует с буланжеритом, семсейитом, плагионитом, цинкенимом, стибiorатитом, стибюдюфренуазитом и др. Обобщенная формула физелиита — $Pb_{1,4} Ag_5 Sb_{2,1} S_{4,8}$.

В Sn-рудах Кавалеровского района в Приморье В.К. Финашиным и др. диагностированы Ag-Sb-Bi сульфосоли Pb (из ряда лиллианит-густавит), а также Bi-жемсонит и Bi-менегинит.

Селигманнит из золоторудного месторождения Хемло в Канаде содержит, по Д. Харрису, примесь Sb. Для этой сурьмусодержащей его разности предложена формула: $PbCu (As_{5,2} Sb_{4,8}) S_3$ (ранее было: $PbCu As_3 S_3$). Диагностированный здесь же дюфренуазит также содержит примесь Sb; его состав отвечает формуле $Pb_2 (As_{1,1} Sb_{0,9}) S_5$ (ранее формула этого минерала записывалась без Sb — $Pb_2 As_2 S_5$). Из-за наличия заметной примеси Sb, изоморфно замещающей As, Д. Харрисом была уточнена и формула баумгауерита — $Pb_3 (As_{2,2} Sb_{1,8}) S_9$ (ранее было $Pb_3 As_4 S_9$), определенного в рудах указанного месторождения золота.

Sb-As сульфосоли Pb, выявленные на участке Новом Хайдарканского рудного поля, относятся, по Н.Н. Мозговой и др., к нестехиометрическим образованиям ряда твиннит-геттардит. Общая их формула $PbS \cdot (Sb, As)_2 - x S_4 - 1,5x$, содержание Sb_2S_3 в них варьирует от 21,9 до 32,85 %.

По данным Дж. Джамбора, на флюоритовом месторождении Мадок в Канаде идентифицировано 17 минералов из группы сульфанти-

монитов, в том числе более половины типичных только для указанного месторождения: стериит — $Pb_{10}Ag_2(Sb,As)_{12}S_{26}$, геттардит — $Pb_x(Sb,As)_{16}S_{32}$, Sb-содержащие плейферит и дадсонит и др.

Фалькманит — минерал из группы Pb-Sb-сульфосолей впервые был описан, П. Рамдором в 1940 г. по образцам с полиметаллических месторождений Байерланд (Бавария) и Болиден (Швеция); его состав тогда был определен формулой $Pb_3Sb_2S_6$. Позже он, как самостоятельный минеральный вид, был дискредитирован: предложено было рассматривать его в качестве одного из членов ряда буланжерит—плюмозит (содержит $> 74,2\%$ моль % PbS). Изучая образцы из Pb-Zn месторождения Пиннаклс (Брокен Хилл, Австралия), К. Макквин пришел к выводу о необходимости реабилитации старого названия этого минерала. Фалькманит представлен небольшими (до 1,2 мм) призматическими зернами в галените, где он ассоциирует с пираргиритом, и в фаматините (0,05 мм). Содержит 23,31–23,43 % Sb; его формула $Pb_{5,35}Sb_{3,65}As_{0,04}S_{10,92}$. Предполагается, что минерал — продукт твердого распада менегинита, в ходе которого выделялись фалькманит, фаматинит и галенит. Распад происходил при региональном метаморфизме в интервале температур 650–300°C.

Алтаит — PbTe из Зодского золоторудного месторождения в Армении содержит, по И.Г. Магакьяну и др., до 0,8 % Sb, что дает основания для выделения сурьмянистой его разновидности — Sb-алтаита.

Sb-содержащий галенит. Основным источником получения попутной сурьмы (в виде сурьмянистого свинца) являются, как известно, свинцовые концентраты. Сурьма в них входит в состав галенита — или изоморфно, или же в виде микровключений минералов из группы сульфосолей. Чаще всего это будет тетраэдрит, но нередки включения бурнонита, самородной сурьмы (Озерный район Великобритании, по К. Стенли и др.). Эти включения имеют обычно совершенную ориентировку. О.Л. Свешникова на примере типоморфных жильных полиметаллических месторождений Сихотэ-Алиня в Приморье, в рудах которых насчитывается до 50 минералов, показала, что Sb-содержащий галенит выделялся после сфалерита, но до отложения сульфоантимонитов Pb, представленных джемсонитом, буланжеритом и менегинитом. Содержание Sb в галенитах коррелируется с Ag; концентрация последнего местами достигает 8 кг/т. Причиной высоких содержаний Sb и Ag являются в данном случае многочисленные мелкие (0,01–0,1 мм) включения их сульфосолей — фрейбергита, пираргирита, овихита, миаргирита, дискразита и др. На долю изоморфных примесей этих элементов приходится не более 2%. Ag- и Sb-содержащие включения в галените обусловлены частично распадом твердых растворов типа $PbS - AgSbS_2$. Одним из продуктов распада этих твердых растворов, происходящего при температуре выше 450°C, является впервые обнаруженный здесь (и на территории СССР вообще) фрейеслебенит (устойчив в интервале 325–220°C), содержащий 23,21 % Sb и 21,97 % Ag, что отвечает формуле $Ag_{1,1}Pb_{1,0}Sb_{1,0}S_{3,0}$.

В последние годы, в связи с широким внедрением в практику ме-

тодов микроминералогических исследований (лазерная техника, микрзонд и др.), появилась возможность более точной идентификации микровключений сульфосольных и других минералов в галените. Так, Е. Бурке и др. в галените из полиметаллического месторождения Грувесен (Бергслеген, Швеция), ассоциирующем с сульфидами Fe, Cu, Zn, а также магнетитом, шеелитом, пираргиритом, станнином, нисбитом ($NiSb_2$), графитом и самородными Sb и Ag, установлены округлые микровключения (до 50 мкм в поперечнике) ардаита (вторая находка в мире) — $(Pb, Fe)_{20}Sb_{12}S_{34}Cl_8$, содержащего 21,44 % Sb. Его образование связывается с взаимодействием растворов, обогащенных Pb, с ранее выделившимся Sb-содержащим галенитом.

В галенит-сфалерит-жемсонитовых рудах месторождения Южное (Приморье) О.Л. Свешниковой установлена мельчайшая вкрапленность тонкоигольчатых кристаллов овихиита — $Ag_2Pb_{7,1}Sb_{8,1}S_{20,5}$, содержащего 30,42 % Sb и 6,51 % Ag (бедная Ag разновидность этого минерала). Докембрийские полиметаллические руды месторождения Раджпура-Дариба в Раджастане также содержат овихиит (первая находка на территории Индии), но несколько иного, по К. Басу и др., состава — $Pb_{4,76}(Ag_{1,59}Cu_{0,11})_{1,70}Sb_{6,54}S_{15,32}$.

Овихиит (с его разновидностью — фрейбергитом) является одним из главных серебряных минералов на Ag-полиметаллических месторождениях Северо-Востока СССР. По Д.А. Тимофеевскому, он содержит от 18,92 до 23,96 % Ag и ассоциирует с пираргиритом, миаргиритом, диафоритом и акантитом.

Минералы ряда Pb—Sb—S на Маджаровском полиметаллическом месторождении в Родобах (НРБ) представлены, по М. Кукуляну, буланжеритом, семсейитом, жемсонитом, плагионитом, цинкенитом. Последовательность их выделения соответствует снижению отношения PbS/Sb_2S_3 по мере падения температуры рудоотложения (от 450–400 до 200–150°C), и от нейтральных растворов к кислым.

В пределах Северной рудоносной антиклинали Хайдарканского рудного поля преобладающее развитие имеют комплексные ртутно-сурьмяно-мышьяково-флюоритовые руды, в составе которых в последние годы выявлен ряд редких, а частично и новых минералов из группы сложных сульфосолей. Н.Н. Мозговой и др. экспериментально доказано, что некоторые Sb-As-сульфосоли из месторождения Новое, приуроченного к Северной антиклинали, укладываются в ряд твиннит-геттардита. Это — единая гомологическая серия с общей формулой $PbS \cdot (Sb, S)_2 - x S_4 - 1,5x$ со сводным наименованием твиннит. Плейферит, лонзит и сорбит образуют, вероятно, другую гомологическую серию сульфосолей. Состав минералов твиннитового семейства изменяется для PbS в пределах 42,8–52,85 %, Sb_2S_3 — 21,9–32,85 %, As_2S_3 — 18,6–27,2 %. Здесь же был установлен гуэттардит — сульфосоль Pb, Sb и As, также образующий гомологический ряд с твиннитом. Описан Н.Н. Мозговой и др. на участке Новый Хайдарканского Hg-Sb-As-флюоритового месторождения. Редкая ассоциация Sb — As сульфосолей Pb, аналогичная охарактеризованной выше, отмечается и на месторожде-

нии Мэдок (Онтарио, Канада): мэкодит — плейферит — Sb — баумгаузрит—сорбит—геттардиттвиннит и "минерал X" (новый).

Среди обширного семейства сульфосолей выделяется группа сульфoантимонитов свинца, для которых, по Н.Н. Мозговой и др., характерной особенностью является игольчатая форма их кристаллов. К этой группе относятся менегинит, буланжерит, робинсонит, джемсонит, цинкениит, лонзит, плюмозит, минерал X ($Pb_4 Sb_6 S_{13}$) и др. Все они отличаются нестехиометричностью — колебанием составов в определенных пределах.

К гомологической серии $Sb_2 S_3 \cdot n PbS$ принадлежат, по П. Смиты и др., соединения типа $Pb_2 Sb_2 S_5$ и $Sn_2 Sb_2 S_5$, способные входить в структуру антимонита. Для минералов этой серии установлена закономерная смена слоев различного состава, соответствующих их положению в общем ряду. К этому же типу относятся менегинит — $Cu Pb_{13} Sb_7 x S_{24}$ и его не содержащий Cu аналог — $Pb_3 Sb_2 S_6$.

Фалькманит, буланжерит, плюмозит ($Pb_2 Sb_2 S_5$) и минерал состава $Pb_4 Sb_6 S_{13}$ объединяются Н.Н. Мозговой и др. в единый буланжеритовый гомологический ряд с общей формулой $Pb_{5+x} Sb_{4-x} S_{11}$; для первого члена этого ряда $x > 0,30$ среднего (буланжерит) — от 0,3 до — 0,2, для конечного (плюмозит) $< -0,2$.

Месторождение Савоярды, расположенное на крайнем восточном фланге Южно-Ферганского ртутно-сурьмяного пояса и разведанное в 70-х годах П.В. Зайдом, Ю.В. Караевым, В.И. Савельевой и др., является одним из наиболее типичных сурьмянорудных объектов комплексного типа: оно представлено системой сложноветвящихся маломощных жил, сложенных практически мономинеральными массивными джемсонитовыми рудами. Рудные жилы локализуются в приоткрывавшихся полостях разноориентированных малоамплитудных сбросов в сланцах. К контролирующим их разломам более крупного порядка тяготеют и ранее известные, описанные еще Н.М. Синицыным в самом начале 40-х годов, рудопроявления, с одной стороны, монометалльные антимонитовые (Иркеш), а с другой — комплексные многокомпонентные, с блеклыми рудами (Талгый). По данным О.В. Вершковской и др., намечается ряд минеральных ассоциаций, связывающих воедино два крайних члена этого рудного семейства: собственно сурьмяное — монометалльное (антимонитовое) рудопроявление Иркеш и сурьмяно-свинцовое комплексное, хотя и практически мономинеральное (джемсонитовое) месторождение Савоярды. Выделяются следующие промежуточные между антимонитом и джемсонитом минеральные парагенезисы: кварц-бертьерит-антимонитовый, с подчиненными кубанитом, халькостибитом, ульманнитом, и кварц-карбонатно-джемсонитовый, с подчиненными галенитом, менегинитом, буланжеритом, бурнонитом.

Твиннит-цинкениит-плагионитовая ассоциация характерна для Sb—Pb—Zn — месторождения Ружевак в СФРЮ. Отношение $As/(As + Sb)$ в сосуществующих твинните и цинкениите находится, по И. Моело и др., в строгой зависимости от температуры рудогенерирующих растворов.

Менегинит встречен И. Боневым и др. на Cu-Mo-контактово-метасоматическом месторождении Бырдце (Малко Тырново, НРБ) в ассоциации с магнетитом, халькопиритом, пирротином, марказитом, сфалеритом, галенитом, самородным Au. Содержит 19,84 % Sb, его формула: $Cu_{0,8} Pb_{13,1} Sb_{7,2} S_{24}$.

Семсейит — $Pb_9 Sb_8 S_{21}$ ранее был описан на ограниченном числе месторождений — Вольсфберг в Гарце, Глендиннинг в Шотландии, Бая-Маре в Румынии; в настоящее время он выявлен и во многих горно-рудных районах СССР. На Sb-полиметаллическом месторождении Пайбулак в Кармазаре он содержит, по С.Я. Клемперту и др., 30,9 % Sb.

Фалькманит — $Pb_{5,4} Sb_{3,6} S_{11}$ из месторождения Байерланд (Бавария) описан Н.Н. Мозговой и др. Встречается в виде игольчатых кристаллов вместе с бурнонитом и галенитом. Содержит 23,36 % Sb. Относится к буланжеритовой серии с общей формулой $Me_9 S_{11}$.

Бенавидесит — $Pb_4 (Mn, Fe) Sb_6 S_{14}$, новый минерал из серии джемсонита. Описан Е. Удин и др. на месторождениях Учукчакуа (Перу) и Сотра (Швеция), где он был открыт одновременно. Ассоциирует с Mn-сфалеритом, галенитом, пирротином и другими сульфидами. Содержит 33–35,8 % Sb. Отлагался в сильно восстановительных условиях.

Робинсонит из Испании (район Валь-де-Рибес) связан с системой кварцевых жил, развитых в периферических частях As-(Bi-Au-Cu) — рудного узла. Ассоциирует с антимонитом, буланжеритом, цинкени-том, сфалеритом. Отношение $PbS : Sb_2 S_3$ изменяется в пределах 1,32–1,44; уточненная формула минерала — $4PbS \cdot 3Sb_2 S_3$.

Накасеит — $Pb_4 AgCuSb_{12} S_{24}$. Содержит 42,4 % Sb. Наблюдался Т. Ито и др. в золотоносных кварцево-антимонитовых жилах на руднике Накасе в Японии в тесном прорастании с тетраэдритом (фрейбергитом) и сфалеритом.

Первая в Средней Азии находка фюлѐппита ($Pb_{2,57} Sb_{7,26} S_{15}$) сделана С.Я. Клемпертом и др. на скарново-полиметаллическом месторождении Северный Алтын-Топкан. Этот минерал образует мелкие включения в антимоните, ассоциирующем с арсенопиритом, пиритом, марказитом, сфалеритом и вюртцитом. Содержит 46,7 % Sb.

Новый минерал из группы сульфоантимонитов Pb и Ag обнаружен В.Т. Казаченко и др. в сульфидно-карбонатных рудах вулканогенных полиметаллических месторождений. Он образует тонкие сростания с галенитом, фрейбергитом и джемсонитом. Содержит 22,19 % Sb; кристаллохимическая формула $Ag_{1,04} Pb_{8,91} Sb_{6,05} S_{18,96}$.

Дедсонит — $Pb_{11} Sb_{12} S_{29}$. Обнаружен Д. Джамбором в виде тонкоигольчатых кристаллов и войлокоподобных скоплений, ассоциирующих с джемсонитом на золоторудных месторождениях Йеллоунайфа (Канада). На месторождениях Невады (США), Онтарио (Мадок, Канада) и Вольсберг (ГДР) этот минерал, по Ж. Лашансу, встречается вместе с робинсонитом и другими сульфидами. Содержит 31,7–31,8 % Sb.

Игольчатые кристаллы геттардита найдены Г. Браччи и др. в мраморах карьера Питоне (Апуанские Альпы, Тоскана, Италия). Это — вто-

рая находка в мире (первая — Мадок, Онтарио). Формула минерала — $Pb(Sb, As)_2 S_4$; содержит 23,57 % Sb.

Sb-содержащий дюфренуазит — $Pb_2(As, Sb)_2 S_5$.

Различия между рамдоритом $Pb_6 Sb_{11} Ag_3 S_{24}$ и минералами группы андорита сводятся в основном, по Е. Маковицки и др., к степени замещения Ag на Sb в тетраэдрах.

Аляскаит (синоним павонита) — смесь павонита, густавита, тетраэдрита и сфалерита; название дискредитировано (1982 г.).

Ранее неоднократно упоминались минералы ртути и сурьмы из группы хлоридов (преимущественно вторичные), оксихлоридов (первичные и вторичные) и хлорид-сульфидов (в основном первичные). В последние годы открытия минералов подобного типа происходят чаще, что свидетельствует о более значительной, чем предполагалось ранее, роли галоидов и, в частности, хлора в процессе гидротермального рудообразования. Минералы из группы хлорид-сульфидов выявлены на глубоких горизонтах Sb-содержащего золоторудного месторождения Колар в Индии, а недавно серия новых Pb — Sb хлорид-сульфидов была открыта на полиметаллическом месторождении Маджарово в Восточных Родопах, НРБ, локализующемся в пределах крупной вулканоструктуры. Среди хлорсодержащих сульфоантимонитов Pb В. Бресковской и др. на этом месторождении диагностирован ардаит (содержит до 4,5 % Cl и 21,1 % Sb), ассоциирующий с Ag-тетраэдритом, пиростильпнитом, надоритом и англезитом; его формула — $Pb_{17+x} Sb_{15-x} Cl_{9-0,2x} S_{35}$ ($0,2 \leq x \leq 2,7$). Для определения условий его выделения важно отметить, что экспериментально при температуре 400–300°C синтезирован ряд сульфосолей (буланжерит, джемсонит, лонзит, гетероморфит и др.), содержащих до 4,6 % Cl. И. Моёло в дадсоните установлен Cl в количестве 0,4 % (в синтезированных разностях — 3,6–4,2 %). Д. Джамбором наличие Cl доказано в плейферите (0,15–0,28 %) и дадсоните (0,19 %) из месторождения Мадок в Канаде. Cl-содержащая сульфосоле — дадсонит — $Pb_{21} Sb_{23} Cl S_{55}$ встречена также на месторождении Сент-Понс (Альпы Верхнего Прованса, Франция). По данным Б. Кервеля и др., этот минерал ассоциирует с бурнонитом, буланжеритом, цинкенимом и халькостибитом. Месторождение жильное, вмещающие породы — черные углистые сланцы.

В. Бресковской, Н.Н. Мозговой и др. доказано, что система $PbS-Sb_2S_3$ содержит ряд переходных минеральных форм, таких как, например, плейферит — лонзит — бедные Pb сульфоантимониты. В состав подобного типа природных образований нередко входит Cl, что можно видеть на примере ардаита, Cl-содержащего робинсонита, надорита и др. Их отложение, судя по составу газовой-жидких включений, обогащенных Cl, происходило в условиях повышенных концентраций в исходных рудогенерирующих растворах Cl и высоких парциальных давлений кислорода. Об этом свидетельствуют и ассоциации хлорсульфоантимонитов Pb с баритом, англезитом, гематитом, надоритом.

Это — важная в промышленном отношении ассоциация, особенно для ртути: из-за геохимической ее общности с цинком отмечается постоянное обогащение ртутью цинковых руд, где она входит изоморфно в состав сфалерита. Все это позволило организовать попутную добычу ртути при металлургическом переделе цинковых концентратов.

Наиболее успешно получают попутную ртуть из комплексных медно-полиметаллических концентратов на рафинировочных заводах Финляндии. Суммарное производство ртути достигает 70—80 т в год, что не только обеспечивает внутренние потребности страны, но и позволяет значительную часть получаемого металла экспортировать. Главное заключается в оздоровлении окружающей природной среды. Для предотвращения выброса в атмосферу паров ртути в Финляндии были разработаны системы по улавливанию их в процессе металлургического передела Hg-содержащих руд, в первую очередь сульфидных полиметаллических.

Детальные исследования, проведенные Л. Виденфальком и др. на полисульфидных месторождениях горнорудного округа Скеллефт в Швеции (Болиден и др.), показали, что Hg присутствует во всех разновидностях руд, но в резко различных количествах. Наиболее обогащены Hg минеральные ассоциации последних сульфидных генераций. Отмечается также латеральная зональность в распределении Hg (возрастание ее содержаний в сульфидах в меридиональном направлении вдоль зоны одного из главных рудоконтролирующих разломов). Основной концентрат Hg — сфалерит. Рудные тела, обогащенные Hg-сфалеритом, характеризуются наличием обширных ореолов гипогенного рассеяния Hg. В 20—50 м стратиграфически выше колчеданно-полиметаллических залежей в надрудных сланцах выделяются горизонты углистых разностей, насыщенных пиритом, с высокими концентрациями Hg. В этом усматривается аналогия с ртутно-сурьмяными месторождениями джаспероидного типа, где “надрудный” пирит заметно обогащен ртутью. Hg извлекается в основном из Zn-концентратов, в меньшем количестве — из Cu-концентратов; в Pb-конcentратах содержание Hg минимальное.

Наиболее обогащены ртутью светлые низкотемпературные сфалериты, развитые в некоторых ртутных месторождениях карбонатного типа. Так, в месторождениях Ваньшаньской группы в КНР в надрудных мергелистых сланцах устанавливаются довольно выдержанные зоны сфалеритовой минерализации, представленной системами согласных и секущих прожилков. Содержание ртути в этом сфалерите достигает многих десятых долей процента. Характерно, что эти же сфалериты обогащены одновременно галлием (до 1,5%) и германием (до 0,2%).

На стратиформном Sb месторождении Шлайнинг (Бургенланд), локализуемом в мраморизованных известняках и известковистых сланцах, минералы Sb ассоциируют с арсенопиритом, пиритом, сфа-

леритом и киноварью. И. Керн установлена четкая корреляция Sb и Zn.

Стратиформные залежи цинковых руд в районе Адирондака (шт. Нью-Йорк, США) сопровождаются, по М. Фусу, четко выраженными ореолами гипогенного рассеяния Hg во вмещающих мраморах. Содержание Hg в ореолах коррелируется с Zn, а также Cu, Pb и Ba.

В рудах стратиформного колчеданно-полиметаллического месторождения Филизчай, локализуемого в толще однородных глинистых сланцев северного склона Большого Кавказа, Т.Н. Насибовым и др. установлено повышенное содержание Hg — до $3 \cdot 10^{-3}$ %. среднее — $5 \cdot 10^{-4}$ %.

В полисульфидных рудах Меградзорского вулканогенного месторождения в Армении содержание Hg, по И.Г. Магакьяну и др., колеблется в пределах 0,00002—0,009 %. Максимальная концентрация отмечена в блеклой руде (0,009 %) и сфалерите (0,0007 %), минимальная — в пирите (0,00002 %). Содержание Sb в полиметаллических концентратах достигает 0,5 %, в теллуридовых — 0,4 %.

Для Жайремской группы баритово-полиметаллических месторождений в Центральном Казахстане характерна резко повышенная концентрация Hg. По В.Д. Тяну и др., наиболее высокие ее содержания, установленные на верхних горизонтах Дальнезападного участка, связаны с наличием гипергенных амальгам Ag и Hg-содержащего самородного Ag.

В Австралии наиболее обогащены Hg руды высокотемпературных (до 400°C) вулканогенных месторождений Cu—Zn — до 1 г/т и Pb—Zn (с Au, Sb, In, Co) — до 5 г/т. Основным минералом-концентратором Hg и здесь является сфалерит, в меньшей мере — халькопирит (за счет микровключений тетраэдрита и бурнонита).

На стратиформном Cu месторождении Маммот в Австралии, связанном с толщей доломитизированных алевролитов, содержание Hg в рудах, по данным В. Риолла и др., достигает на верхних горизонтах 0,05—0,1 %, на средних оно снижается до 0,005—0,02 %, а на нижних падает до 0,0001 %. Большая часть Hg находится в рудах в виде самостоятельных сульфидов (возгоняется при нагревании до 300°C), часть входит изоморфно в состав халькозина и пирита (испаряется при 510°C), а также блеклых руд (выделяется при 420—460°C). При общих запасах руды 6,4 млн. т и содержании Cu-3,1 % запасы попутной Hg оцениваются на месторождении, как минимум, в 1000 т.

Hg-содержащие сфалериты характерны и для нертутных рудных месторождений: меднополиметаллических, редкометалльных, золото-серебряных и др. Однако в большинстве случаев средние содержания ртути в них не поднимаются выше первых сотых — первых десятых долей процента. Там, где речь идет о процентах и десятках процентов, следует уже говорить о новых минеральных видах, к которым относится, например, давно известный гвадалкацарит — изоструктурная разновидность метациннабарита, содержащая до 30 % цинка.

Hg-сфалерит встречен В.И. Васильевым и др. в зоне окисления Бело-Осиповского ртутного месторождения в Кузнецком Алатау. Содержит 11,1—19,0 % Hg. Ассоциирует с киноварью.

Сфалерит, как и его более высокотемпературная разновидность вюртцит, развитые на золоторудном месторождении Хемло в Канаде, характеризуются постоянным присутствием Hg, причем в весьма высоких концентрациях — до 27,5 % в собственно сфалерите и до 6,2 % — в вюртците.

К группе Hg—Zn-сульфидов относится полхемусит — $Hg_{0,15} Zn_{0,87} \times$ $Fe_{0,01} S_{0,97}$ — новый минерал, выявленный Б. Леонардом и др. в ртутьсодержащих антимонитовых рудах месторождения Биг-Крик (Айдахо, США). Ассоциирует с антимонитом, киноварью, Hg-сфалеритом, Zn-метациннабаритом. Содержит от 18 до 34,7 % Hg и от 42,6 до 54,7 % Zn, поэтому минерал по составу может изменяться от $Hg_{0,1} Zn_{0,92} S_{0,99}$ до $Hg_{0,22} Zn_{0,83} S_{0,95}$ (перекрывается с сосуществующим с ним Hg-сфалеритом). Полхемусит можно рассматривать как полиморфную метастабильную неупорядоченную разность Hg-сфалерита — (Zn, Hg)S.

Как известно, сфалерит практически всегда содержит примесь кадмия, изоморфно замещающего геохимически родственный ему цинк. Однако, как было показано на примере сфалеритов из ртутных месторождений Ваньшаньской группы, в случае ртутных месторождений его концентрация заметно возрастает — вплоть до образования собственных минералов. В.И. Васильевым и др. на ртутных месторождениях Горного Алтая и Саян был идентифицирован новый минерал состава (Hg, Cd)S, названный ими сауковитом — в честь известного геохимика, создателя теоретической и прикладной геохимии ртути, чл.-корр. АН СССР А.А. Саукова.

В отличие от ртути, геохимические пути сурьмы и цинка чаще пересекаются в более высокотемпературной области: имеются в виду редкие минералы из группы Sb- и Zn-содержащих силикатов (истманит и др.), выявленные в скарноворудном месторождении Лонгбан в Швеции, а также в некоторых пегматитах, где они ассоциируют с Sb-содержащими танталитами. Известен ряд Zn-содержащих сульфосолей сурьмяного ряда: зандбергит, великит, дружбаит, апуанит, реньерит и др.

Версилиаит — $(Fe_{4,65}^{2+} Zn_{1,04} Fe_{2,43}^{3+}) Fe_{2,00}^{2+} Sb_{11,76}^{3-} As_{1,34}^{3-}) O_{32} S_{1,33}$ обнаружен М. Меллини и др. в виде черных пластинчатых кристаллов в доломитах на месторождении Бука-делла-Вена в Апуанских Альпах (Италия). Структурно близко связан с выявленным там же апуанитом — $(Fe_{4,15}^{2+} Zn_{0,32} Fe_{7,40}^{3+}) (Fe_{6,17}^{3+} Sb_{15,64}^{3-} As_{1,49}^{3-}) O_{48} S_{3,57}$. Оба эти минерала образуют единый ряд с шафарцикитом — $FeSb_2O_4$, встречающимся обычно в зоне окисления совместно с кермезитом, валентинитом и сенармонтитом. Версилиаит содержит 60,12 % Sb_2O_3 , апуанит — 53,82 %. Предполагается наличие еще неизвестных минеральных образований этого ряда.

Ассоциация ртути и сурьмы с рассеянными элементами

В группу рассеянных элементов, образующих иногда значащие концентрации в полиметаллических рудах, обычно относят Ga, Ge, Te, Se, Tl и In. Некоторые из этих элементов выделяются в виде самостоятель-

ных минералов, в том числе и ртуть- и сурьмусодержащих, чаще же они входят в состав других минералов, главным образом сульфидов, в виде изоморфной примеси. Все они могут извлекаться из полиметаллических руд попутно, причем нередко по единой технологической схеме с ртутью и сурьмой.

Наиболее распространена ассоциация ртути и сурьмы с таллием. На ряде ртутно-сурьмяных месторождений надрудные (в перекрывающих сланцах) и околорудные пириты заметно обогащены таллием. Так, по данным Ю.А. Шуликовской и др., на комплексном ртутно-сурьмяном месторождении Кончоч в Центральном Таджикистане содержание таллия в пирите — мельниковите иногда достигает сотен г/т. Таллий обнаруживает тесную генетическую связь с минералами мышьяка, особенно низкотемпературными — реальгаром и аурипигментом. Г.А. Тереховой на примере Чаувайского ртутно-сурьмяно-мышьякового месторождения в Южной Киргизии методом регрессионного анализа доказана прямая корреляционная зависимость между содержаниями в рудах и надрудных сланцах, обогащенных реальгаром и аурипигментом, таллия и мышьяка.

В ряде районов выявлены ртуть- и сурьмусодержащие низкотемпературные полисульфидные месторождения, характеризующиеся наличием самостоятельных минералов $Tl-Hg$ и $Tl-Sb$. Всего В. Новацки и др. описывают 42 минерала из группы сульфидов и сульфосолей Tl , в том числе природное Sb -содержащее соединение $Tl_8 Pb_4 Sb_{21} As_{19} S_6$, а также $Tl_3 Sb_4$, парапьеротит ($Tl Sb_5 S_8$) и др.

Парапьеротит — $Tl Sb_5 S_8$ описан З. Йоханом и др. на месторождении Аллхара в СФРЮ, где он встречается в виде игольчатых кристаллов в пустотах реальгара. Содержит 50,8–51,8 % Sb . На том же месторождении Л. Баричем установлен еще ряд редких минералов таллия, ассоциирующих с врбаитом — $Tl_4 Hg_3 As_8 Sb_2 S_{20}$ (содержит 20,5 % Hg и 8,2–9,2 % Sb) и парапьеротитом. Это лорандит — $Tl As S$, рагинит — $Tl Fe_2$, пикополит — $Tl Fe_2 S_3$ и др. Т. Балич-Жуничем и др. здесь же диагностирован ребулит — $Tl_5 Sb_5 As_8 S_{32}$, новая Tl -сульфосоле, содержащая 22,88 % Sb .

На многокомпонентном полисульфидном жильном месторождении Жа-Пу (Верхние Альпы, Франция) встречен ряд редких минералов Sb , в том числе и Tl -содержащих. По данным И. Мантьене здесь обнаружены три новых минерала: рутьеит — $Tl Hg As S_3$, лафитит — $Ag Hg As S_3$ и шабурнеит $(Tl, Pb)_6 (Sb, As)_{21} S_{38}$. Клинопьерроит — $Tl Sb_5 S_8$ был найден одновременно в Жа-Пу и на месторождении Альшар. Открыты также новые минеральные фазы состава $5Pb S_3 (Sb, As)_2 S_3$; $Tl (Sb, As)_7 S_{11}$ и $Ag (Sb, As) S_2$. Жа-Пу — второе месторождение в мире, где обнаружены твиннит и смитит, и третье — где установлен акташит; здесь же найдены и такие редкие минералы как андорит и вакабаяшиллит.

Шабурнеит — $Tl_{24} (Sb, As)_{94} S_{147}$ — еще один новый таллиевый минерал, описанный З. Йоханом и др. Выявлен в районах Шабурне (Верхние Альпы, Франция) и Абута (о-в Хоккайдо, Япония). В первом случае он выделяется в доломитизированных известняках в ассоциа-

ции с антимонитом, пьеротитом, парапьеротитом, твиннитом, цинкени-
том, мадокитом, андоритом, смититом, лаффититом, рутьеитом, ак-
ташитом, вакабаяшилитом, реальгаром, аурипигментом, сфалеритом,
пиритом и др. (это, пожалуй, наиболее полный список редких минера-
лов Hg и Sb, диагностированных в пределах одного месторождения);
во втором — с гетчеллитом, сфалеритом и баритом. Минерал содер-
жит 32,92 % Sb; его формула: $\text{Pb}_{24}\text{Sb}_{49}\text{As}_{24}\text{S}_{147}$.

Пьерроит — $\text{Pb}_2(\text{Sb}, \text{As})_{10}\text{S}_{17}$. Содержит 43,3–44,9 % Sb. Устано-
влен К. Гуиллемином и др. на месторождении Жа-Пу в Верхних Альпах
(Франция) в ассоциации с антимонитом, реальгаром, пиритом и еще
одним аморфным таллиевым минералом состава $\text{Pb}(\text{As}, \text{Sb})_{10}\text{S}_{16}$ (со-
держит 25,4 % Sb).

Вейсбергит — PbSbS_2 — новый минерал из золоторудного рту-
ть-содержащего месторождения Карлин в Неваде, США. По Ф. Диксону,
он выделяется в окремненных доломитах в ассоциации с дисперсным
золотом, киноварью, пиритом и минералами As. Содержит 31,2 % Sb.
Является членом ряда $\text{Pb}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ и $\text{PbSbS}_2 - \text{PbAsS}_2$ (лорандит).

Е. Маровицким и др. выявлено несколько сульфидов и селенидов
таллия и меди со слоистым строением: талкусит — $\text{PbCu}_3\text{FeS}_4$, буко-
вит — $\text{Pb}_2\text{Cu}_{3+x}\text{FeSe}_{4-x}$ ($x = 0,14$), халькоталлит — $\text{A}_2\text{M}_{6,35}\text{SbS}_4 \cdot x$
 x ($\text{A} = \text{Pb}, \text{K}; \text{M} = \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ag}$), рохаит — $\text{A}_2\text{M}_{8,67}\text{Sb}_2\text{S}_4$ ($\text{A} = \text{Pb}, \text{K};$
 $\text{M} = \text{Cu}$), сабатыерит — PbCu_6Se_4 .

Рэйит — новая $\text{Pb} - \text{Ag} - \text{Pb} - \text{Sb}$ — сульфосоле, выявленная на
полиметаллическом месторождении Раджпура—Дариба (Раджастан, Ин-
дия). Его состав, по данным К. Базу и др., отвечает формуле $\text{Pb}_8(\text{Ag},$
 $\text{Pb})\text{Sb}_8\text{S}_2$; содержит 27,42 % Sb. Сопутствующие минералы — галенит,
менегинит, овихиит.

В районе щелочного массива Илимауссак в Южной Гренландии об-
наружен ряд проявлений Sb-оруденения, связанных с пегматитовы-
ми и кварц-карбонатными жилами. Э. Маковицким и др. приводятся
микронзондовые анализы халькоталлита — $\text{Pb}_{1,69}\text{K}_{0,21}\text{Cu}_{0,71}\text{Fe}_{0,71} \cdot x$
 $x \text{Ag}_{0,15}\text{Sb}_{1,04}\text{S}_4$ и рохаита — $\text{Pb}_{1,75}\text{Pb}_{0,07}\text{Cu}_{8,61}\text{K}_{0,04}\text{Sb}_2\text{S}_{3,92}$ и дается
сопоставление их составов с талкуситом — $\text{Pb}_{0,91}\text{Cu}_{3,01}\text{Fe}_{1,04}\text{S}_4$ из это-
го же района и буковитом — таллиевым минералом подобного же типа —
 $\text{Pb}_2\text{Cu}_{3+x}\text{FeS}_{4-x}$, найденным на месторождении Буково в ЧСФР.

Неоднократно упоминавшиеся ранее вулканогенные месторожде-
ния Гюмюшкой, Сенатор и др. в Западной Турции относятся к типу ком-
плексных, многокомпонентных. Представлены они технологически
сложными оксидными рудами, образование которых происходило, по
С. Янковичу, из вод термальных источников, связанных с неогеновы-
ми вулканоструктурами. В отлагавшихся кремнисто-баритовых тра-
вертинах среднее содержание сурьмы местами превышает 6%; в ру-
дах установлены также As, Pb, Zn, Cu; характерно присутствие таллия —
до 0,15%. Преобладают труднодиагностируемые оксидные минералы
Sb, но есть и сульфиды Sb: антимонит (чаще — метастибнит), тетраэд-
рит, раммельсбергит, фрейбергит, ассоциирующие с сфалеритом, гале-

нитом, реальгаром, аурипигментом, пиритом, мельниковитом; развиты кроме того барит, гипс, самородная сера и др. Основные таллиевые минералы — сульфоантимонит $Tl - (TlSb_{11}S_{17})$, содержащий 9,7 % Tl , и неидентифицированный сульфид Tl с формулой $(As, Tl, Sb)_2 S_3$, содержащий 3,2 % Tl .

Ассоциация ртути и сурьмы с селеном

Эта ассоциация характерна лишь для некоторых ртутно-сурьмяных рудных поясов — Южно-Ферганского в Средней Азии в СССР, Ваньшаньского в КНР и др. Здесь известны находки, хотя и достаточно редкие, собственно селеновых минералов, причем преимущественно с ртутью (тиманнит, онофрит и др.), однако основная масса селена концентрируется в киновари, где он изоморфно замещает серу. Содержание селена в киновари, главным образом темной и чернеющей ее разностях, достигает, по данным Чжун Цзяжун, Ю.В. Финкельштейна и др., первых десятых долей процента, однако отмечены случаи и более высоких его концентраций — до 1,5 % на месторождении Карасу в Западном Узбекистане и до 6 % — на некоторых участках Ваньшаньского рудного поля в Южном Китае. Более распространенными являются однако содержания в сотые доли процента. Для киновари из неселеноносных зон и поясов (Донбасс, Кавказ, Якутия и др.) содержания этого элемента обычно не превышают 0,000л — 0,00л %.

Тиманнит — $4 [Hg Se]$ — селенид ртути из группы сфалерита — встречен в виде единичной вкрапленности в ассоциации с киноварью на Хайдарканском, Ваньшаньском и некоторых других ртутных месторождениях.

Онофрит — $Hg (Se, S)$ — селеносодержащая разность метациннабарита — выявлен первоначально в Мексике. К онофриту некоторые авторы относят и киноварь, содержащую заметные (первые проценты) примеси селена. Однако на Чаувайском месторождении основным концентратом Se является, по Н.Ю. Баринковой и др., не киноварь, а метациннабарит; здесь же отмечен и самостоятельный минерал Se -онофрит.

При описании Hg - и Sb -содержащих минералов из группы сульфоселей были выделены многочисленные Se -содержащие их разности. Селеноносный тетраэдрит из Букова (месторождение Рожна, Западная Моравия, ЧСФР) описан М. Квачеком. Содержит 25,23 % Sb и 0,66 % Se ; его кристаллохимическая формула: $(Cu_{9,37} Fe_{1,11} Zn_{0,96})_{11,44} (S_{12,86} \times Se_{0,14})_{13} (Sb_{3,52} As_{0,23})_{3,75}$. Ассоциирует с Se -халькопиритом (содержит 0,78 % Se), клаустолитом ($Pb Se$), уранинитом, гематитом.

Ассоциация ртути и сурьмы с теллуром

Ассоциация типична для комплексных, главным образом, Sb -содержащих месторождений. Наибольшим разнообразием минералы этой

группы отличаются в рудах золото-серебряных полисульфидных при-
 поверхностных вулканогенных месторождений. Типоморфны жильно-
 штокверковые месторождения Чаткало-Кураминской металлогеничес-
 кой зоны, связанные с локальными вулканоструктурами. В работах
 Т.С. Тимофеевой, В.А. Коваленкера, З.И. Хамрабаевой и др. прино-
 дится большой список выявленных минералов теллура, в том числе
 Hg- и Sb-содержащих. Так, В.А. Коваленкер и др. описывают ряд ред-
 ких минералов из этой группы: риккардит $(\text{Cu}_{3,71} \text{Fe}_{0,01}) (\text{Te}_{2,92} \text{S}_{0,68} \text{X}$
 $\times \text{Sb}_{0,02})_{3,00}$, вейссит — $(\text{Cu}_{3,03} \text{Au}_{0,04} \text{Fe}_{0,01})_{3,08} (\text{Te}_{1,92} \text{S}_{0,16} \text{Sb}_{0,02})_{2,00}$,
 алтаит, калаверит, тетраэдрит, самородное Au и др. Содержание Sb в
 риккардите — 0,29 %, вейссите — 0,27 % (Au — 1,79 %). Особенно ши-
 роко развиты Bi-Te-блеклые руды. Ранние их генерации, по А.С. Ба-
 далову, являются Zn-содержащими, высокомышьяковистыми; отно-
 шение Sb:(Sb + As) в них колеблется в пределах 60,4–61,7, Zn:Fe —
 от 2,4 до 2,7. Выделения поздних блеклых руд в центральных частях
 обогащены Te, периферических — Bi; отношение Sb:(Sb + As) — от
 55,8 до 64,9. От ранних к более поздним генерациям блеклых руд в них
 закономерно возрастают содержания Sb, а также Ag — в 12 раз, Bi и Sn —
 в 4 раза, Te — в 3 раза. В этом же районе Т.С. Тимофеевой и З.И. Хам-
 рабаевой обнаружен теллурантимон — $\text{Sb}_2 \text{Te}_3$ (первая находка в СССР).
 Выявлен он на вулканогенном полисульфидном месторождении Коч-
 булак, для которого характерно широкое развитие существенно тел-
 луридных ассоциаций. Содержит 37,52 % Sb и 62,45 % Te, что соответ-
 ствует формуле $\text{Sb}_{1,92} \text{Te}_{3,08}$. Этот минерал является аналогом теллур-
 висмута ($\text{Bi}_2 \text{Te}_3$), с которым он изоструктурен. Впервые описан Р. Тор-
 пе и др. на небольшом Te-месторождении Матагами (Квебек), распо-
 ложенном в пределах одноименного крупного полисульфидного руд-
 ного поля. Содержит 35,8–38,2 % Sb и 61,0–62,6 % Te; его кристалло-
 химическая формула: $\text{Sb}_{1,91} \text{Te}_{3,0}$ (близка к приведенной выше). Ас-
 социирует с алтаитом и пирротинном. Указанными авторами на этом же
 месторождении диагностированы Sb-маттагамит, содержащий до 29,5 %
 Sb (формула маттагамита — CoTe_2), а также точно не названный Ag-
 Sb — теллурид, содержащий до 39,5 % Sb; его формула: $\text{Ag}_{0,9} \text{Sb}_{1,0} \text{Te}_{2,0}$.
 Эти минералы также ассоциируют с алтаитом и пирротинном.

Теллурависмутит из Зодского золоторудного месторождения в
 Армении содержит, по И.Г. Магакьяну, до 2,7 % Sb, тетрадимит —
 0,3–1,0 %.

Sb-содержащий Te из полисульфидного месторождения Кайра-
 гач в Западном Узбекистане содержит, по А.С. Бадалову, до 0,65 % Sb.

В рудах Cu-As месторождения Биттибулах на Малом Кавказе
 В.П. Логиновым и др. обнаружена теллуристая разновидность блек-
 лой руды — голдфилдит. Это — третья находка в мире и первая — в
 месторождениях колчеданного типа.

Ассоциация ртути и сурьмы с другими элементами из группы рассеянных (кадмием, германием, индием)

Эти ассоциации менее характерны и отмечаются лишь спорадически — в виде соответствующих комплексных минералов (кратко описаны ранее), или же по корреляционным связям между содержаниями отдельных элементов этих двух групп.

Кадмий, обнаруживающий наибольшее геохимическое сродство с цинком, концентрируется преимущественно в минералах из группы сфалерита, где он образует и самостоятельные минеральные выделения (сауковят и др.). Германий установлен в минералах этой же группы. Индий более характерен для Sb-содержащих оловорудных месторождений. Достоверных данных о геохимических связях ртути и сурьмы с другими рассеянными элементами (рений, скандий и др.) пока нет.

Г Л А В А 6

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ РТУТНО-СУРЬМЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В последние годы выявлены и описаны новые минералы ртути и сурьмы, однако еще большее количество открытий приходится на долю ртуть- и сурьмосодержащих минеральных образований, в состав которых нередко входят и компоненты, представляющие самостоятельный интерес — из-за их высокой ценности (благородные металлы) или ограниченного распространения (редкие и рассеянные элементы). Выявлены и принципиально-новые источники возможного получения ртути и сурьмы, в том числе и за счет месторождений ранее неизвестных генетических и геолого-промышленных типов. Это подтверждает необходимость дальнейшего углубленного изучения минералогии и геохимии ртуть- и сурьмосодержащих месторождений с целью возможно более комплексного использования руд путем разработки новых технологий извлечения отдельных компонентов, причем не только полезных, но иногда и вредных (с целью охраны окружающей среды от возможного заражения токсичными элементами и соединениями).

Остановимся на некоторых проблемах, связанных с необходимостью более полного и рационального использования ртуть- и сурьмосодержащего минерального сырья и методикой геолого-экономической (на минералого-технологической основе) оценки нетрадиционных его источников.

Для мономинеральных ртутных руд, сложенных в основном киноварью, особо актуальными представляются две задачи: рационализация процесса переработки традиционных и наиболее распространенных киноварных руд и вовлечение в промышленный оборот руд, в состав которых входят другие минералы ртути — как ранее известные метациннабарит и самородная ртуть, так и менее распространенные, в том

числе и новые минералы из группы оксидов, оксихлоридов и хлорид-сульфидов, промышленное значение которых было доказано лишь в самые последние годы.

В первом случае перспективным представляется возврат к ранее отвергнутым технологическим схемам, предусматривавшим предварительное обогащение бедных ртутных руд. По этому пути пошли сейчас в Южном Китае, где на известном с глубокой древности Ваньшанском ртутном месторождении осуществляется гравитационно-флотационное обогащение добываемых руд. Неизбежные при этом потери киновари, особенно порошковатой, компенсируются увеличением общего количества получаемого металла, что достигается за счет снижения потерь при металлургическом переделе концентратов, и, что самое главное, многократно уменьшается выброс в атмосферу токсичных паров ртути и снижается опасность образования в гидросфере наиболее ядовитых ее соединений — метилртути и др.

Во втором случае необходимо обратить особое внимание на предотвращение потерь попутных ртутных минералов — самородной ртути, ее оксидных, оксихлоридных и других соединений, а также на поиски месторождений, руды которых сложены преимущественно этими минералами. Такие месторождения характерны для зон недавней или современной вулканической деятельности, однако их выявление затруднено из-за больших сложностей диагностики указанных минералов.

Для монометалльных сурьмяных руд главной на сегодня является проблема обогащения не сульфидных их разновидностей: оксидные, гидрооксидные, оксихлоридные и хлоридсульфидные минералы сурьмы флотационному обогащению практически не поддаются и поэтому в ходе технологического процесса почти все они теряются. Задача заключается в разработке принципиально новых схем обогащения таких руд (сульфидизация, прямой металлургический передел и др.). На верхних горизонтах телетермальных месторождений, сложенных монометалльными—антимонитовыми рудами, на долю оксидных и гидрооксидных разновидностей приходится от 20 до 40 % разведанных запасов металла, а в приповерхностных вулканогенных месторождениях, ассоциирующихся с термальными источниками, — и все 100 % (включая первичные оксихлоридные и хлоридсульфидные соединения). В последнем случае важной задачей является разработка минералого-геохимических критериев прогнозирования и поисков месторождений такого типа, на территории Советского Союза пока не выявленных, хотя в ряде регионов мира (Северная Африка, Турция, Центральная Америка) они давно уже играют довольно заметную роль в общем балансе разведанных запасов сурьмы, а в ряде случаев — и в добыче.

Комплексные ртутно-сурьмяные месторождения обеспечивают от 5 до 10 % общемирового производства этих металлов. Для них особенно актуальной остается проблема параллельной добычи из недр (селективно или комплексно) руд как сурьмы, так и ртути, а затем — по возможности полное извлечение их в ходе предварительного обо-

гащения и последующего металлургического передела. Для этого крайне необходимо знать условия локализации обогащенных ртутью рудных тел в сурьмяных месторождениях (Джижикрут) и сурьмяно-ртутных гнезд — в ртутных (Никитовка, Чаувай и др.). В обоих случаях очень важно выявить все минеральные формы нахождения этих двух полезных компонентов.

Весьма актуальная задача — выяснение особенностей выделения ртутных и сурьмяных минералов в комплексных месторождениях других видов полезных ископаемых — меднополиметаллических, вольфрамовых, золото-серебряных, редкометалльных и др. Здесь ведущее промышленное значение приобретают ртуть- и сурьмосодержащие минералы сульфосольной группы. Этим определяется необходимость детального их изучения, тем более, что и основная масса ценных попутных компонентов связана именно с указанными минералами (имеются в виду блеклые руды, содержащие в заметных количествах — вплоть до образования самостоятельных минеральных разновидностей — серебра и золота, кадмия и германия, висмута и индия, теллура и селена, таллия и др.). Важную проблему представляет также изучение минералов, имеющих самостоятельную ценность в комплексных ртуть- и сурьмосодержащих месторождениях. Таковы, например, редкие соединения вольфрама—тунгستنит и тунгстит в некоторых ртутно-вольфрамовых месторождениях листовитового типа (Тамватней); эти же и другие (шеелит, вольфрамит, гюбнерит и др.) минералы вольфрама играют заметную роль и в стратиформных месторождениях "трехэлементной" (ртуть—сурьма—вольфрам) рудной формации, локализующихся в черносланцевых толщах, и др. Вышеперечисленное в полной мере относится и к некоторым редким минералам молибдена (иордизит, фемолит и др.), развитым в ртутных месторождениях кварцево-диккитового и карбонатного типов и др. Особого внимания заслуживают сульфиды железа (пирит, марказит, мельниковит), широко распространенные на большинстве ртутных и сурьмяных, в том числе комплексных, месторождений джаспероидного, кварцево-диккитового и других типов и характеризующиеся наличием в них обширной гаммы элементов-примесей (золото и серебро, теллур и таллий, висмут и кадмий, не говоря уже о постоянном присутствии ртути и сурьмы), содержание которых нередко достигает кондиционных значений.

На долю попутно извлекаемых ртути и сурьмы приходится сейчас не менее 5 % общемировой их добычи, однако эта цифра характеризуется заметной тенденцией к росту. Основным источником попутной ртути являются пока цинковые, а сурьмы — свинцовые концентраты. Тем не менее, есть значительные резервы расширения попутной добычи обоих этих металлов за счет более полной комплексной переработки и других видов рудного сырья. Для этого необходимо более углубленное изучение минералогии месторождений соответствующих типов. В первую очередь, это относится к магматогенным медно-никелевым месторождениям, в рудах которых в последние годы

установлено большое количество новых ртуть- и сурьмусодержащих минералов из группы платиноидов, гетерогенным медноколчеданным и колчеданнополиметаллическим и стратиформным полиметаллическим месторождениям с ртуть- и сурьмусодержащими сульфосолями и др. Все большее внимание привлекают ртуть- и сурьмусодержащие руды золотых, золото-серебряных и редкометалльных месторождений. Заметным источником попутных ртути и сурьмы могут быть и эндогенные месторождения нерудных полезных ископаемых — флюорит, барита, сидерита, магнезита и др. Интересно с этих позиций и сырье для производства алюминия, особенно алуниты. Появились сообщения о повышенной ртути- и сурьмяноносности руд океанических месторождений; железо-марганцевых конкреций, оксидных и сульфидных корок, металлоносных илов и рассолов и др. К нетрадиционным источникам попутной ртути относятся мергели, идущие на производство цемента, известняки, используемые для получения извести, доломиты, добываемые в больших количествах в качестве флюсового материала в доменном производстве, каменный уголь [9], нефть, природный газ и др. Применительно к этим видам ртуть- (а иногда и сурьму-) содержащего минерального сырья первостепенное значение приобретают геохимические исследования, направленные на выявление источников рудных компонентов и уточнение условий, необходимых для их концентрации в промышленно интересных масштабах. Не меньшее значение имеет при этом и определение минеральных форм нахождения как ртути, так и сурьмы. Последняя задача является особенно актуальной для ртутьсодержащих видов топливно-энергетического минерального сырья, использование которых в народном хозяйстве связано с опасностью нарушения экологического равновесия.

Перечисленные выше основные направления исследований по расширению источников получения, в том числе попутного, ртути и сурьмы должны сопровождаться и экономическими расчетами. Последние показывают, что практически во всех случаях можно выбрать технологические схемы извлечения этих важных и дефицитных металлов, позволяющие получать их при себестоимости, гораздо более низкой, чем существующие оптовые цены. При этом экономическая эффективность добычи попутной ртути заметно возрастает за счет учета экологического фактора — предотвращения возможного ущерба от загрязнения окружающей среды. Таким образом, минералого-геохимические и технологические особенности ртуть- и сурьмусодержащего минерального сырья следует рассматривать в качестве одной из важнейших составляющих в общей системе критериев геолого-экономической оценки месторождений полезных ископаемых.

ЧАСТЬ II

ВИСМУТ

ГЛАВА 7

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ВИСМУТЕ

Висмут, известный в самородном состоянии с глубокой древности, долгое время считали разновидностью сурьмы, свинца или олова. Первые сведения о нем как особом металле можно найти у Георга Агриколы в его "Двенадцати книгах металлургии" (1529), где описываются добыча и переработка висмутовых руд. Достаточно полное представление о висмуте как химическом элементе сложилось лишь в XVIII веке.

До первой мировой войны соли висмута ввозились в Россию исключительно из-за границы, главным образом, из Германии. Прекращение поставок в период войны вынудило царское правительство искать собственные сырьевые источники. Академия Наук СССР поручила академику В.И. Вернадскому организовать необходимые исследования. К.А. Ненадкевич (впоследствии член-корреспондент АН СССР) в 1918 г. из руд Букукинского вольфрамового месторождения впервые получил отечественный металлический висмут.

Физические и химические свойства. Висмут — наиболее тяжелый элемент главной подгруппы (азота) V группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Ближайшие его аналоги по подгруппе — сурьма и мышьяк, а соседи по периоду с одной стороны — свинец, с другой — полоний.

Висмутом, элементом с атомным номером 83 и атомной массой 208,980 (по шкале ^{12}C -12), открывается в периодической таблице область элементов с отсутствием стабильных изотопов, или область так называемых естественных α -излучателей. В настоящее время для висмута известно 19 изотопов, 13 из них (^{198}Bi , ^{198}Bi , ^{199}Bi , ^{200}Bi , ^{201}Bi , ^{202}Bi , ^{203}Bi , ^{204}Bi , ^{205}Bi , ^{206}Bi , ^{207}Bi , ^{208}Bi и ^{215}Bi) получают лишь в реакциях искусственных превращений, а 5 являются членами радиоактивных семейств урана, тория, актиния, нептуния и максимальный период их полураспада не превышает нескольких дней. Встречаемый в природе единственный изотоп ^{209}Bi также представляет собой конечный квазистабильный продукт нептуниевого ряда с периодом полураспада более $2 \cdot 10^{18}$ лет.

Электронная конфигурация атома висмута характеризуется наличием в *P*-слое 2s — и 3p-электронов и незаполненной *f*-оболочкой в *o* слое.

Висмут — белый с красноватым оттенком, блестящий хрупкий металл. При 20°C его плотность 9,8, а при температуре плавления

10,067 г/см³, т.е. расширение висмута при затвердевании достигает 3,32 % его объема в твердом состоянии. Плотность расплавленного висмута пропорционально уменьшается с повышением температуры (от 10,062 при 275°C до 9,611 г/см³ при 650°C). Твердость висмута по шкале Мооса — 2,5. Висмут один из наименее теплопроводных и самый диамагнитный металл. Некоторые физические и кристаллохимические свойства висмута и элементов, близких к нему, приведены в табл. 2.

Как все относящиеся к Vб подгруппе элементы, висмут может обладать максимальной валентностью 5+, но в связи с тем, что в направлении от азота к висмуту увеличивается склонность элементов к трехвалентному состоянию, в соединениях основной валентностью для висмута является 3+.

В соответствии с общей закономерностью в пределах подгруппы, висмут характеризуется наиболее ярко выраженными металлически-

Т а б л и ц а 2

Физические и кристаллохимические свойства висмута и некоторых близких к нему элементов

Свойства	Bi	Sb	As	Pb	Ag	Cu
Атомный номер	83	51	33	82	47	29
Атомная масса (углеродная)	208,98	121,75	74,92	207,19	107,87	63,54
Плотность при 20°C	9,80	6,68	5,73	11,34	10,5	8,92
Атомный объем, см ³ /г · атом	21,31	18,19	12,98	18,27	10,27	7,11
Радиус, нм:						
атомный	15,5	14,5	12,1	17,5	14,4	12,8
ионный, по Н.В. Балу и Г.Б. Бокио	Bi ³⁺ — 12,0 Bi ⁵⁺ — 7,4	Sb ³⁺ — 9,0 Sb ⁵⁺ — 6,2	As ³⁺ — 6,9 As ⁵⁺ (4,7)	Pb ²⁺ — 12,6	Ag ⁺ — 11,3	Cu ⁺ — 9,8 Cu ²⁺ — 8,0
Координационное число	3,6	3,6	3,6	6	4	4
Электроотрицательность, по А.С. Поваренных	195 (III) 265 (V)	195 (III) 265 (V)	220 (III)	170 (II)	175 (I)	177 (I)
Потенциал ионизации, эВ:						
I ₁	7,28	8,64	9,81	7,42	7,57	7,72
I ₂	19,3	16,7±0,5	18,7±0,1	15,03	21,48	20,29
I ₃	25,6	24,8	28,3	31,93	36,10	36,83
I ₄	45,3	44,1	50,1	39,0		
I ₅	56,0	63,8±0,5	62,9±0,1	69,7		
I ₆	94,4	119	127,5			
Температура, °С:						
плавления	271	631	814*	327,3	960,8	1083
кипения	1560	1635	615	1751	2163	2580

* При давлении 3,6 МПа.

ми свойствами. В то время, как трехвалентные азот и фосфор — типичные неметаллы (кислотообразователи), мышьяк и сурьма — амфотеры, образующие и кислоты и основания, трехвалентный висмут обладает лишь основными свойствами. Это положение иллюстрируется закономерным изменением характера гидроксидов элементов: азот — HNO_2 , фосфор — H_3PO_3 , мышьяк — $\text{As}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3$, сурьма — $\text{Sb}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SbO}_3$, висмут — $\text{Bi}(\text{OH})_3$.

В соединении с таким электроположительным элементом, как водород, элементы данной подгруппы выступают в качестве отрицательно трехвалентных, однако эта способность убывает от азота к висмуту, а соединение BiH_3 (висмутистый водород, гидрид висмута) исключительно неустойчиво.

При обычной температуре на воздухе висмут устойчив, при температуре красного каления он сгорает, превращаясь в Bi_2O_3 . При нагревании висмут взаимодействует также с бромом, йодом, серой, селеном и теллуrom. Вода при обычной температуре на висмут не действует, но при прокаливании в атмосфере водяного пара он медленно окисляется. Окислительно-восстановительный потенциал (E_0) системы $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^0 = +0,266$, т.е. атом висмута обладает довольно большим сродством к электрону, сравнительно легко переходя в нейтральный атом. В связи с этим ионы трехвалентного висмута восстанавливаются растворами Cr^{2+} , Ti^{2+} и рядом других металлов (Mg , Zn , Cd , Fe , Sn). В то же время, при определенных условиях металлический висмут окисляется растворами трехвалентного железа, двухвалентной меди, иодом и др.

Как видно из значения нормального окислительного потенциала, висмут "благороднее" водорода и не вытесняет последний в неокисляющих кислотах (т.е. он в них нерастворим). Хорошо растворяют висмут азотная и горячая концентрированная серная кислота. С металлами висмут легко образует сплавы, но очень редко соединения. С кислородом висмут дает оксиды Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , Bi_2O_5 . Триоксид висмута Bi_2O_3 легко растворим в кислотах и малорастворим в концентрированных щелочах. В соответствии с отчетливо основными свойствами триоксида висмута его соединения с более электроотрицательными атомами имеют характер солей. Bi_2O_5 и соответствующая ей висмутовая кислота как индивидуальные соединения не установлены, соли же висмутовой кислоты — висмутаты — получают лишь при действии сильных окислителей (хлор, перманганат калия и др.) на гидроксид висмута в концентрированной щелочи. Соли эти являются сильными окислителями даже в щелочной среде, и существование их в природе трудно допустить. Оксид Bi_2O_4 , не характерный для висмута, по видимому, содержит один атом висмута в трехвалентном состоянии и один — в пятивалентном.

Для соединений висмута весьма характерны реакции гидролиза, приводящие к образованию малорастворимых основных солей большей частью непостоянного состава. Соли сильных кислот (хлорид, сульфат, нитрат) легко растворимы в воде лишь при избытке соответствующей

щей кислоты. При этом висмут может присутствовать в виде свободных гидратированных ионов Bi^{3+} только в сильнокислой среде. При увеличении pH раствора разбавлением водой или добавлением соответствующих реагентов образуются малорастворимые основные соли. При снижении pH растворение основной соли объясняется образованием комплексов с ионами Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- или молекулами HCl , H_2SO_4 , HNO_3 . Величина количественного осаждения висмута в виде основной соли зависит от многих факторов (природы и концентрации аниона, начальной концентрации иона висмута, концентрации нейтральных солей, присутствия комплексообразователей, температуры, способ повышения pH раствора и т.д.) и в настоящее время для большинства конкретных случаев не определена. Обычно считают, что если раствор имеет $\text{pH} > 2$, то присутствие иона Bi^{3+} в нем практически исключено. Из растворов, содержащих соли висмута и щелочных металлов, часто кристаллизуются двойные соли (ацидосоли) типа: $\text{M} [\text{Bi} x \text{X}_4]$, $\text{M}_2 [\text{BiX}_3]$, $\text{M}_3 [\text{BiX}_6]$, где X — F, Cl, Br, I; M — ион одновалентного металла. Это указывает на то, что соли висмута склонны присоединять находящиеся в избытке кислотные ионы с образованием ацидоионов, например, $\text{BiCl}_3 + \text{Cl}^- = [\text{BiCl}_4]^-$.

Очень характерны для висмута соединения с серой и ее аналогами — селеном и теллуром. В пределах подгруппы висмут обладает максимальной устойчивостью подобных соединений. Сульфид висмута в химическом отношении проявляет большое сходство с оксидом. Так же, как Bi_2O_3 , сульфид висмута проявляет только основные свойства и почти не реагирует с сульфидами щелочей, в то время сульфиды амфотеров мышьяка и сурьмы образуют с растворимыми сернистыми металлами соли соответствующих кислот. Окисляющие кислоты легко разлагают Bi_2S_3 . В разбавленной HNO_3 он легко растворяется уже при комнатной температуре. Аналогично ведут себя селенид и теллурид. В связи с тем, что способность элемента к комплексообразованию является одной из важнейших геохимических характеристик, рассмотрим висмут как элемент-комплексообразователь.

В пределах подгруппы способность к комплексообразованию повышается при переходе от азота и фосфора к мышьяку и особенно к сурьме и висмуту.

Для As^{5+} из комплексных галогенидов известны только фториды ($[\text{AsF}_6]^-$ и $[\text{AsF}_7]^{2-}$), для As^{3+} хотя и малоустойчивые комплексные хлориды ($[\text{AsCl}_4]^-$, $[\text{AsCl}_5]^{2-}$ и $[\text{AsCl}_6]^{3-}$). Для Sb^{5+} и Sb^{3+} уже характерны относительно устойчивые комплексные хлориды и бромиды. Для трехвалентного висмута известны комплексные хлориды, бромиды, иодиды. При этом устойчивость галогенидных комплексов возрастает от хлоридов к иодидам (константы нестойкости для $[\text{BiCl}_6]^{3-}$, $[\text{BiBr}_6]^{3-}$, $[\text{BiI}_6]^{3-}$ соответственно равны $3,8 \cdot 10^{-7}$, $2 \cdot 10^{-10}$, $3,1 \times 10^{-12}$).

Резко выраженная склонность трехвалентного висмута к комплексообразованию (так же как Cu^+ , Ti^+ , Ag^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+}) обуслов-

лена тем, что энергия образования соответствующих ионов (сумма энергии сублимации и энергии ионизации) очень велика и поэтому имеется тенденция к возникновению в значительной мере ковалентных связей с соответствующими аддендами. Устойчивость соединений висмута, как и многих других тяжелых металлов, должна возрастать в ряду $F < O < Cl < I < S$, так как именно в этой последовательности возрастает доля ковалентной связи.

На основе вышеизложенного можно предполагать, что в сложном по составу гидротермальном растворе сера (в общем случае, халькогениды) должна быть прочно связана с висмутом, в ацидокомплексы. Это не исключает присутствие во внутренней сфере менее прочно связанных с центральным ионом аддендов (Cl, F, OH, CO_3, H_2O и т.д.), состав которых меняется в процессе эволюции раствора.

Области применения. Как и для других редких элементов применение висмута с развитием техники и технологии резко меняется.

Во времена средневековья, еще не зная о существовании висмута в качестве самостоятельного элемента, висмутовые препараты (нитраты) применялись для лечения желудочных заболеваний. С XVI века из оксида висмута изготовлялась желтая краска, а из основного азотнокислого висмута — грим ("испанские белила").

Использование солей висмута для фармацевтических целей (при обработке ран и для лечения желудочно-кишечных заболеваний) — было главной областью применения этого элемента до начала XX века.

Развитие печатного дела, электротехники и создание контрольно-измерительных приборов резко увеличило потребность в легкоплавких сплавах, одним из основных компонентов которых является висмут. В 50-х годах XX столетия висмут (смешанные оксиды молибдена и висмута) начали применять в качестве катализатора при получении синтетических волокон (акрилонитрила). При подорожании висмута этот катализатор был заменен урано-ванадиевым, однако позднее, хотя и в меньших количествах, висмут вновь стал использоваться для указанных целей.

В настоящее время наиболее емкими (потребляющими основное количество висмута) являются промышленности: 1) фармацевтическая (и косметическая); 2) металлургическая и машиностроительная (висмут используется в качестве модификатора при получении ковких сортов стали, чугуна и алюминия, легкоплавких сплавов, изготовлении форм для точного литья, точных штампов, разметочных и монтажных приспособлений).

В самое последнее время висмут нашел новую сферу применения в качестве добавки (до 0,4% висмута) к инструментальной стали. Новая продукция является самой прочной инструментальной сталью, она имеет наиболее длительный срок службы, лучшие качества сверления, более экономична. Применение инструмента из этой стали дает наибольший эффект на станках-автоматах.

Сравнительно малоемкие, но важные области применения висму-

та — ядерная и космическая техника, электроника, производство специальных эмалей, фарфора, стекло.

ГЛАВА 8

МИНЕРАЛЫ И ГЕОХИМИЯ ВИСМУТА

Минералогия висмута

Висмут, обладая сравнительно низким кларком, тем не менее, является весьма продуктивным видообразователем. К настоящему времени известно более 120 его минералов, причем около 80 из них установлены в гипогенных рудах. Это обилие рудных минералов связано, с одной стороны, с качественным различием в их составе (кроме висмута минералообразующими являются катионы — Pb, Cu, Ag, Ni, Sb, Pt, Pd и анионы — S, Se, Te), с другой, — наличием рядов минералов, различающихся лишь количественным соотношением одних и тех же элементов.

Это, в свою очередь, определяется геохимическими и кристаллохимическими особенностями висмута. Во всех гипогенных процессах висмут проявляет отчетливо халькофильные свойства. Кислородные соединения его в этих условиях не играют большой роли. Силикат висмута — эвлин — очень редкий минерал, что объясняется не столько кристаллохимическими, сколько геохимическими причинами (в частности, сравнительно малой ионогенностью связей Bi — O).

Весьма специфичны и кристаллохимические особенности висмута. Усиление *p*-характера собственной функции химической связи в ряду мышьяк — сурьма — висмут находит выражение в закономерном изменении валентных углов и межатомных расстояний внутри структурных элементов и между ними, в результате чего даже стереохимия соединений сурьмы и висмута существенно различаются. Поэтому наиболее близкие к висмуту в химическом и кристаллохимическом отношении сурьма и свинец имеют с этим элементом только ограниченный изоморфизм.

Таким образом в геологических процессах висмут фактически не рассеивается в минералах более широко распространенных элементов (т.е. в значимых количествах изоморфно не замещает последние) и поэтому он должен образовывать самостоятельные природные соединения.

Общий список минералов висмута в настоящее время составляет более 120 наименований [3, 5, 6, 15]. Сюда не входят недостаточно изученные минералы, не имеющие видового названия и фигурирующие в литературе под названием "фаза", "минерал", или "сульфосоль", обычно с указанием ее состава, а также висмутистые разновидности минералов других элементов. Ниже дается перечень собственно висмутовых минералов с группировкой по общепринятой классификации.

Самородные: висмут самородный — Bi; интерметаллические соединения: мальдонит — $Au_2 Bi$, соболевскит — $Pd Bi$, полярит — $Pd (Pb, Bi)$, майчнерит — $Pd Bi Te$, котульскит — $Pd (Bi, Te)$, фрудит — $Pd Bi_2$, уванцевит — $Pd (Bi, Pb)_2$, меренскит — $Pd (Te, Bi)_2$, галладобисмутарсенид — $Pd_2 (As, Bi)$, инсизваит — $Pt Bi_2$, мончеит — $Pt (Te, Bi)_2$, масловит — $Pt Bi x Te$, штумпфлит — $Pt (Sb, Bi)$; сульфиды: висмутин — $Bi_2 S_3$, хоробецуит — $(Bi, Sb)_2 S_3$, икунолит — $Bi_4 S_3$; сульфосоли: а) свинцово-висмутовые — устарасит — $Pb Bi_5 S_{10}$, бончевит — $Pb Bi_4 S_7$, тивийит — $Pb_2 Bi_5 (S, Se)_{11}$, галенобисмутит — $Pb Bi_2 S_4$, бисмутоплагионит — $Pb_5 x Bi_8 S_{17}$, канницарит — $Pb_4 Bi_6 S_{13}$, вейбуллит — $Pb_5 Bi_8 Se_7 S_{11}$, виттит — $Pb_9 Bi_{12} Se_7 S_{20}$, козалиит — $Pb_2 Bi_2 S_5$, кобеллит — $Pb_2 (Bi, Sb)_2 S_5$, бурсаит — $Pb_5 Bi_4 S_{11}$, гиссенит — $Pb_8 Bi_6 S_{17}$, лиллианит — $Pb_3 Bi_2 S_6$, гунгаррит (вартаит) — $Pb_4 Bi_2 S_7$, ашамальмит — $Pb_6 Bi_2 S_9$; б) серебро- и медно-висмутовые — матильдит — $Ag Bi S_2$, аркубисит — $Ag_6 Cu Bi x S_4$, догначкаит — $Cu_2 Bi_4 S_7$, купробисмутит — $Cu_6 Bi_8 S_{15}$, эмплектит — $Cu Bi S_2$, клапротит — $Cu_6 Bi_4 S_9$, виттихенит — $Cu_3 Bi S_3$, ходрушит — $Cu_8 (Bi, Fe)_2 Bi_{10} S_{22}$; в) серебро-(медно)-свинцово-висмутовые — ширмерит — $Ag_{1,25} Pb_2 Bi_{3,25} S_{7,5} (?)$, в том числе семейство павонита — павонит — $(Ag, Cu) Bi, Pb)_3 S_5$, бенжаминит — $Ag_3 Bi_7 S_{12}$, густавит — $Ag_4 Pb_4 Bi_{12} S_{24}$, викингит — $Ag_5 Pb_8 Bi_{13} S_{30}$, трежурит — $Ag_7 x Pb_6 Bi_{15} S_{32}$, эскимоит — $Ag_7 Pb_{10} Bi_{15} S_{36}$, хейровскиит — $Ag_{1-2} x Pb_{22-20} Bi_{9-10} S_{36}$, купропавонит — $(Cu, Ag)_3 Pb Bi_5 S_{10}$, уреит — $Ag_3 Pb_4 Bi_5 S_{13}$; г) медно-(серебро)-свинцово-висмутовые — нафилдит — $Cu_4 Pb_{10} Bi_{10} S_{27}$, нейит — $(Cu, Ag)_2 Pb_7 Bi_6 S_{17}$, ларозит — $(Cu, Ag)_{21} x (Pb, Bi)_2 S_{13}$, берриит — $(Cu, Ag)_3 Pb_2 Bi_5 S_{11}$, михараит — $Cu_4 Fe Pb Bi x S_6$, соучекит — $Cu Pb Bi (S, Se)_3$, джуноит — $Cu_2 Pb_3 Bi_8 (S, Se)_{16}$, праудит — $Cu Pb_{7,5} Bi_{9,33} (S, Se)_{22}$, нордстремит — $Cu Pb_3 Bi_7 (S, Se)_{14}$, джаскульскиаит — $Cu_x Pb_{2+x} (Sb, Bi)_{2-x} S_5$, в том числе семейство айкинита — айкинит — $Cu Pb Bi S_3$, крупкаит — $Cu Pb Bi_3 S_6$, паконит — $Cu Pb Bi_{11} (S, Se)_{18}$, гладит — $Cu Pb Bi_5 S_9$, хаммарит — $Cu_2 Pb_2 Bi_4 S_9$, фридрихит — $Cu_5 Pb_5 Bi_7 S_{18}$, липдстремит — $Cu_3 Pb_3 Bi_7 S_{15}$; д) никель-висмутовые — паркерит — $Ni_3 Bi_2 S_2$, бисмутогаухекорнит — $Ni_9 Bi_2 S_8$, гаухекорнит — $Ni_9 Bi Sb S_8$, тучекит — $(Ni, Fe)_9 (Sb, Bi) (Sb, As) S_8$, гаравеллит — $Fe Sb x Bi S_4$, бисмутоульманнит — $Ni (Bi, Pb) S$; теллуриды, селениды: теллуробисмутит — $Bi_2 Te_3$, тетрадимит — $Bi_2 Te_2 S$ чикловаит — $Bi_2 Te S_2$, кавцулит — $Bi_2 Te_2 Se$, гуанахуатит — $Bi_2 (Se, S)_3$, хедлиит — $Bi_{2+x} Te_{1-x}$, или $Bi_2 (Te, Bi)$ цумоит — $Bi_2 Te_2$, сульфоцумоит — $Bi_3 (Te, Bi)_2 S$, ингодит — $Bi_2 Te S$, невскит — $Bi (Se, S)$, пилзенит — $Bi_4 Te_3$, жозеит А — $Bi_{4+x} x Te_{1-x} S_2$, или $Bi_4 (Te, Bi) S_2$, жозеит Б — $Bi_{4+x} Te_{2-x} S$, или $Bi_4 (Te, Bi)_2 S$, раклиджит — $(Bi, Pb)_3 Te_4$, алексит — $Pb Bi_2 Te_2 S_2$, поубаит — $Pb Bi_2 (Se, Te, S)_4$, лайтакариит — $Bi_4 (Se, S)_3$, грюнлингит — $Bi_4 Te S_3$, оруэтит — $Bi_8 Te S_4$, волынскит — $Ag Bi Te_2$, богдановичит — $Ag Bi Se_2$, петровицит — $Cu_3 Hg Pb Bi Se_5$; оксиды, оксигалогениды: бисмит (монокл.) — $Bi_2 O_3$, силленит (куб.) — $Bi_2 O_3$, висмутоколумбит — $Bi_2 x Nb Ta O_8$, висмутотанталит — $Bi Ta O_4$, бисмутостибиконит — $(Fe, Bi, Sb)_3 O_6 (OH)$, вестгрениит — $(Bi, Ca) (Ta, Nb, Fe)_2 O_6 (OH)$, натровистантит — $(Na, Cs) Bi (Ta, Nb, Sb)_4 O_{12}$, бисмоклит — $Bi OCl$, добреит — $Bi O x$

х (ОН, Cl), заварицит — Bi OF , перит — $\text{Pb Bi O}_2 \text{ Cl}$; карбонаты: бисмутит — $\text{Bi}_2 (\text{CO}_2) (\text{OH})_4$, базобисмутит — $\text{Bi}_4 \text{ O}_4 (\text{CO}_3) (\text{OH})_2$, бейерит — $\text{Ca (Bi O)}_2 (\text{CO}_3)_2$, кеттнерит — $\text{Ca Bi (CO}_3) \text{ OF}$; ванадаты, вольфраматы, молибдаты: пухерит (ромб.) — Bi VO_4 , бисванит (монокл.) — Bi VO_4 , намибит — $\text{Cu Bi}_2 \text{ VO}_6$, шумахерит — $\text{Bi}_3 \text{ O (VO}_4)_2 \text{ OH}$, духамелит — $\text{Cu}_4 \text{ Pb}_2 \text{ Bi (VO}_4)_4 \cdot (\text{OH})_3 \cdot \text{BH}_2\text{O}$, русселлит — $\text{Bi}_2 \text{ WO}_6$, кёхлинит — $\text{Bi}_2 \text{ Mo O}_6$; арсенаты: рузвельтит — Bi As O_4 , арсенобисмутит — $\text{Bi}_2 (\text{As x O}_4) (\text{OH})_3$, ателестит — $\text{Bi}_3 (\text{As O}_4) \text{ O}_2 (\text{OH})_2$, миксит — $\text{Bi Cu}_{12} (\text{As x O}_4)_6 (\text{OH})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, прайзингерит — $\text{Bi}_3 \text{ O (As O}_4)_2 \text{ OH}$, вальпургит — $\text{Bi}_{10} \text{ U}_3 (\text{As O}_4)_4 \text{ O}_{16} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; теллулаты: смирит — $\text{Bi}_2 \text{ Te O}_5$, монтанит — $\text{Bi}_2 \text{ Te O}_4 (\text{OH})_4$; силикаты: элтит — $\text{Bi}_4 (\text{Si O}_4)_3$, бисмутоферит — $\text{Bi Fe}_2 (\text{Si O}_4)_2 (\text{OH})$, вайландит — $(\text{Bi, Ca}) \text{ Al}_2 (\text{PO}_4, \text{Si O}_4)_2 (\text{OH})_2$.

Важнейшей особенностью кристаллохимии висмута, приводящей к разнообразию его сульфосолей (строго говоря, это сложные сульфиды, а не сульфосоли, однако традиционно, по аналогии с сульфосолями мышьяка и сурьмы, за ними закрепилось название сульфосолей), является структурная неэквивалентность входящих в них атомов висмута. Особенно наглядно это видно на примере сульфида данного металла — висмутина. Кристаллохимическая формула его (содержание элементарной ячейки) имеет вид $\text{Bi}_4^b \text{ Bi}_4^a \text{ S}_{12}$, где атомы Bi^a и Bi^b имеют отличающиеся координационные сферы. Как известно, висмутин имеет цепочечную структуру. Цепочки из тригональных пирамид $\text{Bi}_2 \text{ S}_3$ ориентированные вдоль оси c , соединены в двойные ленты $(\text{Bi}_4 \text{ S}_6)_{\infty}$, также вытянутые в направлении оси c . Отдельные ленты, соединяясь друг с другом, образуют гофрированные слои (параллельно оси a). Таким образом, связи между атомами в структуре висмутина осуществляются: (1) в цепях, (2) между цепями (внутри ленты), (3) между лентами в гофрированном слое и (4) между отдельными слоями. В связи с этим межатомные расстояния в висмутине варьируют в широких пределах (от 25,4 до 33 нм) и координационные полиэдры выделяются в значительной мере условно. Атом Bi^a имеет тройную зонтичную координацию с межатомными расстояниями 26,7–26,9 нм, которая дополняется до семерной более длинными (свыше 30 нм) связями. Атом Bi^b , при учете лишь коротких связей, находится в полуоктаэдре, но с учетом длинной (33 нм) дополняется до октаэдрической координации. Координационная сфера Bi^b как по углам между связями, так и межатомным расстояниям близка к координационной сфере свинца, что приводит к замене атома Bi^b в структурах атомами свинца. Это, в первую очередь и порождает значительное многообразие сульфосолей висмута.

Разработка кристаллохимической классификации сульфосолей висмута представляет основную проблему минералогии данного элемента. В течение последних десятилетий этой проблеме были посвящены работы целого ряда крупных минералогов и кристаллохимиков (Н.В. Белова, П. Берри, Э. Хельнера, Э. Маковицкого, В. Новацкого, И. Такеучи, Р. Саданага, А.А. Годовикова, И. Костова и многих других).

однако полностью ее решить еще не удалось. Тем не менее стало ясно, что наиболее рациональный путь классификации лежит через выявление гомологических рядов (в результате чего образуются серии или кристаллохимические семейства минералов).

Первыми по этому принципу были классифицированы минералы семейства айкинита.

Структуру айкинита можно вывести из структуры висмутита за счет замены половины атомов Bi^{V} на атомы свинца при компенсации недостающей валентности добавочными атомами одновалентной меди в пустующих тетраэдрах ($\text{Bi}^{\text{V}} \leftarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Cu}^{1+}$). Поэтому характерная особенность членов этого семейства — одинаковое число атомов меди и свинца в химической формуле. Однако одномерность этой схемы нарушается появлением сверхструктур по оси a , т.е. данный параметр кратно увеличивается по отношению к висмутину (айкиниту). В результате минералы семейства айкинита определяются двумя переменными: степень замещения атомов висмута атомами свинца (и меди) и Z — числом, показывающим, во сколько раз параметр a данного минерала больше параметра a ячейки айкинита (висмутита).

Иная схема гомологических преобразований выявляется при рассмотрении свинцово-висмутовых сульфосолей. Атом свинца в них не замещает атом Bi^{b} , а имея с последним близкие стерические размеры, встраивается в структуру, приводя к росту параметров элементарной ячейки. Таким образом, в данном случае схема гомологических преобразований аддитивная: $[\text{Bi}_2 \text{S}_3] + 2n \text{PbS}$.

В свинцово-висмутовых сульфосолях реализуется еще одна схема: $2\text{Pb} \rightarrow \text{Bi}^{\text{b}} + \text{Ag}$.

Проявление в совокупности двух последних схем позволило Э. Маковицкому и С. Каруп-Меллеру выделить лиллианитовую (точнее говоря, павонитовую) гомологическую серию с общей формулой $\text{Ag}_m \times \times \text{Pb}_{2n-2m} \text{Bi}_{4+m} \text{Bi}_4^{\text{a}} \text{S}_{12+2n}$. Тем не менее, до настоящего времени большинство сульфосолей еще не находит своего места в классификации и группируется лишь по качественному (позлементному) признаку.

Практическое значение среди гипогенных минералов висмута имеют самородный висмут, висмутин, сульфосоли свинца, серебра, меди и теллуриды. В большинстве случаев эти минералы присутствуют в рудах совместно с широкими вариациями количественных соотношений отдельных минеральных видов. Поэтому детальнее очертить среди них круг промышленно важных не представляется возможным. Из висмутосодержащих минералов практическое значение имеет только галенит. В зоне гипергенеза основными промышленными минералами являются: бисмутит, базобисмутит, бисмит.

Чрезвычайное разнообразие минералов висмута в классах сульфосолей и теллуридов, различающихся лишь по количественным соотношениям одних и тех же минералообразующих элементов, подобие их кристаллических структур и, как следствие, близость многих физических свойств делает их диагностику чрезвычайно сложной, требующей

Таблица 3

Макро- и микрохарактеристика основных гипогвинных минералов висмута

Минералы и группы минералов	Твердость	Плотность, г/см ³	Внешний облик	Микроскопические данные
Самородный висмут	2,0–2,5	9,7–9,8	Сростки пластинчатых кристаллов, зернистые выделения; спайность совершенная по (0001), хорошая по (2021). Блеск маталлический. Цвет серовато-белый с отчетливым розовым оттенком; черта оловянно-белая	Розовато-белый. Rg^* – 68–70; сильно анизотропен, двуотражение заметно в воздухе; характерны пересекающиеся ланцетовидные двойники; H^{**} – 13–26
Висмутин	2,0–2,5	6,8	Призматические или шестоватые кристаллы и сростки; спайность по (010) хорошая; штриховка вдоль оси с. Блеск металлический	Белый, Rg – 50; сильно анизотропен, двуотражение сильное. H – 73–188
Сульфосоли свинца, серебра, меди и висмута	2–3	6,3–7,3	Игольчатые, призматические, зернистые агрегаты. Блеск металлический. Цвет серый, черта черная	Белые, иногда с красноватым или желтоватым оттенками. Rg – 50–35; анизотропны, цветной эффект анизотропии обычно от синеватых до коричневых тонов; H – 80–230
Теллуриды висмута	1,5–2	7,3–8,9	Пластинчатые или призматические кристаллы, зернистые и листоватые агрегаты. Блеск металлический. Цвет серебристо- или свинцово-белый, часто с тусклой побежалостью	Розовые, Rg – 65–53; умеренно анизотропны со слабыми цветными эффектами в голубоватых, желтоватых или коричневатых тонах; H – 30 – 110

* Rg – максимальное значение коэффициента отражения при $\lambda = 590$ нм.

** Твердость по микровдавливанию.

применения широкого комплекса минералогических методов в сочетании с химическими, рентгеноспектральными и рентгеновскими исследованиями.

Дополнительные трудности порождает нередко сомнительная гомогенность исследуемых образцов, поскольку часто наблюдаются взаимные прорастания, распад и замещение одного минерала другим. Поскольку обычные методы определения (макро- и микроскопическое)

для них недостаточны, а развернутая характеристика висмутовых минералов выходит за пределы данной работы, в табл. 3 приведена обобщенная характеристика сульфосолей и теллуридов висмута. Даже предварительная оценка количественных соотношений в рудах самородного висмута, висмутина, сульфосолей и теллуридов висмута имеет, как будет показано ниже, важное прогнозно-оценочное значение.

Геохимия висмута

Распространенность висмута в космосе и метеоритах

Первая оценка содержания висмута в Солнечной системе дана П. Сигером и др. в 1965 г. на основе теорий нуклеосинтеза и составляла 0,75 по отношению к 10^6 атомов кремния. Позднее, используя данные о содержании висмута в хондритах, А. Камерон рассчитал, что распространенность его составляет 0,164. К последней оценке довольно близки данные Г. Голса — 0,19. Таким образом, если принять, что распространенность висмута в Солнечной системе составляет 0,16–0,19 атома на миллион атомов кремния, то висмут входит в десятку наименее распространенных элементов.

Самые низкие содержания этого элемента установлены в обычных хондритах (и ахондритах) — около 0,003 г/т. В тех из них, которые содержат значительные количества сульфидов и железо-никелевой фазы содержание висмута достигает 0,02 г/т. Повышенные концентрации висмута отмечаются в энстатитовых (0,08 г/т) и углистых хондритах (около 0,15 г/т). Однако наиболее высокими содержаниями висмута характеризуются железные и железо-никелевые метеориты (0,3–0,5 г/т). Троилит из железных метеоритов содержит, по Л. Аренсу, приблизительно 0,2 г/т висмута.

Анализ пород Луны, доставленных АМС "Луна-16, -20", космическими кораблями "Аполлон-11, -12, -15, -16", показал, что они в целом более чем на порядок беднее висмутом по сравнению с базальтами Земли. Содержания висмута в реголите и коренных породах довольно близки и составляют 0,001–0,002 г/т. В то же время на поверхности Луны выявлены участки с аномально высокими содержаниями висмута (38 г/т по образцам "Аполлона-12", 0,45 г/т по образцам "Луны-16"), серебра и кадмия. На основании этих находок предполагается существование на Луне пород, богатых указанными элементами.

В свете современных представлений об эволюции Солнечной системы, даже эти ограниченные данные показывают отчетливое фракционирование висмута в процессе охлаждения и конденсации газовой туманности. Обогащение им металлических твердых компонентов, с которых, как считают, началась аккумуляция планет, позволяет предположить относительную обогащенность им ядерных частей Земли.

Распространенность висмута в земной коре

Аналитические трудности и особые требования к представительности анализируемого материала горных пород в первую очередь сказались на чрезвычайно широком диапазоне значений кларка висмута по данным разных исследований. Ниже в хронологической последовательности приведены предлагавшиеся значения кларков (в г/т): 0,01–0,1 — Кларк, Вашингтон (1924); 0,03 — Берг (1933); 0,07 — И. и В. Ноддак (1934); 0,2 — Гольдшмидт (1937); 0,1 — Ферсман (1939); 0,2 — Ранкама, Сахама (1950); 0,002 — Грин (1954); 0,17 — Брукс, Аренс (1961); 0,009 — Виноградов (1962); 0,17 — Тейлор (1964); 0,2 — Мейсон (1966); 0,06 — Маровский, Ведеполь (1971); 0,05 — Гринланд, Готтфрид, Кэмбелл (1973); 0,08 — Дунин-Барковская (1978); 0,3 — Минцер, Прокопчук (1987).

Указанные кларки вычислены как среднее из содержаний элемента в двух частях кислых и одной части основных изверженных пород, так как предполагалось, что это соотношение отвечает среднему составу литосферы. В последнее время появились работы А.Б. Ронова, А.А. Ярошевского и А.А. Беуса, в которых доказывается, что средний состав литосферы является более основным, соответствующим диориту-гранодиориту. Однако, чтобы не вносить путаницу в систему кларков, даже наиболее поздние из них вычислялись традиционным методом. Если же принять диорит-гранодиоритовый средний состав литосферы то, используя данные по соотношению преобладающих типов пород А.Б. Ронова и А.А. Ярошевского, кларк висмута будет 0,26 г/т, а на основе аналогичных данных А.А. Беуса — 0,18 г/т.

Содержание висмута в горных породах

Изверженные породы. В этих породах висмут присутствует в двух формах — рассеянной (в виде абсорбированных атомов или ультрамикроминеральных выделений) и минеральной (акцессорных висмутовых минералов).

Рассеянный висмут примерно равномерно распределен в основных породообразующих минералах (табл. 4), что подтверждает отсутствие кристаллохимического родства висмута с катионами, слагающими эти минералы. Количество рассеянного висмута, связанного с основными породообразующими минералами, во всех породах нормального ряда примерно одинаково (0,05–0,08 г/т). Содержание висмута во второстепенных, а особенно в акцессорных минералах пород значительно выше (0,1 — n г/т), что объясняется “засорением” их акцессорными висмутовыми минералами, с которыми они тесно ассоциируют.

Находки акцессорных висмутовых минералов (висмутитина, самородного висмута, тетрадимита и продуктов их окисления) довольно многочисленны, особенно в гранитоидах. В работах В.В. Ляховича при-

Таблица 4

Среднее содержание висмута (г/т) в породообразующих минералах*
изверженных пород нормального ряда**

Породы	Кварц	Калиевый полевой шпат	Плагиоклаз	Пироксен	Оливин	Амфибол	Биотит	Магнетит
Граниты	0,043	0,077	0,071	—	—	0,127	0,62	4,55
Гранодиориты	—	—	—	—	—	—	0,153	0,562
Диориты	0,021	0,021	0,06	0,094	0,35	0,178	0,032	0,178
Габбро (базальты)	—	—	0,054	0,055	0,091	0,07	0,044	0,108

- * Кроме перечисленных в таблице минералов висмут установлен в ильменита (0,32 г/т, среднее из 3 проб), ортита (10,8 г/т, среднее из 13 проб), сфена (18,7, среднее из 16 проб), апатите (7,3 г/т, среднее из 30 проб).
- ** Данные взяты из работ Л. Гринланда и др., Э.А. Дунин-Барковской, С.Т. Бадалова и др., Х. Хейнрича и др., К. Диссинаяка, Р. Брукса и Л. Аренса, Т.Д. Артыкбаева и Э.Ф. Кузнецовой, В.В. Ляховича.

водятся статистические оценки содержаний аксессуарных висмутовых минералов в гранитоидах, на основании которых можно сделать вывод, что связанное с ними количество висмута вполне сопоставимо с валовым содержанием его в этих породах. Анализ данных показал, что доля висмута, связанного с аксессуарной висмутовой минерализацией, в различных породах нормального ряда существенно отличается: аксессуарная висмутовая минерализация практически отсутствует в породах основного состава, в средних доля ее составляет около 50 %, а в гранитах превышает 90 %.

Ниже приведены оценки средних содержаний висмута в различных типах пород, полученные автором совместно с В.П. Прокопчуком на основе обобщения всех имеющихся к настоящему времени сведений (г/т): граниты — 0,66; риолиты — 0,14; гранодиориты — 0,22; диориты — 0,15; андезиты — 0,071; габбро — 0,052; диабазы, базальты — 0,051; дуниты, перидотиты, пироксениты — 0,014; сиениты — 0,18; трахиты — 0,09; нефелиновые сиениты — 0,13; фонолиты — 0,096.

Из этих данных можно сделать следующие выводы: 1) содержание висмута в породах симбатно их кремнекислотности; 2) щелочность пород не оказывает заметного влияния на содержание в них висмута: в диоритах, сиенитах, нефелиновых сиенитах (и соответственно андезитах, трахитах, фонолитах), близких по содержанию кремнезема, но различающихся по щелочности, закономерных изменений по содержанию висмута не наблюдается; 3) содержание висмута в интрузивных породах значительно выше (в 2—4 раза), чем в их эффузивных аналогах.

Осадочные породы. Сведений о содержании висмута в осадочных породах, не подвергшихся существенному метаморфизму, очень мало. Сопоставление средних содержаний висмута в наиболее распространенных осадочных породах показывает, что самые высокие кон-

центрации этого элемента характерны для глинистых отложений (генеральное среднее 0,28 г/т), вдвое более низкие — для песчаных (генеральное среднее 0,17 г/т) и еще втрое более низкие для карбонатных (генеральное среднее 0,05 г/т). Так как наиболее достоверные отношения указанных выше групп пород в осадочной оболочке 5:3:2, т.е. среднее содержание висмута в осадочных породах теоретически должно составлять значение 0,24 г/т. По более ранней оценке Г. Маровского и К. Везелюлю оно было 0,375 г/т. Отношение среднего содержания элемента в осадочных породах к кларку — важнейший показатель процесса его в осадочном процессе (накопление при значении отношения > 1 , рассеяние при значениях отношения < 1). Несмотря на неопределенность в отношении кларка висмута и еще недостаточная надежность оценки среднего содержания в осадочных породах не позволяют сделать пока однозначный вывод, так как это отношение близко к единице. Однако ясно, что ни значительного накопления (шестикратного, по Г. Маровскому и К. Везелюлю), ни значительного рассеяния висмута в осадочном процессе не происходит, т.е. висмут видимо полностью переходит в осадки при выветривании масс горных пород.

Исследования Д.Н. Пачаджанова показали, что в миграции и распределении висмута при осадконакоплении ведущую роль играют процессы сорбции и соосаждения его гидрооксокомплексов глинистыми частицами, органическими веществами, гидроксидами макроэлементов. Именно поэтому глинистые породы содержат в несколько раз больше висмута, чем однофациальные им песчаники, причем в связи с увеличением доли пелитовой фракции от речных фаций к морским, последние содержат почти в 2 раза больше висмута, чем континентальные. Угленосные глинистые и песчанистые отложения характеризуются относительно повышенными содержаниями висмута. Аномально высокие для пород содержания висмута в осадках, содержащих органику, отмечаются многими исследователями. По данным Е.М. Поплавко с сотрудниками, около 1 г/т висмута содержат горючие сланцы Средней Азии, Казахстана, Прибалтики, 3 г/т — горючие сланцы Поволжья, 1,1 г/т висмута установлено М. Бранденштейном с сотрудниками в углистых и битуминозных отложениях Восточной Австрии, М. Венигером 5,5 г/т в антраците Восточных Альп, в золе углей (от единиц до 100 г/т) многих бассейнов мира.

Имеется много данных, подтверждающих геохимическую связь висмута при осадконакоплении с гидратами глинозема, железа, марганца, т.е. в процессах бокситообразования, формировании осадочных железных и марганцевых руд, железо-марганцевых конкреций.

М. Эдлин и В.А. Теняков показали, что висмут накапливается в верхних зонах латеритных кор выветривания, где наблюдается двух-трехкратное обогащение им псевдоморфных бокситов и кирасы по сравнению с материнской породой. Относительно небольшая степень обогащения предполагает, что основная часть заключенного в коренных породах висмута выносится. По данным указанных исследователей,

минимальными содержаниями висмута характеризуются элювиальные бокситы по сравнению с осадочными (г/т): элювиальные — 0,51; осадочно-элювиальные в геосинклиналях — 1,44; осадочные на платформах — 2,15.

В.М. Гольдшмидт отмечает концентрацию висмута в осадочных железных рудах (без количественной оценки). Но, пожалуй, наиболее высокие содержания висмута среди всех осадочных образований установлены в современных железо-марганцевых конкрециях: среднее содержание этого элемента в конкрециях Атлантического, Тихого и Индийского океанов, по Л. Аренсу и др., составляет 7—10 г/т. В совокупности с данными о сравнительно высоких содержаниях висмута в современных пелагических осадках Тихого и Атлантического океанов эти сведения указывают на большую миграционную способность висмута в щелочных водах океанов и морей, хотя В.М. Гольдшмидт, исходя из химизма элемента считал, что висмут способен мигрировать лишь в кислых средах. Поэтому, вслед за Д.Н. Пачаджановым и др., можно предположить, что миграция висмута в поверхностных водах происходит не в виде самостоятельных гидратированных ионов или комплексов, а на природных сорбентах.

В заключение необходимо отметить, что наличие в застойных водах сероводорода приводит к полному осаждению висмута в виде сульфидов. Именно этим объясняется присутствие данного элемента (до 100 г/т) в пермских медистых песчаниках Мансфельда.

Метаморфические породы. Впервые изучение поведения висмута в разрезе пород с увеличивающейся степенью регионального метаморфизма было проведено Г. Маровским и К. Ведеполем для третичных образований Швейцарских Альп. Мергелистые глинистые сланцы, не подвергшиеся термальному метаморфизму, содержали 0,15—0,37 г/т висмута, подвергшиеся в слабой степени — 0,22 г/т, те же породы метаморфизованные до фации зеленых сланцев (филлиты, биотитовые сланцы) содержали висмута около 0,1 г/т, а метаморфизованные до амфиболитовой фации (гранат-ставролит-парагонитовые и гранат-ставролит-роговообманково-кианит-биотитовые породы) — лишь 0,014 — 0,025 г/т. Это позволило указанным авторам сделать вывод, что висмут при метаморфизме пород остается в типичных осадочных концентрациях до фации зеленых сланцев. Более поздние данные подтверждают этот вывод. Если содержания висмута в глинистых сланцах, филлитах и слюдистых сланцах составляют 0,2—0,3 г/т, т.е. находятся на уровне содержаний в соответствующих осадочных породах, то в продуктах амфиболитовой фации (гнейсах и параамфиболитах) висмута содержится 0,02—0,1 г/т, в гранулитах — 0,037 г/т, в эклогитах — 0,05—0,07 г/т, т.е. оно опускается до уровней, характерных для основных и ультраосновных пород.

На основании аналитических, экспериментальных и термодинамических расчетных данных А.Ф. Летников и Б.О. Шкандрий пришли к выводу, что висмут покидает породы при эпидот-амфиболитовой фации их метаморфизма. Следовательно, как эмпирические, так и теоре-

тические данные показывают, что из пород метаморфизованных до амфиболитовой фации висмут уже удален.

Относительно поведения висмута при контактовом метаморфизме данных очень мало. Тем не менее, все они указывают на привнос висмута в результате этого процесса. Так, роговики, скарны и плевошпатовые оторочки последних содержат обычно первые г/т висмута. Наиболее высокими содержаниями этого элемента ($n - 10 \cdot n$ г/т) характеризуются экзогрейзены.

Содержание висмута в водах

Как указывалось выше, ионы висмута легко гидролизуются в водных растворах даже в кислой среде. Поэтому сколько-нибудь значительные его концентрации можно ожидать лишь в грунтовых водах зоны окисления сульфидных висмутсодержащих месторождений. По данным В.Н. Наумова и др., в водах зоны гипергенеза медно-висмутовых месторождений Восточного Карамазара (Кураминский хребет, Тянь-Шань) концентрации висмута находятся в пределах 1 мкг/л (при рН 7–8) — 100 мкг/л (при рН ~ 4).

Результаты определения содержаний висмута в водах (мкг/л) океанов и морей, выполненного Р. Бруксом, Д. Портманом, Д. Рилем, И. и В. Ноддаками, показывают: Северная Атлантика — с поверхности — 0,033, с глубины 2000 м — 0,015; Южная Атлантика — с поверхности — 0,02; соответственно Ирландское море — 0,035–0,042; пролив Ла Манш — 0,024–0,026; Норвежское море (Галмарсфьорд) — 0,2.

Из этих данных четко видно, что при очень низкой в целом концентрации висмута в водах океанов и морей в прибрежных зонах содержание его выше, чем в открытых акваториях.

Распределение висмута в минералах

Развитие висмутовой минерализации в рудах самых разнообразных магматогенных месторождений обуславливает обнаружение висмута при анализе мономинеральных проб большинства рудных минералов и, в первую очередь, халькогенидов. Однако для большинства из них наличие висмута объясняется всего лишь наличием в них микровключений собственных минералов висмута, их "засорением" при отсутствии изоморфных замещений. Косвенно это подтверждается широкими колебаниями содержаний данного элемента в одном и том же минерале, часто превышающими 3–4 порядка. Круг минералов, подверженных подобному "засорению", чрезвычайно широк и очертить его не представляется возможным. Тем не менее необходимо упомянуть, что к подобным минералам относятся такие широко распространенные сульфиды как пирит, пирротин, халькопирит и сфалерит, ар-

сенопирит, содержание висмута в которых иногда используется для геохимических построений. Однако кроме указания на наличие висмутовой минерализации в рудах и отчасти о ее интенсивности (по уровню содержания висмута) присутствие этого элемента в перечисленных сульфидах не несет никакой информации.

Несколько сложнее вопрос о наличии висмута в галените, самом широко распространенном висмутсодержащем минерале, в котором содержание висмута порой достигает 8%. Проблеме форм вхождения висмута в этот минерал посвящена обширная литература, однако однозначных выводов пока не получено. Наиболее приемлемой схемой изоморфного вхождения служит: $2\text{PbS} \rightleftharpoons \text{AgBi}$. Экспериментально установлено (С.Н. Ненашева), что при температурах выше 220°C между соединениями AgBiS_2 (шапбахит) и PbS существует непрерывный ряд твердых растворов. Однако ниже этой температуры галенит образует с шапбахитом механические смеси, столь тонкие, что оптическим методом они не разрешаются.

Иногда отмечают повышенные содержания висмута (до 0,5%) и серебра в галенитах одновременно обогащенных селеном и теллуром (при микроскопическом исследовании эти галениты не содержат включений каких-либо фаз). Поэтому было высказано предположение о реализации в природе комбинированной схемы изоморфизма $2\text{Pb} \rightleftharpoons \text{AgBi}$, при одновременном замещении $2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{Te}$ (2Se). Энергетически эта схема выгоднее, чем $2\text{Pb} \rightleftharpoons \text{AgBi}$, так как вхождение в решетку галенита серебра и висмута "уплотняет" ее, а селена и теллура — "рыхлит". Однако прямых доказательств реализации этой схемы не получено. Содержания висмута в галените по этой схеме должны быть сравнительно невысокими, аналогичными содержаниям селена или (и) теллура.

В то же время в минералогической практике в качестве микровключений в висмутсодержащих галенитах диагностированы: матильдит (низкотемпературная ромбическая модификация шапбахита), самородный висмут (как продукт разложения висмутовых минералов), козалит, айкинит, виттихенит, лиллианит, висмутсодержащий тетраэдрит, образующие в галените пойкилитовые и мирмекитовые вросстки, а иногда (например, лиллианит) пластинчатые выделения по плоскостям отдельности (111). Многочисленны указания на находки в галените включений висмутина, но ни в одном случае строго это не доказано. Исходя из теоретических соображений трудно допустить наличие в галените висмутина, а не свинцово-висмутовых сульфосолей.

Таким образом, в большинстве случаев висмутоносность галенитов объясняется наличием в них микровключений самостоятельных висмутовых минералов, структуры срастания которых с галенитом можно трактовать либо как результат распада твердого раствора, либо как результат совместной кристаллизации.

Достоверно установлено, что висмут является структурообразующим элементом сурьмяных минералов. Сурьма, ближайший аналог висмута по подгруппе, во многом сходна с последним в химическом

и кристаллохимическом отношении. Однако в геохимическом отношении, особенно в рудном процессе, эти элементы существенно различаются. Начинается рудный процесс с образования висмутовой минерализации, заканчивается — образованием сурьмяной. Скорее всего именно оторванностью во времени образования объясняются низкие обычно содержания висмута в антимоните и аллемонтите. Тем не менее, известен довольно редкий минерал — хоробетсуит $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{S}_2$ с соотношением $\text{Bi}:\text{Sb} \approx 1:1$. Максимальное содержание Bi в сурьмяных минералах достигает в тетраэдрите (11,5 %, в Zn-Bi разности — до 19,7 %), теннантите (до 19,15 %), Bi — робинсоните (до 22 %).

Формирование висмутовых и сурьмяных сульфосолей во времени значительно перекрывается и, как следствие, в них часто отмечаются высокие содержания висмута и даже появляются висмутовые разновидности минералов.

На возможность замещения сурьмы висмутом в конкретном минерале влияет не только геохимический, но и кристаллохимический фактор. В Купчиком была выявлена важная в структурном отношении роль прочих минералообразующих катионов (меди, серебра, свинца и др.). Наиболее часто изоструктурность наблюдается между медно-висмутовыми и медно-сурьмяными сульфосолями и практически отсутствует между серебро-висмутовыми и серебро-сурьмяными. Поэтому, не принимая во внимание геохимический фактор, а основываясь только на кристаллохимическом, медные и медно-свинцово-сурьмяные сульфосоли содержат значительно более высокие концентрации висмута, чем серебро-свинцовые и, особенно серебряные.

В 1931 г. И. и В. Нодак впервые определили присутствие висмута в ряде редкоземельных минералов. Это позволило В. Гольдшмидту (1954), основываясь на близости ионных радиусов Bi и PЗЗ (которые по Л. Аренсу и Е. Кабли соответственно равны 11,6 и 9–11,8 нм), высказать предположение о возможности изоморфного замещения редкоземельных элементов висмутом. Проведенные Д. Гарнеем и Л. Аренсом специальные исследования показали, что хотя висмут часто отмечается при анализах иттриевых и редкоземельных минералов, содержания его в них сравнительно небольшие (табл. 5). Каких-либо доводов в пользу того, что висмут входит в структуры этих минералов, не получено.

Аналогичное предположение было сделано В. Гольдшмидтом и для висмута и кальция. Среди кальциевых минералов наиболее высокие содержания висмута были установлены А. Кларком в апатите из медно-вольфрамового месторождения Илоярви в юго-западной Финляндии — 1150 г/т. Е. Крафт, специально исследовавший микровключения рудных минералов в апатите, пришел к выводу, что висмут присутствует в них скорее в виде микровключений собственных минералов, чем в виде структурного компонента в апатите. В пользу этого вывода говорят и очень низкие содержания висмута в кальциевых порообразующих минералах (см. висмут в изверженных породах), не превышающие его концентрации в бескальциевых минералах.

Таблица 5

Содержание висмута (г/т) в минералах редких земель

Минерал	Формула	Содержание висмута
Гадолинит	$Y_2 Fe Be_2 Si_2 O_{10}$	12–262 (ср. 63)
Фергусонит	$(Y, Er, Ce, U) (Nb, Ta, Ti) O_4$	20–40
Монацит	$(Ce, La) PO_4$	2–5
Эвксенит	$(Y, Ce, Ca) (Nb, Ta, Ti)_2 O_6$	40
Самарскит	$Y Fe Nb_2 O_8$	до 100

Все указанные исследователи основной причиной отсутствия изоморфизма между висмутом, редкими землями (плюс иттрий) и кальцием считают различие в характере связи этих элементов (существенно ковалентной для висмута и существенно ионной для РЗЭ и кальция).

Распределение висмута в геологических процессах

Висмут в магматическом процессе. Основные черты поведения висмута в магматическом процессе определяются, с одной стороны, высокой летучестью его соединений (уступающей лишь ртути, мышьяку, сурьме) в магматическом расплаве, с другой — отсутствием геохимической близости к петрогенным элементам.

Распределение висмута в различных типах изверженных горных пород показывает, что наблюдается отчетливое обогащение этим элементом гранитных магм. При этом суммарное количество висмута, связанного с породообразующими минералами во всех (кроме ультраосновных) породах нормального ряда, составляет 0,05–0,08 г/т, а избыточное по отношению к этим значениям валовое содержание висмута объясняется проявлением в них акцессорной висмутовой минерализации, формирующейся фактически уже на пневмо-гидротермальной стадии образования пород. Степень развития акцессорной висмутовой минерализации увеличивается в ряду габбро — диориты — гранодиориты — граниты. Она практически отсутствует в габбро, в диоритах ее доля составляет около 50 % валового содержания элемента в породе, в гранодиоритах — около 65 %, и в гранитах — более 90 %.

Ограниченное рассеяние висмута в породообразующих минералах естественно ведет к накоплению его, вместе с другими летучими компонентами, в остаточных расплавах, т.е. к обогащению им продуктов конечных фаз. В.В. Ляховичем было показано, что именно с увеличением количества акцессорных висмутовых минералов в поздних фазах интрузивных комплексов связана их более высокая висмутонность. Так как висмутом относительно обогащены верхние части мезо- и гипабиссальных гранитоидных интрузивов, можно полагать, что к этим участкам приурочен максимум акцессорной висмутовой минерализации.

Ранее уже указывалось, что содержание висмута в эффузивных породах в 2—4 раза ниже, чем в их интрузивных аналогах. Кроме того, установлено, что эффузивно-экструзивные фации относительно обогащены висмутом по сравнению с вулканокластическими, причем неравномерность распределения уменьшается в ряду: субвулканические тела — лавы — туфы (туфолавы). Столь отчетливое влияние условий формирования вулканических пород на распределение висмута также может быть объяснено высокой летучестью его соединений при температурах существования магматических расплавов. Это подтверждают и исследования Л.А. Башариной вулканических газов Камчатских вулканов, где висмут обнаруживается только в погонах ранних стадий остывания. В эксгаляциях базальта с температурой 650—680°C он присутствует (в сухих остатках конденсатов газов — 0,001 % висмута), а при остывании лавы до температуры 450—500°C висмут в эксгаляциях уже не обнаруживается. Аналогично этот элемент ведет себя и в эксгаляциях андезитового купола, где он установлен (0,01 %) только в погонах ранних стадий остывания (с температурой более 360°C). Следовательно, удаление летучих компонентов из эффузивной магмы существенно влияет на концентрацию в ней висмута.

Таким образом, в наибольшей степени висмут должен накапливаться в конечных фазах гранитоидных дифференцированных интрузий, которые возникают на поздне- и посторогенном этапе развития складчатых областей или в зонах тектономагматической активизации. Видимо этим объясняется тот факт, что наиболее крупные промышленные концентрации висмута генетически или парагенетически связаны с гранитоидами.

Формирование базальтоидных магматических формаций также, хотя и в значительно меньшей степени по сравнению с гранитоидными, ведет к накоплению висмута в продуктах заключительных фаз. В магматических ликвационных медно-никелевых рудах содержание висмута обычно составляет первые граммы на тонну, т.е. в десятки раз выше, чем в габбро.

Содержание висмута в сиенитах и нефелиновых сиенитах (0,13—0,18 г/т) находится на уровне содержаний в средних породах нормального ряда. В то же время значительная обедненность эффузивных аналогов по сравнению с интрузивными и более высокие содержания в трахитах по сравнению с кимберлитами (т.е. более основными субщелочными породами) свидетельствуют о том, что поведение висмута в щелочных породах видимо определяется теми же факторами, что и в породах нормального ряда — т.е. высокой летучестью соединений висмута и накоплением его в более поздних дифференциатах.

Висмут в пегматитовом процессе. Несмотря на то, что висмутые минералы довольно часто отмечаются в пегматитах, особенно пегматитах, связанных с гранитами, промышленного интереса они никогда не представляют. Довольно высокие, хотя и узко локальные, концентрации, дают основание говорить о резком обогащении висмутом

остаточных расплавов. Анализ геолого-геохимических особенностей формирования висмутовой минерализации показывает, что она образуется в заключительные стадии собственно пегматитового процесса (флюидо-гидротермальную, пневмо-гидротермальную, гидротермальную). В основном в пегматитах наблюдаются те же висмутовые минералы, которые присутствуют в качестве аксессуаров в соответствующих материнских породах, в первую очередь самородный висмут и висмутин, реже тетрадимит. Следовательно, факторы, обусловившие образование аксессуарных минералов висмута в процессе кристаллизации пород, продолжают играть решающее значение и в пегматитовом процессе.

Гранитные пегматиты, как указывалось выше, наиболее часто несут висмутовую минерализацию. В литературе неоднократно отмечалось ее присутствие в пегматитах даже в том случае, когда в породах массива, с которыми они связаны, повышенных содержаний висмута не наблюдалось. Крупные выделения (до нескольких десятков сантиметров) висмутин и самородного висмута, иногда в ассоциации с тетрадимитом, приурочены, как правило, к поздним сульфидным парагенезисам — пирротину, халькопириту, арсенопириту, сфалериту, галениту (пегматиты Фабулоса, Боливия; Хиндхолмен и Тиефьорд, Норвегия; Норре, Швеция; пегматиты о-ва Мадагаскар и Южной Африки). Иногда (пегматиты Урала) наблюдаются и несколько иные, безсульфидные парагенезисы минералов висмута, но в этом случае ими завершается процесс пегматитообразования: самородный висмут с включениями тетрадимита встречается в плагиоклазитовых ядрах или в ядрах, сложенных флюоритом, мусковитом, бериллом. Таким образом, несмотря на некоторое своеобразие ассоциаций и форм выделения висмутовых минералов, минерализация рассматриваемого элемента обусловлена проявлением гидротермального процесса и не специфична для пегматитов.

Совершенно иные связи характерны для висмута в гранитных пегматитах при проявлении в них щелочного автометасоматоза (альбитизации). В замещающем комплексе наряду с лепидолитом, литиевым мусковитом, топазом, бериллом, микролитом и турмалином довольно часто встречаются отдельные зерна или неправильные гнездообразные выделения висмутотанталита (пегматиты Бразилии, Монгольского Алтая, Африки, КНР) и ряда висмутосодержащих тантало-ниобатов.

В пегматитах, связанных со щелочными породами, висмутовой минерализации не обнаружено, но галенит из них характеризуется довольно высокими содержаниями этого элемента. В количествах 500—10000 г/т висмут отмечался К.А. Власовым в галените из пегматитов Ловозерского щелочного массива. Галенит связан с участниками проявления гидротермального процесса и наблюдается в ассоциации с флюоритом, сфалеритом, молибденитом и содалитом. По данным В. Гольдшмидта среднее содержание висмута в галенитах из пегматитов нефелиновых сиенитов составляет 600 г/т.

Висмут в постмагматическом процессе. Полное отсутствие акцес-

сорных сульфидов в альбитизированных гранитоидах и повышенное содержание в них тантало-ниобатов дают основание предположить, что висмут присутствует в последних в количествах сопоставимых с содержаниями его в аналогичных минералах замещенных пегматитов. Следующая по времени за альбитизацией грейзенизация характеризуется уже отчетливым увеличением содержания висмута в виде рассеянной минерализации, представленной самородным металлом и халькогенидами. Грейзенизированные разности гранитов содержат обычно от единиц до десятков граммов на тонну висмута.

В альбитизированных нефелиновых сиенитах, щелочных сиенитах и щелочных гранитах висмутовой минерализации не обнаруживается. Однако в ряде минералов поздних метасоматитов кварц-микроклинового состава с эгирином и рибекитом массива щелочных сиенитов Бурпала (Прибайкалье) установлены повышенные концентрации висмута: в гагарините и бафертисите до 10 г/т, в плюмбопирохлоре до 50 г/т, а в галените до 1150 г/т (по данным А.Ф. Ефимова и А.А. Ганзеева). В качестве акцессорного минерала стадии карбонатизации в экзоконтактовых фенитизированных породах нефелиновых сиенитов Вишневых гор встречается висмутистый галенит, содержащий, по данным А.Г. Жабина, до 27 000 г/т висмута. Изучение галенита показало, что в виде продукта распада твердого раствора в нем наблюдаются зерна лиллианита.

В карбонатитах, которые связаны с ультраосновными щелочными интрузивными комплексами, висмут отмечается очень редко в концентрациях не выше 5 г/т.

Висмут в гидротермальном процессе. Особой сложностью отличается поведение висмута в этом процессе. Висмутовая минерализация появляется в рудах практически всех высоко- и среднетемпературных гидротермальных месторождений. Однако, как уже отмечалось, в большинстве случаев, в качестве второстепенной, сопутствующей.

Не имея возможности рассмотреть особенности геохимии висмута при формировании столь широкого круга месторождений, отметим лишь основные черты, определяющие его поведение в гидротермальном процессе в целом.

Минералы висмута образуются в этом процессе на самых различных его ступенях и, соответственно, в различных физико-химических условиях. Эмпирически установлена определенная закономерность отложения основных ассоциаций висмутовых минералов (от ранних к поздним): висмутин + висмут самородный + сульфотеллуриды → свинцово-висмутовые сульфосоли → медно-свинцово-висмутовые сульфосоли → медно-висмутовые сульфосоли → серебро-медно-свинцово-висмутовые сульфосоли. Это, как будто бы, допускает привнос висмута рудоносными растворами в течение всего гидротермального процесса с фиксацией его на каждой из ступеней в виде устойчивых в данной обстановке минералов. Однако давно установлен тот факт, что в процессе рудоотложения ранее выделившиеся минералы взаимодействуют

с остаточными или изменившимися свой состав (или параметры состояния) рудоносными растворами.

Поэтому существование и последующее сохранение равновесных минеральных ассоциаций в рудах представляет собой скорее исключение, чем правило, и в наблюдаемых ассоциациях выделяются реликтовые минералы (сохранившиеся от разложения при изменении условий) и гистерогенные (образовавшиеся за счет замещения ранее существовавших минералов с наследованием, хотя бы частичным, слагающим их компонентов).

Неоднократно отмечалось, что появление в рудах висмутовой минерализации связано с ранними ("высокотемпературными") парагенезисами и представлена она в этом случае висмутином и самородным висмутом.

Висмутин и самородный висмут характерны для малосульфидных ацидофильных ассоциаций или ассоциаций с малосернистыми сульфидами (арсенопиритом, пирротинном). Самородный висмут (без висмутина) характерен для бессернистых (арсенидных) ассоциаций. На конкретных месторождениях ассоциация усложняется за счет появления второстепенных по значению сульфотеллуридов висмута и икунолита. Возрастные взаимоотношения между этими минералами не всегда ясны, так как часто они образуют совместные сростания с прямолинейными границами, но в ряде случаев (в рудах грейзено-вольфрамитовых месторождений) устанавливается, что самым ранним по времени среди висмутовых минералов является висмутин, более поздними — икунолит и сульфотеллуриды висмута; завершает обращение минералов ассоциации самородный висмут.

Как правило, формированием указанной парагенетической ассоциации процесс рудоотложения на месторождении не заканчивается, так как даже в пределах той же стадии минералообразования она является одной из ранних. Следовательно, продолжающие поступать рудоносные растворы той же стадии, а также более поздних стадий (и этапов) будут вызывать гистерогенные преобразования минералов ассоциации. В зависимости от локальных изменений состава и свойств растворов, воздействующих на протогенную ассоциацию, возникают различные варианты гистерогенных минеральных сообществ висмутовых минералов, представленных широкой гаммой сульфосолей, т.е. формируются гистерогенные минеральные ассоциации.

Данные ассоциации обычно характеризуются образованием сростаний с признаками реакционного замещения, распада, разложения, перекристаллизации и переотложения сульфосолей. Этому способствуют по крайней мере две причины.

1. Реакционная способность соединений (минералов) висмута в широком диапазоне физико-химических условий, доказанная экспериментальными работами А.А. Годовикова, Г.Р. Колонина, А.Б. Птицына.

2. Дифференциальная термодинамическая подвижность висмута в рудоносных растворах разного характера: висмут подвижен в кис-

лых и щелочных растворах и инертен в близонейтральных.

Именно потому, что висмут ведет себя на значительном интервале постмагматического процесса как термодинамически инертный (виртуальный инертный) компонент, для него характерно образование более чем одного минерального вида в одной парагенетической ассоциации, различных минеральных видов в составе ряда последовательных ассоциаций, появление минеральных видов качественно идентичного состава, отличающихся лишь количественными соотношениями компонентов, и минеральных видов с близким составом. Этим объясняется исключительное богатство минералогии висмута.

Если же на месторождении проявляются более поздние ступени (стадии, этапы), минеральные сообщества которых указывают на отчетливое повышение в процессе рудоотложения кислотности или щелочности, а особенно окислительного потенциала рудоносных растворов, то подвижность висмута увеличивается и, соответственно, признаки гистерогенного происхождения висмутовой минерализации стираются.

Следствием автометаморфизма руд является наличие геохимических связей висмута, с одной стороны, с литофилами (вольфрамом, оловом) и сидерофилами (железом, кобальтом, никелем), что характерно для протогенных ассоциаций, с другой, с халькофилами (медью, серебром, свинцом и др.) специфичных для гистерогенных ассоциаций.

В зоне гипергенеза гипогенные висмутовые минералы переходят в труднорастворимые гидроксиды и основные карбонаты висмута. Значительного накопления висмута в окисленных рудах не наблюдается в связи с механическим вымыванием висмутовых охр поверхностными водами.

ГЛАВА 9

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ И ПРОМЫШЛЕННАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ВИСМУТОВЫХ И ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Генетические типы месторождений висмута

Висмутовая минерализация проявляется в рудах большинства месторождений цветных металлов (вольфрамовых, оловянных, золоторудных, полиметаллических, медных, мышьяковых и др.) практически всех генетических классов, рудных формаций и промышленных типов, но так как в большинстве случаев она является второстепенной (сопутствующей), не учитывается при типизации этих месторождений по рудным формациям. Хотя иногда выделяют рудные формации собственно висмутовых месторождений, последние практически всегда имеют многочисленные аналоги среди висмутсодержащих месторождений и отличаются лишь тем, что висмут в их рудах достигает концен-

траций настолько влияющих на их оценку, что месторождение становится промышленным объектом за счет именно этого элемента.

Исходным элементом генетической классификации рудных образований на любых уровнях являются минеральные сообщества. Закономерное устойчивое проявление парагенетических минеральных ассоциаций позволяет использовать рудную формацию как элемент типизации месторождений. При этом формационные черты определяются ведущими минеральными ассоциациями, в первую очередь — продуктивной, в результате развития которой появляется месторождение. Однако, при генетической систематике висмутового оруденения необходимо исходить из того, что висмутовая минерализация является второстепенной и не служит рудноформационным признаком при типизации месторождений. Поэтому для нее наиболее приемлемой основой генетической классификации представляется минеральный тип. Хотя минеральный тип предназначался, по В.И. Смирнову, для "внутриформационной" систематики, наличие сходных второстепенных черт (проявление аналогичных минеральных ассоциаций) в месторождениях, относимых к разным формациям, позволяет применить его и для межформационной систематики.

Минеральный тип висмутового оруденения характеризуется минеральным комплексом, с которым во времени и пространстве связаны ассоциации висмутовых минералов. Низкие концентрации висмута даже в рудах собственно висмутовых месторождений, а тем более висмутосодержащих, практически не позволяют использовать для систематики непосредственно парагенетические ассоциации минералов висмута, которые можно выявить лишь в процессе детальных минераграфических и микроминералогических исследований. В связи с этим, в название типов (и подтипов) включены основные рудообразующие минералы комплекса, что позволяет макроскопически определить тип висмутового оруденения и качественно оценить масштабы его проявления.

Выше, при характеристике поведения висмута в постмагматическом процессе, уже указывалось, что ранние (протогенные) ассоциации висмутовых минералов в результате аутометаморфизма руд преобразуются в гистерогенные. В соответствии с этим и минеральные типы, выделяемые на основании специфических минеральных ассоциаций, целесообразно разделить на две группы: *ортогенетические* типы (ортотипы), т.е. непосредственно, прямо возникающие минеральные типы за счет развития в рудах протогенных ассоциаций висмутовых минералов, и *парагенетические* (паратипы), проявление которых — следствие гипогенного внутрирудного преобразования ранее отложенного рудного вещества (аутометаморфизма руд) продуктом чего являются гистерогенные ассоциации.

Необходимо подчеркнуть, что ортотипы представлены не только протогенными ассоциациями. В процессе образования более поздних минеральных ассоциаций того же минерального комплекса, с которым связано появление протогенной висмутоносной ассоциации (т.е. в тече-

ние той же стадии рудного процесса), уже проявляются гипогенные преобразования слагающих ее минералов, т.е. появление гистерогенных ассоциаций. Однако эти преобразования совершаются топохимически, т.е. без сколько-нибудь существенного изменения контуров проявления протогенной ассоциации.

Паратипы представлены только гистерогенными ассоциациями и, самое главное, контур их развития не совпадает с контуром развития ортотипов. Как правило, паратипы развиваются на более высоких гипсометрических уровнях относительно ортотипов, т.е. образуют самостоятельные рудные тела.

Исходя из самого определения орто- и паратипов, следует, что паратип развивается лишь в рудах, где ему предшествовало образование ортотипа, хотя в большинстве случаев имеет место и их пространственная разобщенность. Довольно редко в рудах месторождений можно наблюдать исключительно либо орто-, либо паратипы. Обычно присутствуют как те, так и другие, но в различных количественных соотношениях. Висмутовое оруденение на месторождении характеризуется преобладающим минеральным типом, либо сочетанием типов, когда доли их в рудах сопоставимы. Разделение минеральных типов висмутового оруденения на орто- и паратипы, как будет показано ниже, имеет важное прогнозное и оценочное значение.

Обобщение материалов по висмутовым и висмутсодержащим месторождениям Советского Союза и мира, показало, что висмутоносность руд связана со сравнительно небольшим числом минеральных комплексов, т.е. минеральных типов (табл. 6). Имеющиеся данные позволяют достаточно обоснованно пять из них отнести к ортогенетическим (касситерит-вольфрамитовый, арсеносульфидный, пирротин-халькопиритовый, пирит-халькопиритовый, арсенидный) и три к парагенетическим (халькопирит-галенитовый, борнит-халькопиритовый, золото-теллуридный). Что же касается платиноидного типа, то к паратипам он отнесен в известной мере условно, на основании проявления его на завершающих стадиях формирования оруденения. Остается пока неясным и ортотип, за счет которого он мог сформироваться.

Анализ масштабов проявления отдельных минеральных типов показывает, что очень большие масштабы свойственны только касситерит-вольфрамитовому и пирротин-халькопиритовому типам. Степень развития арсеносульфидного, пирит-халькопиритового, арсенидного и халькопирит-галенитового типов значительно меньшая, но тем не менее они промышленно важные. Примеров, когда бы промышленная висмутоносность руд определялась преимущественно борнит-халькопиритовым или золото-теллуридным типами, не известно.

Из предыдущего изложения следует, что практическое значение в отношении висмута имеют не месторождения цветных металлов определенных типов или рудных формаций, а месторождения, где проявлены промышленно важные типы висмутового оруденения. Висмутоносность месторождений цветных металлов, относящихся к одной формации, часто определяется не одним, а несколькими типами висмутового

Т а б л и ц а 6
 Типы висмутового оруднения в эндогенных
 месторождениях

Типы (подтипы) висмутового оруднения	Висмутовая минеральная ассо- циация (минералы в порядке выделения)	Висмутовые минералы ассоциации
<i>Ортогенетические типы</i>		
Касситерит-воль- фрамитовый	Кварц-мусковит-вольфрамит (молибденит)-касситерит — (пирит) — минералы висмута	Висмутин, самородный вис- мут, икунолит, жозеит А, жозеит В
Арсеносульфидный	Пирит-(пирротин) — минералы ряда арсенопирит-кобальтин с субдисперсным золотом (лел- лингит) — минералы висмута	Висмутин и (или) самород- ный висмут, пильзенит, цу- моит, тетрадимит
Пирротин-халько- пиритовый	Кварц-(швелит)-карбонаты — пирротин-халькопирит — мине- ралы висмута	Висмутин, самородный вис- мут, жозеит А, жозеит В, тетрадимит, хедлиит, пиль- зенит, цумоит
Пирит-халькопи- ритовый	(Молибденит) — пирит-халько- пирит-висмутовые минералы- -(сфалерит)	Самородный висмут, висму- тин, теллуробисмутит, тет- радимит
Арсенидный	Самородный висмут ассоцииру- ет с моно-, ди- и триарсенида- ми никеля, никелином, рам- мельсбергитом, Ni-скуттеру- дитом и леллингитом	Самородный висмут
<i>Парагенетические типы</i>		
Халькопирит-гале- нитовый		
Халькопиритовый	Кварц-карбонаты-пирит-халько- пирит — минералы висмута — (сфалерит) -(галенит)	Минералы айкинитовой и па- вонитовой серий, галено- бисмутит, козалит, берри- ит, эмплектит
Галенитовый	Кварц-карбонат—(пирит)-халь- копирит—(блеклая руда) — га- ленит + минералы висмута	Минералы айкинитовой и павонитовой серий, козалит, лиллианит, гиссенит, ма- тильдит, эмплектит, витти- хенит, висмут самородный, свинцовсодержащие сульфо- теллуриды
Борнит-халькопи- ритовый	Сфалерит-эмплектит-халькопи- рит-борнит-виттихенит	Виттихенит, эмплектит, теллуробисмутит, вольт- скит
Золото-теллурид- ный	Кварц-карбонаты-минералы висмута — минералы золота (петцит), калаверит, само- родное золото	Раклиджит, теллуробисму- тит, жозеит В
Платиноидный	Халькопирит-(кубанит) -(пент- ландит) -(миллерит)-минера- лы висмута	Висмутиды палладия и пла- тины, теллуробисмутит, тетрадимит

Примечание. В круглых скобках — минералы, встречающиеся не повсеместно; подчеркнуты основные висмутовые минералы

го оруденения, однако сочетания этих типов довольно закономерны. Среди ортотипов сочетания эти следующие:

- 1) касситерит-вольфрамитовый + пирротин-халькопиритовый; реже в этом сочетании встречается арсеносульфидный;
 - 2) арсеносульфидный + пирротин-халькопиритовый.
- Арсенидный и пирит-халькопиритовый до настоящего времени встречались лишь в сочетании с гистерогенными типами.

Характеристика ортотипов висмутового оруденения

Касситерит-вольфрамитовый тип характеризуется комплексом висмутовых минералов с вольфрамитом, касситеритом, реже молибденитом и развитием околорудной грейзенизации. По особенностям околорудноизмененных пород и составу руд Д.В. Рундквист и др. выделяют среди грейзеновых месторождений две группы — молибдено-вольфрамовые и вольфрам-оловянные. Для молибден-вольфрамовых месторождений характерны лейкократовые грейзены (кварц-топазовая, кварц-топаз-мусковитовая, кварц-мусковитовая фации), а для вольфрам-оловянных — меланократовые (кварц-топаз-сидерофиллитовая, кварц-турмалиновая фации).

Для большинства грейзеновых месторождений достаточно отчетливо установлена многостадийность их формирования и устойчивая последовательность проявления основных стадий (от ранних к поздним): вольфрамовая с оловом, висмутом, молибденом (либо оловянная с вольфрамом и висмутом), сопровождаемые грейзенизацией, и сульфидная, в связи с которой развиваются кварц-пирит-серицитовые и хлорит-серицитовые метасоматиты. Степень проявления этих стадий на конкретных месторождениях, естественно, весьма различна. Висмутоносная ассоциация наиболее ранняя среди минерального комплекса, слагающего продукты вольфрамовой или оловянной стадий. Этим, в частности, объясняется теснейшая взаимосвязь между околорудной грейзенизацией и развитием висмутоносной ассоциации. Наиболее высокие концентрации висмута отчетливо приурочены к рудным телам или их участкам, которые сопровождаются наиболее кислотными фациями.

Несмотря на тесную парагенетическую связь минералов висмута с вольфрамитом, касситеритом, в меньшей степени молибденитом, функциональной зависимости между содержаниями в рудах минералообразующих элементов перечисленных минералов не наблюдается. Максимальные концентрации висмута приурочены, обычно, к верхним частям вертикального интервала проявления оловянно-вольфрамового оруденения. Причем на верхних горизонтах висмут наиболее тесно связан с оловом; с глубиной эта связь исчезает и основное значение приобретает связь с вольфрамом. В молибдено-вольфрамовых месторождениях падение содержания висмута с глубиной сопровождается повышением содержания молибдена.

Висмутовая минерализация отмечается во всех морфологических типах грейзеново-рудных тел — метасоматических, штокверковых, жильных, хотя степень концентрации висмута значительно выше в рудных телах, где отчетливо проявляется выполнение полостей (т.е. концентрация висмута убывает в ряду: жилы → штокверки → метасоматические тела, даже при условии, что эти рудные тела связаны с одной и той же фацией грейзенов). Подобная зависимость сохраняется для собственно жильного выполнения и околожильных грейзеновых оторочек. Содержание висмута в жиле выполнения обычно в 5–10 раз выше, чем в сопровождающих ее грейзенах. Хотя у различных исследователей приводятся довольно противоречивые данные о возрастном взаимоотношении минералов протогенной висмутоносной ассоциации, в целом последовательность их образования следующая (от ранних к поздним): кварц—мусковит—вольфрамит—касситерит—топаз—пирит—минералы висмута (висмутин, самородный висмут, икунолит, жозеит А, жозеит В). На некоторых месторождениях отмечается присутствие флюорита и акцессорного берилла.

Основными висмутовыми минералами являются висмутин и самородный висмут. Висмутин часто образует крупные (до 10 см в длину) шестоватые и призматические кристаллы или веерообразные агрегаты, ориентированные обычно перпендикулярно к зальбандам жил (месторождения Караоба, Акчатау, Букука и др.). В сростании с висмутином наблюдаются крупные выделения самородного висмута, представляющие собой отпечатки полостей между кристаллами кварца (месторождения Кара—Оба, Шерловая Гора, Кингсгейт и др.). Для крупнозернистого самородного висмута очень характерно двойниковое строение (пластинчатые индивиды клино- или ланцетовидной формы образуют прямоугольную решетку). В мелких зернах двойниковое строение, за очень редким исключением, не обнаруживается. Крупные выделения висмутина и самородного висмута — характерная особенность данной ассоциации. На многих месторождениях, где проявлен касситерит-вольфрамитовый тип, наблюдается устойчивый парагенезис висмутина и самородного висмута либо с икунолитом, либо с жозеитом А или жозеитом В. Во всех случаях самым ранним по времени отложения среди висмутовых минералов является висмутин, затем выделяются икунолит и сульфотеллуриды висмута и, наконец, самородный висмут.

Перечисленные выше минералы образуют протогенную ассоциацию. В процессе их гипогенного замещения (главным образом висмутина) возникают гистерогенные ассоциации представленные, в основном, свинцово-висмутовыми сульфосолями (галенобисмутитом, козалитом, лиллианитом) и возникают связи висмута с элементами, чуждыми протогенной минеральной ассоциации.

Часто наблюдаемое присутствие висмута в данных анализа касситерита, вольфрамита, молибденита связано с "засорением" их висмутовыми минералами, что в первом приближении дает возможность оценить степень проявления данного типа в рудах месторождения. Так, например, на месторождении, где интенсивно проявлен рассматриваемый

мый тип, содержание висмута в вольфрамите в среднем составляет 430 г/т (при колебании от 2 до 7000 г/т), а на месторождении, где степень проявления этого типа значительно ниже — в среднем 11 г/т (при колебании от 2 до 60 г/т).

Масштабы проявления касситерит-вольфрамитового типа на молибдено-вольфрамовых месторождениях, по сравнению с вольфрамо-оловянными, неизмеримо более крупные и соответственно роль первых в качестве сырьевого источника висмута гораздо более значительна.

Арсеносульфидный тип характеризуется ассоциацией висмутовых минералов с арсеносульфидами железа и кобальта (минералами ряда арсенопирит—глаукоdot и кобальтином). Этот комплекс свойственен для месторождений скарновой группы (золоторудных, вольфрамовых, медных, полиметаллических) и месторождений золото-кварц-сульфидной, касситерит-силикатной, касситерит-сульфидной формаций. Масштабы проявления висмут-арсеносульфидного типа обычно не велики, хотя имеются примеры, когда развитие его приводит к образованию собственно висмутовых руд.

Минералы висмута образуют микровключения в арсеносульфидах железа и кобальта, поэтому признаком проявления данного типа служит высокое содержание висмута в арсеносульфидах (0,0л — 0,л%, редко л, 0), в связи с чем отмечается зависимость между уровнями концентрации в рудах мышьяка, висмута, а также золота. Золото в составе этого минерального комплекса встречается очень часто, причем в месторождениях не только золоторудных, но и в большинстве перечисленных выше формаций. Оно содержится в арсеносульфидах и леллингите в тонкодисперсном состоянии или в виде микровывделений (размер менее 0,01 мм).

Околорудные изменения обычно выражаются в амфиболизации, турмалинизации, хлоритизации, биотитизации, окварцевании. Основные породы подвергаются лиственитизации. Протогенные висмутовые минералы — висмутин и самородный висмут. Висмутин резко преобладает в рудах скарновых месторождений, в то время как в золото-сульфидных и оловорудных месторождениях отмечается преимущественно самородный висмут. Нередко в ассоциации с висмутином или самородным висмутом отмечаются теллуриды и сульфотеллуриды висмута — пильзенит, цумоит, тетрадимит.

Минеральный комплекс арсеносульфидного типа — один из самых ранних в процессе формирования указанных выше месторождений. Слагающие его минералы часто подвергаются гипогенным преобразованиям рудоносными растворами более поздних стадий, что ведет к появлению в рудах гистерогенных висмутовых минералов (галено-бисмутита, козалита) и развитию халькопирит-галенитового паратипа.

Пирротин-хальколиритовый тип характерен для скарновых и жильных шеелитовых месторождений, грейзеновых или близких к ним вольфрамо-оловянных и золото-сульфидных месторождений. Иногда с ним связано образование богатых висмутовых руд (месторождения Тасна

и Колави в Боливии, Устарасай в Средней Азии, Уронай в Забайкалье и Кировское в Приамурье СССР).

Рудные тела, в которых развито висмутовое оруденение сложены преимущественно пирротином, жильным кварцем и кальцитом, с подчиненным количеством пирита и халькопирита. С радически в них присутствуют вольфрамит, шеелит, касситерит, мденит, арсенопирит. Околорудные изменения представлены и о окварцеванием и хлоритизацией, иногда дополняемых к бо ацией. Реже это слюдисто-кварцевые изменения, где слюды представены биотитом, флогопитом, мусковитом, серицитом. Преобладаю протогенные висмутовые минералы — висмутин и самородный висмут. При этом на одних месторождениях (Меликсу, Кировское Устарасай) или отдельных участках (верхние горизонты месторожде ния Тасна, жильные тела Угата, Коиташа) резко преобладает висмутин в парагенезисе с которым часто находятся сульфотеллуриды висмута (жозеит А, тетрадимит). На других месторождениях (Майхура, сог ласные тела Угата, Койташа, Тырныауза) основным минералом яв ляется самородный висмут, в парагенезисе с ним обычно встречаются бессернистые теллуриды висмута (хедлиит, теллуробисмутит).

Самородный висмут и висмутин образуют довольно крупные (са мородный висмут 5—8 мм, висмутин — 2—3 мм, иногда 5—7 см в дли ну) выделения, приуроченные к трещинам и интерстициям кварца и ру дообразующих сульфидов (наиболее тесная связь отмечается с пирро тином и халькопиритом), следовательно одним из показателей разви тия пирротин-халькопиритового типа на месторождении служат резко повышенные (0,00л — 0,л %) концентрации висмута в пирротине и халькопирите. Пирротин-халькопиритовая минерализация на месторож дениях развита как в метасоматических залежах, так и в жилах выпол нения, соответственно, и минералы висмута приурочены к тем же об разованиям. Однако максимальное развитие висмутовой минерализа ции отмечается в жилах, метасоматические залежи обогащены висму том лишь в околожильном пространстве.

Следует отметить, что висмутоносный минеральный комплекс, определяющий данный тип, не является основным продуктивным для вольфрамовых, оловянных и золоторудных месторождений, поэтому контуры висмутовой минерализации и минерализации какого-либо из указанных металлов в общем случае не совпадают.

На большинстве месторождений рудоотложение не заканчивается формированием протогенной висмутовой минерализации, в связи с чем в рудах обычно развиты процессы ее гипогенной переработки с обра зованием ассоциаций свинцово-висмутовых, свинцово-сурьмяно-висму товых сложных сульфидов и (или) самородного висмута. Последний, в отличие от протогенного, в виде очень мелкой вкрапленности наб людается только в пределах более ранних висмутовых минералов, в участках их разложения.

Довольно часто на месторождениях устанавливается одновремен-

ное развитие арсеносульфидного и пирротин-халькопиритового типов. Первый по времени образования обычно является более ранним. Совмещение этих двух минеральных типов в одном месторождении несходимо учитывать при оценке руд на висмут.

Пирит-халькопиритовый тип проявлен в рудах колчеданных и медно-порфириновых месторождений. В колчеданных месторождениях он отвечает минеральному комплексу главной меднорудной стадии (пирит-сфалерит-халькопиритовой), а в медно-порфириновых — кварц-молибденит-халькопиритовой и (или) кварц-халькопиритовой.

Основные рудообразующие минералы комплекса — пирит и халькопирит. В медно-порфириновых месторождениях в его составе постоянно присутствует молибденит, образование которого предшествует отложению пирита и халькопирита. Аналогично возрастное положение молибденита и в колчеданных месторождениях, но здесь он отмечается лишь в качестве редкого. В отличие от медно-порфириновых, в колчеданных месторождениях в состав комплекса входит сфалерит, более поздний по отношению к халькопириту. Околорудные изменения обычно представлены калишпатизацией, окварцеванием, хлоритизацией, серицитизацией.

Висмутовые минералы (висмутин, теллуrowисмутит, тетрадимит) чаще всего наблюдаются в тесных сростаниях с халькопиритом, в значительно меньшей степени с пиритом, сфалеритом, молибденитом, образуя микровключения в их межзерновых пространствах. Низкие концентрации висмута в рудах данного типа, обычно микроскопические выделения висмутовых минералов затрудняют изучение как минералогии висмута, так и выяснение взаимоотношений висмутовых минералов между собой и рудообразующими. В большинстве случаев исследования ограничивались данными по распределению висмута в основных типах руд и основных слагающих их минералах, хотя и подчеркивалось, что висмутоносность объясняется присутствием собственной рассеянной минерализации. Крупных локальных скоплений висмутовых минералов не выявлено, но тем не менее распределены они весьма неравномерно.

В табл. 7 приведены данные по содержанию висмута в основных рудообразующих минералах рассматриваемых месторождений, из которой видно, что уровень содержания висмута в соответствующих минералах этих месторождений практически одинаков. Среди минералов рассматриваемого комплекса повышенными содержаниями характеризуется халькопирит.

Имеются многочисленные доказательства существования связи висмута и меди в рудах колчеданных месторождений. На основании статистической обработки данных по 180 колчеданным месторождениям Урала Р.И. Лутковым и Л.Н. Овчинниковым выявлена медная геохимическая ассоциация, характеризующаяся прямой корреляционной связью с медью мышьяка, молибдена, золота, серебра и висмута (при полном отсутствии связи между висмутом и свинцом). Отчетливо проявляется связь висмута с медью (при отсутствии связи со свинцом) при сопос-

Таблица 7

Средние содержания висмута (г/т) в основных рудообразующих минералах пирит-халькопиритового минерального комплекса*

Типы месторождений, регионы	Пирит	Халькопирит	Молибденит	Сфалерит
Колчеданные				
Урал	90	200	Нет свед.	40
Рудный Алтай	70	150	—	50
Медно-порфировые				
Средняя Азия	40	70	—	—
Закавказье	90	180	50	—

* При составлении таблицы использованы данные Б.И. Вейц, Л.М. Вишневской, Г.М. Пшеничного, Н.Д. Синдеевой, В.Д. Баранова, С.Т. Бадалова, Г.О. Пиджяна, И.Г. Магакьяна.

тавлении средних содержаний этих металлов и в рудах алтайских месторождений. Для медно-молибденовых месторождений таких количественных данных нет, но при минералогических исследованиях руд висмутовые минералы отмечаются чаще всего в сростании именно с халькопиритом. Таким образом, характерной чертой данного минерального типа является связь висмута с медью.

Главные висмутовые минералы пирит-халькопиритового типа — висмутин, теллуrowисмутит, тетрадимит. В рудах медно-молибденовых месторождений резко преобладает висмутин, тогда как в рудах колчеданных месторождений большее значение приобретают теллуриды. Самородный висмут мало характерен для данного типа.

Несмотря на ряд существенных различий, генетическая общность колчеданных и медно-молибденовых месторождений, как показал В.С. Попов, проявляется весьма отчетливо. В известной мере это подтверждают и данные по висмутоносности руд этих месторождений. Как для медно-колчеданных, так и для медно-порфировых, количество висмута, приходящегося на 1 % меди в рудах, изменяется в одних и тех же пределах (10–60 г/т).

На этих месторождениях часто проявляется более поздняя по отношению к минеральному комплексу рассматриваемого типа полиметаллическая (свинцово-цинковая) минерализация. В участках ее развития протогенные висмутовые минералы пирит-халькопиритового типа преобразуются, в результате чего возникают ассоциации, присущие паратапам висмутового оруденения. В колчеданных обычно развивается халькопирит-галенитовый тип, в медно-порфировых — борнит-халькопиритовый. Показательно, что в участках развития полиметаллической минерализации количество висмута, приходящегося на 1 % меди, сохраняется. Это является косвенным доказательством того, что висмутовая минерализация, столь часто фиксируемая именно в этих рудах, является продуктом автометаморфизма, т.е. гистерогенной.

Широкое проявление халькопирит-галенитового типа в колчедан-

ных месторождениях — благоприятный фактор для утилизации висмута, так как в технологическом отношении он из категории попутных компонентов переходит в категорию побочных.

Арсенидный тип выделен на основе специфического минерального комплекса самородного висмута с арсенидами никеля, кобальта и железа, проявляющегося в месторождениях арсенидной кобальто-никелевой формации. Крупные месторождения этой формации известны в Рудных Горах (Яхимов, Шнееберг и др.), Канаде (Эльдорадо и Контакт в районе Большого Медвежьего озера, Кобальт в Онтарио), США (Монте-Кристо в Аризоне), Марокко (Бу-Аззер). На территории СССР аналогичные месторождения отмечены в Тувинской АССР. Между тем далеко не все из них висмутоносны. Существенное промышленное значение в отношении висмута представляли лишь месторождения Рудных Гор.

В настоящее время не вызывает сомнения, что арсенидное оруденение генетически связано с процессами амагматичной тектонической активизации. Однако еще Г. Шнейдерхен отмечал пространственную приуроченность киммерийских висмутосодержащих арсенидных месторождений Рудных Гор к экзоконтактам позднегерцинских гранитоидных массивов. Анализ имеющихся данных показывает, что арсенидная минерализация с висмутом проявляется в тех участках массивов, где развита связанная с этими массивами грейзеновая вольфрамовая минерализация. Аналогичные взаимоотношения разновозрастной минерализации выявлены В.Г. Тюлькиным в юго-западной Туве. Среди многочисленных арсенидных рудопоявлений этого района висмутовая минерализация развита лишь в тех из них, где арсенидное оруденение наложено на скарны и грейзенизированные граниты с вольфрамовой минерализацией.

В пределах вольфрамовых провинций, отмечаются и прочие месторождения висмутоносных арсенидных руд (Иберийский массив в Испании, Шварцвальд и Оденвальд в ФРГ). Все это позволяет предположить, что появление висмутовой минерализации в ассоциации с арсенидами обусловлено скорее всего мобилизацией висмута из более древних висмутосодержащих руд.

Практически единственный висмутовый минерал в арсенидных месторождениях — самородный висмут. Можно лишь в общих чертах представить место висмута в процессе формирования арсенидных руд. Герсдорфит и самородный висмут — наиболее ранние минералы комплекса. Самородный висмут (кристаллизуясь из капельножидкого состояния) образуется непосредственно после герсдорфита, а при отсутствии последнего предшествует никелину, с которого начинается отложение арсенидов. Редкость находок самородного висмута обрастающего никелином Ю.М. Дымков объясняет тем, что никелин легко замещается более поздними арсенидами (чаще всего раммельсбергитом). Позже раммельсбергита отлагался скуттерудит (или никельскуттерудит), дающий в результате распада зональный смальтин и хлоантит. Изучение текстурно-структурных особенностей руд показало, что как

арсениды, так и висмут неоднократно переотлагались в процессе рудообразования. По данным Р. Цуккерта, Ф. Мрня и Д. Павлу, висмут при этом мигрировал на очень незначительное расстояние (до нескольких метров) и отлагался в виде зернистых масс между кристаллами кварца или в пустотах растворения других минералов. Таким образом, в этом типе мы сталкиваемся со случаем, когда протогенная и гистерогенная висмутовые ассоциации представлены одним и тем же минеральным видом — самородным висмутом. Другие отчетливо гистерогенные висмутовые минералы — эмплектит (Ховуаксы), висмутин (?) и матильдит (Рудные Горы) встречаются крайне редко.

Рудные тела, несущие арсенидную минерализацию, как правило, представляют собой типичные жилы выполнения с четкими контактами и довольно слабо выраженными зонами околожильного изменения. Практически на всех месторождениях, вне зависимости от состава вмещающих пород (это обычно метаморфизованные осадочные и изверженные породы), эти изменения представлены карбонатизацией, окислением, серицитизацией, хлоритизацией.

Хотя месторождения данного типа в мировой практике не играют существенной роли в качестве источника висмута, в связи с их небольшими в отношении этого металла масштабами, они характеризуются исключительно богатыми рудами, в которых содержание висмута нередко достигает целых процентов.

Характеристика паратипов висмутового оруденения

Халькопирит-галенитовый тип проявляется на месторождениях различных генетических групп и рудных формаций, в которых в той или иной степени получает развитие полиметаллическая минерализация. Особенность данного типа заключается в многообразии видов висмутовых минералов, характеризующихся многокомпонентностью, отсутствием висмутин и протогенного самородного висмута. Обычно основным минералом-концентратором висмута считают галенит. Однако диапазон формирования висмутовых минералов достаточно широк, и по отношению к галениту можно выделить три группы висмутовых минералов: 1) висмутовые минералы, образование которых предшествует отложению галенита (они обычно тесно ассоциируют с халькопиритом); 2) висмутовые минералы, возникающие одновременно с галенитом (некоторые из них продукты распада твердого раствора в галените); 3) висмутовые минералы, которые выделились после отложения галенита.

Практический интерес представляют минералы I и II групп. Степень проявления висмутовых минералов III группы, как правило, ничтожная, и связанная с ними висмутоносность руд не имеет существенного значения.

В соответствии с вышеизложенным, в составе халькопирит-галенитового типа целесообразно выделить два подтипа — халькопиритовый и галенитовый.

Халькопиритовый подтип характеризуется обычно высокой степенью концентрации висмута в рудах (более 0,1 %) и определяет висмутонность висмут-полиметаллических (медно-висмутовых) месторождений. Это месторождения Кармазарской группы в Таджикистане (Адрасман, Тарызкаи, Канимансур и др.), месторождение Мироновское в Киргизии, Сан Франциско де Лос Андес в Аргентине, группа месторождений Верхнего Валь д'Аинивье в Швейцарии. При большом разнообразии минералов, слагающих висмутонный комплекс этих месторождений, объединяет их тесная ассоциация минералов висмута (представленных, главным образом, сульфосолями) с халькопиритом и связана с более поздней полиметаллической минерализацией, хотя в пределах месторождения последняя проявляется обычно обособленно.

При детальном исследовании вещественного состава руд рассматриваемых месторождений выявляются предшествующие основному висмутовому оруденению минеральные комплексы с вольфрамитом и (или) оловянным оруденением, которые сопровождаются висмутовой минерализацией (основной висмутовый минерал — висмутин). Например, основные рудные минералы висмутонного комплекса на Адрасманском месторождении — пирит, халькопирит, гематит, беррит, энплектит. Однако первые исследователи руд этого месторождения Л.В. Радугина и Б.Б. Розина отмечают находки в них арсенопирита, вольфрамита, пирротина, висмутина, самородного висмута, причем подчеркивают, что вольфрамит ассоциирует с висмутином, а в самородном висмуте наблюдаются включения арсенопирита. Эти наблюдения указывают, что на месторождении были проявлены более ранние типы висмутового оруденения, однако поздняя пространственно совмещенная и интенсивно проявленная минерализация полисульфидной (медно-висмутовой) стадии практически их уничтожила. В последнее время в пределах Кармазара А.И. Коноплевым установлено широкое развитие вольфрамитовой минерализации пегматитового, грейзенового и жильного гидротермального типов. Во всех этих типах среди рудных компонентов отмечается присутствие висмутин (содержание висмута в рудах достигает 0,2–0,5 %). Показательно, что вольфрамитовая минерализация установлена на глубоких горизонтах висмут-полиметаллических месторождений Канимансур, Алмадон, Джузум. Еще отчетливее следы гистерогенного преобразования касситерит-вольфрамитового типа наблюдаются на висмутовом месторождении Мироновское. Сопоставление месторождений данного подтипа показывает, что всем им свойственен чрезвычайно пестрый минеральный состав руд с телескопированностью минеральных ассоциаций. Примечательно, что и детально изученные зарубежные месторождения (группа месторождений Верхнего Валь д'Аинивье, Швейцария; месторождение Сан-Франциско-де-Лос Андес, Аргентина) относятся к ксенотермальному типу. В связи с подобной спецификой образования месторождений рассматриваемого подтипа они довольно редки и обычно невелики по масштабам.

В галенитовом подтипе, наоборот, отмечаются сравнительно низкие содержания висмута в рудах (в среднем — 0,00п %), но запасы

висмута, связанные с проявлением этого подтипа в полиметаллических месторождениях, играют существенную роль. Данному подтипу свойственно повышенное, по сравнению с другими рудообразующими минералами, содержание висмута в галените, что обусловлено главным образом теснейшим срастанием галенита с висмутовыми минералами. Поэтому особенности распределения висмута в пределах месторождения определяются закономерностями размещения свинцовой минерализации.

Изменение концентрации висмута внутри месторождений, усложняющее общую картину, в значительной мере зависит от пространственного распределения и количественного соотношения галенитов различных по температуре парагенезисов. Как правило, висмутом обогащены (нередко в десятки и сотни раз) галениты ранних парагенезисов, являющиеся в большинстве случаев и наиболее распространенными, особенно на месторождениях скарновой формации.

Так же как и на месторождениях с проявлением халькопиритового подтипа, на тех месторождениях где проявлен галенитовый подтип, обычно можно выявить предшествующую полиметаллической промышленную вольфрамовую, оловянную или золотую минерализацию (месторождения Алтын-Топкан, Курусай в Средней Азии, свинцово-цинковые месторождения севера Мексики, месторождение Серро-де-Паско, Перу и др.). Именно в рудах таких месторождений галениты обогащены висмутом (сотни—тысячи г/т).

В то же время известны многочисленные полиметаллические месторождения, где галениты практически стерильны в отношении висмута (~ 1—3 г/т). На этих месторождениях отсутствует какая-либо минерализация более ранняя, чем свинцово-цинковая (примерами могут служить месторождения Кан, Сардоб, Такоб в Средней Азии, Текелийская группа месторождений в Казахстане, месторождения Нерчинско-Заводского района в Забайкалье и др.).

Указанная закономерность отмечалась неоднократно и ранее, однако связывали ее исключительно с генетическими особенностями галенитов. Не подвергая сомнению влияние этого фактора, логичнее допустить возможность "заражения" висмутом галенита при наложении полиметаллической минерализации на более ранние висмутоносные минеральные комплексы. Все вышеизложенное дает основание отнести рассматриваемый халькопирит-галенитовый тип к группе паратипов.

Борнит-халькопиритовый тип характеризуется ассоциацией висмутовых минералов (виттихенита, эмплектита и ряда недостаточно диагностированных) с халькопиритом и борнитом. Часто в состав комплекса входит сфалерит. Наиболее распространенный висмутовый минерал — виттихенит, который образует микровключения в борните. Закономерность в расположении вростков виттихенита предполагает, что они возникли в результате распада твердых растворов. Эмплектит встречается реже. Он либо корродирует сфалерит, в свою очередь замещаясь борнитом и халькопиритом, либо образует тонкопластинчатые выделения в борните.

Указанием на проявление рассматриваемого типа служит высокое содержание висмута в борните (сотни—тысячи г/т), причем на скарновых месторождениях содержание висмута в борните ближе к верхнему пределу, а в месторождениях медистых песчаников — к нижнему. Во всех случаях борнит-халькопиритовый тип проявляется лишь в тех или медьсодержащих месторождениях и образование его связывается с наиболее поздними стадиями рудного процесса, в период которых ранее сформированные минеральные комплексы подвергаются преобразованию.

Золото-теллуридный тип соответствует золото-теллуридно-висмутовому минеральному комплексу, представленному теллуридами висмута (теллуровисмутитом, раклиджитом, жозеитом В, волынскимитом и др.), реже сульфосолями (эмплектитом, виттихенитом), тесно ассоциирующими с самородным золотом, теллуридами золота (калаверитом, сильванитом, петцитом, нагиагитом), серебра (гесситом), свинца (алтаитом), никеля (мелонитом). Гнезда, вкрапленность и прожилки, слагаемые этими минералами с жильными кварцем и карбонатами имеют обычно весьма ограниченное развитие, причем локализуются практически повсеместно в пределах рудных тел золоторудных месторождений. Околорудные изменения комплекса выражаются в слабой серицитизации и карбонатизации.

В пользу того, что данный тип имеет гистерогенное происхождение, свидетельствуют факты: а) наложенность его на руды с проявлением протогенных висмутовых типов (арсеносульфидного, пирротин-халькопиритового); б) развитие волынскита в парагенезисе с гесситом и алтаитом в форме сложных метаоматических образований по спайности теллуровисмутита, ассоциирующего с арсенопиритом, и верлита, алтаита, гессита в результате взаимодействия ранее отложенных минералов (теллуровисмутита, галенита) с поступающим раствором.

В связи с тем, что теллуриды висмута отчасти являются и реликтовыми минералами, образование которых связано с более ранними типами висмутового оруденения, выявление теллуридов специфичных лишь для рассматриваемого типа весьма затруднено.

Платиноидный тип характерен для руд магматических медно-никелевых месторождений, но имеет в этих рудах весьма незначительное развитие. Как указывают А.Д. Генкин, Д. Хоули, О.Е. Юшко-Захарова, Г. Кингстон и другие исследователи, образование висмутидов палладия и платины приурочено к самым поздним эпигенетическим гидротермальным фазам рудообразования. Висмутиды наблюдаются, главным образом, в виде микровыделений, размеры которых часто измеряются единицами и десятками микрометров, в кварц-карбонатных прожилках с халькопиритом, кубанитом, пентландитом, иногда миллеритом, которые сопровождаются актинолитизацией, хлоритизацией, реже серицитизацией вмещающих пород. Наряду с висмутидами в ассоциации с ними иногда отмечается присутствие сульфидов (висмутина, паркерита), теллуридов (теллуровисмутита, тетрадимита) и самородного

висмута. Практического значения в отношении висмута данный тип не имеет.

Приведенная систематика минеральных типов висмутового оруденения является основой для понимания условий образования висмутовой минерализации, методики ее изучения и оценки. Как показывает опыт, практическое значение в отношении висмута имеют не месторождения каких-либо определенных формаций или даже классов, а месторождения с проявлением определенных типов висмутового оруденения. Более 95 % висмута получается из руд, в которых развиты лишь четыре минеральных типа оруденения (касситерит-вольфрамитовый, арсеносульфидный, пирротин-халькопиритовый, халькопирит-галенитовый). Следовательно, несмотря на то, что минеральный тип основан на качественной характеристике висмутовой минерализации, ему, так же как и рудной формации, присущи определенные, выявленные статистически, количественные параметры.

Минералогия висмута

Мировые ресурсы и запасы висмута

Основу сырьевой базы висмута в Советском Союзе составляют разнообразные в генетическом и промышленном отношении висмутсодержащие месторождения цветных металлов. Это вольфрамовые (вольфрамитовые и шеелитовые), оловянные (в основном сульфидно-оловянные), колчеданные (медно-колчеданные и колчеданно-полиметаллические), полиметаллические и золоторудные месторождения. Кроме того, имеется некоторое количество и собственно висмутовых месторождений, которые служат дополнительными сырьевыми источниками в периоды повышения спроса на данный металл.

Разнообразие висмутсодержащих месторождений позволяет считать, что Советский Союз имеет надежно обеспеченную сырьевую базу висмута как на сегодняшний день, так и на самую отдаленную перспективу. Основной задачей является качественное улучшение ее состояния.

Ниже приводится характеристика состояния минерально-сырьевой базы висмута в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах.

Ученные сырьевые ресурсы и запасы висмута в этих странах составляют около 170 тыс. т (табл. 8). Из них на развитые капиталистические страны приходится более 130 тыс. т или 81 % сырьевых ресурсов и запасов. В связи с попутным характером висмутового сырья, при качественной и количественной оценке его ресурсов необходимо учитывать, что: а) сырьевая база висмута целиком определяется струк-

Таблица 8

Ресурсы и запасы висмута в промышленно развитых и развивающихся странах (на 1987 г.)

Континенты и страны *	Ресурсы и запасы		Запасы	
	тыс. т	% к общей сумме	тыс. т	% к общей сумме
Европа				
Франция	2,3	1,4	0,9	0,9
Швеция	9,5	5,6	0,3	0,3
Азия				
Япония	61,3	36,4	26,3	27,8
Южная Корея	1,4	0,8	0,45	0,5
Северная Америка				
Канада	29,9	17,8	26,3	27,8
США	16,3	9,7	11,8	12,5
Южная Америка				
Боливия	3,6	2,1	1,4	1,5
Мексика	14,1	8,4	5,45	5,7
Перу	12,7	7,6	4,5	4,8
Австралия и Океания				
Австралийский Союз	17,2	10,2	17,2	18,2
Всего	168,3	100,0	94,6	100,0

* Не учитываются небольшие и (или) малоперспективные месторождения Великобритании, Италии, ФРГ, Намибии, Уганды и Аргентины.

турой сырьевой базы основных металлов в каждой из стран; б) металлический висмут получается лишь при металлургической переработке концентратов цветных металлов, поэтому полнота учета его запасов существенно не определяет объем производства металла.

Развитые капиталистические страны свои потребности в данном металле удовлетворяют главным образом за счет импорта его (в виде висмутсодержащих медных, свинцовых, молибденовых руд, концентратов данных металлов, продуктов их частичной промышленной переработки, черновых металлов, сплавов и металлического висмута) из развивающихся стран.

Сведения о ресурсах и запасах висмута в Великобритании, Италии, ФРГ отсутствуют, хотя висмутовая минерализация отмечается в рудах Корнуоллских месторождений (Великобритания) и свинцово-цинковых рудах Италии и ФРГ. Во Франции висмут учтен в золото-мышьяковых рудах месторождения Салсинь (содержание висмута в рудах 0,05—0,06 %) и вольфрамо-висмутовых рудах месторождения Меймак. Можно лишь предполагать, что учтенные ресурсы и запасы висмута в Швеции связаны с колчеданно-полиметаллическими рудами месторождений Болиден и Фалун, так как имеются указания на извлечение висмута из руд данных месторождений.

Япония среди всех стран выделяется особо крупными ресурсами.

Тем не менее, сведений о структуре сырьевой базы и приделах запасов к конкретным объектам здесь также нет. Можно предполагать, что запасы висмута учтены в рудах скарново-цинкового месторождения Камиока, оловянно-медных месторождений Асио, Икуно, Кишу, об извлечении висмута из руд которых имеются данные. Кроме того, висмут, видимо, учтен в рудах вольфрамово-медного месторождения близ г. Ямагути, где содержание его в рудах достигает 1% (ориентировочные запасы составляют 3 тыс. т висмута).

В Южной Корее основная часть учтенного висмута связана с рудами шеелитового месторождения Сандон (содержание висмута в руде — 0,05%).

До 70-х годов XX в. ресурсы и запасы висмута в Канаде связывались лишь с молибденовыми месторождениями Квебека (месторождение Ла-Корн, ряд месторождений района Валь д'Ор и по-о-ва Гаспе) и Британской Колумбии (месторождение Алис-Арм), свинцово-цинковым месторождением Салливан (Британская Колумбия), серебро-кобальтовыми месторождениями Онтарио. В 1972 г. появились сведения об учете запасов висмута (24 тыс. т металла) в рудах висмута-вольфрам-молибденового месторождения Маунт-Плезант (пров. Нью-Брансуик).

В США учтенные запасы висмута заключены в рудах медных, свинцовых и цинковых месторождений штатов Монтана, Юта, Аризона, Колорадо, Калифорния, Нью-Мексико, Айдахо, Невада. Около 75% учтенных запасов связано с медными рудами штатов Монтана и Юта (соответственно 6 и 2,8 тыс. т висмута) и около 10% с медно-свинцово-цинковыми рудами в шт. Аризона (1,2 тыс. т). Значительная часть потенциальных ресурсов висмута сосредоточена в медных рудах шт. Невада (2,2 тыс. т или 49% всех потенциальных ресурсов).

Приведенные выше запасы и потенциальные ресурсы висмута заключены в 2,2 млрд. т медных, свинцовых и цинковых руд, общие национальные запасы которых оцениваются более чем в 27,8 млрд. т. Таким образом, только 7,9% национальных запасов руд меди, свинца и цинка включают висмут, который может быть извлечен. Это лишь раз подтверждает тот факт, что производство висмута не прямо связано с масштабами переработки руд основных металлов.

Висмут не учтен, но отчасти добывается с сульфидными рудами в месторождениях штатов Вашингтон, Орегон, Аляска. Этот элемент отмечается и в рудах многих вольфрамовых месторождений США, но учтен (запасы — 0,59 тыс. т, потенциальные ресурсы — 0,09 тыс. т) и в заметном количестве извлекается лишь из месторождений Калифорнии (скарново-шеелитовые месторождения округов Фресно, Иньо, Сан-Бернардино).

Боливия с начала текущего столетия — одна из ведущих стран по добыче висмута. Основные запасы висмута учтены в рудах олово-висмута-вольфрамового месторождения Тасмана, в пределах которого специально на висмут обрабатываются отдельные участки (медно-висмутовые руды). С 1900 по 1950 г. из руд этого месторождения было

получено 10,5 тыс. т висмута. В последующие годы добыча напастала. Кроме того, висмут учтен и добывается попутно из оловорудных месторождений Караколес, Эсморака, Хуаллатани и др. Основная добыча и производство висмута сосредоточены в рудах правительственной компании "Комибол". На 1969 г. запасы висмута в Боливии оценивались в 7 тыс. т (из них 6,3 тыс. т учтено на предприятиях компании "Комибол" в рудах, содержащих 1,43 % висмута), а потенциальные ресурсы в 7,7 тыс. т (из них 4,2 тыс. т приходится на предприятия компании "Комибол", в рудах, содержащих 1,2 % висмута).

В Мексике висмут учтен в многочисленных свинцово-цинково-серебряных месторождениях, руды которых содержат в среднем 2,6-2,7 кг висмута на 1 т свинца. В отличие от Боливии в этой стране добыча висмута целиком определяется объемами добычи основных металлов.

Так же как и в Мексике, в Перу висмут учтен в рудах полиметаллических месторождений. Около половины добычи висмута обеспечивается рудами месторождения Серро-де-Паско (средние содержания в рудах меди — 0,5 %, цинка — 5 %, свинца — 2 %, висмута — 0,1 %).

Нет никаких данных об учете запасов и ресурсов висмута в Аргентине, но известно, что в незначительных количествах висмут получают из руд висмута-вольфрамовых месторождений, приуроченных к породам фундамента Бразильского щита. Одним из наиболее важных в этом отношении является месторождение Лос-Кондорес, среднее содержание висмута в рудах которого составляет 0,08 %.

Наиболее важные изменения в сырьевых источниках висмута за рубежом в последние десятилетия связаны с Австралией. Небольшие количества висмута были учтены в вольфрамовых, оловянных и молибденовых месторождениях западных штатов (Квинсленд, Новый Южный Уэльс). К концу 1972 г. в связи с полной отработкой многих из этих месторождений добыча висмута в западных штатах прекратилась, но с 1968 г. начинается развитие нового рудного района близ г. Теннант-Крик (шт. Северная территория) на базе медно-висмута-золоторудных месторождений Пеко, Джуну, Орландо, Айвенхо, Уоррего и медно-полиметаллического месторождения Аттутра. Учтенные на начало 1971 г. запасы висмута в этих месторождениях приведены в табл. 9.

Развитие данного горнорудного района выдвинуло Австралию с начала 70-х годов XX в. в число крупнейших поставщиков висмута на мировой рынок.

Заканчивая рассмотрение состояния минерально-сырьевой базы висмута в мире, можно сделать некоторые выводы.

1. Сырьевые источники висмута в каждой стране зависят от структуры и масштабов национальной сырьевой базы других металлов. Поэтому промышленно важными в отношении висмута для разных стран являются различные типы месторождений. Например, для Боливии это оловянно-вольфрамовые, Австралии — медно-золоторудные, Мексики и Перу — полиметаллические, США — медные и медно-цинковые, КНР

Таблица 9

Распределение запасов в крупнейших месторождениях мира

Месторождения	Запасы		Содержание в руде		
	руды, тыс. т	Ві, т	Ві, %	Св, %	Аи, г/т
Джуно	230	1500	0,65	0,2	6,6
Пеко	900	1350	0,15	—	—
Уоррего	5000	15000	0,30	2,6	3,1
Аттутра	2500	1300	0,06	2,1	—

и Южной Кореи — вольфрамовые и т.д. Эта же причина определяет инертность сырьевой базы висмута, т.е. очень слабую реакцию при изменении спроса на металл.

2. Руды полиметаллических (свинцовых, свинцово-цинковых) месторождений традиционно служили источниками получения попутного висмута. И в настоящее время значение их еще достаточно велико. Однако за последнее десятилетие совершенно четко наметилась тенденция падения роли этих месторождений как источника висмута. Это связано, с одной стороны, с улучшением комплексности использования руд других типов месторождений, с другой — с вовлечением в отработку практически не содержащих висмута телетермальных месторождений свинца. Интересно отметить, что запасы висмута даже в наиболее крупных полиметаллических месторождениях (например, Серро-де-Паско в Перу) составляют лишь первые тысячи тонн металла, в то время как медно-золоторудное месторождение Уоррего (Австралия) включает 15 тыс. т висмута, вольфрам-молибденовое Маунт-Плезант (Канада) — 24 тыс. т.

Металлогения

Закономерности размещения висмутового оруденения казались бы целиком определяются металлогенией основных металлов, которым сопутствует данное оруденение. Тем не менее различная промышленная значимость минеральных типов висмутового оруденения, разномасштабность их проявления делают необходимым анализ его металлогенических особенностей.

Выделение орто- и парагенетическими минеральных типов имеет для систематики висмутсодержащих месторождений принципиальное значение. Образование первых определяется историей геологического развития региона, геолого-структурными и генетическими особенностями месторождения, возникновение вторых зависит от конкретной истории формирования руд данного месторождения. Из приведенного описания следует, что металлогенический анализ и прогнозирование

на висмут должны осуществляться только на основе ортогенетических минеральных типов. В тех месторождениях, где висмутовая минерализация представлена парагенетическими типами, для этих целей необходимо выявление ортотипов.

Проведенный В.И. Хохановым и др. анализ размещения типов висмутового оруденения в палеозойских структурах Центрально-Азиатского складчатого пояса позволил установить ряд закономерностей.

Касситерит-вольфрамитовый тип пространственно ассоциируя с ореолом верхнепалеозойского интрузивного магматизма, развит главным образом в пределах более древних каледонских или рифейских структур (срединных массивах и краевых частях платформ), активизированных во время верхнепалеозойской орогенической фазы в герцинских геосинклиналях. В меньшей степени он проявляется в пределах орогенных поднятий, в герцинских миогеосинклиналях. Еще слабее — в незначительно поднятых в верхнепалеозойское время участках каледонских миогеосинклиналей. Арсеносульфидный и пирротин-халькопиритовый типы тесно ассоциируют при проявлении в орогенных поднятиях, наложенных на миогеосинклинали. Кроме того, пирротин-халькопиритовый тип проявляется в миогеосинклиналях предшествующих тектоно-магматических циклов в связи с процессом "отраженной" активизации. Примечательна пространственная связь указанных типов висмутового оруденения с зонами глубинных разломов, разграничивающих региональные структуры.

Формирование арсенидного типа, на что указывалось выше, связано с областями тектоно-магматической активизации и с ремобилизацией висмута из более древних висмутосодержащих руд.

Пирит-халькопиритовый тип, проявленный в колчеданных месторождениях, — единственный пример ортотипа, развивающегося в геосинклиналях в парагенетической связи с базальтоидным магматизмом.

Совершенно аналогично геотектоническое положение и основных зарубежных висмутоносных провинций. Среди них наиболее высокие концентрации висмута отмечаются в оловянно-вольфрамовой провинции Центральной и Южной Боливии, формирование которой связано с орогенным этапом альпийской складчатости (на палеозойском и допалеозойском складчатом основании) и приуроченной к пред- и синрудному геосинклинальному поднятию. В большинстве случаев висмутоносные провинции (висмутовое оруденение в них представлено в основном первыми тремя из перечисленных выше минеральных типов и лишь частично висмут-арсенидным) локализуются в стабильных участках земной коры. Это, например, герцинские срединные массивы Европы (Чешский, Верхне-Рейнский, Центрально-Французский, Армориканский, Испанская Мезетта) или районы тектоно-магматической активизации (Южный Китай, Южная Корея).

Все перечисленные районы характеризуются сиалической корой большой мощности и формированием оруденения в связи с гранитоидным магматизмом. Это дает основание полагать, что висмутовое ору-

денение является производным очагов самостоятельной гранитной магмы, образующихся в орогенные этапы тектоно-магматических циклов или в связи с процессами активизации при плавлении сиалических толщ земной коры.

Как следует из данных по распределению висмута в горных породах, процессы палингенеза и анатексиса должны активно способствовать накоплению висмута в поздне- и постмагматических продуктах.

Суммируя все вышеизложенное, можно сделать следующие выводы.

1. На развитие определенных типов висмутового оруденения прежде всего влияет тип коры. Висмутовая минерализация основных промышленно важных типов (касситерит-вольфрамитового, арсеносульфидного и пирротин-халькопиритового) преимущественно развита в пределах складчатых областей, где первичные геосинклинали закладывались на коре континентального типа. В складчатых областях с корой переходного типа висмутовая минерализация проявлена слабо и представлена преимущественно пирит-халькопиритовым типом. В складчатых областях с корой океанического типа висмутовая минерализация практически отсутствует.

2. Общей закономерностью является связь висмутового оруденения основных промышленно-важных типов: 1) со стабильными структурами геосинклинальных систем (краевыми областями, сохранившими платформенный или субплатформенный режим развития, срединными массивами), испытавшими на орогенной стадии поднятие и подвергшимися магматической и метаморфической переработке; 2) с областями автономной тектоно-магматической активизации с гранитоидным магматизмом.

Максимум известного оруденения относится к герцинидам. С киммерийской и альпийской эпохами связывается меньшее количество оруденения, но именно к этим эпохам относятся месторождения с наиболее высокими содержаниями в рудах данного металла.

Промышленная классификация висмутовых и висмутсодержащих месторождений

Промышленные классификации обычно отражают промышленную значимость руд, их вещественный состав, качество и технологические особенности. Собственно висмутовые месторождения не представляют исключения и их промышленная классификация основывается на тех же признаках. Значительно сложнее решается вопрос о промышленных типах месторождений попутных компонентов. В качестве их промышленных типов обычно перечисляются типы месторождений основных металлов, в рудах которых учитывается интересующий попутный компонент. Исключительное разнообразие висмутсодержащих месторождений цветных и благородных металлов делают подобную классификацию очень сложной и следовательно малоэффективной для практики.

Промышленные классификации месторождений в отношении попутных компонентов целесообразно основывать лишь на двух критериях — вещественном составе руд и их технологических особенностях. Вещественный состав руд является геолого-минералогической основой выделения промышленных типов и подтипов, и это отражает их связь с генетической систематикой висмутового оруденения, а для висмутосодержащих месторождений, кроме того, и связь с основным компонентом руд. Принимая во внимание, что к попутным полезным компонентам относятся лишь те, которые могут быть рентабельно извлечены и использованы, то технологические особенности уже определяют промышленную значимость типов и качество руд. В этом случае должна наблюдаться специализация типов по товарным продуктам технологического передела (концентратам).

Основу сырьевой базы висмута во всем мире составляют висмутосодержащие месторождения цветных металлов, в рудах которых содержание висмута обычно не превышает 0,1%. Вместе с тем, в ряде зарубежных стран (Испания, Франция, США, Боливия, Аргентина) и Советском Союзе известны собственно висмутовые месторождения. Не играя обычно существенной роли в качестве продуцента висмута, они важны как дополнительные источники сырья в периоды экстремально высокого спроса на данный металл, так как количество попутно получаемого висмута не зависит от спроса. Содержание висмута в рудах висмутовых месторождений более 0,2% (и не менее 0,1% натурального висмута в комплексных рудах, пересчитываемых на условный компонент).

Запасы отдельных висмутовых и висмутосодержащих месторождений изменяются от десятков до сотен тысяч тонн. На основе статистической обработки данных о масштабах запасов висмута в месторождениях мира проведено следующее разделение их по классам крупности (тыс. т): мелкие — менее 1; средние — 1—4; крупные — 4—10; уникальные — более 10.

Сырьем для получения висмута служат, с одной стороны, свинцовые, частично медные и в незначительной степени оловянные концентраты, с другой — собственно висмутовые продукты (висмутовые концентраты). Висмутовый концентрат должен содержать не менее 0,6% висмута и не более 5% меди.

Как показала практика обогащения висмутосодержащих руд, сульфидные минералы висмута обладают очень близкими флотационными свойствами с сульфидами свинца и меди и селекция этих минералов не дает положительных результатов.

С учетом этих положений и выделены промышленные типы висмутовых и висмутосодержащих месторождений (табл. 10).

Таблица 10
Промышленные типы висмутовых и висмутосодержащих месторождений

Промышленный тип (подтип)	Содержание висмута в рудах, %	Масштаб месторождений в отношении висмута	Добыча висмута, % к суммарной добыче*	Висмутовый промпродукт (л-содержание висмута, %)	Примеры районов и месторождений
А. Висмутовые месторождения					
Висмут-сульфидно-арсеносульфидный	Более 0,2	10-12	Висмутовый концентрат ($l > 0,6$) То же	Тасна (Боливия), Устарасай (СССР)	
Висмут-пиррогин-халькопиритовый		Мелкие, средние	То же	Чокадам-Булак, Уронай (СССР)	
Висмут-арсеносульфидный	$> 0,2$	Средние, крупные	То же	Аннаберг, Шнееберг и др. в Рудных Горах (ГДР и ЧСФР); Пособланко (Испания); Тува (СССР)	
Висмут-арсенидный	$> 0,2$	Мелкие	То же	Сан-Франциско-де-Лос-Андес (Аргентина); м-ния Карамазара (Таджикская ССР), Мироновское (Кыргызская ССР)	
Висмут-сульфидно-полиметаллический (медно-висмутовый)	$> 0,2$	Мелкие, средние	То же		
Б. Висмутосодержащие месторождения					
Золото-олово-вольфрамовый	0,001-0,1	Средние, крупные	45	Висмутовый концентрат	Грейзеновые м-ния КНР, Канады, СССР
Вольфрамитовый	0,001-0,1	То же		или висмутосодержащие вольфрамовый, оловянный и другие концентраты	Скарново-шеелитовые м-ния Приморья, Якутии, Кавказа (СССР), Южной Кореи; штокверковые шеелитовые Казахстана (СССР)
Шеелитовый					

Промышленный тип (подтип)	Содержание висмуты в рудах, %	Масштаб месторождений в отношении висмута	Добыча висмута, % к суммарной добыче*	Висмутовый продукт (л-содержание висмута, %)	Примеры районов и месторождений
Касситеритовый	0,001—0,1	Мелкие средние			Оливоруды м-ния Боливии, Франции, СССР
Золоторудный	0,001—0,1	Мелкие иногда средние			Золото-сульфидные м-ния Франции, СССР
Свинцово-цинковый	0,0002—0,04	Мелкие средние	25	Свинцовый концентрат ($0,01 < \eta < 0,6$)	Высоко- и среднетемпературные полиметаллические месторождения
Медный	0,001—0,05	Средние крупные	15	Медный концентрат ($0,1 < \eta$)	Медные м-ния Калифорнии, Монтаны и Юты (США), медно-скарновые Казахстана (СССР), медно-колчеданые Урала и Алтая (СССР)

* В промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах.

Висмутовые месторождения

Висмут-сульфидно-арсеносульфидный тип образуется пирротин-халькопиритовым и арсеносульфидным минеральными типами, проявляющимися либо совместно, либо при доминирующем значении одного из них. Последнее послужило основанием для выделения двух промышленных подтипов. Рудные тела представлены жильными зонами и жилами; линзообразные залежи представляют промышленный интерес лишь в участках сопряжения с первыми двумя морфологическими типами. Протяженность жильных зон составляет в среднем первые сотни метров, жил — 100—150 м. Распределение висмута неравномерное, гнездообразное. Полезными компонентами руд, помимо висмута, могут являться железо, кобальт, вольфрам, олово, золото, серебро, медь.

Висмут-арсенидный тип соответствует арсенидному минеральному типу, к которому относятся обогащенные висмутом месторождения "пятиэлементной" формации. Месторождения этого типа невелики по масштабам, но для них характерно наиболее высокое содержание висмута в рудах. Морфология рудных тел в основном определяется сочетанием крупных разломов с оперяющимися трещинами или с участками повышенной мелкой трещиноватости. В первом случае — это жильные тела мощностью до 0,5 м, во втором — линейные штокверки мощностью до 10 м. Иногда наблюдается вертикальная зональность, обусловленная приуроченностью к верхним горизонтам существенно серебряных руд, а к нижним — висмутовых. Эта же зональность подчеркивается тяготением висмутового оруденения к участкам никелевых руд с относительно более высоким содержанием кобальта.

Месторождения висмут-сульфидно-полиметаллического типа отвечают проявлениям халькопиритового подтипа халькопирит-галенитового минерального типа. Они приурочены к районам орогенной вулканической деятельности, размещение их контролируется глубинными разломами в пределах или в непосредственной близости от вулкано-технических депрессий. Рудные тела представлены линзо- или жиллообразными зонами протяженностью до первых сотен метров. Распределение висмутового оруденения весьма неравномерное. Наряду с висмутовым, часто присутствует полиметаллическое (существенно свинцовое) оруденение, которое пространственно обособлено от висмутового, локализуясь в участках затухания рудоконтролирующих структур или на более высоких горизонтах.

Висмутсодержащие месторождения

Подавляющая часть мировых запасов висмута заключена в рудах месторождений, где висмут является попутным компонентом. Промышленные типы и подтипы висмутсодержащих месторождений выделены автором по основным компонентам руд.

Золото-олово-вольфрамовый тип. К данному типу относятся мес-

торожения: молибдено-вольфрамовые, вольфрамовые, оловянные и золоторудные, в рудах которых содержание висмута превышает 0,001 %. Особенности этого типа заключаются в возможности получения в ряде случаев при переработке руд висмутового концентрата (это сближает его с промышленными типами висмутовых месторождений), и в наличии крупных, в отношении висмута, масштабов месторождений.

В соответствии с основными промышленными компонентами руд целесообразно выделить вольфрамитовый, шеелитовый, касситеритовый и золоторудный подтипы, каждый из которых характеризуется рядом специфических черт. Ниже дается их характеристика.

Вольфрамитовый подтип представлен месторождениями грейзеновой формации с проявлением касситерит-вольфрамитового минерального типа. В большинстве случаев руды месторождений вольфрамитового подтипа являются комплексными; кроме вольфрама и висмута, промышленный интерес в них представляют олово и молибден.

Распределение висмутового оруденения имеет следующие особенности: 1) более интенсивное развитие его в жильных телах, чем в штокверковых; 2) проявление только в контуре вольфрамовой минерализации, при отсутствии зависимости между содержанием висмута и основными рудообразующими элементами (вольфрама, олова, молибдена); 3) весьма неравномерное распределение висмута в рудных телах; 4) обогащенность висмутом месторождений, сформированных на небольших глубинах (до 1–1,5 км) и верхних частей рудных тел в интервале до 150–200 м, независимо от глубины формирования месторождения.

Шеелитовый подтип характерен для штокверковых редкометаллических скарново-шеелитовых месторождений, в рудах которых распространены касситерит-вольфрамитовый, пирротин-халькопиритовый и, отчасти, арсеносульфидный минеральные типы. Руды эти комплексные, и помимо вольфрама и висмута, нередко содержат молибден, медь, золото. В настоящее время данный подтип не занимает ведущего положения в производстве висмута, однако имеется тенденция роста его значения в связи с промышленным освоением штокверковых месторождений. Особенность этого промышленного подтипа — частичное пространственное несовпадение висмутового и вольфрамового оруденения, что является следствием более раннего формирования основного вольфрамового оруденения по сравнению с висмутовым. В связи с этим висмут следует учитывать лишь в контуре вольфрамовых руд за исключением случаев, когда по содержанию висмута и масштабам запасов, проявление может рассматриваться как собственно висмутовый объект.

Месторождения касситеритового подтипа имеют широкое распространение в мире. Как правило, наиболее обогащены висмутом участки рудных тел, относительно обогащенные сульфидами (арсенипирротом, пирротинном, халькопиритом). Контурсы оловянного и висмутового оруденения могут не совпадать, так как основная часть висмута

связана с неоловоносными ассоциациями. За пределами основного оловянного оруденения висмут может представлять интерес лишь в том случае, когда его содержание соответствует условиям собственно висмутовых объектов. Примером может служить месторождение Тасна (Боливия).

Золоторудный подтип характерен для месторождений золото-кварцевой, золото-кварц-сульфидной и золото-сульфидной формаций среднеглубинной группы. При содержании около 0,1 % в руде висмут представляет интерес лишь в средних по запасам руды месторождениях, а при более низком содержании только в крупных и уникальных.

Свинцово-цинковый тип — один из важных традиционных сырьевых источников висмута, так как последний при обогащении руд накапливается в свинцовом концентрате и при дальнейшей переработке извлекается в виде побочного продукта. Промышленный интерес в первую очередь представляют скарново-полиметаллические и колчеданно-полиметаллические месторождения, в которых наиболее интенсивно проявлен галенитовый подтип халькопирит-галенитового минерального типа. Содержание висмута в рудах этих месторождений колеблется обычно в пределах от 0,003 до 0,04 %, иногда достигая 0,1 %.

В низкотемпературных месторождениях (свинцово-сурьмяных, стратиформных "атасуйского типа") содержание висмута значительно ниже и, хотя при переработке их руд висмут также извлекается, удельный вес его в общем производстве висмута незначителен. Как показал анализ производства висмута, учет его в рудах полиметаллических месторождений целесообразен при содержании в свинцовых концентратах более 0,01 %. Основным концентратом висмута является галенит, в котором содержание этого элемента на 2—3 порядка выше, чем в других рудообразующих сульфидах, в связи с чем контур висмутового оруденения совпадает с контуром развития промышленных свинцовых руд. Однако прямых количественных соотношений между свинцовым и висмутовым оруденением обычно не наблюдается, что объясняется, с одной стороны, тем, что не весь висмут связан в галените, с другой — различной степенью висмутоносности галенитов разных генераций.

Медный тип характерен для руд медно-скарновых и медно-колчеданных месторождений, в которых минералы висмута постоянно ассоциируют с минералами меди. В процессе обогащения медных руд они накапливаются в медном концентрате. На медеплавильных заводах около 80 % висмута переходит в товарные пыли, которые служат сырьем для получения этого металла. Таким образом, условием утилизации висмута из руд медных месторождений является оснащение медеплавильных печей фильтрами тонкого пылеулавливания. При отсутствии последних большая часть висмута теряется. Медные концентраты являются важным источником попутного получения висмута. Как показывает мировая практика, экономически целесообразно попутное извлечение висмута при содержании его в медном концентрате не менее 0,1 %.

ОЦЕНКА И МЕТОДИКА РАЗВЕДКИ ВИСМУТОВЫХ
И ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Вопросы методики оценки являются ключевыми для создания надежной сырьевой базы любого металла. Для висмутового оруденения, которое в основном солутствует другим металлам, достоверность оценки приобретает особенно большое значение.

Если для собственно висмутовых месторождений задача заключается лишь в использовании обычных критериев применительно к особенностям висмутового оруденения, то для висмутсодержащих месторождений роль и значение некоторых критериев существенно меняется. В связи с этим появляется необходимость введения дополнительных специфических критериев. Игнорирование их уже привело к несоответствию между формально учтенными и фактическими сырьевыми источниками: с одной стороны висмут учтен в месторождениях, где он полностью или в основной части теряется при технологическом переделе руд, с другой — не учтен в месторождениях, эксплуатация которых определила их в качестве поставщиков висмутового сырья.

В качестве основных оценочных критериев могут быть использованы: 1) тип месторождения; 2) минеральный тип висмутового оруденения; 3) промышленный тип висмутовых и висмутсодержащих месторождений; 4) коэффициент относительной концентрации висмута ($K_{ок}$); 5) среднее содержание висмута в руде; 6) содержание висмута в концентратах технологических проб.

Существо и условия применения этих критериев кратко рассматриваются ниже.

Тип месторождений. Наиболее общие прогнозно-оценочные сведения о висмутовом оруденении дает знание типа месторождений, проявленных на рассматриваемой территории. Ранее уже отмечалось, что висмут характерен для руд грейзеновых месторождений вольфрама, молибдена, олова, скарновых месторождений вольфрама, молибдена, меди, золота, "высоко- и среднетемпературных" гидротермальных месторождений олова, меди, свинца, кобальта, никеля, золота.

Исходя из этого, для прогнозной оценки перспектив висмутоносности региона можно привлечь геохимические, металлогенические и структурно-тектонические предпосылки проявления оруденения перечисленных выше типов. С другой стороны, пегматитовые, карбонатитовые, альбитовые, телетермальные и осадочные месторождения не представляют интереса в качестве сырьевого источника висмута.

Минеральный тип висмутового оруденения. Его оценочное значение определяется:

1) различной промышленной важностью разных минеральных типов висмутового оруденения (95 % висмута в мире добывается из руд с проявлением касситерит-вольфрамитового, арсеносульфидного, пирротин-халькопиритового и халькопирит-галенитового типов);

2) возможностью установления связи висмутовой минерализации с минерализацией основных рудообразующих элементов;

3) возможностью выбора аналогов среди разрабатываемых месторождений.

Промышленный тип висмутовых и висмутсодержащих месторождений позволяет:

1) определить металл, с рудами которого связан висмут в качестве попутного компонента;

2) предварительно оценить масштаб объекта;

3) определить тип висмутового продукта, который может быть получен при обогащении руд;

4) оценить качество руд (среднее содержание висмута в рудах собственно висмутовых месторождений и $K_{ок}$ для комплексных висмутсодержащих руд).

Коэффициент относительной концентрации висмута. Для оценки качества висмутсодержащих руд целесообразно использовать коэффициент относительной концентрации висмута в рудах ($K_{ок}$), равный $\frac{C_{Ві}}{C_{Сгь} + C_{Ссн} + C_{Смо}}$, где C — среднее содержание в рудах соответствующих

металлов. Основанием для введения указанного коэффициента является невозможность эффективного отделения при обогащении (флотации) гипогенных минералов висмута от минералов меди, свинца и молибдена. Данный коэффициент в обобщенной форме отражает степень разубоживания минералов висмута минералами свинца, меди и молибдена при обогащении. Чем выше значение $K_{ок}$, тем вероятнее получение висмутового концентрата. Таким образом, $K_{ок}$ является показателем качества сырья в отношении висмута для висмутсодержащих месторождений.

Имеются примеры, когда из руд, содержащих 0,00п % $Ві$, получают кондиционный висмутовый концентрат, в то время как из руд с 0,0п % $Ві$ получить кондиционный висмутовый концентрат не удастся. В первом случае это связано с очень низким содержанием в рудах меди, во втором — с высоким. Наиболее эффективно применение $K_{ок}$ для золото-олово-вольфрамового промышленного типа, так как позволяет в первом приближении оценить возможность получения при переработке руд либо висмутового концентрата, либо висмутсодержащих концентратов других металлов.

Анализ данных по 70 висмутовым и висмутсодержащим месторождениям, в которых учтен висмут, показал, что определенные промышленные типы характеризуются довольно узкими значениями $K_{ок}$: висмутовые месторождения — $n - 0, n$, висмутсодержащие месторождения, в том числе — золото-олово-вольфрамовые — $0, n - 0, n$; свинцово-цинковые — $0, 00 n - 0, 000 n$; меднорудные — $0, 00 n$.

Практика переработки висмутсодержащих руд показывает, что получение висмутового концентрата возможно при $K_{ок}$ более 0,065.

Среднее содержание висмута в руде. Для собственно висмутовых

месторождений — это основной качественный показатель руд: в висмутосодержащих месторождениях в большинстве случаев он не является прямым оценочным показателем качества руд на висмут, так как последний может накапливаться в продуктах технологического процесса независимо от содержания в перерабатываемом исходном сырье. Однако содержание висмута в рудах более 0,1 % уже служит прямым показателем высокого качества руд в отношении этого элемента. При этом содержании $K_{ок}$ всегда будет достаточно высоким, так как сумма средних содержаний меди и свинца в рудах не может быть сколько угодно большой.

Несмотря на ограниченное значение среднего содержания как показателя качества висмутосодержащих руд, определение его необходимо для количественной оценки запасов висмута.

Содержание висмута в концентратах технологических проб. Этот показатель характеризует качество сырья в отношении висмута при конкретной технологии обогащения руд. На него, в основном, будут влиять: планируемая номенклатура концентратов; полнота разделения минералов; степень извлечения висмута. Между $K_{ок}$ и содержанием висмута в концентратах обычно наблюдается прямая зависимость, которая подтверждает, что оба эти критерия отражают качество руд по висмуту.

Используя перечисленные критерии, можно достаточно аргументированно провести прогнозную и геолого-промышленную оценку висмутового оруденения.

Специфика прогноза на висмут обусловлена комплексным характером даже собственно висмутовых месторождений, что позволяет проводить прогнозирование на этот элемент, основываясь на геохимических связях его с элементами других рудообразующих металлов, определяющих металлогенический облик региона. Прямые признаки висмутоносности месторождений обычно весьма ограничены и к ним можно отнести лишь наличие шлиховых ореолов висмута и его литогеохимических аномалий.

Так как более 90 % висмута в мире получают попутно из руд цветных и редких металлов, уровень добычи его определяется масштабами отработки указанных месторождений. Из этого, однако, не следует, что добыча висмута из недр автоматически определяет уровень его производства. Только проведение специальных работ по геолого-промышленной оценке висмута в рудах конкретных месторождений позволит однозначно ответить на вопрос о возможности получения при переработке руд освоенного промышленностью висмутового сырья.

Собственно висмутовые руды являются дополнительным источником, имеют особое значение для покрытия дефицита висмута в периоды его повышенного спроса. Эта роль висмутовых месторождений определяет подход к их геолого-промышленной оценке в первую очередь в отношении такого оценочного критерия как потребность в висмуте народного хозяйства, который сразу дает положительную или отрицательную оценку месторождения на данный момент. За исклю-

чением единичных объектов данные месторождения характеризуются мелкими и средними масштабами с запасами менее 4 тыс. т. При положительной оценке по прочим критериям, интерес представляют обычно объекты с запасами более 500 т висмута и лишь при высоком среднем содержании висмута в рудах ($> 0,3\%$) и благоприятных географо-экономических условиях объекты с запасами более 200 т висмута. Учитывая опыт эксплуатации висмутовых месторождений, минимальное промышленное содержание висмута в рудах не должно быть ниже $0,1\%$. Практически во всех случаях висмутовые месторождения тяготеют к районам, где проявлены месторождения других металлов, т.е. освоены горнорудной промышленностью. Если же месторождение находится в экономически неосвоенном районе, то только этот критерий достаточен для общей отрицательной оценки месторождений. Исключение может быть сделано только для уникальных объектов.

Геолого-промышленная оценка висмутсодержащих месторождений в наибольшей степени требует учета геологической и минералого-геохимической специфики рассматриваемого металла.

Коэффициент относительной концентрации висмута в рудах ($K_{ок}$) в большей степени, чем среднее содержание отражает качество висмутсодержащих руд, так как при знании планируемой номенклатуры концентратов основных металлов позволяет предвидеть степень концентрации висмута в продуктах обогащения.

Дополнительный критерий качества руд — минеральный тип висмутового оруденения, который позволяет оценить связь висмутовых минералов с основными рудообразующими минералами, извлекаемыми в промышленные концентраты (халькопирит, галенит, касситерит и др.) или уходящими в хвосты (арсенопирит, пирротин, пирит). Однако окончательное решение о качестве висмутсодержащего сырья принимается на основе данных переработки технологических проб.

При оценке попутного висмута необходимо учитывать и особенности различных промышленных типов висмутсодержащих месторождений. Для редкометалльного типа основная задача оценки — выяснение возможности получения висмутового концентрата, так как высокая оптовая цена последнего в большой мере может повлиять на промышленную оценку месторождения. В тех случаях, когда технологические испытания показывают невозможность получения висмутового концентрата, на оценку висмута в рудах оказывает влияние планируемая номенклатура основных металлов. При планировании получения свинцового концентрата, оценка висмута проводится аналогично оценке в месторождениях, относимых к свинцово-цинковому типу. Прочие висмутсодержащие концентраты (медный, молибденовый, вольфрамовый, оловянный и др.) представляют еще недостаточно освоенное на висмут сырье. Учет висмута в рудах необходим, но запасы его вероятно следует квалифицировать как забалансовые.

В свинцово-цинковом типе учет висмута целесообразен при содержании его в свинцовом концентрате более $0,01\%$ (при этом содержание висмута в рудах колеблется весьма значительно, не опускаясь

однако ниже 0,0002 %). При том же содержании висмут следует учитывать в свинцовом концентрате, получаемом из руд месторождений, относимых к золото-олово-вольфрамовому и медному промышленному типам.

Основываясь на зарубежной практике, целесообразно учитывать висмут в месторождениях, медные концентраты которых содержат его более 0,1%. Аналогично следует подходить к оценке висмута в рудах редкометалльного и полиметаллического промышленных типов, где планируемая номенклатура концентратов включает получение медного концентрата.

Оценка прогнозных ресурсов висмута

Количественная оценка прогнозных ресурсов — необходимое завершение всех стадий геологоразведочных работ. Важнейшей особенностью висмутовой минерализации является развитие ее в рудах очень широкого круга постмагматических рудных месторождений (за исключением, пожалуй, только телетермальных) и чрезвычайно редкое образование концентраций, имеющих самостоятельное промышленное значение. Этим определяется и разница в подходе к оценке прогнозных ресурсов висмутовых и висмутосодержащих месторождений.

Висмутовые месторождения

Опыт разведки довольно ограниченного круга висмутовых месторождений показал, что оценки их по категории P_1 были резко завышены. Во всех без исключения случаях при разведке наблюдалась одна тенденция: чем детальнее разведывается месторождение, тем больше сокращаются его запасы. Детально разведанные к настоящему времени висмутовые месторождения относятся к категории мелких, в лучшем случае, средних объектов. Это дает основание оценивать их ресурсы категории P_1 не более чем в 3—4 тыс. т. Не оправдались и оценки прогнозных ресурсов висмута в пределах рудных полей известных месторождений. Существенные отличия в их геологической позиции, вещественном составе руд и генетических особенностях не позволяют пока использовать метод аналогий при прогнозировании. Таким образом предпосылки для количественной оценки ресурсов P_2 и P_3 собственно висмутовых объектов к настоящему времени отсутствуют.

Висмутосодержащие месторождения

Оценка прогнозных ресурсов в этой группе месторождений как и для других попутных компонентов базируется на прогнозных ресурсах основных компонентов и проводится одновременно с оценкой последних.

Прогнозные ресурсы висмута по категории P_1 (для разведанных, разведываемых и новых месторождений, на которых проведены поисково-оценочные работы) оцениваются в контурах, принимаемых для основных компонентов (т.е. в тех же площадях, интервалах, глубинах). Некоторую сложность представляет определение среднего содержания висмута. На разведанных и разведываемых месторождениях это содержание определяется исходя из данных, полученных при разведке (с учетом тенденции его изменения в плане или с глубиной). Для объектов, где проведены лишь поисково-оценочные работы, средние содержания определяются на основании результатов опробования выходов и пересечений рудных тел. При малой представительности этих данных средние содержания для соответствующего промышленного типа приведены в табл. 11.

Таблица 11

Средние содержания висмута в рудах промышленных типов висмутсодержащих месторождений (с учетом морфологии рудных тел)

Промышленный тип, подтип	Среднее содержание висмута (в %) в телах		
	жильных	штокверковых	залежных метасоматических
Золото-олово-вольфрамовый	0,06	0,02	—
вольфрамитовый	—	—	—
шеелитовый	—	0,02	0,003
касситеритовый	0,02	0,02	—
золоторудный	0,05	0,02	—
Свинцово-цинковый	0,012	—	0,006
Медный	—	0,005	0,008

При оценке ресурсов данной категории следует учитывать, что месторождения вольфрамитового и шеелитового типа могут характеризоваться очень большими запасами висмута (более 10 тыс. т), запасы висмута в месторождениях оловорудного, золоторудного, свинцово-цинкового и меднорудного типов, как правило, не превышают первых тыс. тонн.

Количественная оценка ресурсов по категории P_2 (для новых месторождений, наличие которых основывается на положительной оценке выявленных при общих и детальных поисках проявлений полезного ископаемого) проводится аналогично. В этом случае сохраняется прямая зависимость ресурсов висмута от представлений о масштабе оруденения, форме и размерах рудных тел, определяемых по основному компоненту руд. Среднее содержание висмута принимается равным среднему содержанию висмута в аналогичных месторождениях с тем же промышленным типом висмутового оруденения известным в районе. Если таких данных нет, оно берется из табл. 11.

Количественная оценка прогнозных ресурсов категории P_3 (ре-

сурсы потенциально перспективных площадей, районов, рудных полей) должна основываться на количественной оценке прогнозных ресурсов вольфрама, олова, золота, меди, свинца, связанных соответственно с грейзеновыми оловянно-вольфрамовыми, кварцево- и скарново-сели-товыми, сульфидно-касситеритовыми, золото-кварцевыми, скарново-полиметаллическими и колчеданными месторождениями. По этой категории количественная оценка дается в целом для района без привязки к конкретным объектам.

Методы разведки висмутовых и висмутосодержащих месторождений

Структура сырьевой базы висмута всех стран мира показывает, что промышленное значение имеют лишь коренные висмутовые и висмутосодержащие месторождения. Висмутоносные россыпи могут представлять практический интерес лишь в качестве дополнительного сырьевого источника в пределах рудного поля и площади коренного месторождения. Методика разведки и оценки висмутоносных россыпей по существу не отличается от методики разведки и оценки оловоносных россыпей, поэтому ниже будет рассмотрена методика разведки лишь коренных месторождений.

Висмутовые месторождения

Висмутовые месторождения характеризуются сложным строением, крайне неравномерным распределением висмута, обычно мелкими и средними масштабами запасов. Они относятся по классификации ГКЗ СССР к наиболее сложным по условиям разведки месторождениям III группы. В связи с этим геологоразведочные работы на большинстве висмутовых месторождений ограничиваются разведкой запасов до категорий C_1 и C_2 , а необходимая детализация переносится на стадию эксплуатационной разведки.

Предварительная разведка ставится лишь на объектах получивших положительную оценку по результатам поисково-оценочных работ. Основные задачи ее: составление детальной геологической карты участка месторождения, изучение месторождения с поверхности и на глубину. Исходя из имеющегося опыта разведки висмутовых месторождений (сравнительно небольших размеров рудных тел и высокой изменчивости оруденения по простиранию и падению), на поверхности для уточнения границ месторождения, установления его структуры и выявления рудных тел магистральные каналы проходятся с расстоянием между ними не более 100 м, с последующим сгущением сети короткими канавами. Последние проходятся через 20 м. В случае затруднений с увязкой границ рудных тел проводятся расчистки по прости-

ранию жил для выяснения деталей их строения, которые не могут быть выявлены поперечными канавами. После завершения разведки месторождения с поверхности выбираются наиболее крупные и богатые рудные тела или участки для разведки на глубину. Бурение скважин, как показывает опыт, ограничивается в основном задачей выявления запасов категории C_2 . Разведка висмутовых месторождений до категории C_1 требует густой сети скважин, с расчетом получения 40–60 разведочных пересечений для характеристики подсчетного блока. При этом затраты на разведку рудных тел бурением до категории C_1 приближаются к затратам на разведку их подземными горными выработками. Достоверность же разведки намного ниже, чем подземными выработками.

Крайняя неравномерность распределения висмута в рудных телах вызывает необходимость обязательной проверки при разведке их непрерывности. С этой целью проходятся специальные выработки (расчистки по простиранию, штреки и восстающие).

Висмутовые месторождения, за очень редким исключением, относятся к типу объектов, на которых нецелесообразны затраты на детальную разведку; положительно оцененные месторождения на базе запасов категорий $C_2 + C_1$ могут передаваться для промышленного освоения. Поэтому стадия предварительной разведки для них приобретает особую важность.

Детальная разведка на висмутовых месторождениях практически совмещается с эксплуатационной разведкой, при этом разведка глубоких горизонтов и флангов рудных тел лишь несколько опережает горно-подготовительные работы. По вскрытым в стадию предварительной разведки горными выработками рудным телам проходятся штреки на одном-двух горизонтах ниже существующих (с расстоянием между горизонтами 30 м) и восстающие выработки. Ниже горизонта горных работ рудные тела разбуриваются на 100–150 м скважинами. Плотность сети разведочных выработок выбирается на основании анализа разведочной сети предварительной разведки.

Висмутосодержащие месторождения

Одна из основных задач предварительной разведки — оценка возможного промышленного значения висмута. Для этого в общих чертах выясняется качество руд в отношении висмута, предварительно оцениваются запасы висмута (категории $C_1 + C_2$), в общих чертах выясняются технологические особенности руд в отношении висмута. Сложность заключается в том, что решение этих вопросов базируется на материалах, получаемых в результате разведки основного компонента.

По своей роли в геолого-экономической оценке месторождений висмутосодержащие руды можно разделить на три типа: висмутовый, комплексный, сопутствующий, каждый из которых требует своих методических приемов при разведке месторождений.

Висмутовый тип — рудные тела вне контура промышленных руд основного компонента (но в пределах границ разведываемого месторождения), в которых содержание висмута выше 0,1 %. Эти рудные тела могут быть селективно рентабельно извлечены и переработаны. Опробование для этого типа осуществляется по рядовым пробам, так как попутный для месторождения в целом, висмут в пределах этих руд рассматривается как основной компонент. Для них рассчитывается значение минимального промышленного содержания.

Комплексный тип — руды, в которых содержание висмута превышает 0,05 %, т.е. ценность его сопоставима с ценностью основного компонента и он, соответственно, учитывается при приведении к условному полезному компоненту. Висмут в этом типе руд определяется в каждой рядовой пробе и содержание его используется для выведения минимально промышленного по подсчетному блоку и бортового содержания ("сложный борт") условного полезного компонента, что способствует увеличению рудных тел и упрощению их контуров.

Сопутствующий тип — руды с содержаниями висмута ниже 0,05 %. Учет висмута в кондициях нецелесообразен. Подсчет запасов висмута производится на основе групповых проб, отобранных по типам и сортам руд основного компонента.

Подсчет запасов висмута

Висмутовые месторождения

Подсчет запасов висмута производят на всех стадиях геологоразведочных работ. В начальные стадии определяются прогнозные запасы. По результатам поисково-оценочных работ подсчитываются запасы по категории C_2 и прогнозные. На стадиях предварительной и детальной разведок производится подсчет по категориям C_1 и C_2 . Для висмутовых месторождений, как правило, нецелесообразны затраты на разведку запасов по высоким категориям и разрешена передача их для промышленного освоения с запасами $C_1 + C_2$. Для таких месторождений подсчетные блоки по запасам руды не должны превышать годовой производительности горнорудного предприятия. Минимальное же количество разведочных пересечений (проб) в подсчетном блоке должно быть не менее 40–60.

При оценке запасов разведываемого висмутового месторождения наиболее важен вопрос о минимально промышленном содержании висмута в рудах. Последнее зависит от ряда факторов: размеров месторождения, характера рудных тел, их морфологии, горнотехнических условий, технологических свойств руды, экономических условий работы. Для каждого месторождения выполняются технико-экономические расчеты для определения минимального содержания висмута в рудах и бортового содержания для оконтуривания балансовых руд. Такие расчеты проводятся на стадии предварительной разведки. Вис-

мутовые месторождения обычно характеризуются большим количеством рудных тел. В этом случае иногда выделяют основные и попутные тела, содержание висмута в которых не удовлетворяет минимально промышленному содержанию по условиям кондиций. Учитывая небольшие запасы висмутовых месторождений и дефицитность металла, попутные висмутовые тела вовлекают в подсчет запасов, рассчитывая для них свое значение минимального промышленного содержания (без учета затрат на амортизацию основных средств, капитальных выработок и т.д.), которые были учтены при расчете кондиций для основных рудных тел.

Висмутсодержащие месторождения

Подсчет запасов висмута производится одновременно с подсчетом запасов основного компонента. На стадии предварительной разведки запасы висмута комплексного и сопутствующего типов висмутсодержащих руд учитываются по категории C_2 в контуре балансовых руд основного компонента отдельно для различных типов и сортов. Висмутовый тип руд учитывается вне этого контура в пределах границ месторождения. На стадии детальной разведки запасы висмута учитываются по категориям C_1 и C_2 , достаточными для оценки промышленного значения попутных компонентов II группы (см. Инструкцию ГКЗ "Требования к комплексному изучению месторождений и подсчету запасов попутных полезных ископаемых и компонентов", 1982), к которой относятся сопутствующий и комплексный тип висмутсодержащих руд. По этим же категориям подсчитываются запасы висмутового типа руд, относимого к I группе попутных компонентов.

Обогащение руд и получение металлического висмута

В связи с близостью флотационных свойств сульфидов висмута, свинца, меди и молибдена, висмутовые минералы накапливаются в свинцовом, медном и молибденовом концентратах. Из малосульфидных руд получают висмутовый концентрат (в нем должно быть не менее 0,6 % висмута).

Металлический висмут получают на заключительном этапе металлургического передела концентратов основных металлов, т.е. только из той части промпродуктов, которая прошла полный металлургический цикл. Поэтому производство данного металла в развивающихся странах в 60-х годах XX столетия составляло лишь 50 % от его добычи. В 70-х годах наблюдается резкое увеличение доли горнорудного сырья проходящего полный технологический цикл внутри страны-производителя. В первую очередь это относится к Боливии, которая собственным металлическим висмутом начала производить лишь с 1972 г.,

и Мексике, где получение металлического висмута в 1969 г. составляло 25 %, а в 1980 г. — 57 % от добываемого (технология переработки сырья изменений не претерпела).

При плавке свинцовых концентратов висмут ведет себя аналогично свинцу и накапливается в нем. Из чернового свинца висмут удаляется с помощью процесса девисмутации по Кроллю—Беттертону на последней ступени рафинирования свинца. В соответствии с этим процессом, расплавленный свинец после выдержки при температуре 485°С обрабатывается металлическим кальцием и магнием для получения нерастворимых соединений висмута. Последние имеют меньший удельный вес, чем свинец, и образуют шлак на поверхности расплавленного свинца. Висмутовый шлак, снятый с поверхности, обрабатывается хлором или хлоридом свинца для удаления кальция, магния и оставшегося свинца. Конечная обработка каустической содой обеспечивает получение металла высокой степени чистоты (99,95 % висмута).

Так как процесс девисмутации необходим для рафинирования свинца, металлический висмут, по существу, является побочным продуктом свинцового производства. Этим объясняется целесообразность концентрирования различного висмутсодержащего сырья на свинцовых заводах. Сырьем служат: свинцовые концентраты (или дрессы), собственно висмутовые концентраты, кеки, шламы и пыли, поступающие с медеплавильных и молибденовых заводов. При плавке медных концентратов основная часть висмута возгоняется и в виде тонкой пыли улавливается фильтрами (в этих пылях накапливаются также сурьма, золото, серебро, свинец, цинк, селен, теллур). Оставшаяся часть удаляется с помощью электролитического рафинирования в виде анодного шлама.

Висмут рентабельно извлекается из свинцовых концентратов при любых концентрациях, а из медных (при эффективных способах пылеулавливания) при содержаниях выше 0,1—0,15 %.

Экономика висмута

Так как висмут, в основном, является попутным компонентом руд цветных металлов, объемы его добычи определяются объемами добычи основных металлов. Поэтому строгого учета добычи висмута из недр нет. Чаще всего он ведется по концентратам основных металлов (по их объему и многолетнему среднему содержанию висмута в концентрате). Учетная добыча висмута нередко значительно ниже его производства. Например, в 1970 г. они составили соответственно 3346 и 3812 т. Добыча висмутсодержащих руд (с извлекаемым висмутом) за 25-летний период увеличилась почти в 2 раза. Связано это, в первую очередь, с началом отработки медно-висмута-золоторудных месторождений Пеко и Уоррего в районе г. Теннант-Крик (Северные Территории Австралии), что сразу выдвинуло эту страну в число крупнейших поставщиков данного металла на мировой рынок. Значительно выросла добыча висмута в Японии (в 7 раз) и США (почти в 2 раза). Данных, указывающих, за счет каких типов месторождений Япония

столь резко увеличила добычу висмута, нет. В США рост добычи связан, главным образом, с ростом объемов добычи медных руд в шт. Монтана (рудный район Бьютт), Юте (рудный район Бингэм) и разработкой свинцово-серебряных руд в районе Скалистых гор. Медные руды дают США 55 % висмута, получаемого из внутренних источников, существенно цинковые — 39 %, а существенно свинцовые — 6 %.

К группе основных висмутдобывающих стран относятся Боливия, Мексика, Перу. Перу до 70-х годов XX в. занимала ведущее место в мире по добыче висмута. Около половины добычи висмута в Перу обеспечивается рудами месторождения Серро-де-Паско. Позже выросла добыча висмута в Мексике, превысив в последние годы его производство в Перу. Добыча данного металла в этой стране связана с разработкой многочисленных свинцово-цинково-серебряных месторождений.

Масштабы добычи висмута в Боливии подвержены резким колебаниям в связи с тем, что только в этой стране добываются собственно висмутовые руды, и, следовательно, цена висмута на мировом рынке влияет на его добычу и производство. Основная доля добычи висмута в Боливии связана с висмито-вольфрам-оловянным месторождением Тасна, где специально на висмут отрабатываются отдельные участки (медно-висмутовые руды).

Несмотря на то, что на развивающиеся страны приходится немногим более 10 % учтенных ресурсов висмута зарубежных стран, на их долю приходится около 50 % учтенной добычи.

Как можно заключить из характеристики областей применения висмута, потребление его практически полностью связано с развитыми странами и оценивается приблизительно в 3500—4000 т в год. Более или менее достоверные количественные оценки известны лишь для США.

На долю США в последнее время приходилось около 25—30 % всего производимого за рубежом висмута (1 тыс. т), причем импортируемый во всех формах висмут составляет 50—80 % от потребляемого. Несмотря на рост производства висмута как побочного продукта основных металлов, к 2000 г. национальное производство сможет покрыть лишь 30—35 % потребности. Вероятно, что Перу, Япония, Боливия, Мексика, Австралия и в перспективе будут основными поставщиками висмута в США.

В 70-х годах структура потребления висмута в США характеризовалась примерно равными потребностями фармацевтики, машиностроения и металлургии. С этими областями было связано более 90 % расходования металла. С начала 80-х годов, при сохранении общего уровня потребления, доля висмута, расходуемого на фармацевтические и химические цели, возросла до 60 %. Наиболее крупным потребителем висмута в Западной Европе до недавнего времени являлась Франция, фармацевтическая и косметическая промышленность которой потребляла в год почти 1 тыс. т металла. Среднегодовое потреб-

ление висмута в ФРГ составляло 211–330 т, в Японии — 330–470 т, в Канаде — 30–60 т.

Висмут является стратегически важным металлом. В связи с зависимостью ведущих капиталистических стран от внешних сырьевых источников, создаются его стратегические правительственные запасы. Необходимый уровень стратегических запасов США определен в 998 т (на 1980 г.).

Цены на висмут не подчиняются обычному шаблону. Рост спроса на этот металл за рубежом не сопровождается поиском его новых сырьевых источников, а отражается лишь в цене металла на "свободном" рынке. Этим объясняются их резкие колебания.

С 1984 г. среднегодовая цена висмута около 9 дол. за 1 кг.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Перспективы обнаружения новых, особенно крупных, месторождений ртути, сурьмы и висмута — металлов, относящихся к группе "малых", весьма ограничены, что объясняется в первую очередь приповерхностными условиями их образования, а также присущими им геохимическими особенностями — стремлением к рассеянию. Дополнительным источником получения этих металлов, имеющих важное народнохозяйственное значение, являются комплексные и ртуть-, сурьму- и висмутсодержащие месторождения. Однако для их комплексного промышленного освоения необходимо совершенствование уже имеющихся и создание новых технологических схем обогащения и переработки соответствующих руд и ртуть-, сурьму- и висмутсодержащего минерального сырья. Сделать это можно только на основе углубленного изучения их минералогического состава и выявления закономерностей геохимического поведения указанных элементов, особенно в рудах, где они являются попутными компонентами.

Как было показано в настоящей работе, за последние годы число вновь выявленных и в той или иной степени описанных ртутных, сурьмяных и висмутовых, а также ртуть-, сурьму- и висмутсодержащих минералов резко возросло. Это дает основания расширить круг месторождений и видов минерального сырья, перспективных на ртуть, сурьму и висмут, и выделить объекты, подлежащие более детальному изучению с точки зрения возможности попутного извлечения как описываемых, так и геохимически связанных с ними элементов (благородных и редких металлов, рассеянных элементов и др.). Решение этой задачи будет способствовать повышению экономической эффективности промышленного освоения соответствующих месторождений и, кроме того, позволит решить и ряд экологических проблем (предупреждение загрязнения окружающей среды вредными отходами производства). При оценке вновь разведываемых месторождений необходимо поэтому учитывать и возможность попутного извлечения описанных в данной работе элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В.И. Новые минералы руд ртутных и ртутьсодержащих месторождений и их парагенезисы: Тр. Ин-та геол. и геоф. СО АН СССР, Новосибирск — 1984. — № 587. — с. 5—21.
2. Геология и вещественный состав ртутных и сурьмяных месторождений; Сб. научн. ст. ИМГРЭ. — М., 1981.
3. Дунин-Барковская Э.А. Геохимия и минералогия висмута (Чаткало-Куряминские горы). — Ташкент: Фан, 1978.
4. Индолев П.Н., Жданов Ю.А., Суллацов В.М. Сурьмяное оруденение Верхояно-Колымской провинции. — Новосибирск: Наука, 1980.
5. Минералогическая энциклопедия / Под редакцией Е. Фрея. Пер. с англ. А.К. Запольнева, А.П. Платуновой. — Л.: Недра, 1985.
6. Минералы. Т. 1—6. — М.: Наука, 1956—1978.
7. Минералы благородных металлов.: Справочник / О.Е. Юшко-Захарова и др. — М.: Недра, 1986.
8. Минцер Э.Ф., Полова Н.Н. Месторождения висмута // Рудные месторождения, т. 2. — М., 1978, — с. 247—268.
9. Мозгова Н.Н., Целин А.И. Блеклые руды. Особенности химического состава и свойства. — М.: Наука, 1983.
10. Оболенский А.А. Генезис месторождений ртутной рудной формации на примере Южно-Сибирской металлогенической провинции. — Новосибирск: Наука, 1985.
11. Озеров Н.А. Ртуть и антогенное рудообразование. — М.: Наука, 1986.
12. Сорокин В.И., Покровский В.А., Дадзе Т.П. Физико-химические условия образования сурьмяно-ртутного оруденения. — М.: Наука, 1988.
13. Федорчук В.П. Геология ртути. — М.: Недра, 1983.
14. Федорчук В.П. Геология сурьмы. — М.: Недра, 1985.
15. Штрюбель Г., Циммер Э.Х. Минералогический словарь / Пер. с нем. Е.В. Прякиной, Н.Б. Здорин. — М.: Недра, 1987.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Часть I. Ртуть и сурьма	5
Глава 1. Общие сведения о ртути и сурьме.	5
Глава 2. Типизация ртутно-сурьмяных месторождений	8
Глава 3. Ртутные и сурьмяные и ртуть- и сурьму-содержа- щие минералы	25
Глава 4. Минералы монометалльных и диметалльных руд ртути и сурьмы.	49
Глава 5. Ртутно-сурьмяные минералы комплексных и ртуть- и сурьму-содержащих руд.	75
Глава 6. Минералого-геохимические и технологические критерии оценки ртутно-сурьмяных месторождений.	145
Часть II. Висмут	149
Глава 7. Общие сведения о висмуте.	149
Глава 8. Минералы и геохимия висмута	154
Глава 9. Генетическая и промышленная классификация вис- мутовых и висмутосодержащих месторождений	172
Глава 10. Оценка и методика разведки висмутовых и вис- мутосодержащих месторождений.	200
Заключение.	213
Список литературы	214

СПРАВОЧНОЕ ИЗДАНИЕ

Федорчук Виктор Парфеньевич
Милицар Эдуард Фомич

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК ПО РТУТИ, СУРЬМЕ, ВИСМУТУ

Заведующий редакцией *В.А. Крыжановский*
Редактор *Л.С. Целлина*
Технические редакторы *М.Л. Новиков, Н.С. Аняшкина*
Корректор *Г.Г. Большова*
Оператор *М.Г. Булковская*

ИБ 8283

Подписано в печать с репродуцируемого оригинал-макета 29.03.90. Т — 05956.
Формат 60 x 90¹/₁₆. Бум офсетная № 1. Гарнитура Универс. Печать офсетная.
Усл.-печ. л. 13,5. Усл. кр.-отт. 13,75. Уч.-изд. л. 16,0. Тираж 1320 экз. Зак №
320 /2263—2. Цена 85 коп.

Набор выполнен на наборно-пишущей машине

Ордена "Знак Почета" издательство "Недра".
125047 Москва, пл. Белорусского вокзала, 3.

Тульская типография Государственного Комитета СССР по печати.
300600, г. Тула, проспект Ленина, 109.