

МАРТИН ХОВАН* — ТОДОР ТОДОРОВ** — ЯН ЯРКОВСКИЙ*** — ДУШАН
ЯНЧУЛА****

САМОРОДНАЯ СУРЬМА В АНТИМОНИТОВОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ ДУБРАВА В ГОРНОЙ ЦЕПИ НИЗКИЕ ТАТРЫ

(Рис. 3, Табл. 2)



Резюме: Месторождение сурьмы Дубрава расположено на северных склонах горной цепи Низкие Татры, в средней Словакии. Кварцевые жилы с сульфидной минерализацией находятся в герцинских гранитоидах и мигматитах. Различаются шеелитовая и сульфидная минерализация. Основная сульфидная минерализация образовалась в четырех стадиях. Самородная сурьма встречается очень редко, образуя мелкие зерна-включения в антимоните. Минерал определен оптически, помощью электронного микроанализатора и рентгенометрически. Было установлено содержание сурьмы 95,655 % и мышьяка 4,344 %. В статье разобраны вопросы генезиса самородной сурьмы на основании сравнений местонахождения минерала в природе с результатами экспериментальных работ и аналогии с другими местонахождениями этого минерала различных типов. Предполагается, что минерал образовался кристаллизацией из гидротермальных растворов кислых или щелочных или при низком парциальном давлении в них, при температуре 250—300 °С. В таких условиях может в природе образоваться лишь небольшое количество самородной сурьмы.

Abstract: Antimony deposit Dúbrava is situated on the northern slopes of Nízke Tatry Mts. in the Central Slovakia. Quartz veins with sulphidic mineralization are located in Hercynian granitoids and migmatites. Scheelite and sulphidic mineralizations are distinguished. Main sulphidic mineralization is formed during four stages. Native antimony is very rare, it occurs in form of small grains in antimonite. The mineral is determined optically by means of electron microanalysis and X-ray diffraction. Sb (95.655 %) and As (4.344 %) contents have been determined. Genesis of native Sb is discussed in the paper on the basis of the comparison of mineral occurrence in nature with data from experimental works and analogy with other occurrences of this mineral in deposits of various type. Crystallization from acid or alkaline hydrothermal solutions or at low partial pressure in them at the temperature of 250—300°C is presupposed. Under such conditions only small amount of native antimony may origin in nature.

Введение

Самородная сурьма является очень редким минералом Западных Карпат. До сих пор она была установлена в сурьмяных месторождениях горной цепи Малые Карпаты: Цайла, Пернек и Кухиня (Cambel, 1959), а также в горной

* Д-р М. Хован, канд. наук, Кафедра геохимии и минералогии Естественного Факультета им. Я. А. Коменского, Каличчакова 8, 814 52 Братислава.

** Д-р Т. Тодоров, к. г.-м. н., Геологический институт АН Болгарии, ул. им. акад. Бончева, бл. 24, София — 1113.

*** Доц. д-р Я. Янковский, д-р наук, Кафедра геохимии и минералогии Естественного факультета им. Я. А. Коменского, Паулины 1, 811 02 Братислава.

**** Д-р Д. Янчула, Химико-технологический факультет ВТУЗ, лаборатория электронного микроанализа, Янска 1, 811 07 Братислава.

цепи Низкие Татры, в месторождениях Медзиброд и Две Воды (Нак, 1966). В кварцевых жилах пегматитов у с. Склениэ в горной цепи Жиар самородную сурьму изучал Ф и л а (1931). О присутствии самородной сурьмы в месторождении Дубрава упоминают в своей статье Р а л б о в с к и й — К р и ш т и н (1975). В течение минералогическо-геохимических изучений в месторождении Дубрава мы определили самородную сурьму в нескольких образцах. В статье мы приводим полученные данные и на основании сравнений с данными экспериментальных изучений и по аналогии с другими месторождениями этого минерала, мы обсуждаем вопросы ее генезиса.

Геологические и минералогические сведения о месторождении

Месторождение Дубрава находится на северных склонах Низких Татр, в ее западной части. Оно представлено жильными рудными телами и прожилками сосредоточенных в герцинских гранитоидных породах, реже в мигматитах. Рудные тела развиты в зоне милонитизации, с простираем североюжным и падением к востоку.

Оруденение в месторождении Дубрава образовалось в двух этапах минерализации (Chovan, 1979). В ранней этапе образовались высокотемпературные кварц-шеелитовые жилы, сосредоточенные в мигматитах, имеющих восточнo-западное простираие с падением к югу (Šillík et al., 1979). Минерализация состоит главным образом из пирита, шеелита, пирротина, гематита и хлорита. Второй, более поздний этап минерализации образовался главным образом в гранитоидах, образуя жильные зоны с простираем североюжным и падением к востоку. Средне-и низкотемпературная сульфидная минерализация имеет пульсационный характер, обусловленный тектоническими подвижками, что проявилось формированием четырех стадий минерализации: 1. пиритовой, 2. антимонитовой, 3. тетраэдритовой и 4. барит-гематитовой (Chovan, 1979). Главным минералом является антимонит, реже встречается пирит, цинкениит, тетраэдрит, сфалерит и арсенопирит. Редкими минералами являются халькостибит, халькопирит, галенит, самородное золото, самородная сурьма, сенаармонтит, бурнонит, джемсонит, хороветсуит, гематит, магнетит, шеелит, пирротин и другие. Из нерудных минералов преобладает кварц, в небольшом количестве встречается Fe-доломит и барит, реже кальцит, сидерит и стронцианит. В зоне окисления сурьмяных жил находится ромеит, валентинит, в подчиненных количествах, сервантит, стибюконит и биндгеймит. Кермезит определен неполностью. В тетраэдритовых жилах мы находим часто лимонит, реже малахит и азурит (Chovan, и др., 1981).

Минералогическая характеристика минерала

Самородная сурьма в месторождении Дубрава встречается очень редко и представлена небольшими (до 1 мм) толстотабличатыми кристаллами или зернами и их агрегатами. Минерал образует главным образом микроскопические зерна-включения в антимоните, лишь изредка ее можно наблюдать невооруженным глазом. У нее оловянно белый цвет, сильный металлический цвет и хорошая полируемость. В отраженном свете минерал белый, с очень высоким коэффициентом отражения, заметной анизотропией и слабым двуотражением. Диагно-

стическое травление: с FeCl_3 , HNO_3 и HgCl_2 она реагирует и покрывается тонкой, коричневой пленкой; с HCl , KOH , KCN она реакций не дает.

Определение минерала было подтверждено качественным и количественным анализом помощью электронного микроанализатора и рентгенометрически. Количественный анализ был сделан методом Эдакса на приборе ЖЕОЛ В Институте материалов и механики машин САВ в Братиславе. Было сделано двое измерений (Табл. 1).

Таблица 1

Рентгено-спектральные анализы антимонита

	% Sb	% As	сумма
1. измерение	95,681	4,318	99,999
2. измерение	95,629	4,370	99,999

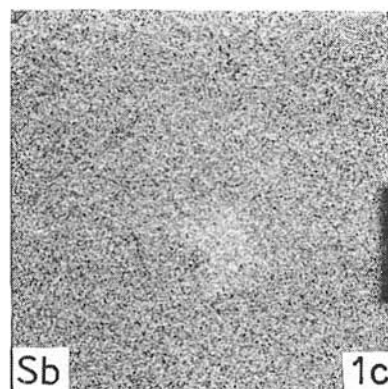
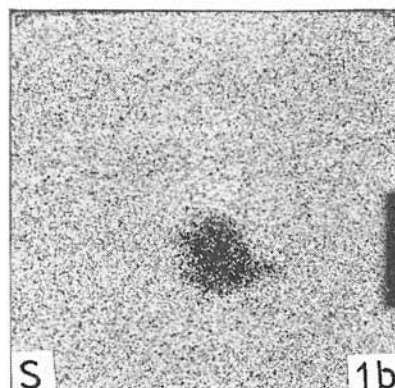
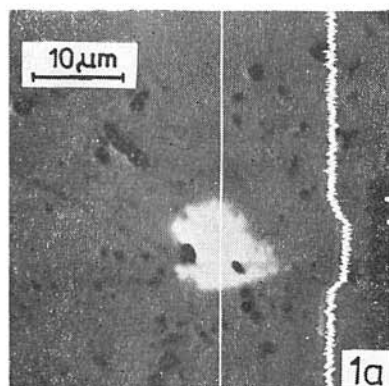


Рис. 1. Самородная сурьма (белая) в антимоните, жила Елена: а) композиция с профилем $\text{Sb L}\alpha$, увел. 1200 х; б) дистрибуция $\text{SK}\alpha$; в) дистрибуция $\text{Sb L}\alpha$. Фото П. Криштин.

По результатам качественного спектрального анализа в составе минерала кроме мышьяка и сурьмы, в очень небольшом количестве присутствуют железо, медь, свинец и цинк. Содержание мышьяка до 4—5% в самородной сурьме приводится из многих месторождений мира (Минералы, 1960). Повышенные содержания мышьяка в самородной сурьме приводит тоже Цамбел (1959) из месторождения Пезниок-Цайла. В месторождении Дубрава не были определены ни высокие содержания мышьяка (переход к стибарсену) ни гетерогенные фазы аллемонтита I и III (Uytenbogaardt — Burke, 1971). Результаты анализов помощью электронного микроанализатора подтверждают определение самородной сурьмы и ее парагенезис с антимонитом — Рис. 1 а, б, с. На Рис. 2 находится самородная сурьма в антимоните (жила Елена), линейный профиль представляет распределение сурьмы и мышьяка. В другом зерне были определены мелкие включения галенита (Рис. 3 а, б, с, d).

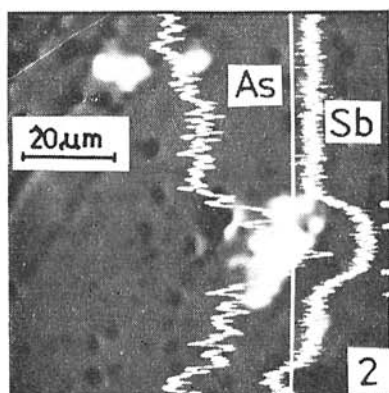


Рис. 2. Зерна самородной сурьмы (белая) в антимоните, жила Елена. Композиция, увел. 600 х. Левый профиль As L_{α} , правый профиль Sb L_{α} .

Полученные данные рентгенометрического анализа (Табл. 2) хорошо совпадают с эталонной рентгенограммой самородной сурьмы (Selected powder, 1974) и с рентгенограммами полученными многими исследователями при изучении ее в многих месторождениях, а также и с данными Цамбела (1959) по Малым Карпатам.

Парагенезис и происхождение минерала

Самородная сурьма встречается вместе с антимонитом во второй стадии минерализации, в которой образовались минералы, (по последовательности кристаллизации): кварц, Fe-доломит, пирит, сфалерит, цинкениит, антимонит. Редкими минералами являются — галенит, халькостибит, самородное золото, самородная сурьма и сенаармонит. В большинстве случаев антимонит замещает самородную сурьму, которая образовалась раньше (при повышенной температуре) чем антимонит. В образце из жилы Елена антимонит сильно деформирован с проявлениями рекристаллизации, у самородной сурьмы такие проявления не наблюдались. Не исключено, что во время рекристаллизации антимонита локально проявились и повышенные температуры и редко образовалась самородная сурьма в виде мелких включений в антимоните. В месторождении Дубрава

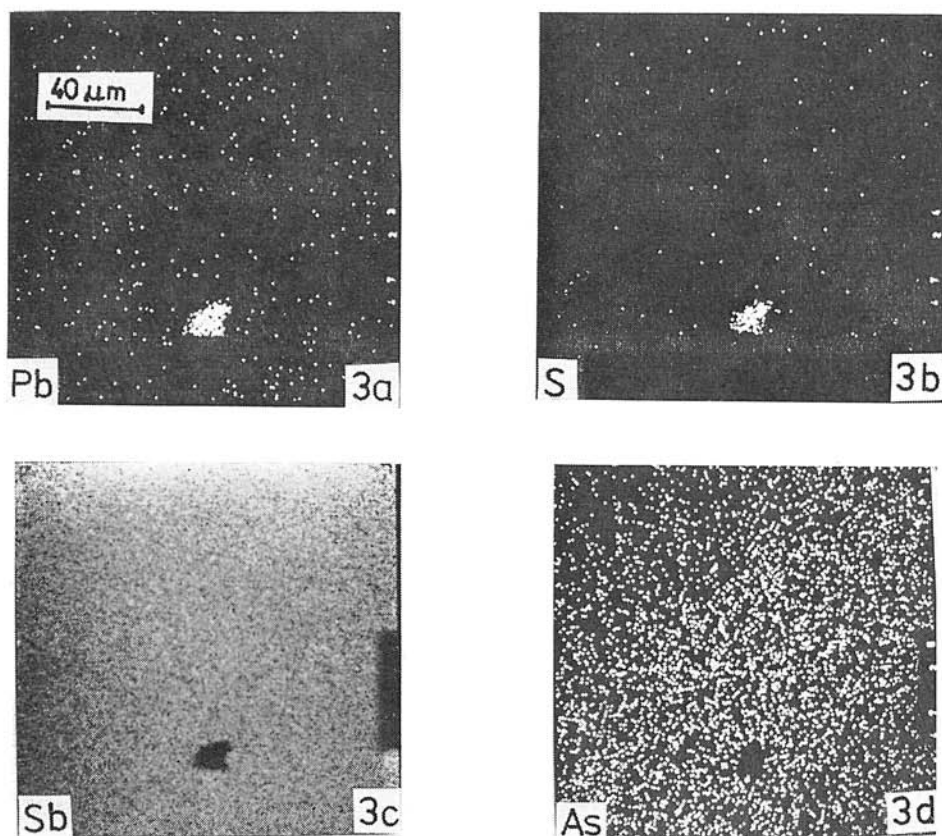


Рис. 3. Включения галенита (белый) в самородной сурьме, увел. 300 х. а) дистрибуция Pb M_{α} ; б) дистрибуция SK $_{\alpha}$; в) дистрибуция Sb L_{α} ; г) дистрибуция As L_{α} .

не была установлена самородная сурьма в парагенезисе с окислами сурьмы, хотя сенармонтит и сервантит были обнаружены в парагенезисе с антимонитом и цинкенимом (Michalenko, 1967; Chovan, 1979). Цамбел (1959) приводит из сурьмяных месторождений в Малых Карпатах самородную сурьму в сопровождении окислов сурьмы.

Образование сурьмяных минералов в гидротермальных условиях экспериментально изучали многие авторы (Манучарянц и др. 1970; Попова и др. 1975; Балицкий и др. 1975, 1976 а, в; Babčan, 1976; Озерова и др. 1979). Балицкий и др. (1975) изучали устойчивость и интенсивность рекристаллизации антимонита в чистой воде и в водяных растворах разных кислот, щелочей и солей до температуры 480 °С при давлении 820 атм. Антимонит устойчив в широком диапазоне значений pH и Eh и температур растворов и интенсивно рекристаллизуется. В чистой воде и в растворах близких нейтральным он устойчив до температуры 480 °С. Над этой температурой образуется самородная сурьма. Из очень кислых (pH 1) и очень щелочных растворов (pH 12—14) при температурах 250—300 °С вместе с антимонитом образуются самородная сурь-

Таблица 2

Рентгенометрические данные самородной сурьмы из месторождения Дубрава (1) и эталонные данные по JCPDS (2); значения d в 10^{-10} м

№ по ред	1		2		№ по ред	1		2	
	d	I	d	I		d	I	d	I
1	4,03	1	—	—	20	1,410	8	1,416	63
2	3,69	1	3,753	25	21	1,384	1	—	—
3	3,41	3	3,538	4	22	1,363	9	1,368	67
4	3,22	1—2	—	—	23	1,318	2	1,318	30
5	3,04	10	3,109	100	24	—	—	1,261	40
6	2,47	2	—	—	25	1,255	8	1,252	25
7	2,35	2	—	—	26	1,236	6	1,243	30
8	2,24	9	2,248	70	27	1,219	4	1,219	11
9	2,18	1	—	—	28	1,193	3	1,1955	12
10	2,14	9	2,152	56	29	—	—	1,1802	5
11	2,07	1	—	—	30	1,120	2	1,1243	12
12	1,919	2	1,929	12	31	1,083	5	1,0829	32
13	1,859	3	1,878	35	32	—	—	1,0792	16
14	1,760	8	1,770	26	33	1,071	2	1,0768	12
15	1,706	1	—	—	34	1,058	4ш	1,0609	16
16	1,549	8	1,555	15	35	1,035	8ш	1,0369	17
17	1,510	1	—	—	36	1,013	8ш	1,0177	27
18	1,476	2	1,479	13	37	0,995	6ш	0,9966	25
19	—	—	1,437	12					

Условия снимания: Камера TUR, $\varnothing = 57,3$ mm; Fe — антикатод, без фильтра, 16 mA, 22 KV.

ма и окислы сурьмы. Высокую устойчивость имеет антимонит при высоком окислительном потенциале. При концентрации H_2O от 45 до 13 г/л становится антимонит устойчивым при температурах 100—290 °C. С повышением температуры в этих условиях образуются окислы сурьмы.

Нами полученные результаты изучения самородной сурьмы из месторождения Дубрава, литературные данные о других находках этого минерала в Чехословакии (Cambel, 1959; Cambel — Křištin, 1977; Cambel — Jarkovský, 1979; Bernardt et al., 1982), а также сведения о парагенезисах, распространении и условиях образования самородной сурьмы, приведенных в минералогических справочниках, а главным образом в опубликованных статьях (Ершов и др., 1941; Демин, 1949; Маркова 1962, 1979; Юдин, 1966; Манучарянц и др., 1970; Стойнов, 1972; Сыроватский и др., 1973; Гамянин, 1974; Балицкий и др., 1976; Индолев и др., 1980; Новгородова и др., 1980; Бородаев и др., 1982; Pääkkönen, 1966; Kluth, 1972; Boyle, 1979; Stanley — Vaughan, 1981) показывают, что существует связь между распространением самородной сурьмы, типами и условиями образования различных месторождений, в которых она устанавливается. В средне- и низкотемпературных золоторудных, свинцово-цинковых и антимонитовых месторождениях самородная сурьма обычно очень редкий минерал и не имеет промышленного значения. Наоборот, в высокотемпературном типе месторождений, какими являются напр. минерализации в рудных районах Сейяяоки (Финляндия), Бузан

Хилл (остров Борнео) и Буркандья (Якутия, СССР) (Pääkkönen, 1966; Балицкий, и др., 1976; Бородаев и др., 1982), этот минерал образует значительные скопления, по объему и значимости преобладающие или одинаковые с антимонитом. Как известно из термодинамических расчетов устойчивости металлической сурьмы и антимонита в гидротермальных системах (Мануцарянц и др., 1970) наиболее благоприятными для образования самородной сурьмы в рудах являются повышенные температуры. Экспериментальное исследование Балицкого и др., (1975, 1976) полностью подтвердили эти расчеты и показали, что температура кристаллизации металлической сурьмы резко нарастает в области умеренных значений рН среды (5—7), особенно характерных для природных гидротерм. Следовательно, при низких температурах, по данным цитируемых авторов, самородная сурьма образуется только из очень концентрированных кислых или щелочных растворов. Из приведенного следует, что при высокой температуре и нормальном, для гидротермального сульфидного минералообразования, давлении пар (фугитивности) серы (fs_2 от 10^{-9} атм. при 600 °С по Бартону, 1970) существуют благоприятные условия для отложения самородной сурьмы. Такие условия в природе вероятно встречаются не очень часто, так как в настоящее время известны только три более богатых скопления этого минерала в различных средне- и низкотемпературных месторождениях антимонита. При температурах под 280 °С для образования самородной сурьмы должно быть значение рН растворов очень пониженное или повышенное или пониженное парциальное давление серы в них. Такие условия в природе быстро меняются и поэтому самородная сурьма образующаяся при таких условиях, не образует больших скоплений. В виде примера можно привести, что большая часть известных местонахождений этого минерала находится в различных средне- и низкотемпературных месторождениях золота, свинца и антимонита. К таким примерам принадлежит и находка самородной сурьмы в месторождении Дубрава. Приведенные закономерности образования самородной сурьмы дают возможность верно рассмотреть распространение этого минерала в природе.

Заключение

В статье впервые приведены минералогическо-геохимические данные о самородной сурьме из месторождения Дубрава. Минерал был определен как самородная сурьмая с содержанием 95,655 % сурьмы и 4,344 % мышьяка. Минерал встречается редко, всегда в парагенезисе с антимонитом, в котором образует мелкие зерна. Способ образования и небольшое распространение этого минерала характерно для средне- и низкотемпературных месторождений.

Перевод Г. Влечева

ЛИТЕРАТУРА

- БАЛИЦКИЙ, В. С. — КОМОВА, В. В. — ОЗЕРОВА, Н. А., 1975: Устойчивость перекристаллизации антимонита в гидротермальных растворах. Геохимия, (Москва), 9, с. 1337—1344.
- БАЛИЦКИЙ, В. С. — КОМОВА, В. В. — ОЗЕРОВА, Н. А. — МУРАВИЦКАЯ, Г. Н., 1976: Об условиях кристаллизации металлической сурьмы и антимонита и возможной причине разобогаченности сульфидов сурьмы и ртути в гидротермальном процессе (по экспериментальным данным). В: Новое в минералогических исследованиях (Москва), с. 153—156.

- БАЛИЦКИЙ, В. С. — МОЗГОВА, Н. Н. — ОЗЕРОВА, Н. А. — ДОРОГОВИЧ, Б. А. — КОМОВА, В. В., 1976: Условия образования самородной сурьмы и антимонита и их сростаний в сурьмяных месторождениях (по анализу включений и экспериментальным данным). В: Геохимия. Минералогия. Петрология. МГК. 25 сессия. Наука, (Москва), с. 182—194.
- БОРОДАЕВ, Ю. С. — МОЗГОВА, Н. Н. — ОЗЕРОВА, Н. А. — БОТНИКОВ, Н. С. — ПАШКОВ, Ю. Н. — ОИВАНЕН, П. — ИЛИТУНЕН, А., 1982: Минералого-геохимические особенности рудного района Сейняйоки (Финляндия). В: Геохимия процессов рудообразования. Наука, (Москва), с. 160—206.
- ГАМЯНИН, Г. Н., 1974: Первая находка самородной сурьмы в северо-восточной Якутии. В: Минералогия эндогенных месторождений Якутии. Наука, (Новосибирск), с. 125—133.
- ИНДОЛЕВ, Л. Н. — ЖДАНОВ, Ю. А. — СУПЛЕЦОВ, В. М., 1980: Сурьмянное оруденение Верхояно-Колымской Провинции. Наука, (Новосибирск), 232 с.
- МАНУЧАРИЯНЦ, Б. О. — НАУМОВ, В. Б. — ХОДАКОВСКИЙ, И. Л., 1970: Физико-химические условия формирования гидротермальных месторождений сурьмы и ртути. Геохимия, (Москва), II, с. 1294—1301.
- МАРКОВА, Э. А., 1962: Гудмундит Чайкунь-Акджилтинского месторождения. Записки Узбекстанского отделения Всесоюзного минералогического о-ва (Ташкент), 14, с. 161—168.
- МАРКОВА, Э. А., 1979: Вещественный состав сурьмяного месторождения Северо-Востока СССР. В: Геологические критерии оценки ртутного и сурьмяного оруденения. Наука, (Москва), с. 45—52.
- МИНЕРАЛЫ, 1960: Справочник. Наука, (Москва), 616 с.
- НОВГОРОВОДА, М. И. — БЛОХИНА, Н. А. — НОСИК, Л. П., 1980: Изотопный состав серы сульфидов золоторудных месторождений Таджикистана. Изв. АН Тадж. ССР (Душанбе), 2, с. 60—67.
- ПОПОВА, М. Я. — ХОДАКОВСКИЙ, И. Л. — ОЗЕРОВА, Н. А., 1975: Экспериментальное определение термодинамических свойств гидросовторных комплексов сурьмы при температурах до 200 °C. Геохимия, (Москва), 6, с. 835—842.
- ОЗЕРОВА, Н. А. — БАЛИЦКИЙ, В. С. — ЦЕПИН, А. И. — КОМОВА, В. В., 1979: О некоторых особенностях ртутно-сурьмяного рудообразования. В: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. СО АН СССР (Новосибирск), Том 2, с. 200—209.
- СТОЙНОВ, С., 1972: Самороден антимон — нов минерал за България. Списание на Бълг. геол. д-во (София), 33, 1, с. 103—106.
- СЫРОВАТСКИЙ, В. В. — КАРПЕНКО, М. В., 1973: Находка самородной сурьмы на Салаирском кряже и ее поисковое значение. Зап. Всесоюз. минерал. Общ., Сер. 2 (Ленинград), 102, с. 202—204.
- ЮДИН, И. М., 1966: Самородная сурьма на Рудном Алтае и некоторые новые данные по диагностике и условиям образования минерала. Минерал. Сбор. (Львов), 20, 2, с. 224—234.
- BABČAN, J., 1976: Entstehung und Stabilität von Antimonmineralen im System Sb^{3+} - S^{2-} - Cl^{-} - $H-OH^{+}$. Chem. d. Erde, 35, с. 281—284.
- BARTON, P. B., 1970: Sulfide petrology. Min. Soc. Amer. Spec. Pap., 3, с. 187—198.
- BERNARD, J. et al., 1982: Mineralogie Československa. Academia, nakladatelstvo ČSAV, Praha, 396 с.
- BOYLE, R. W., 1979: The geochemistry of gold and its deposits. Pap. Geol. Surv. Canada, 280, 584 с.
- CAMBEL, B., 1959: Hydrotermálne ložiská v Malých Karpatoch, mineralógia a geochemia ich rúd. Acta geol. geogr. Univ. Comen., Geol., (Bratislava), 3, с. 3—338.
- CAMBEL, B. — KRISTIN, J., 1977: Contribution to the mineralogy of Malé Karpaty ores. Geol. Zbor. Geol. carpath. (Bratislava), 28, 1, с. 121—135.
- CAMBEL, B. — JARKOVSKÝ, J., 1979: Geochémia mikroprvkov v antimonitoch z Československých ložísk. Náuka o Zemi. Sér. geol., 12, (Bratislava), 226 с.
- ČILLÍK, I. — HVOŽDARA, P. — MICHÁLEK, J., 1979: Scheelit v antimonitovom ložisku Dúbrava v Nizkých Tatrách. Miner. slov. (Bratislava), 11, 4, с. 311—326.
- FIÁLA, F., 1931: Několik mineralogických nálezů ze Žiarskeho pohorí. Sbor. přirodoved. Obd. Slov. vlastived. Muz. (Bratislava), с. 24—27.

- HAK, J., 1966: Mineralogie a geochemie nízkotatranských antimonových ložisek. Sbor. geol. Věd, Technol. Geochem., (Praha), 7, c. 71—144.
- CHOVAN, M., 1979: Mineralógia antimonitového ložiska Dúbrava. Kandid. dizert. práca. Manuskript, Geofond (Bratislava), 156 c.
- CHOVAN, M. — HORSKÝ, S. — JELEN, S., 1981: Cervantit z antimonitového ložiska Dúbrava a Zlatá Baňa. Miner. slov. (Bratislava), 13, 3, c. 233—234.
- KLUTH, C., 1972: Dyskrasit und gediegen Antimon aus der Reinerzau (Schwarzwald). Jh. Geol. Landesamt. Baden-Württ., 14, c. 39—51.
- MICHALENKO, J., 1967: Výskyt senarmontitu endogenného pôvodu na Sb ložisku Dúbrava v Nízkych Tatrách. Sbor. Slov. ban. Múzea (B. Stiavnica), c. 23—41.
- PÄÄKKÖNEN, V., 1966: On the geology and mineralogy of the occurrence of native antimony at Seinäjoki, Finland. Bull. Comm. Geol. Finl., 225, c. 1—70.
- RÁLBOVSKÝ, E. — KRISTÍN, J., 1975: Occurrence of horobetsuite (Bi, Sb) $_{2}S_{3}$ at the deposit Dubrava. Geol. Zbor. Geol. carpath. (Bratislava), 24, 1, c. 141—148.
- SELECTED POWDER DIFFRACTION DATA FOR MINERALS, 1974: JCPDS, Philadelphia, 833 c.
- STANLEY, C. J. — VAUGHAN, D. J., 1981: Native antimony and bournonite intergrowths in galena from the English Lake District. Mineral. Mag. (London), 44, 335, c. 257—260.
- UYTENBOGAARDT, W. — BURKE, E. A. J., 1971: Tables for Microscopic identification of Ore Minerals. Elsevier, Amsterdam-London-New York, 430 c.

Рецензия Б. ЦАМБЕЛ

Рукопись получена 6 сентября 1984