

Стистайты Южного Урала

В. Г. Кориневский, В. А. Котляров, С. В. Колисниченко, Д. А. Артемьев

*Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
Институт минералогии, 456317, г. Миасс, Челябинская обл., e-mail: vgkor@mineralogy.ru*

Поступила в редакцию 10.11.2020 г., принята к печати 04.02.2021 г.

Объект исследования. Редкие минералы олова и сурьмы – стистайты из природных свинцовых пластинок Северо-Светлинской россыпи в Челябинской области и из микросферул интерметаллидов в продуктах размыва гранитов Кисегачского комплекса в Ильменских горах. **Материалы и методы.** Методами электронно-зондового анализа и лазерной абляции с индуктивно-связанной плазмой изучен состав преобладающих минералов интерметаллидов в свинцовых пластинках, извлеченных при промывке золотоносной россыпи, а также из металлических микросферул в песчаной фракции размывных гранитов. **Результаты.** Установлены две разновидности стистайта: свинцовистая и мышьяковисто-свинцовистая. Резко преобладает свинцовистый стистайт. Его средний состав (мас. %): Sb – 47.39, Sn – 38.75, Pb – 13.24, Cu – 0.06. Средний состав мышьяковисто-свинцовистого стистайта (мас. %): Sb – 43.89, Sn – 41.06, Pb – 11.02, As – 3.05, Cu – 0.47. Оловянно-свинцовые микросферулы из продуктов разрушения биотитовых гранитов Кисегачского массива (Ильменские горы) иногда содержат кристаллы и пятнистые выделения свинцовистого стистайта следующего состава (мас. %): Sn – 53.54, Sb – 38.45, Pb – 7.42. **Выводы.** Предполагается, что в обоих случаях образование сплавов интерметаллидов олова, свинца и сурьмы с вкраплениями самородных меди и железа обусловлено гранитным магматизмом.

Ключевые слова: интерметаллиды олова, свинца, сурьмы, стистайт, сурьмянистый соросит, самородные олово, свинец, медь, железо, Южный Урал

Stistaites of the South Urals

**Viktor G. Korinevsky, Vasilii A. Kotlyarov, Sergei V. Kolisnichenko,
Dmitrii A. Artemiev**

*Institute of Mineralogy, South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS,
Miass 456317, Russia, e-mail: vgkor@mineralogy.ru*

Received 10.11.2020, accepted 04.02.2021

Research subject. Rare minerals of tin and antimony – stistaites from natural lead plates from the Severo-Svetlinskaya placer in the Chelyabinsk region and from microspherules of intermetallic compounds in the products of erosion of granites of the Kisekach complex in the Ilmeny Mountains. **Materials and methods.** Electron probe analysis and laser ablation with inductively coupled plasma were used to study the composition of the predominant minerals of intermetallic compounds in lead plates extracted during the washing of a gold-bearing placer, as well as from metal microspherules in the sandy fraction of eroded granites. **Results.** Two types of stistaites were identified: lead and arsenic-lead. Lead stistaites is sharply predominant, with its average composition (wt %) being Sb – 47.39, Sn – 38.75, Pb – 13.24, Cu – 0.06. The average composition of arsenic-lead stistaites (wt %) was found to be Sb – 43.89, Sn – 41.06, Pb – 11.02, As – 3.05, Cu – 0.47. Tin-lead microspherules from the destruction products of biotite granites of the Kisekach massif (Ilmeny Mountains) occasionally contain crystals and spotted precipitates of lead stistaites with the composition (wt %) of Sn 53.54, Sb 38.45, and Pb 7.42. **Conclusions.** It is assumed that, in both cases, the formation of alloys of intermetallic compounds of tin, lead and antimony with inclusions of native copper and iron was associated with granite magmatism.

Keywords: tin, lead, antimony intermetallic alloys, stistaites, antimony sorosite, native tin, lead, copper, iron, South Urals

Acknowledgements

The authors are grateful to A.V. Ryazantsev (GIN RAS, Moscow) and Dr. A.J. Locock (University of Alberta, Canada) for information assistance, E.V. Korinevsky for preparing illustrations, and an anonymous reviewer for valuable advice.

Для цитирования: Кориневский В.Г., Котляров В.А., Колисниченко С.В., Артемьев Д.А. (2021) Стистайты Южного Урала. *Литосфера*, 21(6), 894–911. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2021-21-6-894-911>

For citation: Korinevsky V.G., Kotlyarov V.A., Kolisnichenko S.V., Artemiev D.A. (2021) Stistaites of the South Urals. *Lithosphere (Russia)*, 21(6), 894–911. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2021-21-6-894-911>

© В.Г. Кориневский, В.А. Котляров, С.В. Колисниченко, Д.А. Артемьев, 2021

ВВЕДЕНИЕ

Стистаит – редкий природный интерметаллид олова и сурьмы (SnSb), нередко с примесью свинца и мышьяка. На территории России этот минерал встречен в траппах Сибири (Округин и др., 1981), в ксенолитах перидотитов в кимберлитовой брекчии трубки “Ленинград” (Ковальский, Олейников, 1985), в золотоносной россыпи на р. Баимка на Чукотке (Barkov et al., 2006), на Кольском полуострове (<http://www.mindat.org>), в гранитоидах (Гамянин и др., 1981) и в жильных золотосеребряных, золото кварцевых месторождениях Северо-Востока России (Кривицкая и др., 1995). О его находке на Южном Урале сообщается лишь только в одной работе (Новгородова, 1983). На остальной территории Урала стистаит до сих пор не был найден. Недавно нами выявлены два новых местонахождения стистаита в иной геологической обстановке, сделаны многочисленные микрозондовые определения его состава. Наиболее многочисленны выделения стистаита в составе свинцовых пластинок из Северо-Светлинской золотоносной россыпи в Пластовском районе Челябинской области. Значительно реже стистаит встречается в оловянно-свинцовых микросферулах из продуктов разрушения гранитов на оз. Бол. Миассово (Ильменский заповедник, Миасский городской округ).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Поскольку размеры зерен стистаита и других минералов в изученных препаратах не превышают 18–36 мкм, их химический состав определялся на сертифицированном растровом электронном микроскопе РЭММА-202М с энергодисперсионной приставкой LZ-5 Link Systems с Si-Li-детектором. На этом же приборе получены BSE-изображения. Работа велась на полированных зернах в эпоксидной матрице с углеродным напылением при ускоряющем напряжении 20 кВ, малом токе электронного пучка ($3 \cdot 10^{-10}$ А) и минимальном диаметре пучка (1–2 мкм).

Количественная обработка энергодисперсионных спектров производилась с помощью программы Magallanes 2.2. В качестве эталонов сравнения использовались чистые элементы из стандартной пашки № 1362 фирмы Micro-Analysis Consultants Ltd по спектральным линиям: Cu (K_α), Sn (L_α), Sb (L_α), Pb (L_α), As (K_α). Для большинства элементов нижние пределы обнаружения составляли 0.2–0.3%. Подсчет относительного содержания минералов производился по фотографиям, полученным на сканирующем микроскопе, с помощью электронной программы JMicroVision (Roiut, 2014).

Элементы-примеси в сферулах стекол определялись методом лазерной абляции на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent

7700х (ИМин УрО РАН, аналитик Д.А. Артемьев) с параметрами: RF Power – 1550 Вт, рабочий газ – Ar, скорость несущего потока – 1.0 л/мин, плазмообразующий поток Ar – 15 л/мин, охлаждающий поток Ar – 0.9 л/мин. Лазерная приставка New Wave Research UP-213 с параметрами: лазер Nd:YAG, длина волны излучения – 213 нм, энергия пучка – 10–12 Дж/см², частота повторения импульсов – 10 Hz, диаметр пятна абляции – 60–110 мкм, несущий газ – He, скорость потока – 0.65 л/мин. Для расчета и калибровки применялись международные стандарты стекол USGS BCR-2g, NIST SRM-612. В качестве внутреннего стандарта использовался ²⁴Mg и ²⁹Si.

Валовое содержание элементов в свинцовой пластинке из Северо-Светлинской россыпи определено методом атомного абсорбционного анализа (ААА), выполненного М.Н. Малярёнок в ИМин УрО РАН.

СЕВЕРО-СВЕТЛИНСКАЯ РОССЫПЬ

Северо-Светлинская россыпь находится в 21 км к западу от г. Пласт Челябинской области. Она располагается в пределах древней карстовой депрессии среди мраморизованных карбонатных пород. В них сохраняются участки с реликтами раннекаменноугольной фауны кораллов, брахиопод и криноидей. Здесь же выявлены пластовые и секущие тела более крупнозернистых доломит-кальцитовых карбонатитов. Депрессия протянулась вдоль зоны тектонического контакта ниже- и среднепалеозойской гнейсо-сланцевой толщи с прослоями мраморов со среднепалеозойскими метатерригенными породами (рис. 1). Протяженность депрессии оценивается в 12 км при ширине от 400 до 1300 м и глубине до 60 м (Колисниченко, Попов, 2008). Депрессию заполняют глинисто-терригенные отложения позднего мела и кайнозоя. Именно они являются предметом разработки золотодобытчиков. В относительной близости располагаются многочисленные выходы биотитовых гранитов Борисовского, Ереминского, Кумлякского и Варламовского массивов, прорывающих осадочно-метаморфические толщи среднего палеозоя.

В 2004 г. при промывке гравийно-глинистых пород в одном из участков Северо-Светлинской россыпи (54°22'33" с. ш., 60°29'20" в. д.) сбора золотин очень мешали многочисленные обломки пластинок темно-серого цвета, нередко покрытые пленками битума, к которым золото прилипало. Собранные пластинки сбрасывали в большую емкость (бадью). Старатели определили состав пластинок как свинцовый. Детальное изучение состава пластинок произведено не было. Изредка такие пластинки находили в шлихах извлеченных из глубоких шурфов проб, пройденных при разведке россыпи (Попова и др., 2010). Традиционно такие находки оценива-

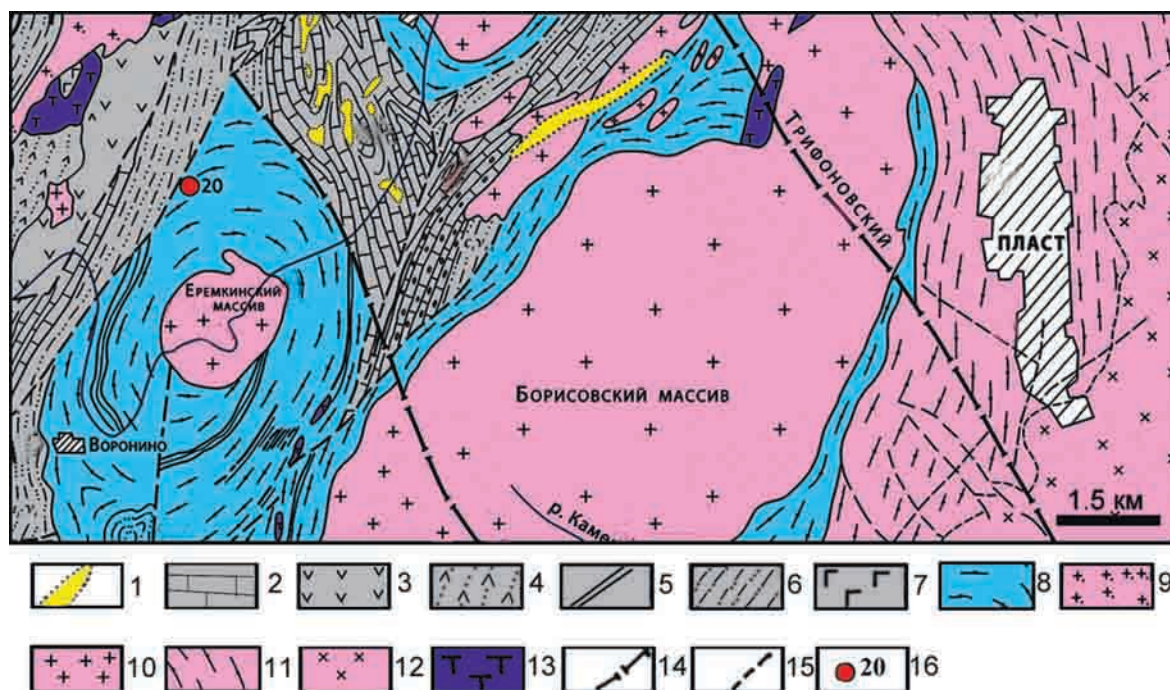


Рис. 1. Фрагмент геологической карты района “Русской Бразилии” в Пластовском районе Челябинской области, по (Колисниченко, Попов, 2008), с упрощениями.

1 – современные золотоносные россыпи; 2–7 – нижнекаменноугольные отложения: 2 – мраморы, 3 – микропорфировиты базальтовые и андезибазальтовые, 4 – риолитовые порфиры, их лавобрекчии, 5 – прослои углистых сланцев, 6 – туфогенные алевролиты и песчаники, 7 – базальтовые порфировиты, диабазы; 8 – гнейсо-сланцевая толща PZ_{1-2} ; 9 – катаклазированные биотитовые граниты; 10 – биотитовые граниты; 11 – плагиограниты; 12 – плагиогнейсы; 13 – ультрабазиты, серпентиниты; 14 – глубинные разломы; 15 – тектонические нарушения; 16 – Северо-Светлинская россыпь.

Fig. 1. A fragment of the geological map of the “Russian Braziln”, Plast district of the Chelyabinsk region, by (Kolishnichenko, Popov, 2008), with simplifications.

1 – modern gold-bearing placers; 2–7 – Lower Carboniferous deposits: 2 – marbles, 3 – microporphiritic basalts and andesibasalts, 4 – rhyolite porphyries, their breccia, 5 – layers of carbonaceous schists, 6 – tufogenic siltstones and sandstones, 7 – basalt porphyrites, diabases; 8 – gneissic-shale stratum PZ_{1-2} ; 9 – cataclastic biotite granites; 10 – biotite granites; 11 – plagiogranites; 12 – plagiogneisses; 13 – ultrabasites, serpentinites; 14 – deep faults; 15 – tectonic faults; 16 – Severo-Svetlinsk placers.

лись как техногенные продукты. Толщина пластинок не превышала 5 мм, а их поперечник достигал 3–7 см (рис. 2а). Поверхность пластинок большей частью плоская, но иногда на них наблюдались невысокие (до 1 мм) параллельные валики коробления. Преобладала массивная текстура пластинок, но встречались и пористые участки. Совместно с пластинками находили и небольшие желвачки того же состава. В сезон 2004 г. собранные пластинки свинца общей массой около 6000 кг (!) были отправлены на переплавку. С.В. Колисниченко сохранил несколько пластинок, которые и были исследованы. В последующие годы при разработке других участков такие пластинки в заметных количествах уже не встречались.

Минеральный состав пластинок

Как показало микрозондовое изучение свинцовых пластинок из Северо-Светлинской россыпи,

их состав отвечает сплаву нескольких интерметаллидов. Они выделяются в виде обособленных зерен чаще всего изометричных, реже пластинчатых и призматических очертаний. Поперечник их колеблется от 1 до 62 мкм, преобладают выделения размером 3–20 мкм (см. рис. 2). Содержание элементов в смеси фрагментов разных пластинок, определенное методом ААА, составило (мас. %): Pb – 63.10, Sn + Sb – 35.52, Cu – 1.33, Fe – 0.05. Матрица пластинок представлена сплавом Pb с заметной ролью Sn и Sb (табл. 1, ан. 1), занимающего около 68% объема породы. В нем довольно равномерно рассредоточены изометричные и прямоугольные в сечении выделения стистаита. По результатам подсчета с помощью электронной программы (Roduit, 2014) площадей, занятых стистаитом в нескольких препаратах, он составляет от 13 до 38% объема сплава. С учетом валового химического анализа сплава и анализа его главных компонентов (табл. 2) количество стистаита оценивается в

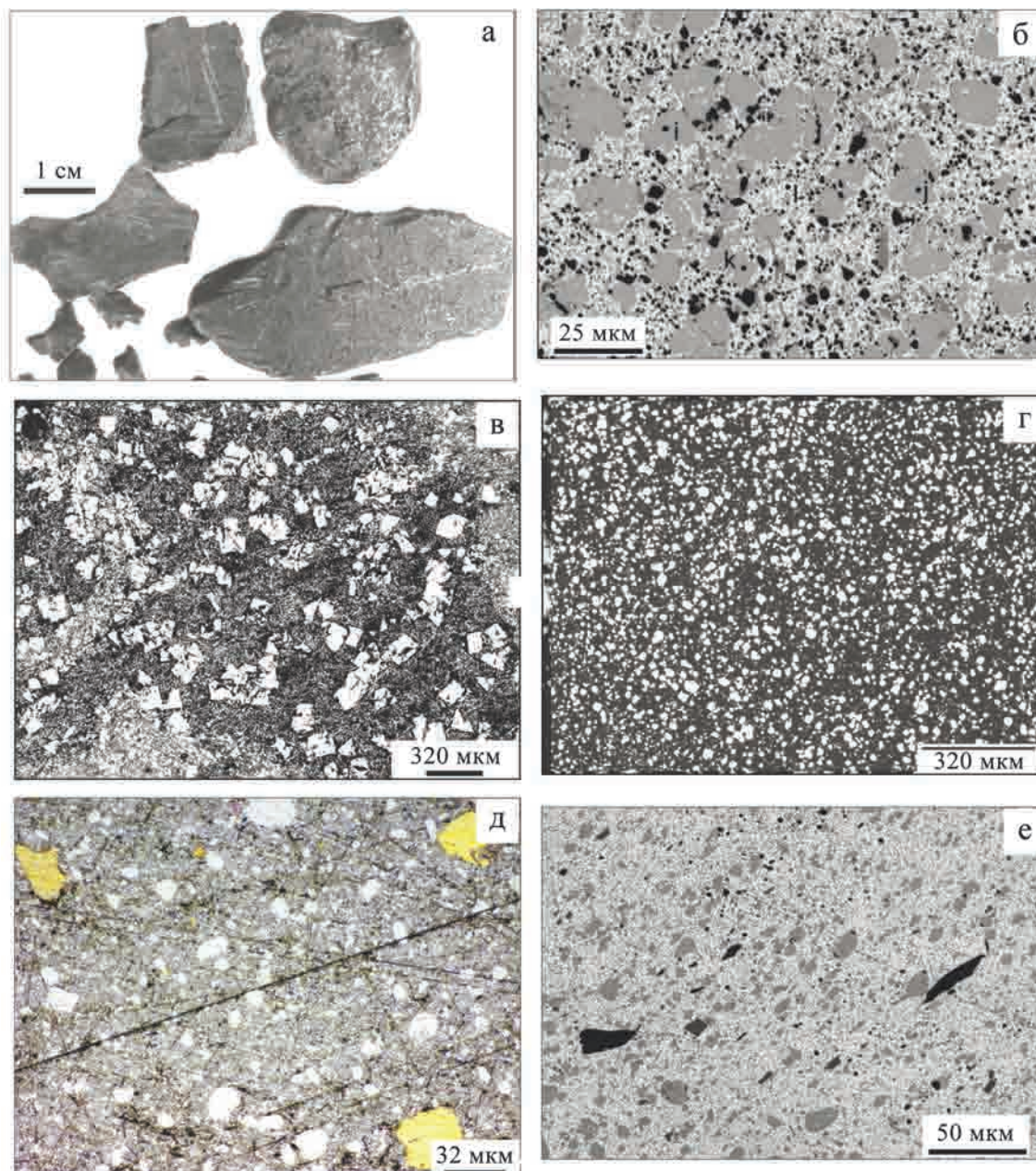


Рис. 2. Стистаит в пластинках природного Sn-Sb-Pb сплава из Северо-Светлинской россыпи.

а – фото пластинок природного сплава; б – изометричные сечения кристаллов стистаита (темно-серое) в свинцовой матрице (светло-серое), площадь зерен стистаита на фото 25.2% (черное – зерна кварца); в – микровкрапленники кристаллов стистаита (белое) в сурьмяно-оловянистой свинцовой матрице, площадь зерен стистаита на фото 38%; г – равномерное распределение кристаллов стистаита (белое) в свинцовой матрице, площадь зерен стистаита на фото 30%; д – вкрапленники самородной меди (ярко-желтое) и стистаита (светло-серое) в сурьмяно-оловянистой свинцовой матрице (серое); е – ориентированное расположение микровкрапленников стистаита (темно-серое), самородной меди и фазы $\text{Cu}_3(\text{Sn}, \text{Sb})$ (черное) в сурьмяно-оловянистой свинцовой матрице (светло-серое). б, е – BSE изображения на микроскопе СЭМ РЭМ-МА-202 М; в, г, д – фото в отраженном свете.

Fig. 2. Stistaites in plates of natural Sn-Sb-Pb alloy from the Severo-Svetlinsk placer.

а – the photo of plates of a natural alloy; б – isometric sections of stistait crystals (dark gray) in a lead matrix (light gray), the area of stistait grains in the photo is 25.2% (black – quartz grains); в – phenocrysts of stistait crystals (white) in an antimony-tin lead matrix, the area of stistait grains in the photo is 38%; г – uniform distribution of stistait crystals (white) in the lead matrix, the area of stistait grains in the photo is 30%; д – phenocrysts of native copper (bright yellow) and stistait (light gray) in the antimony-tin lead matrix (gray); е – oriented allocation of micro-phenocrysts of stistait (dark gray), native copper and the $\text{Cu}_3(\text{Sn}, \text{Sb})$ phase (black) in the antimony-tin lead matrix (light gray). б, е – BSE images on the microscope SEM REMMA-202 M; в, г, д – a photo in reflected light.

Таблица 1. Средний состав минералов из пластинок природного полиметаллического сплава Северо-Светлинской россыпи, мас. %**Table 1.** The average composition of minerals from the plates of natural polymetallic alloy of the Severo-Svetlinsk placer, wt %

Компонент	Анализы							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Cu	0.69	0.06	0.47	58.11	86.07	3.14	Н. д.	32.30
Sn	6.62	38.75	41.06	32.90	Н. д.	Н. д.	Н. д.	40.31
Sb	5.69	47.39	43.89	8.14	Н. д.	Н. д.	Н. д.	23.74
Pb	85.50	13.24	11.02	—	Н. д.	Н. д.	Н. д.	1.86
As	—	—	3.05	—	Н. д.	Н. д.	Н. д.	—
Al	Н. д.	Н. д.	Н. д.	Н. д.	6.79	1.42	Н. д.	Н. д.
Fe	Н. д.	Н. д.	Н. д.	Н. д.	5.12	80.38	97.73	Н. д.
Si	Н. д.	Н. д.	Н. д.	Н. д.	0.18	11.46	0.08	Н. д.
Mn	Н. д.	Н. д.	Н. д.	Н. д.	0.27	2.87	0.41	Н. д.
Ni	Н. д.	Н. д.	Н. д.	Н. д.	0.22	0.25	0.09	1.09
Cr	Н. д.	Н. д.	Н. д.	Н. д.	Н. д.	0.42	0.35	Н. д.
Zn	Н. д.	Н. д.	Н. д.	Н. д.	0.24	Н. д.	Н. д.	Н. д.
n	21	44	8	37	30	6	6	5
Сумма	97.90	99.44	99.49	99.15	98.89	99.94	98.66	99.30

Примечание. Н. д. – нет данных, n – число анализов для подсчета средних, прочерк – не обнаружено. 1 – самородный свинец с примесями Cu, Sn, Sb; 2 – свинцовистый стистаит; 3 – мышьяковисто-свинцовистый стистаит; 4 – неназванная фаза $Cu_3(Sb,Sn)$; 5 – самородная медь с примесями Al, Fe, Si, Mn, Ni, Zn; 6 – самородное железо с примесями Cu, Al, Si, Mn, Ni, Cr; 7 – феррит с примесями Si, Mn, Ni, Cr из включений в самородной меди; 8 – сурьмянистый соросит.

Note. Н. д. – no data, n is the number of analyses to calculate the average, dash – not found. 1 – native lead with impurities of Cu, Sn, Sb; 2 – lead stistaite; 3 – arsenic-lead stistaite; 4 – unnamed phase $Cu_3(Sb,Sn)$; 5 – native copper with impurities Al, Fe, Si, Mn, Ni, Zn; 6 – native iron with impurities Cu, Al, Si, Mn, Ni, Cr; 7 – ferrite with impurities Si, Mn, Ni, Cr from inclusions in native copper; 8 – antimony sorosite.

30 об. %. Около 1–3 об. % пластинок приходится на удлинённые овальные или пластинчатые кристаллы редкого природного минерала, еще не получившего своего названия и отвечающего составу с формулой $Cu_3(Sb, Sn)$ (см. табл. 1, ан. 4). Желтым цветом (см. рис. 2е) выделяются более редкие, но заметно более крупные порфировидные зерна с резким преобладанием в их составе меди (см. табл. 1, ан. 5), содержащие примеси Fe и Al (до 5–7 мас. %), местами насыщенные округлыми мелкими включениями самородного железа с примесью Si, Mn, Ni, Cr (до 0.4 мас. %) (см. табл. 1, ан. 7). Отдельные зерна в сечениях прямоугольной или удлиненной овальной формы слагает железо, близкое по составу к ферриту из гранитоидов (Баженов и др., 2001), в отличие от включений в меди, содержащих значительную примесь Si, Cu, Mn, Cr, Al, Ni (см. табл. 1, ан. 6). Из массы изученных препаратов удалось обнаружить всего пять зерен сурь-

мянистого соросита, содержащего незначительную примесь Pb (см. табл. 1, ан. 8). Важно отметить присутствие в свинцовой матрице угловатых мелких (до 5 мкм) выделений кварца, заметных на BSE-изображениях (см. рис. 2б). Они рассредоточены неравномерно, их количество не превышает 1–2 об. %. За исключением стистаита, перечисленные выше металлические фазы в свинцовой матрице пластинок распределены неравномерно, различаются также по величине индивидов. Нередко такие выделения имеют округленные или изъеденные основной массой очертания (см. рис. 2в, г).

Особенности морфологии и состава стистаита из Северо-Светлинской россыпи

Кристаллы стистаита довольно равномерно распределены в свинцовой матрице. В большинстве случаев они не соприкасаются друг с другом, что может свидетельствовать об одновременном появлении зародышей кристаллов стистаита во всей массе расплава. Зерна стистаита формируют порфировидную структуру сплава (см. рис. 2б–е), весьма напоминающую порфировую структуру стекловатых вулканитов, вкрапленники которых разъедаются основной массой породы. Это приводит к появлению зазубренных поверхностей на гранях кристаллов (рис. 3). Порфировидные выделения стистаита в поперечнике достигают 7–36 мкм, а в матрице свинца они не превышают 0.3–3.0 мкм.

Сечения кристаллов стистаита большей частью короткопризматические, ромбоидальные и прямоугольные (см. рис. 2б–г), что противоречит справочным данным (Николаева и др., 1970; Handbook..., 2001) о принадлежности этого минерала к кубической сингонии. Исследования (Rose, 1981; Noren et al., 2006) также показывают, что структура стистаита, вероятнее всего, является ромбической или тригональной (<http://www.webmineral.com>). Наши наблюдения косвенным образом подтверждают такое предположение.

Микроскопическим анализом установлены две разновидности стистаита: свинцовистая (см. табл. 1, ан. 2) и мышьяковисто-свинцовистая (см. табл. 1, ан. 3). В изучаемых нами образцах резко преобладает свинцовистый стистаит (табл. 2, ан. 1–8), как и в образцах из траппов Сибири (Округин и др., 1981) и из ксенолитов перидотитов в кимберлитовой брекчии трубки “Ленинград” в Якутии (Ковальский, Олейников, 1985) (см. табл. 2, ан. 18–21). В пять раз реже встречаются мышьяковисто-свинцовистые стистаиты (см. табл. 2, ан. 9–12). Стистаит из кварцевых жил месторождения Кумак (см. табл. 2, ан. 17) тоже оказался мышьяковисто-свинцовистым (Новгородова, 1983). Во всех случаях стистаит ассоциирует с выделениями самородного олова и свинца, интерметаллидами меди-олова-свинца-сурьмы.

Таблица 2. Представительные анализы стистаитов из разных местонахождений в России, мас. %

Table 2. Representative analyses of stistaites from various locations in Russia, wt %

Компонент	Анализы											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Cu	1.12	—	—	0.25	—	—	—	—	2.89	—	0.90	—
Sn	40.32	37.97	37.40	41.82	38.79	38.81	37.97	34.32	42.71	41.25	42.18	39.29
Sb	44.30	47.05	47.95	42.73	47.27	46.69	47.05	39.94	41.08	45.24	44.38	44.25
Pb	14.15	14.87	14.45	15.35	13.11	13.50	14.87	24.95	8.51	11.07	7.56	14.03
As	—	—	—	—	—	—	—	—	3.91	2.48	4.44	2.09
Сумма	99.89	99.89	99.80	100.15	99.17	99.00	99.89	99.21	99.10	100.04	99.46	99.66
Формульные коэффициенты (a.p.f.u.)												
Cu	0.045	—	—	0.010	—	—	—	—	0.109	—	0.034	—
Sn	0.860	0.822	0.809	0.902	0.840	0.843	0.822	0.784	0.861	0.863	0.856	0.838
Sb	0.922	0.993	1.012	0.898	0.998	0.989	0.993	0.889	0.807	0.922	0.879	0.920
Pb	0.173	0.184	0.179	0.190	0.163	0.168	0.185	0.327	0.098	0.133	0.088	0.171
As	—	—	—	—	—	—	—	—	0.125	0.082	0.143	0.141

Компонент	Анализы											
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
Sn	51.75	54.49	52.85	55.08	35.75	43.39	33.60	39.18	40.86	56.38	55.42	
Sb	37.47	40.75	39.05	36.53	46.47	45.42	47.39	48.20	40.82	44.13	44.41	
Pb	10.62	4.31	7.20	7.54	9.63	12.18	16.92	10.21	19.67	—	—	
As	—	—	—	—	3.35	—	—	—	—	—	—	
Сумма	99.84	99.55	99.10	99.15	95.20	100.99	97.91	97.59	100.85	100.51	99.83	
Формульные коэффициенты (a.p.f.u.)												
Cu	—	—	—	—	—	—	—	—	0.004	—	—	
Sn	1.097	1.127	1.112	1.159	0.778	0.917	0.751	0.852	0.891	1.134	1.123	
Sb	0.774	0.822	0.801	0.750	0.986	0.936	1.033	1.021	0.867	0.866	0.877	
Pb	0.129	0.051	0.087	0.091	0.120	0.147	0.217	0.127	0.238	—	—	
As	—	—	—	—	0.115	—	—	—	—	—	—	

Примечание. 1–12 – стистаиты из сурьмяно-оловянных свинцовых пластинок Северо-Светлинской россыпи, Пластовский район Челябинской области: 1–8 – свинцовистый стистаит, 9–12 – мышьяково-свинцовистый стистаит; 13–16 – свинцовистый стистаит из оловянно-свинцовых микросферул дресвы биотитовых гранитов Кисегачского массива в Ильменских горах, берег оз. Бол. Миассово; 17 – мышьяково-свинцовистый стистаит из кварцевых жил в Кумакском районе Оренбургской области (Новгородова, 1983); 18, 19 – свинцовистый стистаит из траппов Сибири (Округин и др., 1981); 20, 21 – свинцовистый стистаит из ксенолитов перидотитов в кимберлитовой брекчии трубки “Ленинград”, р. Омонос, Якутия (Ковальский, Олейников, 1985); 22, 23 – стистаит из россыпи на р. Баимка, Западная Чукотка (Barkov et al., 2006). Анализы 1–16 выполнены В.А. Котляровым, СЭМ РЭММА-202 М. Прочерк – не обнаружено. Формульные коэффициенты рассчитаны на основе суммы катионов, равной 2.

Note. 1–12 – stistaites from antimony-tin lead plates from the Severo-Svetlinskaya placer in the Plast district of Chelyabinsk region: 1–8 – lead stistaites, 9–12 – arsenic-lead stistaites; 13–16 – lead stistaites from tin-lead microspherules from the biotite granite of the Kisegach massif in the Ilmeny Mountains, the shore of lake Bol. Miassovo; 17 – arsenic-lead stistaites from quartz veins in the Kumak district Orenburg region (Novgorodova, 1983); 18, 19 – lead stistaites from traps of Siberia (Okругin et al., 1985); 20, 21 – lead stistaites from xenoliths in the kimberlite breccia of the “Leningrad” pipe on the river Omonos, Yakutiya (Koval’sky, Oleinikov, 1985); 22, 23 – stistaites from the placer on the river Baïmka in Western Chukotka (Barkov et al., 2006). The analyses 1–16 were performed by V.A. Kotlyarov with an electronic scanning microscope REMMA-202 M. Dash – not found. Formula coefficients (a.p.f.u.) are calculated based on the sum of cations equal to 2.

Как правило, большинство микровкрапленников стистаита из сплава интерметаллидов Северо-Светлинской россыпи достаточно однородны по строению, но нередко можно видеть очень мелкие (<2 мкм) включения самородного Pb или фазы состава Cu₃(Sn, Sb), аналогичные тем, что слагают обособленные зерна в окружающей свинцовой матрице (рис. 4).

Методом лазерной абляции (LA-ICP-MS) изучено распределение рассеянных элементов в свинцовой матрице одной из пластинок (табл. 3). Среднее содержание основных элементов (мас. %): Pb –

69.00, Sn – 14.61, Sb – 14.86. Эти данные близки тем, что получены ранее методом ААА для смеси фрагментов разных пластинок (см. выше). Обращают на себя внимание необычно высокие содержания в свинцовой матрице Al, Si, Cu, Zn, As, Ag, In, Cd.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МИКРОСФЕРУЛЫ ИЗ ГРАНИТОВ КИСЕГАЧСКОГО МАССИВА

В точке с координатами 55°10'29.7" с. ш., 60°17'30.9" в. д. у северного берега оз. Бол. Миассо-

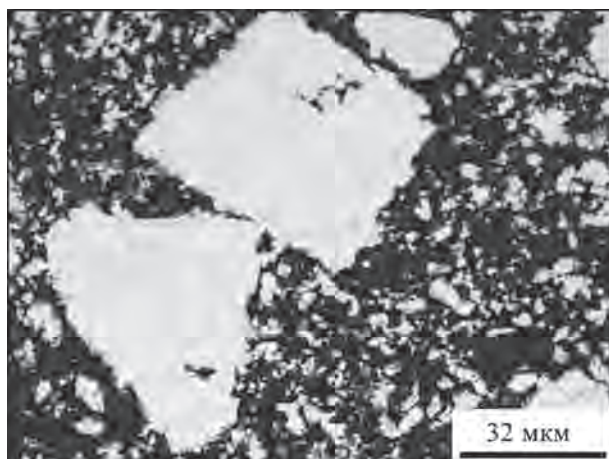


Рис. 3. Микровкрапленники стистайта (белое) в свинцовой матрице пластинки интерметаллидов (черное).

Зазубренные очертания граней кристаллов стистайта. BSE-изображение.

Fig. 3. Microphenocrysts of stistaite (white) in the lead matrix (black) of the intermetallic plate.

Serrated outlines of the faces of stistaite crystals. BSE image.

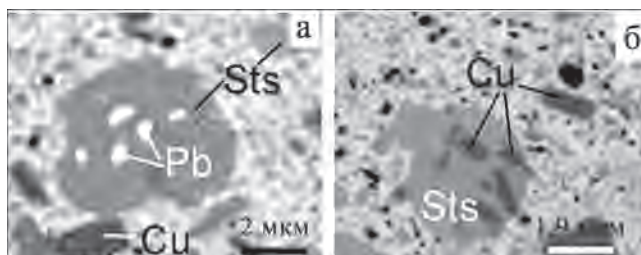


Рис. 4. Включения в кристаллах стистайта из Северо-Светлинской россыпи.

а – включения самородного свинца, б – включения фазы состава $\text{Cu}_3(\text{Sn}, \text{Sb})$.

Sts – стистайт, Pb – самородный свинец, Cu – фаза $\text{Cu}_3(\text{Sn}, \text{Sb})$. Черные угловатые зерна на этом рисунке и на рис. 5, 6, 8б – частицы карбида кремния и алмаза из полировальных порошка и пасты.

Fig. 4. Inclusions in crystals of stistaite from the Severo-Svetlinsk placer.

а – inclusions of native lead, б – inclusions of the phase of composition $\text{Cu}_3(\text{Sn}, \text{Sb})$.

Sts – stistaite, Pb – native lead, Cu – phase $\text{Cu}_3(\text{Sn}, \text{Sb})$. Black angular grains in this figure and in Fig. 5, 6, 8б – particles of silicon carbide and diamond of polishing powder and paste.

Таблица 3. Содержание элементов в свинцовых пластинках Северо-Светлинской россыпи на Южном Урале, г/т

Table 3. Content of elements in lead plates of the Severo-Svetlinskaya placer in the South Urals, ppm

Проба	Al	Si	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Au	Ba
1	280	710	36	7800	219	416	73	2.6	27
2	390	260	46	8900	193	396	181	3.5	28
3	230	1130	53	7100	217	428	132	1.6	33
4	700	570	71	12600	131	2910	115	1.3	31
5	143	400	83	14700	99	2452	114	3.2	28
Среднее	348	614	58	10220	172	1320	123	2.4	29
Проба	La	Ce	Cd	In	Sn	Sb	Pb	Bi	Te
1	10	127	528	552	148 700	162300	674 000	406	13
2	6	77	720	503	140 000	151000	697 000	417	15
3	16	139	551	528	138 000	150700	700 000	417	9
4	7	13	34	609	145 000	129000	708 000	417	14
5	3	0.5	27	640	158 900	149800	671 000	421	—
Среднее	8.4	71	372	566	146 120	148560	690 000	415	10.2

Примечание. Анализы выполнены Д.А. Артемьевым методом LA-ICP-MS на масс-спектрометре Agilent 7700х.

Note. Analyses performed by D.A. Artemiev by method LA-ICP-MS on an Agilent 7700x mass spectrometer.

во (Ильменский заповедник, Миасский городской округ, Челябинская область, Россия), в пляжной зоне у п-ова Сайма, сложенного биотитовыми гранитами с кварцевыми жилами и ксенолитами кварцитов, базитов и метагипербазитов, пески содержат угловатые осколки кристаллов как из самих гранитов (кислый плагиоклаз, кварц, циркон, рутил, титанит, спессартин-альмандин), так и из ксено-

литов кристаллосланцев (ставролит, кианит, куммингтонит, кварц, гранаты), габбро-амфиболитов и метагипербазитов (пироп-альмандин, гроссуляр-альмандин, магнезиогорнбленд, тремолит, актинолит, ильменит). Большинство из них имеют резкие ребра, нередко сохраняют первоначальную кристаллографическую огранку и не несут следов окатанности и дальнего переноса.

Единичные сферические металлические зерна (3–5 шт. на 20 л песка) обнаружены при просмотре тяжелого шлиха пляжного песка. Здесь преобладают черные с блестящей поверхностью шарики, редко их сростки преимущественно железистого состава. Более редки зеленовато-серо-желтые овальные с округлыми выступами и шероховатой поверхностью зерна Pb-Sn состава, шарики железо-марганец-титанового силикатного стекла, лишь иногда обнаруживаются шарики самородного свинца. Все эти разновидности округлых зерен встречаются совместно в составе одной пробы песка. Небольшие размеры, округлые и сферические формы этих об-

разований позволяют применить к ним обобщающий термин “микросферулы” (Лукин, 2013). В заметных количествах такие микросферулы встречаются лишь в локальных участках береговой линии вдоль обнажений гранитов. Это может указывать на приуроченность микросферул либо к какой-то особой разновидности гранитов, либо к некоторым пегматитовым или кварцевым жилам среди них.

Внимание привлекают зеленовато-желтые свинцово-оловянные микросферулы. Форма их обычно овальная, удлинённая, с округлыми выступами (рис. 5а). Их поперечник меняется в пределах 0.4–2.4 мм. Строение микросферул Pb-Sn состава одно-

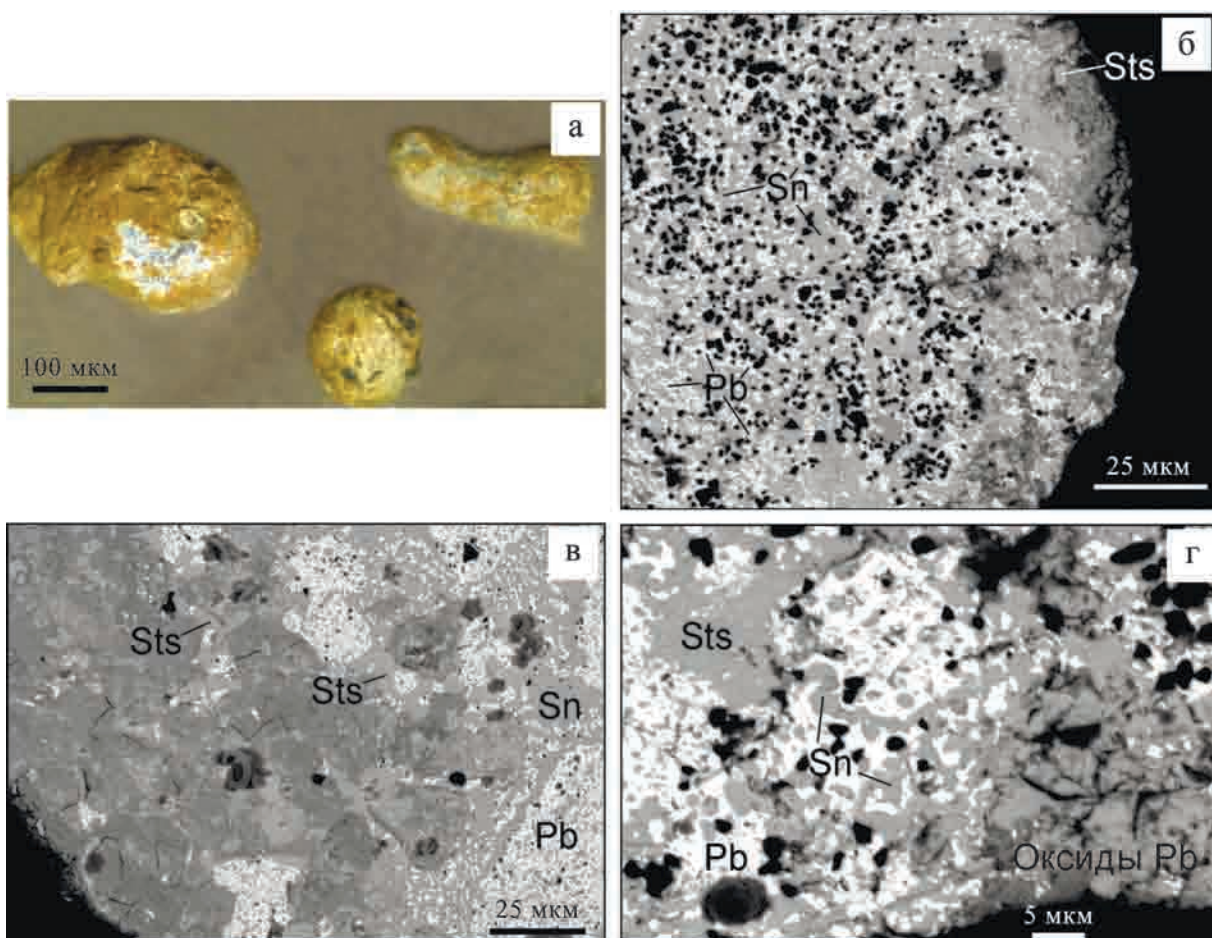


Рис. 5. Стистаит из свинцово-оловянных микросферул из прибрежного песка биотитовых гранитов Кисегачского массива.

а – фото свинцово-оловянных микросферул, содержащих зерна стистаита; б – кристаллы стистаита (Sts) в краевой оксидно-оловянной (Cst) кайме микросферулы Sn-Pb состава; в – пятнистые выделения стистаита, олова и свинца в кайме микросферулы касситеритового состава; изометричные зерна свинца (белое) содержат мелкие вроски олова (серое); г – сложной формы срастания стистаита, олова и свинца в краевой части свинцово-оловянной микросферулы. б–г – BSE изображения.

Fig. 5. Stistaites from lead-tin microspherules from coastal sand of biotite granite of the Kisegach massif.

а – photo of lead-tin microspherules containing grains of stistaites; б – stistait crystals (Sts) in the marginal tin oxide rim of the microspherule of Sn-Pb composition; в – spotted allocation of stistait, tin and lead in the rim of microspherules of cassiterite composition; isometric lead grains (white) contain small inclusions of tin (gray); г – complicated shape of intergrowth of stistait, tin and lead in the edge of the lead-tin microspherule. б–г – BSE images.

типное. На BSE-изображениях поперечных срезов микросферул отчетливо выделяются более светлое ядро и темная кайма вокруг него. Видна (рис. 5б) призматически-зернистая структура ядра, сложенная кристаллами свинцовистого олова (табл. 3, ан. 1), промежутки между ними заполнены мелкими выделениями оловянистого свинца (см. табл. 4, ан. 2) сложной формы. Преимущественно к ним приурочены скопления очень мелких (2–5 мкм) угловатых зерен кварца. В центральной части таких микросферул иногда наблюдаются маломощные прослои очень редко встречающейся в земных условиях бронзы, имеющей состав (мас. %): Cu – 36.25, Sn – 64.02 (среднее из трех определений).

Внешняя кайма микросферул имеет пятнистую текстуру и неоднородный состав (см. рис. 5б, в). Основную массу ее составляет гидроксид свинца, диагностированный по резкому преобладанию в анализе PbO (74.98 мас. %) и низкой сумме определенных компонентов (83.11 мас. %, см. табл. 4, ан. 3) с переменным содержанием примесью и SnO₂ (до 7.49–12.0 мас. %). Пятна сложной формы образуют выделения оксидов олова (см. табл. 4, ан. 5) с примесью Pb и Cl. В самой внешней части каймы обнаружены отдельные призматические кристаллы (см. рис. 4б) свинцовистого стистаита (см. табл. 2, ан. 13–16). Граница между преимущественно Pb-Sn ядром микросферул и их преимущественно Sn-Pb каймой отчетливая, но не резкая. В целом по направлению от середины микросферул к их краям содержание Sn заметно уменьшается. В составе минералов каймы иногда появляется заметная примесь Sb, нередко присутствует Cl (до 2.2–11.0 мас. %). В количестве менее 1.0–2.7 мас. % местами отмечена примесь P, Si, Al, Fe, Zn, Cu в виде оксидов. Оптическую картину срезов микросферул интерметаллидов (см. рис. 2–5) затушевывают многочисленные угловатые черные зерна, оказавшиеся частицами карбида кремния и алмаза из полировальных порошка и пасты.

Как и большинство зерен стистаита из Северо-Светлинской россыпи, стистаиты из микросферул с оз. Бол. Миассово являются свинцовистыми (см. табл. 2, ан. 13–16), но содержания Pb в них (4.31–10.62 мас. %) заметно меньше, чем в стистаитах россыпи (13.11–24.95 мас. %). Соотношения атомных количеств Sb и Sn в сравниваемых минералах также весьма различаются: в стистаитах из россыпи Sb преобладает над Sn, а в стистаитах из микросферул соотношения Sn и Sb обратные. В преимущественно свинцовых по составу пластинках из россыпи стистаитом сложено около трети объема породы, тогда как в преимущественно оловянных по составу микросферулах из гранитов стистаит играет очень незначительную роль, концентрируясь в периферических оболочках микросферул. Следует отметить заметную роль в составе минералов микросферул хлора, особенно в их внешних

оболочках. Присутствие карбоната в краевых частях микросферул подтверждается вскипанием отдельных участков при воздействии на них соляной кислотой.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показывают существующие обзоры нахождения самородных металлов и их сплавов (Новгородова, 1983; Лукин, 2013), они распространены в самых различных магматических, гидротермально-метасоматических, метаморфизованных осадочных породах, в космических телах, залежах углеводородов и др. На примере самородных Pb, Sn, Sb и их соединений это продемонстрировано Н.Н. Кривицкой с соавторами (1995). Логичным представляется предположение об их кристаллизации в пределах тройной системы Sn–Sb–Pb. Выявленные нами стистаиты обнаружены в специфических образованиях, в которых их ранее не находили. В первую очередь это свинцовистые и мышьяковистосвинцовистые стистаиты, встреченные совместно в составе пластинок самородного свинца из Северо-Светлинской россыпи. После их обнаружения сразу же возник вопрос об их природе.

Природа свинцовых пластинок из Северо-Светлинской россыпи

Наиболее распространенным и ныне является мнение об их техногенном источнике. Никого почему-то не смущало ни огромное количество (6000 кг!) этого “свинца”, ни то, что он вымывался из отложений в стенке карьера на глубине 18 м и происходило это в течение всего сезона добычи, ни находка подобных пластинок в пробах из глубоких разведочных шурфов и скважин на площади россыпи (Попова и др., 2010). Важно отметить, что “свинец” извлекался из пород, заполняющих древнюю карстовую депрессию, возраст нижних частей которых является позднемеловым (Колисниченко, Попов, 2008). На территории Южного Урала, в том числе и в “Русской Бразилии”, присутствуют следы старинных и древних металлургических производств (Зайков и др., 2013). Источниками металла для них были хромитсодержащие и сульфидсодержащие руды. В то время, как и сейчас, на описываемой территории сколько-нибудь значительных рудопроявлений олова и сурьмы не было. По указанным причинам считать, что в пределах Северо-Светлинской россыпи обнаружены следы древнего свинцово-оловянного металлургического производства в виде пластинок интерметаллических сплавов свинца, олова и сурьмы, оснований нет.

Сомнения в техногенном происхождении пластинок свинца исчезли после исследования их состава и структуры (см. выше). Пластины на 69% состоят из Pb, на 29% – из Sn и Sb, на 1–3% – из Cu

и других примесных элементов (см. табл. 3), среди которых отмечены необычно высокие содержания In, Bi, Cd, Zn. Особенно поражает количество индия (в среднем 566 г/т). Серы в сплаве не установлено, поэтому можно говорить об отсутствии в нем выделений сфалерита, с которым обычно ассоциирует индий. В природных условиях индий, как и другие перечисленные элементы, является типоморфным для кислых магматических пород и гидротермальных полиметаллических руд (Гамянин и др., 1981; Новгородова, 1983; Кривицкая и др., 1995). Такого состава сплавов современная металлургия Челябинской области не выпускает, не было этого и в прошлом, поскольку сырьё для выплавки сплавов свинца, олова и сурьмы на этой территории нет. В этом смысле никакого сравнения не может быть с составами антифрикционных сплавов (бabbitов), которые производятся на основе Sn с добавлением не более 8–16% – Sb, до 3–6% – Cu, иногда до 1% Na и Ca (Шпагин, 1956).

Порфировое сложение пластинок аналогично серийно-порфировым структурам вулканических пород (Лапин, Фролова, 1992). Вкрапленники в пластинках слагают 68% объема породы и представлены они очень редкими минералами: стистаитом, сороситом, фазой состава $Cu_3(Sn, Sb)$, самородными медью и железом, ферритом и магнетитом. Их морфология подобна вкрапленникам из лав (оплавленные грани, наличие кристаллических включений более высокотемпературных фаз). Отметим, что подобных структур и составов в известных металлургических сплавах не описано (Мальцев, 1970). Форма пластинок, их микропорфировая структура, ориентированное расположение частиц интерметаллидов (см. рис. 2е), присутствие изогнутых прослоев с разной крупностью зерна, наличие четких границ между ними, плоские поверхности пластинок и их резкие ограничения – все указывает на расплавленное состояние вещества, слагающего пластинки. Следы течения расплава проявляются в виде валиков коробления на поверхностях пластинок. Их плоские ограничения и параллельные стенки могут свидетельствовать о перемещении расплава по тонким (менее 5 мм) трещинам во вмещающей породе и застывании в них в форме прожилков. Поскольку свинцовые пластинки находятся среди отложений, заполняющих карстовую депрессию, логично предположить, что вмещающими для прожилков были карбонатные породы, распространенные в окружающих толщах (см. рис. 1). При их растворении и дезинтеграции фрагменты прожилков попадали в формирующиеся терригенные отложения, заполнявшие аллювиально-карстовые депрессии рельефа. В том же Пластовском районе в 11.5 км юго-восточнее Северо-Светлинской россыпи располагается Покровское месторождение, локализованное в позднемеловых серых и черных песчано-глинистых отложениях, заполняющих

карстовую воронку глубиной до 110 м в мраморах (Колисниченко, Попов, 2008, с. 166). В глинах наблюдаются мелкие ветвящиеся прожилки галенита и сфалерита, желваки и галька этих же минералов, обломки кварца.

Мы полагаем, что рудные минералы здесь являются реликтами жильных тел, ранее рассекавших мраморы. Прожилки при разрушении превращались в скопление рудных пластинок. Неподалеку на левом берегу р. Каменки в мраморах Андреевского рудника сохранились жилы и большие гнезда сфалерита и галенита. Сказанным подтверждается частое присутствие в мраморах Пластовского района рудных полиметаллических прожилков. Видимо, сходная минерализация в виде прожилков была и среди мраморов, на месте которых возникла карстовая депрессия, заполненная осадками Северо-Светлинской россыпи.

Канонической формулой стистаита является $SnSb$ (Handbook..., 2001), в которой предполагается заметное превышение количества атомов Sn над атомами Sb (Николаева и др., 1970; Barkov et al., 2006). Однако стистаиты из россыпи (см. табл. 2, ан. 1–12), как и из траппов Сибири (Округин и др., 1981), из ксенолитов перидотитов в кимберлитовой брекчии трубки “Ленинград” (Ковальский, Олейников, 1985), характеризуются преобладанием Sb над Sn (см. табл. 2, ан. 18–21). Экспериментальное изучение фазовой диаграммы Sn–Sb (Norén et al., 2006) показало существенную изменчивость состава такого твердого раствора от $Sn_{0.60}Sb_{0.40}$ до $Sn_{0.46}Sb_{0.54}$, что и осуществляется в природных сплавах, отвечающих по составу стистаиту. Особенностью рассматриваемых стистаитов Урала является повсеместное присутствие в них существенной примеси Pb и наличие разновидностей с примесью As. Колебания в содержании основных элементов (Sn, Sb) относительно невелики, у примесных элементов (Pb, Cu, As) они значительно больше (табл. 5). Особый интерес вызывают довольно многочисленные выделения минерала, по своему составу отвечающего формуле $Cu_3(Sb, Sn)$. Такой минерал уже был обнаружен в ксенолитах перидотитов кимберлитовой трубки “Ленинград” в Якутии (Ковальский, Олейников, 1985). К сожалению, из-за очень мелких размеров зерен структура минерала не определена, и он относится к категории неназванных.

По морфологии минералов-вкрапленников, их взаимоотношениям со свинцовой матрицей и другими минералами отчетливо устанавливается порядок кристаллизации этого расплава интерметаллидов. Он полностью соответствует снижению температуры плавления элементов и их соединений: самородное Fe → феррит → самородная Cu → фаза $Cu_3(Sn, Sb)$ → соросит → стистаит → эвтектика Pb–Sn–Sb. Это можно наблюдать по соотношению минералов в составе вкрапленников в свинцовой матрице пластинок (рис. 6). Наиболее ранней фазой

Таблица 5. Колебания состава стистаитов из пластинок в Северо-Сетлинской россыпи (микронзондовые определения), мас. %

Table 5. Fluctuations of the compositions of stistaite from plates in the Severo-Svetlinsk placer (microprobe analyses), wt %

Элемент	1	2
Cu	0–1.2	0–2.89
Sn	34.30–41.82	39.29–42.71
Sb	40.55–50.89	41.08–45.35
Pb	10.56–17.09	7.56–14.05
As	–	1.89–4.44
n	44	8

Примечание. 1 – свинцовистый стистаит, 2 – мышьяковисто-свинцовистый стистаит; n – число анализов для подсчета средних; прочерк – не установлено.

Note. 1 – lead stistaite, 2 – arsenic-lead stistaite; n is the number of analyses to calculate the average; dash – not found.

в расплаве явились каплевидные выделения самородного железа, заключенные в зернах самородной меди, позже кристаллизовались соросит и самородный свинец, затем – стистаит (см. рис. 4б). На диаграмме состояния системы Pb–Sb–Sn (рис. 7) температура кристаллизации стистаита из сферул на Миассово находится в пределах 380–400°C, а из пластинок в Северо-Светлинской россыпи – 380–420°C.

Приведенные данные свидетельствуют в пользу природного происхождения описанного нами уникального сплава интерметаллидов.

Природа микросферул из песка гранитов

В песке биотитовых гранитов у берега оз. Миассово мы обнаружили уникальную для Урала ассоциацию микросферул железистого, свинцово-оловянно-сурьмяного состава и высокотитанистых сте-

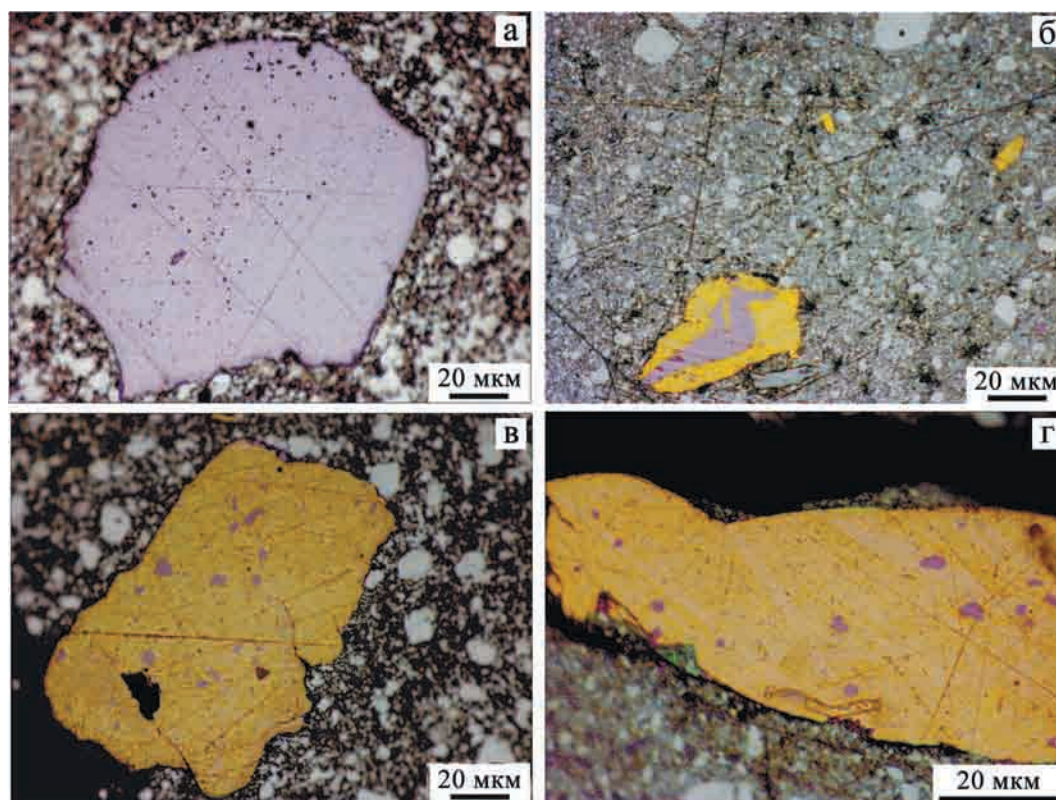


Рис. 6. Порфириовидные выделения минералов в сплаве интерметаллидов из пластинок Северо-Светлинской россыпи.

а – зерно феррита; б – вкрапленник самородной меди с крупным включением самородного железа; в, г – вкрапленники самородной меди с каплевидными включениями самородного железа. Светло-серое – стистаит, оранжевое – самородная медь, фиолетовое – феррит и самородное железо. Микрофото в отраженном свете.

Fig. 6. Porphyry allocations of minerals in the alloy of intermetallic compounds from plates in the Severo-Svetlinsk placer.

а – ferrite grain; б – native copper phenocryst with large inclusions of native iron; в, г – native copper phenocrysts with drop-shaped inclusions of native iron. Light gray – stistaite, orange – native copper, violet – ferrite and native iron. Microphoto in reflected light.

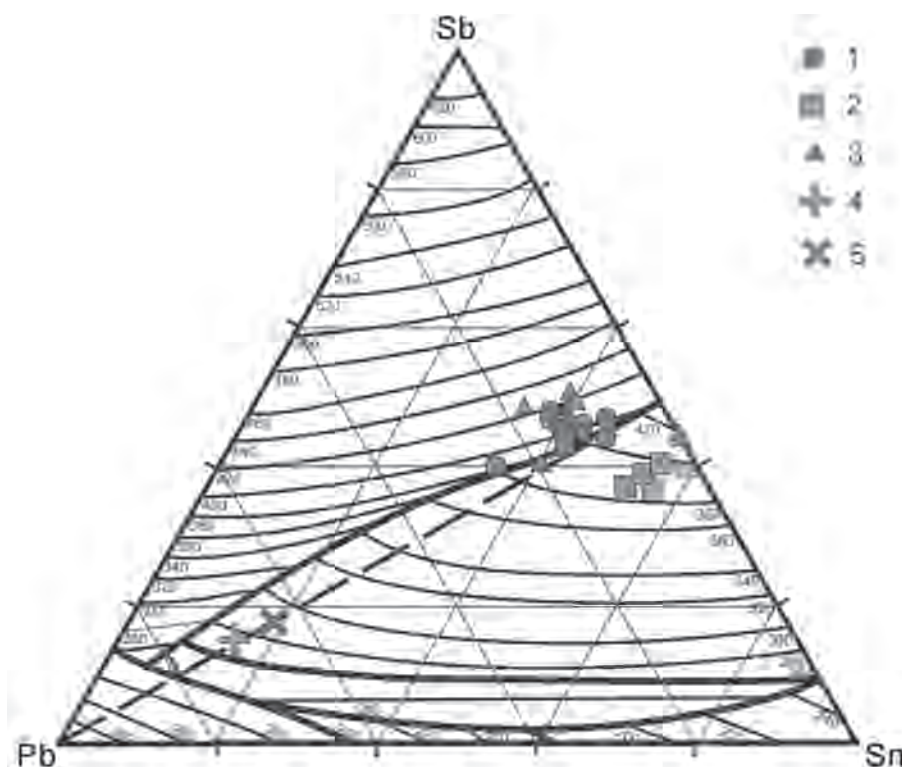


Рис. 7. Диаграмма состояния системы Pb–Sb–Sn (Мальцев, 1970, рис. 127).

Составлена по данным из табл. 2. 1 – стистаиты из пластинок Северо-Светлинской россыпи (ан. 1–12), 2 – стистаиты из микросферул Миассово (ан. 13–16), 3 – стистаиты по литературным данным (ан. 17–23), 4 – состав сплава интерметаллидов из пластинок россыпи по данным LA-ICP-MS (см. текст), 5 – состав сплава интерметаллидов из пластинок той же россыпи по данным ААА (см. текст).

Fig. 7. The state diagram of the Pb–Sb–Sn system (Mal'tsev, 1970, Fig. 127).

Compiled according to data from Table 2. 1 – stistaites from Severo-Svetlinsk plate (an. 1–12), 2 – stistaites from microspherules of Miassovo (an. 13–16), 3 – stistaites according to literature data (an. 17–23), 4 – composition of the alloy of intermetallic compounds from plates according to data LA-ICP-MS (see text), 5 – composition of the alloy of intermetallic compounds from the sme plates according to A.A.A. data (see text).

кол. Они встречаются совместно в тяжелой фракции песка в объеме одной пробы. Наибольшее скопление микросферул наблюдалось в составе тонких прослоев песка, обогащенных осколками кристаллов граната, амфиболов, рутила, титаниита, кварца, олигоклаза в пределах узкой (около 5 м) береговой полосы. Многие из них сохранили первичную кристаллографическую огранку, другие имеют угловатые очертания, резкие ребра, не несут следов окатанности. Более того, на поверхности микросферул металлов и стекол сохраняются тонкие детали структур и скульптуры (рис. 8а). Только в этой полосе берега встречались довольно многочисленные идиоморфные с двумя головками крупные (до 1–2 мм) прозрачные незональные кристаллы циркона бесцветной или слабой светло-коричневой окраски, резко отличающиеся от обычных для здешних гранитов мелких (до 0.2 мм) удлиненных призм зональных цирконов. Из этого следует вывод о малой мощности обособленного тела пород, залегающего

среди гранитов, подвергшегося размыву и располагавшегося относительно близко.

В большинстве случаев каждая разновидность микросферул слагает индивидуальные зерна с собственной сферической поверхностью. Удалось все же отыскать сростки микросферул разного химического и минерального состава, разной структуры. В частности, это сростки железистых и стекляных сфер (см. рис. 8д, е), ядра самородного железа в стеклянной оболочке (см. рис. 8г). На поверхностях железистых и стеклянных микросферул сохраняются участки покрывавших их пленок самородного свинца (см. рис. 8е). В одном случае обнаружено изометричное зерно кварца с включением симплектитового срастания рутила и кварца (рис. 9б, г). В сростках сферул (см. рис. 8д) видно, что железистая сфера внедрилась в еще не отвердевшую к этому моменту стеклянную сферу. Все эти факты однозначно указывают на формирование сферул разного состава практически одновременно

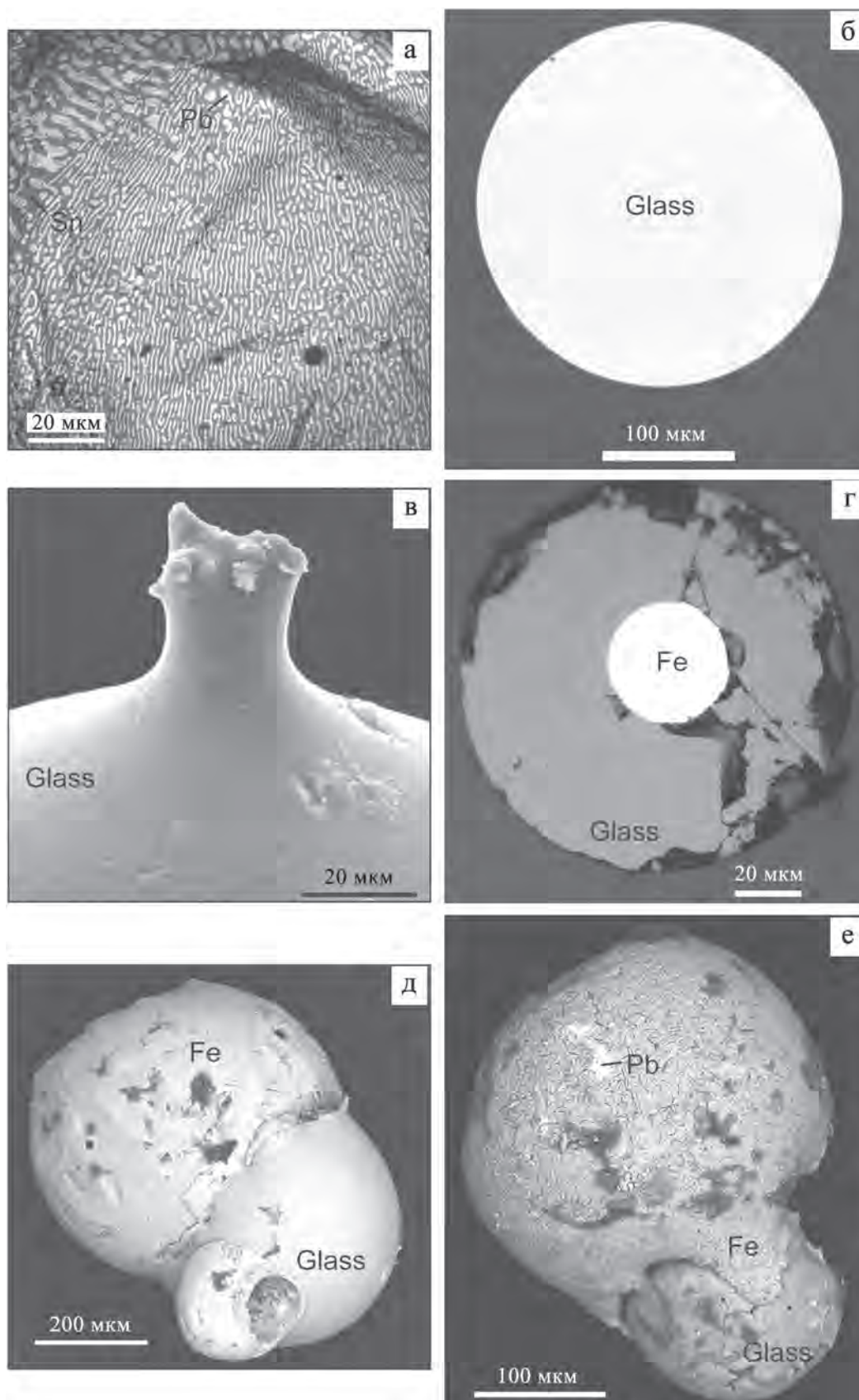


Рис. 8. Сохранение сферул интерметаллического сплава, стекла и железа из песка гранитов Кисегачского массива на берегу оз. Миассово.

а – эвтектическое срастание самородного свинца (Pb) и олова (Sn) в сферуле сплава интерметалла; б – сферула стекла (glass) однородного сложения; в – “ножка” на поверхности сферулы стекла; г – округлое ядро железа (Fe) в центре сферулы стекла; д – сrostок сферул стекла и железа; на поверхности корки сохранились участки пленки самородного свинца; е – ядро слившихся сферул сложено стеклом, а их общая корка – железом. BSE-изображение.

Fig. 8. Cohabitation of intermetallic alloy spherules, glass and iron from granite sand of the Kisegach massif on the shore of Lake Miassovo.

а – eutectic intergrowth of native lead (Pb) and tin (Sn) in the spherule of the intermetallic alloy; б – glass spherule of homogeneous massive shape; в – “leg” on the surface of the glass spherule; г – rounded core of iron (Fe) in the center of the glass spherule; д – intergrowth of spherules of glass and iron; there are a portions of the membrane of native lead on the surface of the crust; е – the core of the merged spherules is composed by glass, and their common crust is made by iron. BSE image.

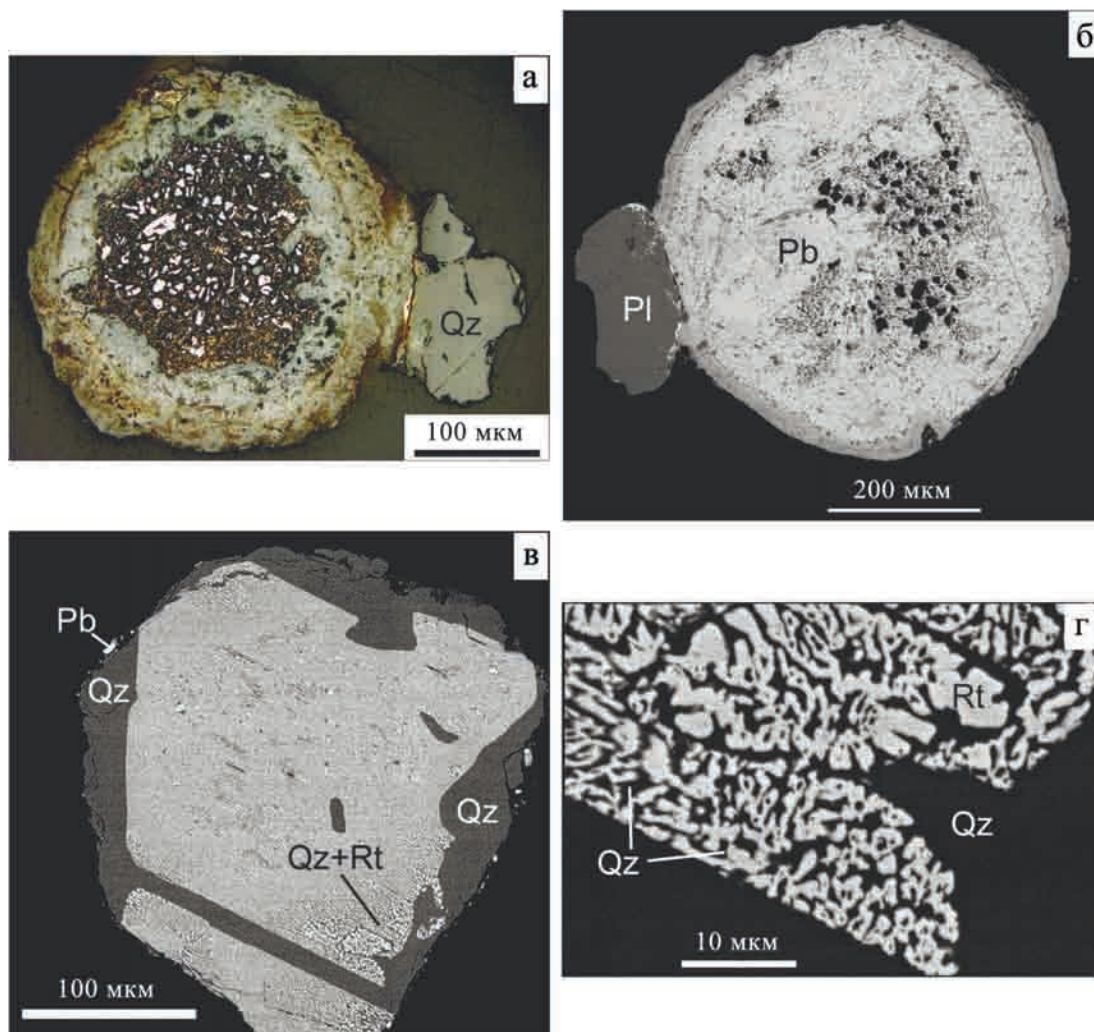


Рис. 9. Детали строения микросфер свинца и кварца из песка гранитов Кисегачского массива на берегу оз. Миассово.

а – концентрически-зональное строение шарика самородного свинца с каймой оксида свинца в срастании с зерном кварца (Qz), фото в отраженном свете; б – шарик самородного свинца с каймой оксида свинца (глётта) в срастании с зерном олигоклаза (Pl); в – зерно кварца с ядром из симплектитового срастания кварца с рутилом (Rt); г – фрагмент участка симплектитового срастания рутила и кварца. BSE-изображение.

Fig. 9. Details of the structure of microspheres of lead and quartz from granite sand of the Kisegach massif on the shore of Lake Miassovo.

а – concentric-zonal structure of a ball of native lead with a rim of lead oxide with a quartz grain (Qz) soldered to its surface, photo in reflected light; б – a ball of native lead with a rim of lead oxide (litharge) and oligoclase grain (Pl) soldered to its surface; в – the quartz grain with a core from symplectite intergrowth of quartz with rutile (Rt); г – a fragment of the symplectite intergrowth of rutile and quartz. BSE image.

в результате общего для них процесса. Тем самым опровергаются предположения об искусственном происхождении таких мелких шарообразных тел (капли припоя, брызги от сварки металлов, охотничья дробь и др.).

О среде, в которой формировались микросферы, могут свидетельствовать сростки шариков свинца с зернами кварца и олигоклаза (см. рис. 9в, г), а также содержание микроэлементов в сферах стекла. Весь набор рассеянных элементов в сферах характерен для гранитоидных пород (Гамянин и др., 1981) и гидротермальных золото кварцевых жил (Новгородова, 1983; Кривицкая и др., 1995). Сферы подобного состава достаточно хорошо изучены в продуктах эксгальций современных вулканов, а также в их корневых зонах (Сандиминова, 2008). Поражает сходство состава высокотитанистых силикатных стекол из песка гранитов на Миассово (рис. 10а) и из кислых вулканических пород Курил и Камчатки (рис. 10б). Стекла с Ми-

ассово содержат необычно большое количество летучих (Cl, S) и редких рассеянных элементов (Li, V, Cr, Zr, Nb, REE) (табл. 6), а железистые сферы очень бедны Ni. Все это, с учетом сонахождения их со сферами легкоплавких Sn и Pb, позволяет отличать их от сферул космического происхождения (Цельмович и др., 2010). В свете сказанного можно заключить, что ни один из известных космических или промышленных источников (космическая пыль, шлейфы метеоритов и комет, дымы металлургических заводов, капли припоев, разбрызгивание капель металлов при сварке, охотничья дробь, отходы древних металлургических производств) не может сравниться по составу с описанными нами микросферами самородных металлов (Fe, Pb, Sn, Sb) и титанистых силикатных стекол. Очень большое содержание летучих (Cl, S, As) в сферах стекла из Миассово указывает на их формирование в газонасыщенной среде. Это согласуется с обстановкой образования подобных сферул в кор-

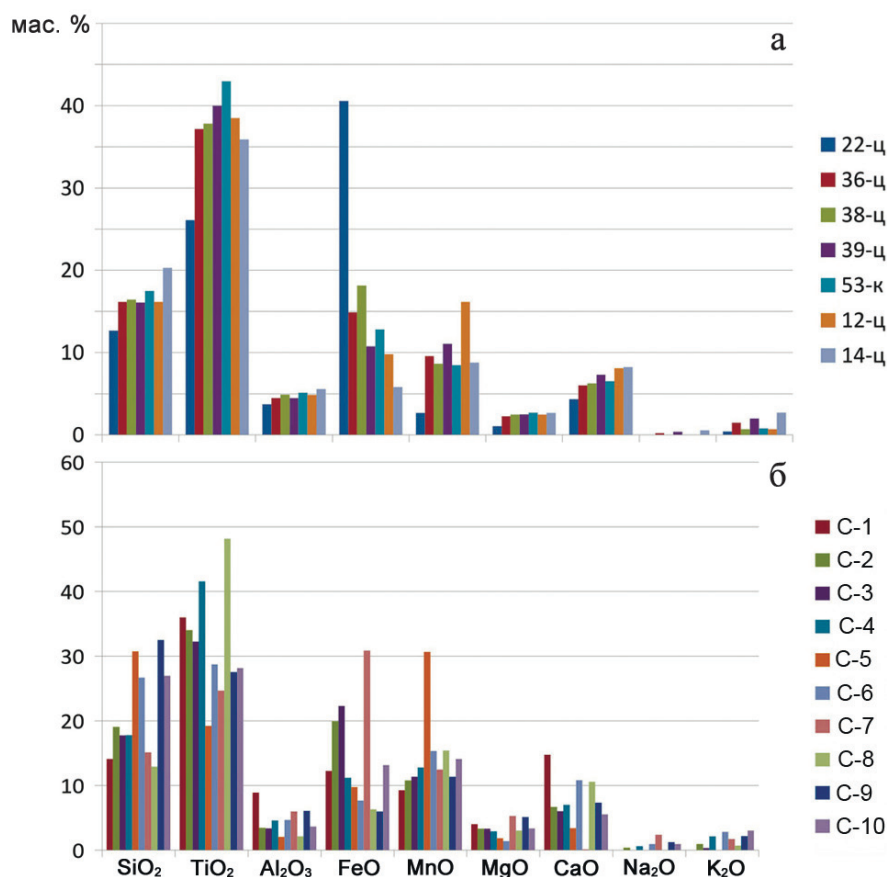


Рис. 10. Сравнение составов высокотитанистых силикатных стекол с оз. Миассово, Южный Урал (а) и Курильских островов и Камчатки (б).

а – наши данные, б – заимствовано из (Сандиминова, 2008).

Fig. 10. Comparison of the compositions of high-titanium silicate glasses from Lake Miassovo, South Urals (a) and Kuril Islands and Kamchatka (b).

a – our data, б – borrowed from (Sandimirova, 2008).

Таблица 6. Содержание рассеянных элементов в сферулах стекла из песка гранитов, г/т

Table 6. Content of trace elements in spherules of glass from granite sand, ppm

Проба	Li	S	Cl	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Pr	Nd
1	93	323	155	516	410	29	19	9.2	35	5.9	931	753	34	32	66	4.4	12
2	127	803	381	580	605	24	62	23	34	14	915	831	232	6.6	17	2.1	8.3
4	83	376	177	557	1174	24	94	10	28	14	2221	917	102	19	41	4.9	19
5	145	425	213	596	650	35	35	31	33	15	1166	978	94	7.7	32	2.5	10
7	147	384	211	672	896	22	15.5	15	38	23	1533	1142	62	17	37	4.5	18
8	83	355	192	661	965	8.1	33	36	75	16	1666	1059	128	28	28	4.0	14
Проба	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	Au	Pb	Th	U	ΣREE
1	1.5	0.28	1.2	0.18	1.2	0.23	0.76	0.13	1.0	0.16	30	66	0.29	1.6	5.6	6.8	121.7
2	1.9	0.41	2.1	0.36	2.6	0.55	1.8	0.27	2.0	0.32	27	48	513	181	6.9	8.2	46.4
4	3.3	0.47	2.5	0.39	2.6	0.55	1.9	0.31	2.4	0.39	62	71	0.33	0.43	10	9.9	98.4
5	2.3	0.47	2.4	0.4	2.8	0.58	1.8	0.29	2.2	0.34	36	65	0.33	0.10	9.3	10	66.2
7	4.1	0.76	4.1	0.67	4.5	0.9	2.9	0.43	3.3	0.51	48	78	0.43	0.27	16	11	99
8	2.9	0.59	2.7	0.43	3.1	0.63	2.1	0.33	2.7	0.43	49	74	0.35	1.4	11	11	90

Примечание. Анализы выполнены Д.А. Артемьевым методом LA-ICP-MS на масс-спектрометре Agilent 7700х.

Note. Analyses performed by D.A. Artemiev by method LA-ICP-MS on an Agilent 7700x mass spectrometer.

невых зонах вулканов (Филимонова, 1985; Сандиминова, 2008). А.В. Округин с коллегами (1981, с. 200) полагают, что "...каплевидная и шаровидная формы проявления самородного железа и некоторых цветных металлов прямо свидетельствуют о расплавной природе их вещества и свободно взвешенном нахождении обособлений самородных фаз в магме". Кристаллизация самородных фаз (железо, медь, феррит) начинается в мантийных условиях и продолжается во внутрикамерной обстановке до температуры 183°C (Округин и др., 1981). Можно согласиться с представлениями М.И. Новгородовой (1983), Л.Г. Филимоновой (1985) и Е.И. Сандимировой (2008), что сферулы самородных металлов и стекла образуются в условиях восстановительной среды во флюидно-магматических системах "...в результате быстро протекающих газотранспортных реакций, которые способствуют расщеплению вещества на несмешивающиеся компоненты по типу ликвации и приводят к образованию рудных, рудно-силикатных и силикатных капель расплава" (Сандимирова, 2008). По нашему мнению, такие условия могут возникать при формировании кварцевых жил в остававшихся горячих гранитных массивах.

Суммируя сказанное, можем заявить, что описанные нами пластинки свинца с включениями интерметаллидов Pb-Sn-Sb и микросферулы железа, олова, свинца и сурьмы, а также высокотитанистого силикатного стекла имеют природное происхождение. Нами уже описывались микросферулы титанистого силикатного стекла с включениями капель самородного железа в среднедевонских субвулканических телах трахибазальтов из Сакмарской зоны Казахского Урала (В.Г. Кориневский, Е.В. Кориневский, 2019).

Неоднократно зафиксированное повышенное содержание Cl (до 2.2–11.0 мас. %) на периферии микросферул объясняет преимущественно оловянный их состав, появление здесь выделений касситерита, преобладание Sn в составе стистаита (см. табл. 2, ан. 13–16), поскольку Sn переносится преимущественно в форме хлоридов. Принадлежность Pb-Sn микросферул к гранитоидным породам доказывается наличием "приваренных" к свинцовой оболочке микросфер отдельных кристаллов кварца и олигоклаза (см. рис. 9а, б), присутствием тонких пленок Pb и Sn на поверхности изометричных зерен кварца. Нахождение кристаллов самородного Sn в центральной части микросферул (см. рис. 4б), наличие Cl на их периферии также свидетельствуют в пользу предположения, что сферы Pb-Sn-Sb-состава формировались из эманаций (флюидов) гранитной магмы, для которой эти элементы характерны. Сферические шарики из субграфических сростаний Pb и Sn встречаются как в кернах измененных кварцевых диоритов золоторудного месторождения Березняки на Южном Урале (Сначев, Кузнецов, 2009), так и в перекрывающих их рыхлых отложениях. В одних шариках резко преобладает Pb (92.66 мас. %), в других – Sn (91.53 мас. %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На Южном Урале сделаны находки редкого интерметаллида стистаита (SnSb) в необычной геологической ситуации. Этот минерал составляет до трети объема пластинок природного сплава свинца. Описаны две разновидности стистаитов: свинцовистая и мышьяковисто-свинцовистая при резком преобладании свинцовистой. Судя по морфологии пластинок, особенностям их микроструктур, они сла-

гали части тонких жилок, а вмещающими породами могли быть карбонатные, после растворения которых образовалась карстовая депрессия, заполненная мезозой-кайнозойскими осадками. Поскольку в 1.5–3 км от россыпи находятся выходы гранитных массивов (см. рис. 1), можно предположить, что они могут быть и среди пород ложа депрессии, а полиметаллические жилы генетически связаны с гранитоидами.

Уникальными являются также находки микросферул Pb-Sn-Sb-состава, обнаруженные в продуктах разрушения гранитоидов Кисегачского массива. Они встречены совместно с преобладающими микросферулами самородного железа и его оксидов, Ti-Mn-силикатных стекол, самородного свинца. В небольших количествах выделения стистаита обнаружены в составе периферических частей свинцово-оловянных микросферул. По преобладанию Sb над Sn в составе стистаита они близки к стистаитам из гранитоидов Северо-Востока России и из золотокварцевых жил Южного Урала и Чукотки. Судя по минералогическим и геохимическим признакам, источником микросферул могли быть кварцевые жилы, залегающие среди гранитоидов.

Стистаиты, встреченные ранее как экзотические образования в нескольких месторождениях России и за рубежом, в свинцовых пластинках из Северо-Светлинской россыпи слагают не менее трети их объема, что в будущем может представлять практический интерес. По сведениям Л. Норена с соавторами (Noren et al., 2006), сплавы на основе Sn-Sb недавно предложено использовать как катоды для литий-ионных батареек. Особую ценность свинцовые пластинки могут приобрести как источник индия. Температура кристаллизации стистаита из сферул на Миассово находится в пределах 380–400°C, а из пластинок в россыпи – 380–420°C. Сплав интерметаллидов застыл при 280–300°C.

Не исключено, что в породах, подстилающих рыхлые отложения Северо-Светлинской россыпи, может находиться коренное месторождение прожилковых руд оловянно-сурьмянисто-свинцовых руд. Для их выявления необходимо проведение поисково-разведочного бурения по довольно густой сети скважин.

Благодарности

Авторы благодарны А.В. Рязанцеву (ГИН РАН, Москва) и Dr. A.J. Locock (University of Alberta, Canada) за информационную помощь, Е.В. Кориневскому – за подготовку иллюстраций, анонимному рецензенту – за ценные советы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Баженов А.И., Полуэктова Т.И., Новоселов К.Л. (2001) Акцессорная самороднометаллическая минерализация гранитоидов юга Западной Сибири и ее петрологическое значение. *Записки ТПУ*, **304**(1), 72–84.
- Гамянин Г.Н., Половинкин В.Л., Лескова Н.В. (1981) Самородные металлы и интерметаллы в гранитоидах рудных структур Северо-Востока СССР. *Самородное минералообразование в магматических процессах*. Якутск, 167–172.
- Зайков В.В., Юминов А.М., Анкушев М.Н., Ткачев В.В., Носкевич В.В., Епимахов А.В. (2013) Горно-металлургические центры бронзового века в Зауралье и Мугоджарах. *Изв. Иркутского госуниверситета. Сер. Геоархеология, этнология, антропология*. Иркутск: Изд-во ИГУ, 174–195.
- Ковальский В.В., Олейников О.Б. (1985) Самородные металлы и природные полиминеральные сплавы меди, цинка, свинца, олова и сурьмы в породах кимберлитовой трубки “Ленинград”. *Докл. АН СССР*, **285**(1), 203–208.
- Колисниченко С.В., Попов В.А. (2008) “Русская Бразилия” на Южном Урале. Минералы долин рек Санарки, Каменки и Кабанки. *Энциклопедия уральского камня*. Челябинск: Санарка, 528 с.
- Кориневский В.Г., Кориневский Е.В. (2019) Металлические микросферулы в трахибазальтах Южного Урала. *Отчет. геология*, (5), 5–10.
- Кривицкая Н.Н., Сахарова М.С., Рябов А.Н., Цепин А.И. (1995) Новые данные об интерметаллических соединениях олова. *Вестн. МГУ, Сер. 4: Геология*, **50**(6), 65–70.
- Лапин Б.Н., Фролова Т.И. (1992) Атлас структур базальтов Мирового океана. Новосибирск: Наука, 261 с.
- Лукин А.Е. (2013) Минеральные сферулы – индикаторы специфического флюидного режима рудообразования и нефтидогенеза. *Геофиз. журн.*, **35**(6), 10–53.
- Мальцев М.В. (1970) Металлография промышленных цветных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 364 с.
- Николаева Э.П., Григоренко В.А., Гагаркина С.Д., Цыпкина П.Е. (1970) О новых природных интерметаллических соединениях олова, сурьмы и меди. *Записки ВМО*, (1), 68–70.
- Новгородова М.И. (1983) Самородные металлы в гидротермальных рудах. М.: Наука, 287 с.
- Округин А.В., Олейников Б.В., Заякина Н.В., Лескова Н.В. (1981) Самородные металлы в траппах Сибирской платформы. *Записки ВМО*, (2), 186–204.
- Попова В.И., Попов В.А., Чуринов Е.И., Новгородцева Т.Ю., Вербская А.В., Колисниченко С.В. (2010) Дополнения к минералогии шлихов из рыхлых отложений Чуксинско-Кучинского и Санарского участков (Челябинская область, Южный Урал). *Уральский минералог. журнал № 17*. Миасс; Екатеринбург: УРО РАН, 67–76.
- Сандмирова Е.И. (2008) Сферические минеральные образования вулканических пород Курильских островов и Камчатки. *Автореф. дисс. ... канд. г.-м. наук*. Петропавловск-Камчатский, ИВиС ДВО РАН, 24 с.
- Сначёв В.И., Кузнецов Н.С. (2009) Геология золото-порфирового месторождения Березняки (Восточно-Уральская мегазона). *Геол. сборник*, № 8. Уфа: УНЦ РАН, 197–203.
- Филимонова Л.Г. (1985) Закономерности развития вулканизма и рудообразования активизированных тихоокеанских окраин. М.: Недра, 159 с.
- Цельмович В.А., Корчагин О.А., Некрасов А.Н., Старченко С.В. (2010) Диагностика происхождения магнитных микросфер. *Палеомагнетизм и магнетизм*

горных пород. Мат-лы Междунар. семинара по проблемам палеомагнетизма и магнетизма горных пород. СПб.: Петродворец, 165-171.

Шпагин А.И. (1956) Антифрикционные сплавы. М.: Металлургия, 320 с.

Barkov A.Y., Martin R.F., Shi L. (2006) New data on type-locality sorosite: compositional variations, zoning, and a revised formula. *Can. Mineral.*, **44**(6), 1469-1480.

Handbook of Mineralogy. (2001) **2**(1), Mineral Data Publishing, 107 p.

<http://www.mindat.org>

<http://www.webmineral.com>

Norén L., Withers R.L., Schmid S., Brink F.J., Ting V.P. (2006) Old friends in a new light: "SnSb" revisited. *J. Slid St. Chem.*, **179**(2), 404-412.

Roduit N. (2014) J MicroVision: Image analysis toolbox for measuring and quantifying components of high-definition images. *Version 1.2.7*, <http://www.jmicrovision.com>

Rose D. (1981) New data for stistaite and antimony-bearing η -Cu₆Sn₃ from Rio Tananá, Colombia. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, (3), 17-126.

REFERENCES

Barkov A.Y., Martin R.F., Shi L. (2006) New data on type-locality sorosite: compositional variations, zoning, and a revised formula. *Can. Mineral.*, **44**(6), 1469-1480.

Bazhenov A.I., Poluektova T.I., Novoselov K.L. (2001) Accessory native metal mineralization of granitoids in the south of Western Siberia and its petrological significance. *Zapiski TPU*, **304**(1), 72-84. (In Russ.)

Filimonova L.G. (1985) Patterns of development of volcanism and ore formation of activated Pacific margins. Moscow, Nedra Publ., 159 p. (In Russ.)

Gamyanin G.N., Polovinkin V.L., Leskova N.V. (1981) Native metals and intermetals in the granitoids from the North-Eastern USSR ore structures. *Native mineral formation in magmatic processes*. Yakutsk, 167-172. (In Russ.)

Handbook of Mineralogy (2001), **2**(1), Mineral Data Publishing, 107 p.

<http://www.mindat.org>

<http://www.webmineral.com>

Kolishnichenko S.V., Popov V.A. (2008) "Russian Brazil" in the South Urals. Minerals of the valleys of the rivers Sanarka, Kamenka and Kabanka. Encyclopedia of the Urals stone. Chelyabinsk, Sanarka Publ., 528 p. (In Russ.)

Korinevsky V.G., Korinevsky E.V. (2019) Metal microspherules in trachybasalts of the Southern Urals. *Otech. Geologiya*, (5), 5-10. (In Russ.)

Koval'sky V.V., Oleinikov O.B. (1985) Native metals and natural polymetallic alloys of copper, zinc, lead, tin and antimony in the rocks of the Leningrad kimberlite pipe. *Dokl. AN SSSR*, **285**(1), 203-208. (In Russ.)

Krivitskaya N.N., Sakharova M.S., Ryabov A.N., Tsepin A.I. (1995) New data on the intermetallic compounds

of tin. *Vestn. Mosk. Univ. Ser. 4: Geol.*, **50**(6), 65-70. (In Russ.)

Lapin B.N., Frolova T.I. (1992) Atlas of basalts structures of the World ocean. Novosibirsk, Nauka Publ., 261 p. (In Russ.)

Lukin A.E. (2013) Mineral spherules — indicators of specific fluid regime of ore formation and naphthidogenesis. *Geofiz. Zh.*, **35**(6), 10-53. (In Russ.)

Mal'tsev M.V. (1970) Metallography of industrial color metals and alloys. Moscow, Metallurgiya Publ., 364 p. (In Russ.)

Nikolaeva E.P., Grigorenko V.A., Gagarkina S.D., Tsyapkina P.E. (1970) On new natural intermetallic compounds of tin, antimony and copper. *Zapiski VMO*, (1), 68-70. (In Russ.)

Norén L., Withers R.L., Schmid S., Brink F.J., Ting V.P. (2006) Old friends in a new light: "SnSb" revisited. *J. Slid St. Chem.*, **179**(2), 404-412.

Novgorodova M.I. (1983) Native metals in hydrothermal ores. Moscow, Nauka Publ., 287 p. (In Russ.)

Okrugin A.V., Oleinikov B.V., Zayakina N.V., Leskova N.V. (1981) Native metals in the traps of the Siberian platform. *Zapiski VMO*, (2), 186-204. (In Russ.)

Popova V.I., Popov V.A., Churin E.I., Novgorodtseva T.Yu., Verbskaya A.V., Kolishnichenko S.V. (2010) Additions to the mineralogy of concentrates from loose deposits of the Chuksinsko-Kuchinsky and Sanarsky sites (Chelyabinsk region, Southern Urals). *Ural'skii Mineralogicheskii Zhurnal*, No. 17. Miass; Ekaterinburg, UB RAS, 67-76. (In Russ.)

Roduit N. (2014) J MicroVision: Image analysis toolbox for measuring and quantifying components of high-definition images. *Version 1.2.7*, <http://www.jmicrovision.com>

Rose D. (1981) New data for stistaite and antimony-bearing η -Cu₆Sn₃ from Rio Tananá, Colombia. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, (3), 17-126.

Sandimirova E.I. (2008) Spherical mineral formations of volcanic rocks of the Kuril Islands and Kamchatka. *Cand. geol. and min. sci. Petropavlovsk-Kamchatsky, IVS DVO RAN*, 24 p. (In Russ.)

Shpagin A.I. (1956) Antifriction alloys. Moscow, Metallurgiya Publ., 320 p. (In Russ.)

Snachev V.I., Kuznetsov N.S. (2009) Geology of the porphyry gold deposit Berezhnyaki (East Ural megazone). *Geol. Sbornik*, No. 8. Ufa, UNTS RAN, 197-203. (In Russ.)

Tsel'movich V.A., Korchagin O.A., Nekrasov A.N., Starchenko S.V. (2010) Diagnostics of an origin of magnetic microspheres. *Paleomagnetism and magnetism of rocks. Materials of the international seminar on paleomagnetism and magnetism of rocks*. St.Petersburg, Petrodvorets Publ., 165-171. (In Russ.)

Zaikov V.V., Yuminov A.M., Ankushev M.N., Tkachev V.V., Noskevich V.V., Epimakhov A.V. (2013) Mining and metallurgical centers of the Bronze Age in the Trans-Urals and Mugodzhary. *Izv. Irkutsk. Gos. Univ. Ser. Geoarkheologiya, etnologiya, antropologiya*. Irkutsk, ISU Publ., 174-195. (In Russ.)