

Э. А. ХАЧАТУРЯН

К ГЕОХИМИИ РУД КОЛЧЕДАННОЙ ФОРМАЦИИ СЕВЕРНОЙ АРМЕНИИ

Изучение вещественного состава и геохимических особенностей руд главнейших серно-медноколчеданных и полиметаллических месторождений Северной Армении позволяет привести некоторые новые данные по распространению в рудах тех или иных элементов и их геохимической характеристике.

Минералогический состав руд рассматриваемой формации довольно детально описан в работах ряда исследователей [3, 6], в связи с чем повторное описание минералогии с характеристикой отдельных минералов считаем излишним. Новые минералы, обнаруженные в рудах серноколчеданных месторождений, описаны в нашей предыдущей статье [8]. Здесь мы ограничиваемся приведением лишь списка гипогенных, гипергенных и нерудных минералов в виде сравнительной таблицы (табл. 1).

Спектральными анализами, произведенными в лабораториях ВСЕГЕИ и Ленинградского Государственного Университета под общим руководством проф. М. М. Клер, в гипогенном минеральном комплексе колчеданных и полиметаллических месторождений установлено наличие следующих 35 элементов:

Литофильные—Mg, Al, Na, K, Ca, Ba, Ti, Be, Zr, Li, Sr, Mn, V, Sn, Y.

Халькофильные—Fe, Cu, Zn, S, Ga, Ge, Pb, As, Se, Ag, Au, Sb, Cd,
Te, Tl, Bi, In.

Сидерофильные—Ni, Co, Mo.

По количественному распространению и форме нахождения все перечисленные элементы могут быть подразделены на следующие группы:

I. Элементы, образующие собственные минералы; S, Fe, Cu, Pb, Zn, Sb, As, Ag, Bi, Sn, Ba, Si, Al, Mg, Ca, Na, K. Эти элементы, в свою очередь, делятся на две подгруппы:

а) ведущие элементы, определяющие реальную промышленную ценность семейства колчеданных руд: Cu—в халькопирите, Fe и S—в серном колчедане, Zn—в сфалерите, Pb—в галените, Ba—в барите, Si—в кварците, Al—в каолините и др.

б) второстепенные элементы: Sb—в тетраэдрите, As—в теннантите, Ag—в аргентите, Bi—в висмутине, виттихените и эмплектите, Sn—в станине и др.

II. Элементы, образующие изоморфную примесь в минералах или встречаемые в неизвестной форме: Ga, Ge, Se, Te, Cd, In, Tl, Y, Be, V. Из них практический интерес могут представить Cd, Se, Te, вероятно также Ge, Ga, Tl, In, получение которых может быть организовано на базе отходов промышленной переработки колчеданных и полиметаллических руд.

Перейдем к характеристике распространения редких и рассеянных элементов, в последовательности порядковых номеров Менделеевской таблицы:

Литий является мало типичным элементом для рассматриваемой формации. Установлен в одной пробе медно-цинковой руды в количестве около 0,03%.

Бериллий. Наличие незначительного количества бериллия в измененных породах и отчасти в окисленных цинковых рудах объясняется его дисперсностью и вхождением в решетку других элементов (Fe^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2}) в связи с полярным изоморфизмом.

Ванадий. В одном случае в барите содержание ванадия доходит до 0,03–0,1%. Для колчеданной формации ванадий нетипичен.

Кобальт является мало типичным элементом, все же в небольших количествах присутствует в различных типах руд. Содержание его колеблется в пределах 0,003–0,01%; установлен в пирите и халькопирите. В серноколчеданном типе руд наличие кобальта, вероятно, связано с присутствием линнеита.

Никель подобно кобальту для колчеданных и полиметаллических руд является мало типичным элементом. Присутствие его констатировано спектральными анализами в пирите, в количестве 0,03–0,1%. Следы никеля отмечаются также в сфалерите и халькопирите серноколчеданного и полиметаллического типов руд.

Галлий для серноколчеданных руд нетипичен, но в серном колчедане отмечается его присутствие в количестве 0,003–0,01%. Примерно в таких же количествах галлий содержится и во вмещающих породах.

В сфалерите галлий присутствует постоянно в количестве 0,003–0,01%, в отдельных случаях это содержание доходит до 0,03%. Его наличие отмечается и в рудах медноколчеданного типа.

Химические анализы, выполненные в лаборатории ИМГРЭ АН СССР, показали следующие содержания галлия (см. стр. 60).

Таким образом, наиболее высокое содержание галлия отмечается в цинковом концентрате.

Германий, наряду с галлием, встречен в сфалерите, в количестве 0,003–0,01% (по данным спектральных анализов).

№№ п/п	№№ проб	Название породы, руды, минерала	Содержание галлия в ‰
1	202	Цинковый концентрат	0,006
2	203	Свинцовый концентрат	0,0025
3	135	Медно-цинковая руда	0,0015
4	85/54	Гранодиорит	0,002

Самостоятельные минералы германия в рудах описываемой формации пока неизвестны. Возможно, что германий в цинковых рудах находится в рассеянном состоянии.

По данным химических анализов, содержание германия в полиметаллических рудах и концентратах низкое.

№№ п/п	№№ проб	Название руды, минерала, концентрата	Содержание германия в ‰
1	55/50	Галенит-сфалеритовая руда	0,0012
2	14/50	Полиметаллическая руда	0,0006
3	37/50		0,001
4	29/50	Сфалерит	0,0012
5	202	Цинковый концентрат	0,00045
6	204	Медный концентрат	0,0003
7	205	Хвосты	0,0004

Мышьяк. Присутствие мышьяка преимущественно в рудах полиметаллического типа объясняется наличием в них сульфосолей-теннантита и энаргита. Содержание мышьяка в сфалерите составляет 0,03—0,1 до 0,3‰, а в блеклой руде 0,3—1,0‰; в количестве до 0,1‰ он отмечен также в руде серноколчеданного типа.

Селен. В литературе имеется много данных о содержании селена в колчеданных, особенно в пирит-халькопиритовых рудах. Таким образом, присутствие селена в различных типах руд данной формации является вполне закономерным явлением. Содержание селена приведено в нижеследующей таблице.

№№ п/п	№№ проб	Название минерала, руды, концентрата	Содержание селена в ‰
1	8	Пирит	0,0340
2	151	Халькопирит	0,0070
3	149	Пирит	0,0020
4	37	Пирит	0,0125
5	77	Пирит	0,0233
6	155 ²	Халькопирит	0,0010
7	155 ¹	Пирит	0,0090
8	55	Пирит	0,0110
9	132	Халькопирит	0,0250
10	140 ¹	Халькопирит	0,0200
11	46 ²	Пирит	0,0160
12	25	Пирит	0,0240
13	204	Медный концентрат	0,0068
14	205	Хвосты	0,0005

Стронций. Геохимическая роль стронция очень сходна с ролью бария, поэтому не случайно, что в барите в количестве до 3—10% почти постоянно присутствует стронций. Небольшое содержание стронция в сфалерите, пирите и галените полиметаллического типа вызвано, повидимому, тесной ассоциацией барита с указанными сульфидами.

Иттрий установлен спектрально в одной пробе чисто отобранного сфалерита в количестве ~0,001%. Вообще иттрий для руд колчеданной формации является нетипичным элементом.

Цирконий. Незначительное содержание циркония (0,003—0,01%) отмечается в различных типах руд и в гидротермально измененных вмещающих породах.

Молибден почти постоянно присутствует в средних пробах и чистых фракциях отдельных минералов полиметаллического типа руд. Содержание его почти кларковое, но местами доходит до 0,01%. Примерно такое же количество Мо содержится в серноколчеданном типе руд.

Следует отметить, что вообще молибден для колчеданной формации нетипичен.

Серебро в заметном количестве присутствует во всех типах руд рассматриваемой формации, однако наиболее характерным является для полиметаллических руд. Присутствие его в полиметаллических рудах вполне закономерно и обусловлено наличием в них самородного серебра, аргентита, серебрясодержащего галенита, блеклой руды и др.

Кадмий геохимически тесно связан с цинком. В рассматриваемой формации кадмий почти постоянно встречается в полиметаллических и медно-цинковых рудах. Содержание его колеблется в пределах 0,1—0,3, часто доходит до 1—3%. Таким образом, кадмий приобретает практический интерес и может быть извлечен при переработке цинковых концентратов.

Индий в виде следов отмечен в сфалерите медноколчеданного типа; в полиметаллическом типе отсутствует, что, повидимому, следует объяснить малой железистостью сфалерита. В количестве до 0,01% индий установлен в серноколчеданной руде.

Олово. Присутствие олова в медно- и серноколчеданных типах руд, несомненно, связано с наличием в них медно-оловянного минерала—станнина ($Cu_2 Fe Sn S_4$)

Содержание Sn обычно ниже кларкового до 0,001%.

Сурьма в заметном количестве (0,03—0,1%) устанавливается преимущественно в полиметаллической руде, что связано с присутствием в них тетраэдрита.

Теллур. Согласно В. М. Гольдшмидту, теллур является типичным халькофильным элементом и подобно большинству других халькофильных элементов, обладает диамагнитными свойствами, которые возрастают в ряду сера—селен—теллур.

Теллур почти постоянно присутствует преимущественно в серноколчеданном типе руд, что объясняется изоморфизмом его с серой.

Присутствие некоторого количества теллура в сульфидах, повидимому, обусловлено ролью селена, который легко замещая серу, в свою очередь, легче, чем сера может заместиться теллуrom.

Содержание теллура в различных минералах и рудах приведено в нижеследующей таблице:

№№ п/п	№№ проб	Название минерала, руды, концентрата	Содержание теллура в ‰
1	8	Пирит	0,0024
2	151	Халькопирит	0,0020
3	149	Пирит	0,0040
4	37	Пирит	0,0033
5	77	Пирит	0,0036
6	155 ²	Халькопирит	следы
7	155 ¹	Пирит	0,0020
8	55	Пирит	0,0080
9	132	Халькопирит	0,0010
10	140 ¹	Халькопирит	0,0017
11	46 ²	Пирит	0,0011
12	25	Пирит	0,0090
13	204	Медный концентрат	0,0022
14	205	Хвосты	0,0004

Золото является характерным элементом почти для всех типов руд рассматриваемой формации и обычно тесно связано с галенитом, халькопиритом и теннантитом.

Выделения самородного золота отмечаются в полиметаллическом и медноколчеданном типах руд.

Таллий спектрально установлен в сфалерите (0,003‰) и пирите (0,03‰) полиметаллического типа руд.

В медно- и серноколчеданных рудах таллий не отмечен. Практическое значение таллия для колчеданной формации пока неясно.

Висмут. Присутствие висмута (0,001—0,003‰) в медно- и серноколчеданных рудах объясняется наличием в них в незначительном количестве рассеянных медно-висмутовых минералов — виттихенита ($3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$) и эмплектита ($\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$).

Из приведенной краткой характеристики видно, что различные типы руд колчеданной формации многими общими чертами минералогического состава руд и их геохимических особенностей объединяются в единую группу.

Геохимические особенности медноколчеданного оруденения определяются значительной концентрацией в нем меди, подчиненным содержанием цинка и свинца. Типичным и в геохимическом отношении интересным является присутствие в заметном количестве золота, серебра, кадмия, галлия, германия, а также кобальта, молибдена, олова, сурьмы, мышьяка, висмута.

В рудах серноколчеданного типа основными элементами являются сера и железо, к которым в убывающем порядке примешиваются медь, цинк и свинец. Кроме селена и теллура, которые являются ха-

раактерными для данного типа, в рудах в незначительном количестве содержатся также титан, ванадий, кобальт, никель, мышьяк, олово, висмут и др.

Полиметаллический тип оруденения характеризуется значительной концентрацией цинка, подчиненным содержанием свинца и меди. В рудах отмечается повышенное содержание серебра и заметное количество золота и кадмия. Кроме них установлены галлий, германий, кобальт, никель, мышьяк, молибден, иттрий, сурьма. Обращает на себя внимание повышенное содержание стронция в тесной геохимической связи с барием и кальцием.

Таким образом, для перечисленных типов руд характерны почти одни и те же ассоциации элементов. Общность минералого-геохимических черт различных типов руд позволяет колчеданную формацию рассматривать как единый геохимический комплекс.

Геологические условия формирования месторождений, морфология рудных тел, характер изменения вмещающих пород, минералогический состав руд в достаточной мере доказывают, что оруденение этого геохимического комплекса связано с деятельностью гидротермальных растворов.

Некоторое разнообразие руд колчеданной формации, повидимому, связано с изменением во времени химических свойств гидротермальных растворов. Общеизвестно, что эти изменения разнообразны и характер их в деталях пока неясен.

Согласно существующим взглядам (Боуэн, Феннер, Смирнов, Ферсман и др.) изменение состава гидротермальных растворов происходит по следующей схеме: первоначально растворы обладают низкой величиной рН и являются кислыми. По мере продвижения, растворы нейтрализуются окружающими породами (особенно карбонатными) и рН постепенно растет: образуются нейтральные или слабо щелочные растворы. Сульфиды, которые не могли выпасть из кислых растворов, при нейтрализации их выделяются и образуют гидротермальные месторождения свинца, цинка, меди и др. Дольше других элементов в растворах удерживаются ртуть, сурьма и мышьяк, которые выпадают из щелочных растворов.

Изменение характера растворов вызывает не только смену одних рудных минералов другими, но и смену жильных минералов: SiO_2 вытесняется CaCO_3 и FeCO_3 , BaSO_4 и др.

В ходе гидротермального процесса намечается уменьшение величины кислородного потенциала: почти весь кислород расходуется в самом начале на образование окислов тяжелых металлов и далее процессы протекают в сероводородной, карбонатной и сульфатной среде.

Для выяснения условий переноса рудообразующего материала (рН растворов) при формировании месторождений колчеданной формации небезынтересно напомнить об экспериментальных данных некоторых исследователей. Алленом и др. [9] доказано, что кислая реакция растворов благоприятствует образованию марказита, а щелочная

реакция способствует возникновению пирита и сфалерита. Позже, Л. Э. Ротман и Е. И. Ефимовой [5] марказит был получен в нейтральных, а пирит или смесь пирита с марказитом—в щелочных растворах.

Таким образом, в обоих случаях экспериментально доказывается, что пирит, сфалерит, может быть и халькопирит, галенит и др. сульфиды образуются в слабо щелочной среде.

Надо полагать, что главная масса колчеданного оруденения рассматриваемой формации также образовалась в результате переноса рудообразующего материала в растворах со слабо щелочной реакцией.

Проведенные нами минералого-геохимические исследования позволяют прийти к выводу, что в геохимическом отношении различные типы руд колчеданной формации обнаруживают много общих черт и объединяются в единый геохимический комплекс. В рудах этой формации установлено наличие от 20 до 23 редких и рассеянных элементов, среди которых определенный интерес могут представить селен, теллур, кадмий, галлий и германий.

Минералогические ассоциации различных типов руд и некоторые геохимические их черты говорят о том, что миграция рудоносных растворов и выпадение из них отдельных соединений происходили в условиях постепенного роста величины рН, т. е. в результате образования слабо щелочных или даже щелочных растворов. В этих условиях выделились сульфиды меди, цинка, свинца и др. элементов, которые образовали типичные медно-серноколчеданные и полиметаллические месторождения.

Институт геологических наук
АН Армянской ССР

Поступила 15 VI 1957 г.

Է. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

ՀՅՈՒՍԻՍԱՅԻՆ ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԿՈՂՇԵԴԱՆԱՅԻՆ ՖՈՐՄԱՑԻՆՅԻ
ԳԵՈՔԻՄԻԱՅԻ ՀԱՐՑԻ ՇՈՒՐՋԸ

Ս. մ փ ո փ ու մ

Հյուսիսային Հայաստանի կոլչեդանային և բազմամետաղային հանքանյութերի միներալոգիական կազմի և գեոքիմիական առանձնահատկությունների ուսումնասիրությունները թույլ են տալիս սրոշ նոր տվյալներ բերել հանքանյութերում այս կամ այն էլեմենտների տարածման և նրանց գեոքիմիական բնութագրման վերաբերյալ:

Բազմաթիվ սպեկտրալ անալիզների շնորհիվ կոլչեդանային և բազմամետաղային հանքավայրերի հիպոգեն միներալային կոմպլեքսում հայտնաբերվել է 35 էլեմենտ:

Հիտոֆիլ — Mg, Al, Na, K, Ca, Ba, Ti, Be, Zr, Li, Sr, Mn, V, Sn, Y.

Խալկոֆիլ — Fe, Cu, Zn, S, Ga, Ge, Pb, As, Se, Ag, Au, Sb, Cd, Te, Tl, Bi, In.

Սիդերոֆիլ — Ni, Co, Mo.

Հստ տարածման և գտնվելու ձևի թված էլեմենտները կարելի է բաժանել հետևյալ խմբերի՝

I. էլեմենտներ, որոնք ներկայացված են իրենց սեփական միներալներով՝ S, Fe, Cu, Pb, Zn, Sb, As, Ag, Bi, Sn, Ba, Si, Al, Mg, Ca, Na, K. էլեմենտների այս շարքը իր հերթին ստորաբաժանվում է երկու ենթախմբի՝

ա) Գլխավոր էլեմենտներ, որոնք որոշում են կոլչեդանային հանքանյութերի արդյունաբերական արժեքը, Cu — խալկոպիրիտում, Fe և S — ծծմբի կոլչեդանում, Zn — սֆալերիտում, Pb — գալենիտում, Ba — բարիտում:

բ) Երկրորդական էլեմենտներ, Sb — տետրաէդրիտում, As — տեննանտիտում, Ag — արգենտիտում, Bi — բիսմութիտում, վիտսիխենիտում և էմպլեկտիտում, Sn — ստաննինում:

II. էլեմենտներ, որոնք հանդիպում են տարբեր միներալների բաղադրության մեջ, իզոմորֆ խառնուրդի կամ անհայտ ձևով՝ Ga, Ge, Se, Te, Cd, In, Tl, Y, Be, V.

Ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ կոլչեդանային ֆորմացիայի տարբեր տիպի հանքանյութերը իրենց միներալոգիական կազմի և գեոքիմիական առանձնահատկությունների մի շարք ընդհանուր նշաններով միավորվում են մեկ խմբում:

Կոլչեդանային ֆորմացիայի հանքանյութերի որոշ բազմազանությունն ըստ երևույթին կապված է հիդրոթերմալ լուծույթների քիմիական հատկությունների փոփոխման հետ: Հանրահայտ է, որ այդ փոփոխությունները շատ բազմազան են և մանրամասնորեն դեռ ուսումնասիրված չեն, քանի որ նրանք կախված են լուծույթների և շրջապատի ապարների փոխազդեցությունից:

Կարելի է ենթադրել, որ կոլչեդանային ֆորմացիայի հանքայնացման գլխավոր մասը առաջացել է թույլ ալկալային լուծույթների կողմից հանք առաջացնող նյութի տեղափոխման հետևանքով, որը բավարար կերպով բացատրվում է Ալլենի և Լ. Ի. Ռոտմանի ու Ե. Ի. Եֆիմովայի կատարած փորձերի տվյալներով: Այդ փորձերի համաձայն պիրիտը, սֆալերիտը և մի շարք այլ սուլֆիդներ առաջանում են ալկալային լուծույթներում:

Այսպիսով, տարբեր տիպի հանքանյութերի միներալոգիական կազմը և գեոքիմիական որոշ նշանները ցույց են տալիս, որ հանքաբեր լուծույթների միգրացիան և նրանցից առանձին միացությունների անջատումը կատարվել է լուծույթի pH-ի աստիճանական աճի հետևանքով: Այդ պայմաններում անջատվել են պղնձի, ցինկի, կապարի և այլ էլեմենտների սուլֆիդները, որոնք առաջացրել են տիպիկ ծծմբա-պղնձակոլչեդանային և բազմամետաղային հանքավայրեր:

ЛИТЕРАТУРА

1. Берг. Г. Геохимия месторождений полезных ископаемых. ОНТИ, 1937.
2. Гевеши Г. Химия и геохимия группы титана. „Основные идеи геохимии“, вып. II, 1935.
3. Магакьян И. Г. Алавердский тип оруденения и его руды. Изд. АН Армянской ССР, 1947.
4. Магакьян И. Г. Рассеянные и редкоземельные металлы. Изд. АН Армянской ССР, 1957.
5. Ротман Л. Э. и Ефимова Е. И. К гидротермальному синтезу сульфидов железа и меди. „Труды 3-го совещания по экспериментальной минералогии и петрографии“. Изд. АН СССР, 1940.
6. Степанян О. С. Ахтальское полиметаллическое месторождение. Изд. АрмФАН, 1938.
7. Ферсман А. Е. Геохимия. т. IV. Госхимиздат, 1939.
8. Хачатурян Э. А. К минералогии серноколчеданных руд Танзутского и Чибухлинского месторождений Армянской ССР. Известия АН Армянской ССР, т. X, № 3, 1957.
9. Allen E. T., Grenzhaw I. L. a. Merwin H. E. Effect of temperature and acidity in the formation of marcasite (FeS_2) and wurtzite. Amer. Journ. Sci., 38, № 227, 1914.