

Р. Н. ЗАРЬЯН

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В РУДАХ КАФАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В течение 1959—1962 гг. нами проводилось детальное минералого-геохимическое исследование медноколчеданных и полиметаллических руд Кафанского месторождения с целью изучения закономерностей распределения и особенностей поведения в них некоторых редких элементов.

В геологическом строении района месторождения принимают участие вулканогенно-осадочные образования средне- и верхнеюрского возраста, представленные различными порфиритами, их туфами и туфобрекчиями. Вулканогенная толща средней юры прорвана многочисленными дайками кварцевых порфиров и альбитофиров, представляющих, по-видимому, корни излияния порфиритов этой толщи. Рудовмещающими породами являются, в основном, окварцованные, серицитизированные и хлоритизированные кварцевые порфириты среднеюрского возраста.

Морфологически медно-полиметаллическое оруденение представлено двумя типами: жильным и прожилково-вкрапленным. В настоящее время около 50% годовой добычи приходится на долю прожилково-вкрапленных руд.

При минералого-геохимическом изучении руд четко устанавливаются два этапа минерализации: основной — постмагматический и второстепенный — гипергенный [1]. В гидротермальном этапе выделяются несколько стадий, характеризующихся совершенно определенной типоморфной ассоциацией минералов (табл. 1).

Среди элементов-примесей Кафанского месторождения можно выделить два основных типа, характеризующихся различным сродством с кислородом и с серой. Здесь рассматривается поведение некоторых редких элементов, геохимические особенности которых характеризуются одним общим свойством — преимущественным сродством с серой. Все они являются типичными металлами (индий, кадмий, галлий, рений, таллий).

Упомянутые выше элементы благодаря своей более или менее четко выраженной халькофильности наиболее широко проявились в сульфидные стадии рудоотложения описываемого месторождения.

Перейдем к более детальному рассмотрению геохимической характеристики некоторых редких элементов — галлия, кадмия, индия, рения и таллия, которые непосредственно связаны с рудообразовательными процессами Кафанского месторождения.

Таблица 1

Стадии минерализации	Рудные и жильные минералы
1. Кварц-пиритовая	Пирит, халькопирит, кварц.
2. Пирит-халькопиритовая	Пирит, халькопирит, борнит, халькозин, ковеллин, сфалерит, теллуrowисмутит, тетрадимит, галенит, кварц и др.
3. Халькозин-борнитовая	Пирит, халькопирит, халькозин, борнит, ковеллин, сфалерит, галенит, кварц и др.
4. Теннантит-энаргитовая	Пирит, халькопирит, теннантит, энаргит, люцонит, борнит, кварц и др.
5. Сфалерит-галенитовая	Пирит, халькопирит, теннантит, тетрадимит, сфалерит, галенит, самородные золото и серебро, теллуриды свинца, висмута, серебра и золота, кварц, карбонат и др.
6. Карбонатная	Кальцит, анкерит, сидерит и доломит.
7. Ангидрит-гипсовая	Гипс, ангидрит.

Галлий в рудах месторождения не образует сколько-нибудь значительных концентраций и представляет собой типичный рассеянный элемент. В гидротермальном процессе выступает как халькофильный элемент. Это объясняется близостью галлия к цинку и, возможно, к закисному железу.

Рассматривая распределение галлия по сульфидным минералам руд месторождения, необходимо указать, что основная масса атомов этого элемента приурочена к сфалеритам, т. е. основным минералом-носителем галлия является цинковая обманка. В других сульфидных минералах (пиритах, халькопиритах, галенитах, халькозинах), концентрация галлия не превышает сотых долей процента (табл. 2).

Примесь галлия в халькозине, галените и алтаите, вероятно, обусловлена наличием в них микроскопических срастаний сфалерта или дру-

Таблица 2

Стадии минерализации и минералы-носители	Кол. спек. ап.	Содержание галлия в процентах	
		от	до
1. Пирит- халькопиритовая			
Халькопирит	31	не обн.	0,001--0,01
Пирит	12	не обн.	0,001—0,01
2. Халькозин-борнитовая			
Халькозин	2	не обн.	0,001—0,01
3. Сфалерит-галенитовая			
Сфалерит	13	0,001—0,01	0,01—0,1
Галенит	7	0,001	0,01
Алтаит	1	0,001	0,001

гих галлиеносных минералов. Учитывая факты концентрирования галлия в халькопирите, можно предположить, что элемент изоморфно входит в структуру халькопирита за счет замещения железа ($\text{Fe}^{2+} — 0,80 \text{ \AA}^{\circ}$, $\text{Fe}^{+} — 0,67 \text{ \AA}^{\circ}$). Однако можно сделать и другое предположение, а именно, что наличие галлия связано с механическими неразделимыми срастаниями галлиеносных минералов с халькопиритом.

На месторождении частота нахождения галлия падает в ряду: клейофан—сфалерит—марматит.

Таким образом, марматиты во всех случаях содержат галлий меньше, чем сфелериты, а сфалериты—меньше, чем клейофаны (табл. 3).

Таблица 3

Минералы	Число проб	Содержание элементов в процентах		
		Кадмий	Галлий	Индий
Клейофан	3	>1,0	0,01—0,1	0,01—0,1
Сфалерит	4	от 0,1 до >1,0	0,001—0,1	0,001—0,1
Марматит	6	0,1—1,0	0,001—0,01	0,001—0,01

В сфалеритах по содержанию кадмия, галлия и индия намечается следующий возрастающий ряд: индий—галлий—кадмий.

Минералы (лимонит, гетит, ярозит) зоны окисления характеризуются весьма незначительными количествами галлия не превышающими тысячных долей процента.

Объяснить наличие в лимоните, гетите и ярозите галлия можно, по-видимому, лишь некоторым геохимическим его сродством с железом.

К а д м и й является специфическим элементом минералов сфалерит-галенитовой стадии минерализации. Основным минералом-коллектором кадмия является сфалерит и лишь незначительная его часть улавливается в галените, пирите, халькопирите и борните. Присутствие этого элемента в количестве 0,001—1,0% и больше полуколичественным спектральным анализом* установлено во всех пробах сфалерита и галенита полиметаллической стадии рудоотложения. В халькопирите, пирите, борните месторождения кадмия встречаются спорадически и обычно не превышают десятых долей процента (табл. 4).

Содержание кадмия в алтаите равно $1 \cdot 10^{-2} \%$. Ряд падения содержания кадмия отвечает последовательности (табл. 4): сфалерит—галенит—пирит—халькопирит—алтаит—борнит.

Значительные концентрации элемента в медных минералах месторождения, по-видимому, объясняются не только наличием в них микровыделений сфалерита, а также замещением меди кадмием по схеме (4).

* Полуколичественные спектральные анализы проводились в спектроскопической лаборатории ИГН АН Армянской ССР под руководством Г. М. Мкртчяна.

Таблица 4

Стадии минерализации и минералы-носители	Кол. спек. ан.	Содержание кадмия в процен- тах	
		от	до
1. Кварц-пиритовая Пирит	8	не обн.	0,001—0,01
2. Пирит-халькопиритовая Халькопирит	31	не обн.	0,001—0,01
Пирит	12	не обн.	0,01—0,1
3. Халькозин-борнитовая Халькопирит	2	не обн.	0,001—0,01
Борнит	5	не обн.	0,001—0,01
4. Теннантит-энаргитовая Пирит	2	0,001	0,01
5. Сфалерит-галенитовая Сфалерит	13	0,1	>1,0
Галенит	7	0,01	0,1
Халькопирит	2	0,01	0,1
Пирит	2	0,001—0,01	0,01—0,1
Алтант	1	0,01	0,01



Повышенные содержания кадмия в галените, объясняются, с одной стороны, присутствием в них микровключений сфалерита, с другой — существующим изоморфизмом между двухвалентными ионами свинца (Pb^{2+}) и кадмия (Cd^{2+}) [5, 6].

На Кафанском месторождении в разновидностях сфалерита концентрация кадмия возрастает в ряду: марматит—сфалерит—клеюфан (табл. 3).

Таким образом, в разновидностях цинковой обманки содержание кадмия повышается с уменьшением в них концентрации железа, марганца и с увеличением содержания цинка. Отношение цинка к кадмию увеличивается в ряду: клеюфан—сфалерит—марматит.

Присутствие кадмия в сульфидных минералах объясняется, во-первых, тесной геохимической связью с цинком, в результате чего основная масса кадмия эндокриптно входит в состав сфалеритов, во-вторых, высоким сродством кадмия с серой, что приводит к накоплению его главным образом в гидротермах.

Индий в постмагматическом этапе фиксируется главным образом в сульфидах—сфалерите, галените, реже халькопирите. Геохимическая история индия тесно связана с цинком. Близость ионных и атомных радиусов индия и цинка способствует их совместной кристаллизации и изоморфному вхождению индия в решетку сфалеритов. Вместе с тем, по ряду особенностей он имеет большое сходство со свинцом, что определяет его нахождение в составе галенитов. Привнос и выделение индия приурочены к полиметаллическим стадиям минерализации. В начале указанной

стадии основная масса индия концентрируется вместе с галлием и кадмием в сфалеритах (0,001—0,1%). В конце этой стадии индий накапливается в галените (0,001—0,01%) и поздних разновидностях сфалерита (табл. 5).

Таблица 5

Стадии минерализации и минералы-носители	Кол. спек. ан.	Содержание индия в процен- тах	
		от	до
1. Пирит-халькопиритовая Халькопирит	31	не обн.	0,001—0,01
2. Сфалерит-галенитовая Сфалерит	13	0,001—0,01	0,01—0,1
Галенит	7	не обн.	0,001—0,01

Результаты полуколичественных спектральных анализов различных разновидностей сфалерита из месторождения показывают, что содержание индия в цинковой обманке в значительной степени зависит от времени образования сфалерита.

На месторождении концентрация индия возрастает в ряду: халькопирит—галенит—сфалерит.

Прежде всего обращает на себя внимание обогащенность индием светлоокрашенных разновидностей цинковой-обманки, в которых количество его в десять раз выше, чем в темноокрашенных разновидностях сфалерита (см. табл. 3). Таким образом, основным минералом-фиксатором индия является сфалерит. Присутствие в цинковых обманках месторождения индия можно объяснить только гетеровалентным изоморфизмом между In_2S_3 и ZnS . Наличие индия в халькопиритах, по-видимому, объясняется не только гетеровалентным изоморфизмом между ионами железа и индия по схеме (3):

$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \leftarrow \text{In}^{3+} + \text{A}^{2+}$ или $2\text{Fe}^{2+} \leftarrow \text{In}^{3+} + \text{A}^+$ (где роль A^{2+} могут выполнять Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , а роль A^+ — серебро и цинк), а также присутствием в них выделений сфалерита.

В цинковых минералах (смитсонит, каламин) зоны окисления месторождения описываемый элемент не образует таких значительных концентраций, как в гипогенных сульфидах. Содержание индия изменяется от тысячных долей процента (смитсонит) до полного отсутствия его в каламине.

Рений характерен для руд месторождения. Проведенные исследования показали, что при многостадийном процессе рудообразования молибден и рений среди минералов Кафана распределяются довольно неравномерно (табл. 6).

Как видно из химических анализов* (табл. 6), в халькопиритах по-

* Химические анализы выполнены в химических лабораториях ИГН АН Армянской ССР и НИГМИ.

Таблица 6

Номера проб	Стадии минерализации и минералы	Хим. ан. в процентах		Отношение Mo/Re
		Mo	Re	
Пирит-халькопиритовая				
482	Пирит	0,0068	0,00002	340:1
464	Халькопирит	0,0003	0,00012	2,5:1
469	Халькопирит	0,0008	0,00010	8:1
471	Халькопирит	0,0003	0,00005	6:1
472a	Халькопирит	0,0007	0,00018	3,8:1
475	Халькопирит	0,0004	0,00007	5,7:1
Теннантит-энаргитовая				
596	Энаргит	0,0073	не обн.	—
Сфалерит-галенитовая				
566	Сфалерит	0,0056	не обн.	—
592	Сфалерит	0,0060	0,000003	2000:1
593	Галенит	0,0140	0,000014	1000:1

стоянно присутствуют молибден и рений. Отношение молибдена к рению для халькопиритов месторождения в целом составляет 3,5 : 1. Отношение молибдена к рению убывает в такой последовательности: сфалерит—галенит—пирит— халькопирит. Вопрос о форме нахождения рения в халькопирите, пирите, галените и сфалерите пока остается открытым.

Следует особо отметить, что в Кафанских медных концентратах обнаруживается рений в пределах от $7 \cdot 10^{-5} \%$ до $1 \cdot 10^{-4} \%$, а в рядовой руде — от $3 \cdot 10^{-5} \%$ до $5 \cdot 10^{-5} \%$.

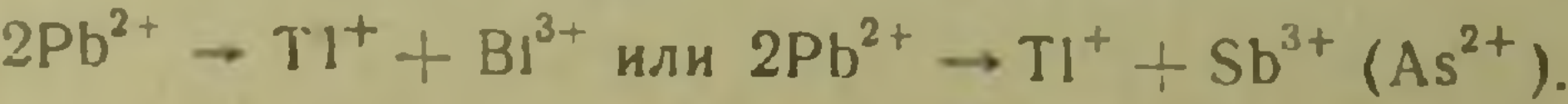
Таллий на месторождении имеет ограниченное распространение. В гидротермальном этапе таллий проявляет халькофильные свойства и, вследствие геохимической близости со свинцом, накапливается в галенитах и других сульфидах. Содержание элемента в галените колеблется примерно от 0,0007 до 0,0020% (табл. 7).

Таблица 7

Минералы	Кол. хим. ан.	Содержание таллия в процентах		
		от	до	среднее
Галенит	3	0,0007	0,0020	0,0012
Халькопирит	2	0,0004	0,0008	0,0006
Пирит	2	0,0002	0,0004	0,0003
Сфалерит	2	не обн.	не обн.	—

Содержание таллия в сульфидах возрастает в следующей последовательности: сфалерит—пирит—халькопирит—галенит.

Вхождение таллия в решетку галенита осуществляется, вероятно, по схеме компенсационного изоморфизма [2]:



В постмагматическом этапе при одновременном выпадении из гидротерм жильных и рудных минералов основная масса, таллия, в силу большей литофильности элемента, очевидно, накапливается в алюмосиликатах вмещающих пород, вызывая тем самым резкую обедненность сульфидов. Имеющиеся в нашем распоряжении анализы минералов показывают, что относительно значительные концентрации таллия на месторождении, как правило, приурочены к участкам богатых свинцово-цинковых руд.

Рассматривая распределение галлия, кадмия, индия, рения и таллия в минералах медноколчеданных и полиметаллических руд, необходимо указать, что основная масса атомов этих элементов в жилах и прожилках месторождения приурочена к рудообразующим минералам, содержащим серу.

В заключение следует отметить, что благоприятными факторами, обеспечивающими максимальное вхождение отмеченных выше редких элементов в структуру минералов, являются температура, давление, формация и первичная обогащенность гидротермальных растворов этими элементами.

Институт геологических наук
АН Армянский ССР

Поступила 5.X.1963.

Ռ. Ն. ԶԱՐՅԱՆ

ՂԱՓԱՆԻ ՊՂԻՆԶ-ԲԱԶՄԱՄԵՏԱՂԱՅԻՆ ՀԱՆՔԱՆՅՈՒԹԵՐՈՒՄ ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՏ ԷԼԵՄԵՆՏՆԵՐԻ ՏՆՂԱՐԱՇԽՄԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ղափանի պղնձի հանքավայրը հանդիսանում է կոլչեղանային հանքանյութերի տիպիկ օրինակ և տարածականորեն կապված է յուրայի հասակի հրաբխածին ապարների հետ:

Ղափանում հանքանյութը ներկայացված է երակային և երակիկա-ցանավոր մորֆոլոգիական տիպերով: Հանքանյութը ձևավորվել է մի քանի ստադիաներում, ընդ որում հիմնական արդյունաբերական նշանակություն ունի պիրիտ-խալկոպիրիտային ստադիան:

Հոգվածում շարադրվում են հանքանյութերի, առանձին միներալների բազմաթիվ քիմիական և սպեկտրալ սնայիդների տվյալները, որոնց հիման վրա նշվում են հանքանյութերում մի քանի հազվագյուտ էլեմենտների տեղաբաշխման հետևալ օրինաչափությունները:

1. Հանքանյութերում հազվագյուտ էլեմենտներ պարունակող միներալներն են՝ սֆալերիտը, պիրիտը, խալկոպիրիտը, գալենիտը և այլն:

2. Հանքավայրի սֆալերիտն ընդհանրապես բնորոշվում է գալիումի, կադմիումի և ինդիումի բարձր պարունակություններով, որոնք տատանվում են 0,001—3,0% սահմաններում: Նշված էլեմենտների ամենաբարձր պարունակությունները նկատվում են կլեոֆանում:

3. Գալիումը, կադմիումը և ինդիումը ցինկի հետ ունեցած իրենց քիմիական կապերի հետևանքով հիդրոթերմալ պրոցեսներում հետևում են ցինկին և իդոմորֆ ձևով տեղակալում նրան սֆալերիտի բյուրեղային ցանցում:

4. Տալիումի ամենաբարձր պարունակությունները նկատվում են դալենիտում, որտեղ նրա միջին պարունակությունը հավասար է 0,0012%:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Зарьян Р. Н. О стадиях минерализации Кафанского медно-полиметаллического месторождения. Изв. АН АрмССР, (геол. и геогр.), 4—5, 1963.
2. Иванов В. В., Волгин В. Ю. Некоторые части геохимии таллия и типы месторождений, благоприятные для его концентрации. Тр. ИМГРЭ АН СССР, вып. 3, 1959.
3. Иванов В. В., Разбнянская А. А. Геохимия индия в касситерито-силикатно-сульфидных рудах. Геохимия, 1, 1961.
4. Иванов В. В. К геохимии кадмия в месторождениях Депутатской группы. Геохимия, 2, 1961.
5. Кузнецов К. Ф. Редкие и рассеянные элементы в рудах некоторых полиметаллических месторождений Нерчинско-Заводской группы (Восточное Забайкалье). Тр. ИМГРЭ АН СССР, вып. 2, 1959.
6. Oftedal I. Untersuchungen über die Nebendesandteile von erzmineralien norwegischer zinkbländ-führende Vorkommen. Norsk. Videnskap. akad. Skrifter, mat, Naturwiss. kl. Nr. 8, 1940.