

Св. С. МКРТЧЯН

ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦА И ЦИНКА В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЭНДОГЕННЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОРЕОЛОВ РАССЕЙНИЯ НА АХТАЛЬСКОМ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ

Свинец и цинк являются главными рудообразующими элементами на Ахтальском месторождении и главными элементами-индикаторами эндогенных ореолов рассеяния. Однако, поведение их в процессе отложения руд и образования эндогенных ореолов разное, что зависит от различия факторов, влияющих на подвижность свинца и цинка в процессе рудоотложения и образования эндогенных ореолов рассеяния.

Если на подвижность свинца и цинка в процессе отложения руд основное влияние оказывают внутренние факторы, в частности физико-химические условия среды: температура, давление, кислотность-щелочность, состав и концентрация растворов и т. д., определяющие форму переноса свинца и цинка и условия их отложения в форме собственных минералов, то на подвижность этих элементов в условиях образования эндогенных ореолов основное влияние оказывают внешние факторы, в частности физико-механические свойства пород, их литологический состав, геолого-структурные особенности месторождений и т. д. Различие факторов, влияющих на подвижность свинца и цинка в условиях отложения руд и образования эндогенных ореолов рассеяния, определяет и различие поведения этих элементов. Так, в рудном теле месторождения наблюдается зональность отложения, о чем свидетельствует различие в соотношении свинца и цинка. С глубиной содержание цинка увеличивается, а содержание свинца — уменьшается. Совершенно обратная картина наблюдается в эндогенных ореолах рассеяния. Цинк, который проявлял невысокую подвижность в условиях рудоотложения, в условиях эндогенных ореолов рассеяния обнаруживает гораздо большую подвижность, чем свинец.

Чем же объяснить большую подвижность цинка и меньшую подвижность свинца при образовании эндогенных ореолов рассеяния?

Известно, что подвижность свинца и цинка в процессе рудоотложения полностью зависит от форм соединений, в виде которых они переносятся и от значений концентраций растворов, из которых они осаждаются в виде самостоятельных минералов. Формы соединений свинца и цинка в растворе зависят от физико-химических условий среды, в которой они переносятся: состава растворов, температуры, давления, кислотности-щелочности среды и т. д. Отложение же свинца и цинка в форме галенита и сфалерита зависит от изменения условий, способствующих их переносу. Для выяснения условий переноса свинца и цинка необходимо восстановить те конкретные физико-химические условия, в которых неустойчивы галенит и сфалерит.

Сопоставление результатов экспериментальных работ свидетельствует о том, что наибольшая растворимость галенитов и сфалеритов наблюдается в хлоридных растворах.

Так, экспериментальные исследования растворимости галенита в растворах хлористого натрия, насыщенных H_2S при различных значениях рН, проведенные Н. И. Хитаровым и Т. Н. Козинцевой (1962), показали, что с повышением температуры и концентрации $NaCl$ и уменьшением рН возрастает растворимость галенита. Присутствие H_2S резко снижает растворимость галенита. Растворимость сфалерита в растворах хлористого натрия, насыщенных H_2S при различных значениях рН, исследовалась Хиннером и Холландом (Hinner and Holland, 1963). Исследования Барнса (Barns, 1959, 1960, 1963) посвящены растворимости сфалерита в различных системах. Проведенные Барнсом исследования систем $ZnS-H_2S-H_2O$, $ZnS-H_2S-NaOH$ показали, что растворимость сфалерита значительно возрастает в гидросульфидных растворах с $pH=4-8$, при давлении H_2S , равном 28 атм. и при $t=25-195^\circ C$, образуя при этом комплекс $ZnHS_2$ (раств.).

Барнс считает, что перенос цинка в природных условиях происходит в виде такого гидросульфидного комплекса.

Исследования Б. И. Мелентьева и В. В. Иваненко (1965) показали, что растворимость сфалерита зависит от рН среды. С повышением температуры, с понижением рН среды и с увеличением концентрации $NaCl$ растворимость сфалерита увеличивается.

Растворимость галенита исследовалась Н. И. Хитаровым и А. А. Маскалюк [14] в смешанных растворах хлористого натрия и хлористого кальция. Ими доказано, что в смешанных растворах $NaCl+CaCl_2$ растворимость галенита значительно возрастает и достигает 310 мг/л при $t=25^\circ$ и 918 мг/л при $t=400^\circ$.

Экспериментальные исследования растворимости галенита проводились Б. И. Малышевым и И. Л. Ходаковским (1964). Ими исследовалась растворимость галенита в растворах хлоридов и бикарбонатов натрия и калия. Исследования показали, что растворимость галенита в растворах хлористого калия выше, чем в растворах хлористого натрия, причем увеличение рН резко снижает ее.

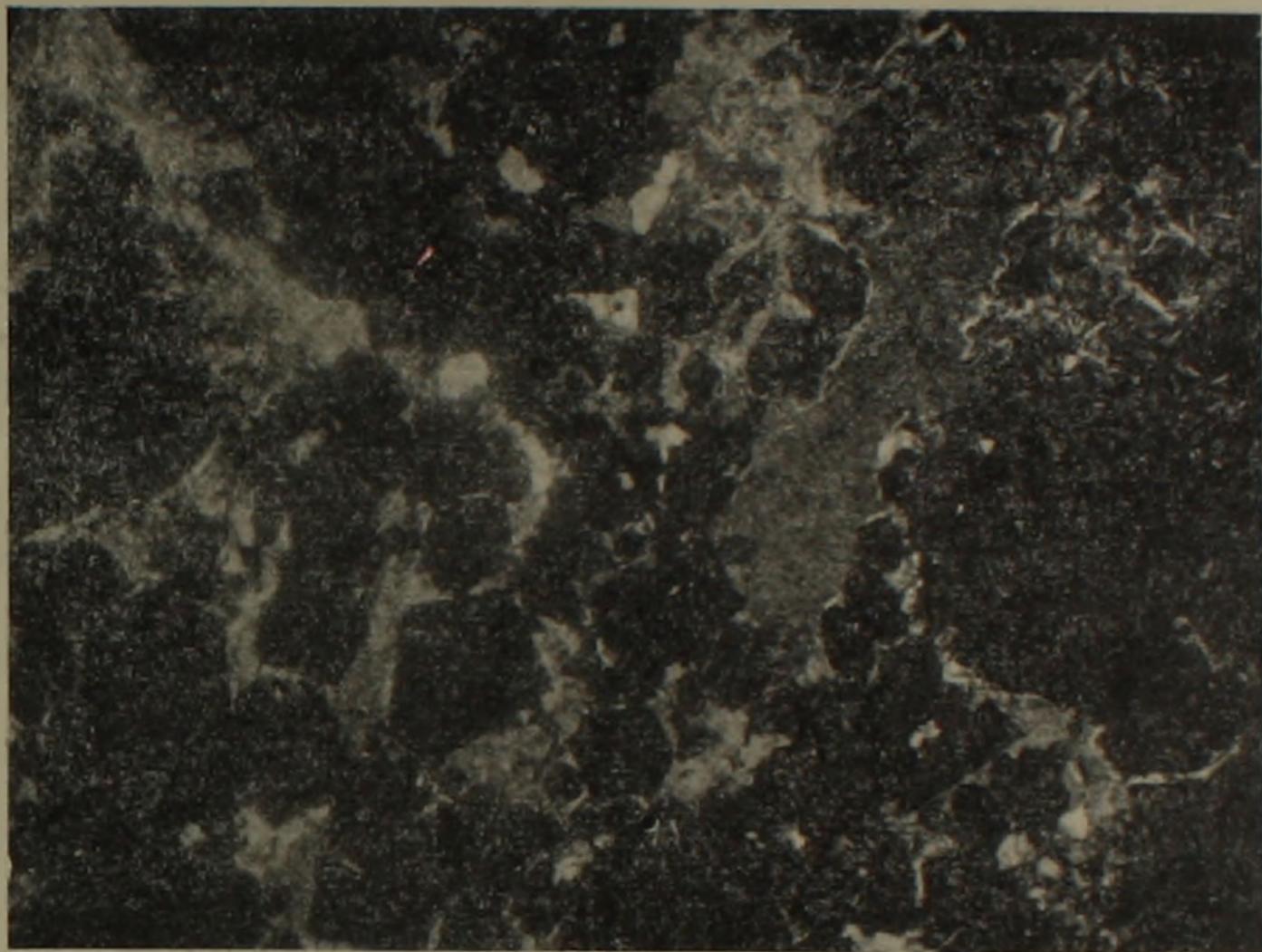
Для восстановления на изучаемом нами месторождении природы рудообразующих растворов, нами был изучен химический состав жидких включений в галенитах и сфалеритах, с помощью водных вытяжек (табл. 1).

Таблица 1

Состав водных вытяжек из галенитов и сфалеритов

Минералы	рН	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	HCO_3^-
Галенит	5,6	0,08	—	3,7	—	0,032	—
Сфалерит	5,7	0,06	0,01	1,8	0,33	0,015	—

Как видно из таблицы, растворы, переносившие свинец и цинк, были слабокислыми и значительная роль в их составе принадлежала хлоридам калия. Минералогические наблюдения также указывают на то, что растворы, отлагавшие галенит и сфалерит, были богаты калием. Об этом свидетельствует тесная ассоциация серицита с галенитом и сфалеритом, образование серицита одновременно или несколько позднее сфалерита (фиг. 1).



Фиг. 1.

Помимо этого, о привносе калия свидетельствует уменьшение его содержания по мере удаления от рудного тела во вмещающие породы (табл. 2).

Таблица 2

Распределение K_2O в породах по мере удаления от рудного тела (хим. анализы)

Метры	25	50	75	100	150	200	250
Содержание в %	4,40	3,35	2,70	2,50	2,10	2,25	2,25

Температура растворов, из которых отлагались галенит и сфалерит, составляла около $400-450^\circ$, о чем свидетельствуют структуры распада твердого раствора борнит-халькопирит.

Таким образом, растворы в процессе отложения галенита и сфалерита были слабокислыми, богатыми хлоридами калия и их температура была выше $400^\circ C$. Примерно в этих условиях, при совместном нахождении свинца и цинка, И. П. Кузьминой (1961) было экспериментально доказано, что из растворов, в первую очередь, образуется сфалерит, потом

галенит, что, в свою очередь, подтвердило теоретический вывод Чаманского Г. [17] о лучшей растворимости галенита по сравнению со сфалеритом при температуре выше 300° .

По всей вероятности, этим и объясняется та зональность отложения, которую мы имеем на изучаемом нами месторождении, где нижние горизонты богаты сфалеритом, а верхние — галенитом.

Рассмотрим факторы, влияющие на миграцию свинца и цинка в процессе образования эндогенных ореолов рассеяния.

Д. С. Коржинский [1] считает главным фактором образования эндогенных ореолов рассеяния инфильтрацию, которая способна создать эндогенные ореолы рассеяния в полной зависимости от трещиноватости и пористости пород.

Помимо этого, на миграцию свинца и цинка в процессе образования эндогенных ореолов рассеяния большое влияние оказывает фильтрационный эффект, ионно-обменная адсорбция и др.

Фильтрационный эффект полностью зависит как от физико-механических свойств пород, в частности, от их эффективной пористости, так и от физико-химических свойств элементов.

Л. Н. Овчинников и А. С. Шур [4] показали экспериментально, что величина фильтрационного эффекта увеличивается пропорционально увеличению микропор (с размером меньше 50μ). Эти микропоры проницаемы для растворов и непроницаемы для растворенного вещества. В процессе гидротермального изменения пород увеличивается эффективная пористость, а наряду с ней и микропористость. Фильтрационный эффект растет пропорционально эффективной пористости и микропористости. Л. Н. Овчинников и А. С. Шур показали экспериментально, что величина фильтрационного эффекта обратно пропорциональна величине подвижности ионов. Подвижность иона прямо пропорциональна величине радиуса иона и обратно пропорциональна его заряду.

С точки зрения физико-химии, процесс фильтрации может сопровождаться процессами ионно-обменной адсорбции. Экспериментальные исследования Л. Н. Овчинникова и А. С. Шур показали, что при фильтрации растворов через природные фильтры электропроводность фильтрата увеличивается по сравнению с исходными растворами, что возможно только при условии обогащения фильтрата за счет ионов фильтра. В то же время на фильтре задерживается растворенное вещество, т. е. наблюдается ионно-обменная адсорбция, интенсивность которой зависит от толщины фильтра. Адсорбция металлов на природных фильтрах, в частности, свинца, урана, молибдена, была установлена Б. В. Рожковой и М. Б. Серебряковой [7]. Б. В. Рожкова и О. В. Щербак (1956) экспериментально показали, что сорбция свинца из сильно разбавленных его растворов достигает нескольких процентов от веса сорбента. При этом адсорбированный свинец удерживается сорбентом довольно прочно.

А. И. Краева, согласно экспериментальным данным, дала сорбционные ряды катионов в следующей последовательности: серебро, висмут, свинец идут в начале сорбционных рядов, а медь, цинк — в конце.

Таким образом, при инфильтрации растворов через вмещающие породы имеет место перемещение рудных компонентов, которое будет зависеть от эффективной пористости пород, подвижности ионов, величины ионно-обменной адсорбции и ряда других факторов. В связи с этим нами проводилось определение эффективной пористости пород, с целью выяснения ее влияния на миграцию свинца и цинка. Сопоставляя значения эффективной пористости с характером распределения свинца и цинка в породах, можно отметить определенную зависимость между ними (табл. 3). Наблюдается тенденция свинца и цинка концентрироваться в породах с большей эффективной пористостью.

Таблица 3

Концентрация свинца и цинка в эндогенных ореолах рассеяния в зависимости от пористости пород

Породы	Пористость		Полиметаллическое месторождение Ахтала		Медноколчеданное месторождение Шамлуг	
	истин.	эффект.	Pb	Zn	Pb	Zn
Кварцевые порфиры	5,2	3,7	0,006	0,03		
Порфириты	3,2	1,3	0,003	0,01		
Туфобрек. порфиритов	4,22	2,6			0,006	0,001
Кератофиры	6,5	4,02			0,018	0,003
Альбитофиры	2,10	1,41			0,0003	0,0001

Вместе с тем известно, что рудоотложение характеризуется определенными для него изменениями рудовмещающих пород, вызванными притоком ряда компонентов, что, в свою очередь, влияет на величину пористости пород. В связи с этим, для выяснения характера изменения эффективной пористости гидротермально-измененных пород по мере удаления от рудного тела, нами был выбран разрез, перпендикулярный простиранию рудного тела и включающий все фации изменения, связанные с процессом рудоотложения. Результаты измерений представлены в табл. 4.

Таблица 4

Зависимость величины пористости пород от характера их изменений

Направление изменения	Характер изменения	Пористость		Элементы	
		истин.	эффект.	Pb	Zn
↓	Окварцевание	5,6	3,5	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$
	Серицитизация	9,9	5,75	$6 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$
	Альбитизация	6,8	4,55	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$
	Кварц-порфир (свеж.)	5,5	3,7	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$

Как видно, гидротермальное изменение пород несет за собой изменение (уменьшение) прочности, увеличение эффективной пористости. Рост эффективной пористости измененных пород вызывает рост концентраций Pb и Zn.

В исследуемых эндогенных ореолах рассеяния распределение свинца и цинка обратно зональности их отложения в рудах. Здесь размеры ореола рассеяния цинка значительно больше размеров ореола рассеяния свинца.

Большие размеры ореола рассеяния цинка по сравнению с ореолами рассеяния свинца описаны Г. И. Россманом (1960) на Николаевском м-нии; далее им же (1963), на основании прослеживания коэффициента минерализации установлено, что во внешней зоне ореолов рассеяния обычно распространены цинк, медь и др., а во внутренней зоне — свинец, серебро и др. Следовательно, в процессе образования эндогенных ореолов рассеяния подвижность цинка значительно больше подвижности свинца.

Свинец и цинк как в рудном теле, так и в пределах эндогенных ореолов рассеяния встречаются как в форме собственных минералов — галенита и сфалерита, так и в форме примесей в минералах руд и гидротермально-измененных пород.

В рудах свинец и цинк, помимо собственной минеральной формы (галенит, сфалерит), встречаются в форме примесей: свинец — в пирите, сфалерите, цинк — в пирите, халькопирите.

В пределах эндогенных ореолов рассеяния месторождения, свинец и цинк также встречаются в форме собственных минералов и в форме примесей: свинец — в пирите, сериците, цинк — в пирите, хлорите, сериците. Минеральная форма свинца и цинка в пределах ореолов определялась микроскопическим исследованием и промывкой протолок. Протолокки брались небольшие, весом 1—2 кг через каждые 25 метров от рудного тела, с учетом зон гидротермального изменения. Наибольшее количество сульфидов свинца и цинка приходится на кварц-серицитовую фацию изменения. По мере удаления от рудного тела количество сульфидов свинца и цинка уменьшается.

С целью выяснения в какой форме, помимо сульфидной, присутствуют свинец и цинк в рудах и эндогенных ореолах рассеяния, нами было проведено избирательное выщелачивание (рациональный анализ) минералов руд и гидротермально-измененных пород (по методу Таусона). Метод заключался в трехкратном выщелачивании минерала раствором $\text{HCl} + \text{NaCl}$, причем NaCl прибавлялся для получения комплекса типа $\text{Na}(\text{PbCl}_4)$, далее раствор выпаривался досуха и подвергался анализу на свинец и цинк. Сначала анализу была подвергнута измененная порода, затем составные ее части, в частности пирит, серицит. Как выяснилось, основная часть свинца связана с серицитом, а основная часть цинка — с пиритом. Анализ пирита (из руды и из пределов ореолов рассеяния), подвергнутого выщелачиванию, показал полное отсутствие свинца и цинка. После трехкратного выщелачивания пирита, почти весь свинец и цинк

оказались в сухом остатке. Следовательно, свинец и цинк в пирите, еще не подвергнутом выщелачиванию, должны находиться в виде минералогической формы, представленной субмикроскопическими включениями галенита и сфалерита, ибо используемый при выщелачивании реагент (соляная кислота) способен растворять только природный галенит и сфалерит, не разрушая решетки исследуемого минерала. Вопрос природы нахождения свинца в сфалерите нами не изучался, по всей вероятности свинец в сфалерите также представлен субмикроскопическими включениями галенита. Из эндогенных ореолов рассеяния выщелачиванию был подвергнут серицит. Как показали исследования, из серицитов почти полностью выщелачивается цинк и лишь 20—25% свинца, остальной свинец не выщелачивается. По всей вероятности, оставшийся свинец входит в решетку серицита, тем более если учесть близость ионных радиусов Pb и K; ($Pb^{2+} - 1,32 \text{ \AA}$; $K^+ - 1,33 \text{ \AA}$) (табл. 6).

Таблица 6

Результаты выщелачивания свинца и цинка из минералов руд и гидротермально-измененных пород

Место взятия пробы	Цинк в пирите		Свинец в пирите		Свинец в сериците	
	до выщел.	после выщел.	до выщел.	после выщел.	до выщел.	после выщел.
Руда	0,3	0,006	0,1	—		
Кварц-серицитовая порода	0,1	—	0,1	—	0,3	0,01
Кварц-серицит-альбитовая порода	0,1	—	0,01	0,001	0,01	0,008

Таким образом, рациональный анализ проб на свинец и цинк, который проводился для выяснения количественных соотношений различных форм нахождения основных элементов-свинца и цинка в ореолах и рудах, показал, что основными носителями этих элементов являются их сульфиды—галенит и сфалерит.

Институт геологических наук
АН Армянской ССР

Поступила 13.II.1967.

ЛИТЕРАТУРА

1. Barns H. L. Sphalerite solubilities on sulfide solutions, Bull Geol. Soc. of Amer v. 71, № 12, 1963.
2. Barns H. L. Ore solutions: the system $ZnS-H_2S-H_2O$, Carnegie Inst. Wash. Year Book, v. 58, 1959.
3. Barns H. L. Ore solutions, Carnegie Inst. Wash. Year Book. v. 59, 1960.
4. Коржинский Д. С. Инфильтрационная мегасоматическая зональность. Изв. АН СССР, № 6, 1951.
5. Кузьмина И. П. Экспериментальное изучение образования галенита и сфалерита в водных растворах хлористых солей, Геология руд. м-ний, № 1, 1961.
6. Мелентьев Б. И., Иваненко В. В., Памерилова Л. А. Исследование растворимости сфалерита в водных растворах различной кислотности, ДАН СССР, № 3, 1965.

7. Овчинников Л. Н., Шур А. С. О фильтрационном эффекте при просачивании растворов через минер. фильтры, Тр. IV совещания по exper. минерал. и петрографии, вып. II, 1953.
8. Россман Г. И. Первичные ореолы рассеяния металлов в боковых породах Николаевского колч.-полим. м-ния, Сов. геология, № 6, 1960.
9. Россман Г. И. Вопросы изучения и методы поисков скрытого оруденения, Госгеолтехиздат, 1963.
10. Рожкова Е. В., Серебрякова М. Б. Возможная роль сорбции в образовании ореолов рассеяния, Сов. геология, № 4, 1958.
11. Рожкова Е. В., Щербак О. В. Сорбция свинца на различных горных породах и возможная ее роль в образовании м-ний, Изв. АН СССР, № 2, 1956.
12. Сафронов Н. И. К теории первичных ореолов рассеяния. Инф. сборник ВНТР, № 21, 1959.
13. Хитаров Н. И., Козинцева Т. Н. Об устойчивости галенита в гидротермальных растворах, Сб. Эксперимент. исслед. в области глубинных процессов, Изд. АН СССР, М., 1962.
14. Хитаров Н. И., Москалюк А. А. Экспериментальные данные к вопросам генезиса свинцового оруденения. Сов. геология, сб. 43, 1955.
15. Малышев Б. И., Ходаковский И. Л. Некоторые геохимические особенности переноса и отложения свинца в гидротермальных растворах на примере м-ния Замбарак, Геохимия, № 5, 1964.
16. Янишевская Е. М. и др. Эндогенные ореолы рассеяния некоторых гидротермальных м-ний, Госгеолтехиздат, 1962.
17. Cramanske G. K. Sulfide solubility in aqueous solutions. Econ Geol. v. 54, № 1 1959.
18. Hinner N. W., Holland H. D. Solubility of sulfide in aqueous solutions at 80°C, Trans Amer. Geophys. Union, v. 44, № 1, 1963.