

УДК 550.42

А. А. КОДЖОЯН, С. С. МКРТЧЯН

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СФАЛЕРИТОВ И ГАЛЕНИТОВ НА ПРИМЕРЕ КОЛЧЕДАННО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ АРМЯНСКОЙ ССР

Свинец и цинк являются главными рудообразующими элементами колчеданно-полиметаллических (Ахтала, Шаумян) и свинцово-цинковых (Марцигет, Привольное, Круглая Шишка) месторождений Армении. Поведение свинца и цинка в процессе отложения руд зависит от факторов, влияющих на их подвижность, в частности, от физико-химических условий среды: температуры, давления, кислотности—щелочности состава, концентрации растворов и т. д., определяющих форму переноса свинца и цинка и условия их отложения в виде галенита и сфалерита.

Минералогические исследования сульфидов цинка и свинца перечисленных месторождений с сопоставлением текстур и структур руд, парагенезисов, характера изменения вмещающих пород дают нам представление о характере растворов, из которых образуются сульфиды цинка и свинца, о кислотности-щелочности среды, о взаимоотношениях сульфидов цинка и свинца и последовательности их выделения в процессе рудоотложения.

Процесс рудоотложения на исследуемых месторождениях был многостадийным и прерывался тектоническими подвижками, сопровождаемыми изменением термодинамических условий и сменой химического состава растворов. Для каждого из описываемых месторождений характерны свои стадии минерализации. Однако на всех месторождениях продуктивной является галенит-сфалеритовая стадия минерализации со своим минеральным составом и характерной зональностью отложения, которая и была выбрана в качестве объекта исследования.

Галенит-сфалеритовая стадия минерализации характеризуется обычно довольно сложным составом. Наряду с главными рудообразующими минералами—сфалеритом, галенитом и халькопиритом, встречаются теннантит, борнит, штроейерит, яланит, аргентит, стефанит, самородное золото, серебро (Ахтала), алтант (Шаумян).

Руды галенит-сфалеритовой стадии минерализации месторождений свинцово-цинковых руд (Марцигет, Привольное) не отличаются столь нестрым составом.

На описываемых месторождениях выделяются два типа зональности—стадийная и отложения. Стадийная зональность выражается в закономерном распределении разновозрастных минеральных ассоциаций установленных стадий минерализации.

Зональность отложения выражается в последовательности выделения минералов в пределах одной стадии минерализации. Зональность отложения особенно хорошо выражена в пределах основной галенит-сфалеритовой стадии. На всех месторождениях она выражается в преобладании галенитовых руд на верхних горизонтах, а сфалеритовых—на нижних. Отношение свинца к цинку с глубиной уменьшается. Минералогические исследования показали повсеместное замещение сфалерита галенитом, что также свидетельствует о более раннем образовании сфалерита.

Таким образом, на описываемых месторождениях в пределах галенит-сфалеритовой стадии минерализации отчетливо наблюдается зональность отложения, выраженная в последовательности выделения сфалерита и галенита. Такая последовательность выделения минералов в пределах одной стадии минерализации может быть результатом локального изменения физико-химических условий среды, в частности, температуры, кислотности—щелочности раствора, изменения концентрации S^{2-} в растворе и др.

С целью выяснения этого вопроса и определения в первом приближении химической природы рудообразующих растворов, был изучен химический состав жидких включений сфалеритов и галенитов с помощью водных вытяжек. Данные анализов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав жидких включений галенитов и сфалеритов из Ахтальского месторождения

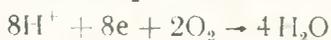
Минералы	Mg-эквивалент на 100 г пробы							
	pH	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
Сфалерит	5,7	0,06	0,01	1,8	0,33	0,015	—	—
Галенит	5,6	0,03	—	3,7	—	0,032	0,39	—

В соответствии с последовательностью выделения минералов сфалерита и галенита на месторождениях можно проследить за локальным изменением в составе рудоносных растворов.

Из таблицы 1 видно, что:

- а) в растворах заметную роль играют хлориды;
- б) уменьшается содержание Na⁺ и Mg²⁺;
- в) увеличивается содержание Ca²⁺ и SO₄²⁻.

Повсеместное замещение сфалерита галенитом означает растворение сфалерита и переход его в раствор, из которого образуется галенит, а это в свою очередь вызывает нарушение условий равновесия в растворе, несущем свинец, за счет повышения концентрации S^{2-} . С ростом S^{2-} повышается и количество сульфат-иона (SO₄²⁻), как это видно из таблицы 1. Образование сульфат-иона в растворе, очевидно, вызвано процессом окисления S^{2-} за счет воды по схеме:



Из сказанного видно, что локальные изменения в пределах одной стадии минерализации выражены некоторым усилением кислотности и ослаблением щелочности системы.

В этом плане интерес представит сопоставление особенностей распределения элементов-примесей в сфалеритах и галенитах.

Известно, что изменение кислотности-щелочности раствора определенным образом отражается на растворимости сульфидов. Если с изменением кислотности, например, уменьшается растворимость сульфида элемента-примеси, то это должно вести к увеличению соосаждения этого элемента всеми минералами, определяемое кристаллохимическим фактором [2].

Исследования показали, что главным носителем Fe, Cd, Pb, Co является сфалерит, а Ag, Sb, Bi—галенит (табл. 2).

Таблица 2

Распределение элементов-примесей в сфалеритах и галенитах из месторождений различных формаций руд

Формации руд	Месторождения	Сфалериты					Галениты		
		Fe	Co	Cu	Cd	Pb	Ag	Sb	Bi
Колчеданно-полиметаллическая	Ахтала	1,19	—	0,05	0,53	0,35	0,034	0,06	0,001
	Шаумян	1,18	0,0005	0,61	0,92	0,57	0,01	0,03	0,001
Свинцово-цинковая	Марцигет	0,92	0,04	0,01	0,41	0,01—2	0,024	0,03	0,001
	Привольное	2,2	0,012	0,4	0,20	1,14	0,025	0,001	0,008
	Кр. Шишка	0,57	0,001	0,005	0,17	0,31	0,051	0,053	0,004

Из работы Ю. П. Трошина [2] известно, что сульфиды Cd, Co, Bi менее растворимы в щелочных растворах, а сульфиды As, Sb, Sn—в кислых растворах.

Следовательно, к моменту отложения сульфидов цинка и свинца в более щелочной обстановке интенсивнее будут поглощаться из раствора сульфидным осадком Cd, Bi, Co, а в более кислой обстановке—As, Sb, Sn.

С целью выяснения выдвинутых вопросов целесообразно было полученные данные о природных сфалеритах и галенитах проверить путем непосредственного наблюдения при помощи экспериментальных исследований в области гидротермального синтеза сульфидов, имеющих широкие возможности для вывода закономерностей в связи с точным знанием физико-химических параметров кристаллообразующей среды.

Синтез сульфидов цинка и свинца проводился гидротермальным методом, в основе которого лежит метод температурного перепада. Условия этого метода хорошо известны [1] и широко применяются в лабораториях нашей страны.

Для того, чтобы оценить насколько благоприятны для переноса свинца и цинка охарактеризованные растворы, нами были выбраны физико-химические параметры для перекристаллизации сульфидов цинка и свинца, предусматривающие данные, привлеченные из литературных источников, и данные о составе, кислотности-щелочности растворов и др., приведенные выше.

1. Раствор—хлористый аммоний 10% концентрации.
2. Температура системы—400—450°C.
3. Исходные материалы—природные галениты и сфалериты.
4. Давление, выраженное коэффициентом заполнения автоклава—75%.
5. рН раствора—5,5.

Опыты проводились следующим образом: шихта представляла собой смесь сульфидов цинка и свинца. Содержание сульфида свинца в шихте изменялось от 0 до 90% вес. Было установлено, что во всех случаях в процессе перекристаллизации сначала образуются кристаллы сфалерита, затем—кристаллы галенита независимо от количества сульфида свинца в шихте. С увеличением содержания сульфида свинца в шихте увеличивается масса галенита в зоне кристаллизации. Более раннее образование сульфида цинка по отношению к сульфиду свинца было установлено согласно расположению кристаллов сфалерита и галенита. Непосредственно к крышке и стенкам вкладыша примыкали кристаллы сфалерита, а на них нарастали кристаллы галенита. Это можно объяснить следующим образом: присутствие галенита в шихте не мешает хорошему растворению сфалерита и переносу его раствором вверх, где он перекристаллизуется. В то же время галенит растворяется хуже и концентрация Pb в растворе отстает от концентрации цинка в растворе. В связи с этим рост кристаллов сфалерита, связанный с моментом падения пересыщения, вызванного температурным перепадом, опережает рост кристаллов галенита.

При изучении продуктов перекристаллизации было установлено, что наряду с сульфидом образуется и сульфат его ($PbSO_4$), который по времени образования является также более поздним, чем сфалерит. Сульфат свинца представлен хорошо ограненными бесцветными кристаллами. Образование его позволяет полагать, что в процессе кристаллизации сульфида свинца раствор содержал серу как в восстановительном (S^{2-}), так и окислительном (SO_4^{2-}) состояниях. Следовательно, в условиях эксперимента мы наблюдаем некоторое повышение кислотности раствора в период образования галенита.

Изучение составов сульфидов Zn и Pb, полученных методом гидротермального синтеза, показало, что распределение элементов-примесей в них различное. Было установлено, что при кристаллизации из раствора последовательно друг за другом сфалерита и галенита элементы-примеси тяготеют в сторону того или другого минерала. Так в ZnS наблюдается концентрация Fe, Cd, Co, Pb; в галенитах—Ag, Sb, Ti (табл. 3).

Таблица 3

Распределение элементов-примесей в сфалерите и галените

Элементы	Сфалериты				Галениты			
	31	32	33	30а	35	36	37	38
Fe	0,05	0,036	0,06	0,07	0,005	0,002	0,0004	0,0002
Mn	—	—	—	—	—	0,00016	—	0,00016
Ti	0,00012	—	—	—	0,0012	0,0016	0,008	0,0012
Cu	0,11	0,002	0,006	0,05	0,002	0,0024	0,0002	0,0012
Ag	—	—	—	—	0,0052	0,0006	0,0005	0,00052
Cd	0,03	0,036	0,005	0,014	—	—	—	—

Процессы, приведшие к такому распределению примесей в сфалеритах и галенитах, представляются нам следующим образом. При нагревании автоклава часть шихты, представляющая смесь сульфидов цинка и свинца, растворяется, при этом вместе с основными компонентами (Pb, Zn, S) в раствор переходит соответствующее количество содержащихся в растворимых минералах примесей. После того, как концентрация основных компонентов сульфидов цинка и свинца в растворе достигает насыщения, начинается кристаллизация. Одновременно раствор обогащается примесями, которые в процессе кристаллизации сульфидов цинка и свинца захватываются ими.

Захват примесей идет соответственно химическим и кристаллохимическим свойствам главного структурообразующего иона и элемента-примеси. Элементы-примеси, характеризующиеся сходством кристаллохимических свойств с главным структурообразующим ионом, проявляют тенденцию концентрироваться в этом минерале.

Таким образом, минералогические исследования сфалеритов и галенитов полиметаллических месторождений, подкрепленные экспериментальными данными, позволяют сделать вывод о том, что последовательность выделения сульфидов цинка и свинца, отражающая зональность отложения, а также характерный комплекс элементов-примесей каждого сульфида в отдельности, являются функцией физико-химических условий среды, в том числе кислотности-щелочности среды.

Институт геологических наук

АН Армянской ССР

Поступила 13.XI.1974.

Ա. Ա. ԿՈՋՅԱՆ, ՍՂ. Ս. ՄԿՐՏՉՅԱՆ

ՈՅԱԼԵՐԻՏՆԵՐԻ ՈՒ ԳԱԼԵՆԻՏՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԸ ՀԱՅԿԱԿԱՆ
ՍՍՀ ԿՈԼԶԵԲԱՆԱ-ԲԱԶՄԱՄԵՏԱՂԱՅԻՆ ՈՒ ԿԱՊԱՐ-ՑԻՆԿԱՅԻՆ
ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԵՐԻ ԶԻՆԵԿՎՈՎ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հոդվածում քննարկվում է հանքանյութային արդյունավետ գալենիտ-սֆալերիտային ստադիայի սահմաններում միներալների առաջացման հաջորդա-

կանոսթյունը, որն արտահայտվում է նրանց անջատման զոնալականությամբ՝ որպես միջավայրի ֆիզիկա-քիմիական պայմանների տեղական փոփոխությունների արդյունք: Հաստատված է, որ այդ փոփոխություններն արտահայտվում են սիստեմի թթվայնության որոշ բարձրացմամբ:

Սֆալերիտի գալենիտով տեղակալվելու հաշվին ծծմբի կոնցենտրացիայի բարձրացումն ուղեկցվել է նրա օքսիդացումով և լուծույթներում սուլֆատ-իոնի քանակության մեծացմամբ:

Նշված ֆիզիկա-քիմիական փոփոխությունները որոշակիորեն ազդել են սֆալերիտներում և գալենիտներում խոռոչադ-տարրերի տեղաբաշխման առանձնահատկությունների վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кузьмина И. П. Экспериментальное изучение образования свинца и шпика в водных растворах хлористых солей. Геология рудных месторождений, № 1, 1961.
2. Трошин Ю. П. Распределение элементов-примесей, проявляющих различную валентность между гидротермальными минералами как показатель окислительно-восстановительного режима в системе. Сб. «Вопросы геохимии изверженных пород и рудных месторождений В. Сибири». М., «Наука», 1965.