

УДК: 553.44+549.36

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

М. А. КУКУЛЯН

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ВЫДЕЛЕНИЯ СУЛЬФОАНТИМОНИТОВ СВИНЦА И УСЛОВИЯ ИХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ПРИМЕРЕ МАРДЖАНСКОГО ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Сульфoантимониты свинца—природные образования ряда $Pb—Sb—S$ представляют собой группу минералов с близкими диагностическими характеристиками и физико-химическими свойствами. Являясь соединениями широко распространенных элементов, они несут в себе обширную информацию о физико-химических условиях выделения тех или иных минеральных ассоциаций в рудном процессе. Т. Н. Чвилевой была установлена закономерная зависимость физических свойств и генетических особенностей минералов этого ряда от соотношения $PbS : Sb_2S_3$, а также предложена классификация сульфoантимонитов свинца по изменению того же соотношения [5].

В природных условиях сульфoантимониты свинца кристаллизуются в определенной последовательности. Закономерность их выделения в рудах свинцово-сурьмяных и свинцово-цинковых месторождений отмечается многими исследователями как в Советском Союзе, так и за рубежом [1, 6]. Впервые эта идея была выдвинута Г. О. Григоряном [1] на примере некоторых свинцово-цинковых и свинцово-сурьмяных месторождений Армянской ССР. Он предложил следующую последовательность выделения сульфoантимонитов свинца в процессе рудообразования: в первую очередь кристаллизуются богатые свинцом разности этой группы минералов (геокронит и др.), при падении в растворе концентрации катиона Pb^{2+} выделяются из раствора бедные свинцом разности (цинкениит и др.), и, наконец, в близповерхностных условиях, где проникаемость атмосферного кислорода велика, т. е. его концентрация увеличивается, образуется антимонит. Таким образом, Г. О. Григорян отмечает невозможность образования галенита и антимонита в пределах одной стадии, не исключая однако такого парагенезиса в определенной геохимической ситуации.

Закономерная последовательность и условия кристаллизации сульфoантимонитов свинца всегда интересовали многих исследователей [1, 6, 2, 4]. В. А. Кляхин и др. провели экспериментальные исследования системы $Pb—Sb—S$ в гидротермальных условиях, которые не подтвердили выводы С. Робинсона о щелочно-сульфидном характере растворов при кристаллизации сульфoантимонитов свинца; там же было замечено, что с понижением температуры число синтезируемых сульфосолей в сис-

теме растет. Несколько позже И. Я. Некрасов и Н. С. Бортников провели синтез известных в природе сульфoантимонитов свинца в заданных условиях. Экспериментальные исследования позволили установить, что в интервале температур 300—400°C в системе $Pb-Sb-S$ устойчивы буланжерит, семсейит, гетероморфит, лонсит, плагионит, плюмозит, робинсонит, цинкениит и фюллепит, образующиеся в слабо кислых растворах, при величине pH приблизительно равной 4,5—5; а в щелочной среде (pH ~ 8), в том же интервале температур устойчивы только буланжерит, цинкениит и робинсонит. Таким образом, вышеуказанными авторами [2, 4] отмечается, что наибольшее количество сульфoантимонитов свинца кристаллизуется в процессе минералообразования при низких температурах (300—400°C) и в условиях среды от слабо кислой до нейтральной (pH ~ 4—7).

Нами сделана попытка установления закономерности выделения минералов этого ряда на примере Марджанского полиметаллического месторождения. Оно представлено линейно-вытянутыми кварцево-рудными жилами мощностью до 1,5 м, при длине до 1000 м, которые простираются в северо-западном направлении с падением на северо-восток под углом 30—40°. Вмещающие породы представлены вулканогенным комплексом среднего эоцена, который подвергнут гидротермальным изменениям в различной степени. Рудное поле осложнено внедрением большого количества дорудных даек близмеридионального простирания диорит-порфирового состава. Вещественный состав руд представлен широким рядом минералов, характерных для жильных полиметаллических месторождений этой формации, в том числе и рассматриваемым рядом сульфoантимонитов свинца.

Минералы ряда $Pb-Sb-S$ на Марджанском месторождении представлены буланжеритом, семсейитом, джемсонитом, плагионитом и цинкениитом. Описание минералов приводится ниже по степени понижения отношения $PbS : Sb_2S_3$.

Буланжерит ($5PbS \cdot 2Sb_2S_3$; $PbS : Sb_2S_3 = 2,5 : 1$), являясь наиболее распространенным минералом в рудах Марджанского месторождения, образует как самостоятельные скопления в руде в виде отдельных зерен, так и реакционную кайму замещения вокруг образований галенита. Иногда отмечаются таблитчатые выделения. Размеры отдельных зерен достигают 1 мм, форма выделений буланжерита угловатая. В полированном шлифе отражательная способность буланжерита ниже, чем у галенита ($R=38-36\%$), и при непосредственном сравнении с последним приобретает голубовато-зеленоватый оттенок. Двухотражение слабое, по краям зерен отчетливое даже в воздухе. В скрещенных николях эффекты анизотропии выражены слабо, но отчетливо, особенно в иммерсии.

Семсейит ($9PbS \cdot 4Sb_2S_3$; $PbS : Sb_2S_3 = 2,25 : 1$) в рудах месторождения имеет весьма ограниченное распространение. Он образует характерные для него изолированные выделения в полях галенита, а также развивается вокруг зерен последнего в виде реакционной каймы замещения (рис. 1). В полированных шлифах по отражательной

способности он приближается к галениту ($R=44\%$). При непосредственном сравнении приобретает зеленоватый оттенок. Двуотражение проявляется очень слабо, наблюдается с трудом только по краям зерен. В скрещенных николях как в воздухе, так и в иммерсии эффекты анизотропии отчетливые, угасание прямое [6].

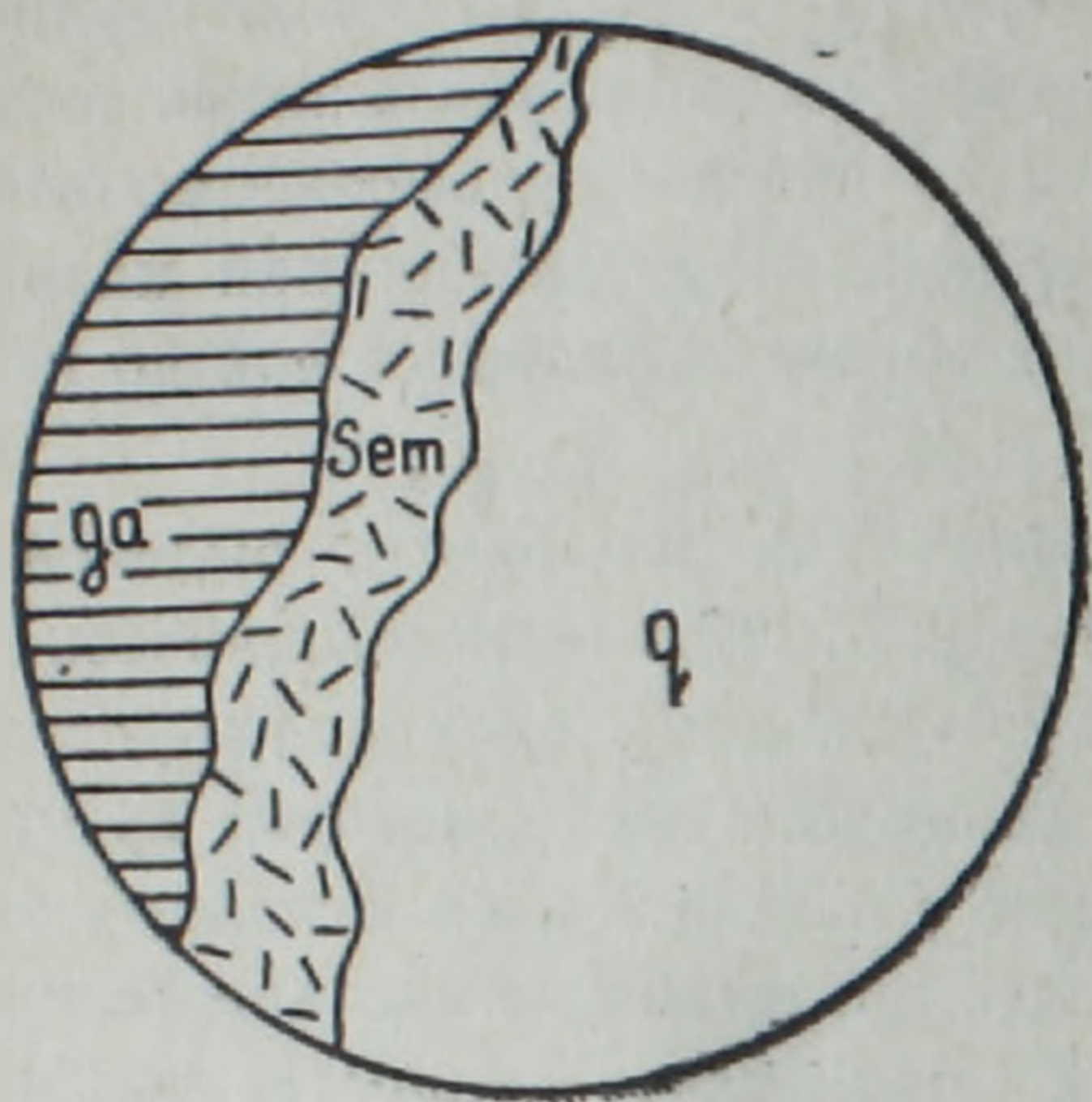


Рис. 1

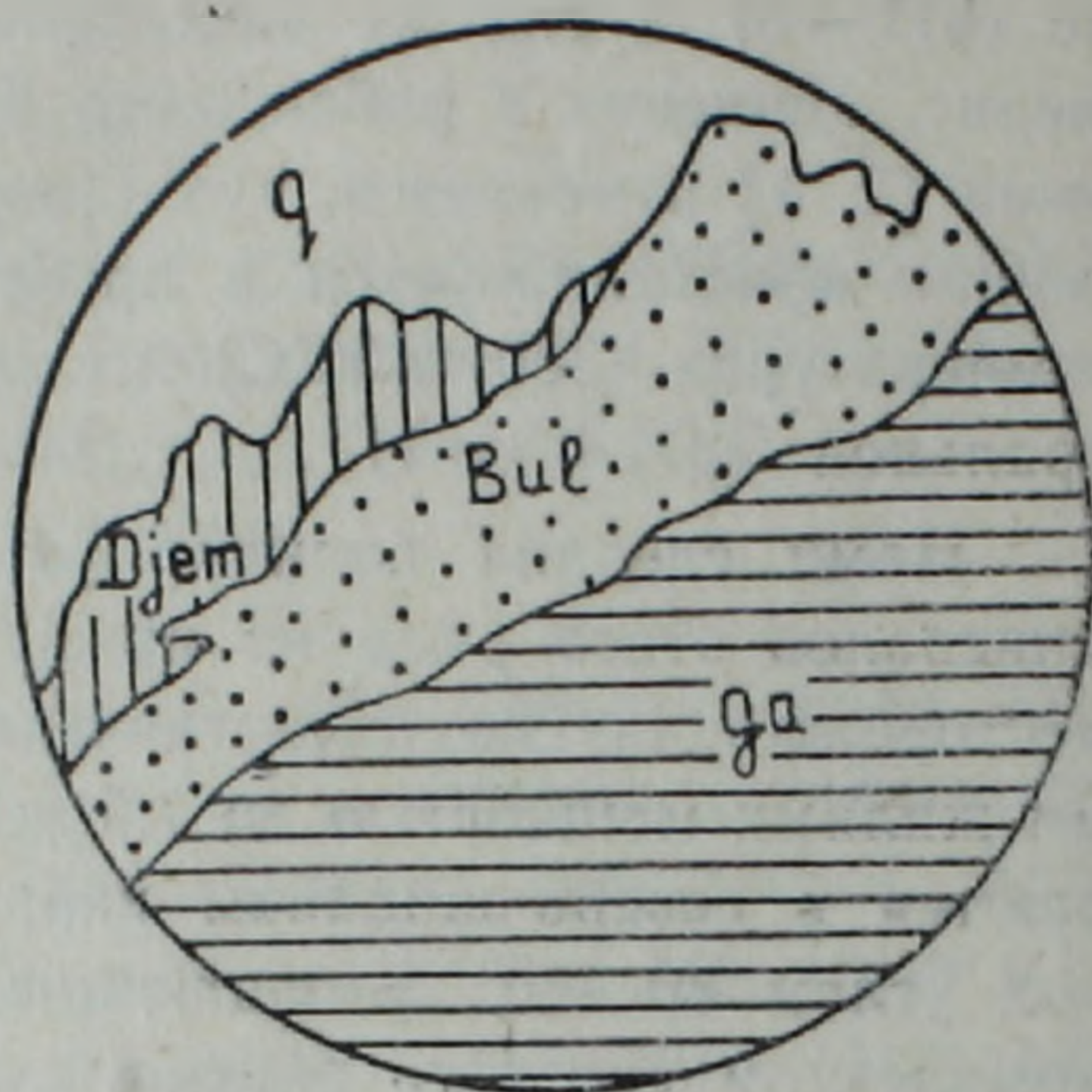


Рис. 2

Рис. 1. Семсейит замещает галенит с образованием реакционной каймы замещения.

Увел. $\times 150$. Зарисовка с полир. шлифа (ga—галенит, Sem—семсейит, q—кварц).

Рис. 2. Реакционная кайма джемсонита и буланжерита по зерну галенита. Увел. $\times 150$

Зарисовка с полир. шлифа (ga—галенит, Bul—буланжерит, Djem—джемсонит, q—кварц).

Джемсонит ($4PbS \cdot FeS \cdot 3Sb_2S_3$; $PbS : Sb_2S_3 = 1,33 : 1$) относится к числу слабо развитых минералов в рудах Марджанского полиметаллического месторождения. Он обнаруживается, как правило, в полированных шлифах, образуя вытянутые игольчатые формы кристаллов, достигающих в длину 1 мм. Выделяется в тесных срастаниях с буланжеритом, образуя иногда вместе с последним реакционную кайму замещения вокруг зерен галенита (рис. 2). В полированных шлифах отражательная способность джемсонита ниже, чем у галенита, и приблизительно равна 38—36%. В скрещенных николях анизотропность слабая, проявляется без цветовых эффектов.

Плагионит ($5PbS \cdot 4Sb_2S_3$; $PbS : Sb_2S_3 = 1,25 : 1$) образуется в ассоциации с буланжеритом и джемсонитом, замещая их. Как правило, встречается в виде агрегатов, сложенных характерными таблитчатыми и шестоватыми зернами размером 0,01—2 мм (рис. 3). В отраженном свете отличается от минералов описываемого ряда хорошо заметным двуотражением от чисто-белого до серовато-белого цвета; в иммерсии серый оттенок сгущается. В скрещенных николях эффекты анизотропии отчетливые, с цветовыми эффектами от розовато-коричневых до серовато-синих тонов. При травлении 40% раствором KOH темнеет, но после очищения ашлифа окисью хрома следы травления полностью стираются.

Цинкениит ($PbS \cdot Sb_2S_3$; $PbS : Sb_2S_3 = 1 : 1$) является распространенным минералом в рудах месторождения. Он образует самостоятель-

ные прожилки мощностью 1—1,5 см, а также выделяется в виде войлокообразных скоплений в друзовых пустотках мелкокристаллического кварца. В отраженном свете цинкениит характеризуется слабым, но отчетливым двуотражением от чисто-белого до серовато-белого цвета. Отражательная способность у цинкениита заметно ниже, чем у галениита ($R=43-36\%$). В скрещенных николях наблюдается отчетливая анизотропия с цветовыми эффектами от серовато-голубого до коричневого.

В прожилках цинкениит образует радиально-лучистые агрегаты, в которых длина иголок достигает 3—4 мм. В тесных срастаниях с цинке-

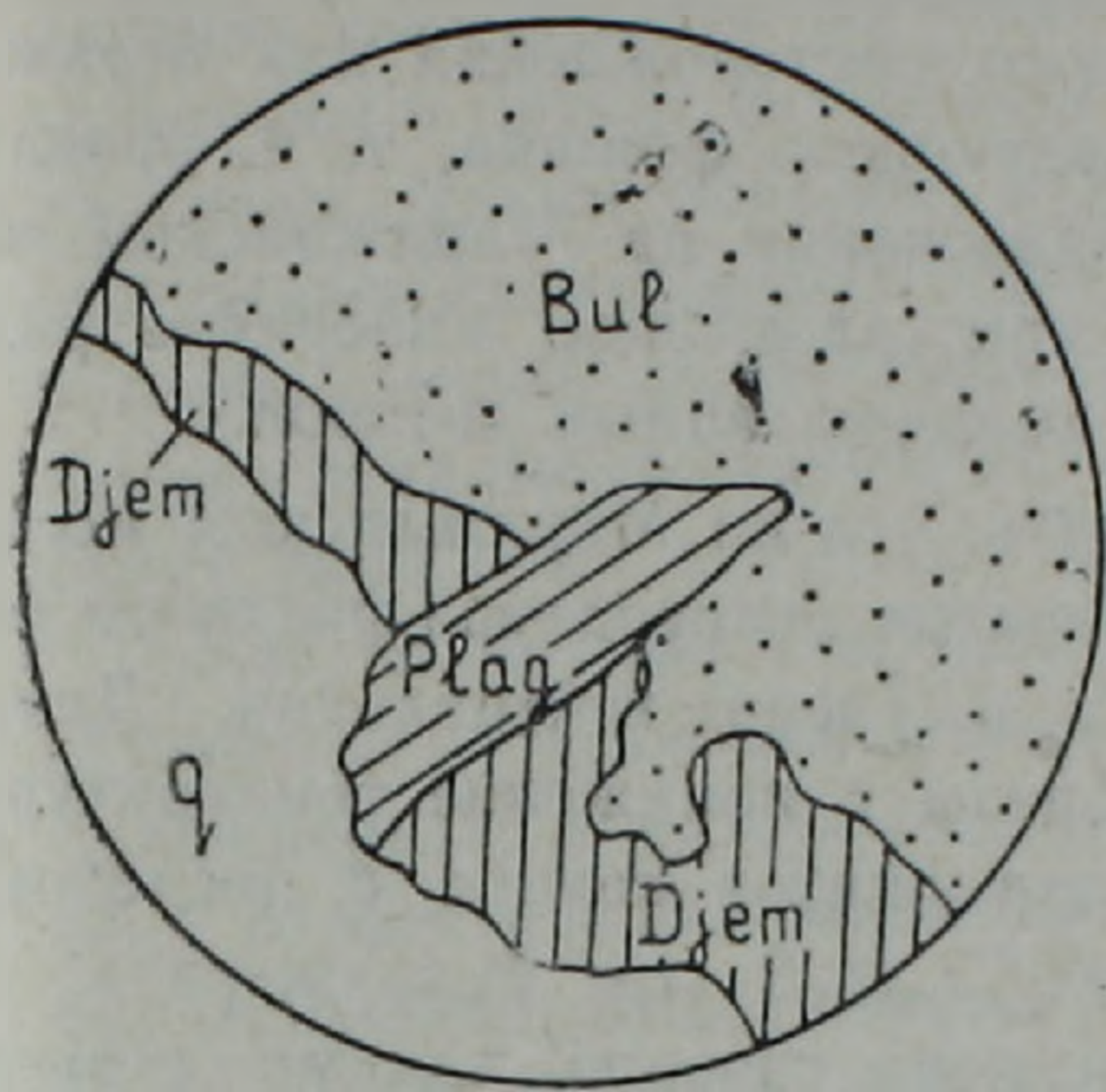


Рис. 3

Рис. 3. Замещение джемсонита и буланжерита плагионитом. Увел. $\times 100$. Зарисовка с полированного шифа (Bul—буланжерит, Djem—джемсонит, Plag—плагионит, q—кварц).



Рис. 4

Рис. 4. Последовательность выделения сульфоантимонитов свинца в процессе рудоотложения.

нитом, выделившимся в друзовых пустотках, образуется мышьяк содержащий цинкениит, который по сравнению с первым имеет бронзовый оттенок [3].

На основании изучения характера срастаний и взаимоотношений минеральных ассоциаций в рудах Марджанского месторождения нам удалось обнаружить закономерную последовательность кристаллизации сульфоантимонитов свинца, характерную для процессов образования минералов рассматриваемого ряда [1]. Обнаруженная закономерность прослеживается от кристаллизации минералов с высоким отношением $PbS : Sb_2S_3$, которые выделяются, в первую очередь, до минералов с отношением $PbS : Sb_2S_3$, равным 1, выпадавшим в конце процесса минералообразования (рис. 4).

Считая, что закономерная последовательность выделения минералов ряда $Pb-Sb-S$ может являться результатом только закономерно меняющихся условий среды минералообразования, нам представилось возможным проследить эволюцию развития рудообразующего флюида в течение всего процесса минералообразования. По данным И. Я. Некрасова и Н. С. Бортникова, кристаллизация сульфоантимонитов свинца может происходить в различных условиях кислотности среды при температуре $300-400^{\circ}C$ и при концентрации в шихте PbS от 95 до 55%. В условиях кислой среды и высокой температуры при содержании в шихте PbS 85,0% может кристаллизоваться плагионит, но вместе с буланжеритом, а при наличии слабокислой среды ($pH=4-5$) и температуре $300^{\circ}C$ с

содержанием в шихте PbS 60,0% опять кристаллизуется плагнионит, но уже в иной ассоциации. В работе указанных авторов при синтезе минералов ряда $Pb-Sb-S$ прослеживается закономерная последовательность их выделения в различных условиях среды и при различных температурах. На основании экспериментальных данных, наглядно иллюстрирующих условия выделения сульфoантимонитов свинца, мы рассматриваем процесс кристаллизации сурьмяных сульфосолей свинца в рудах Марджанского полиметаллического месторождения как отражение процессов эволюции минералообразующего флюида, т. е. предлагаем рассматривать среду минералообразования на Марджанском месторождении, как аналогичную среде кристаллизации минералов ряда $Pb-Sb-S$ в условиях экспериментов вышеуказанных авторов.

Таким образом, можно предположить, что на Марджанском месторождении к концу кристаллизации галенитов температура раствора была приблизительно равна $400-450^{\circ}C$, а среда — нейтральная. Далее происходило увеличение кислотности среды и понижение температуры, что привело к образованию сульфoантимонитов свинца с последовательно уменьшающимся отношением $PbS:Sb_2S_3$ от буланжерита до цинкенита. Изменение кислотности раствора связано, видимо, с выпадением из раствора последовательно отлагающихся сульфoантимонитов свинца и хорошо согласуется с опытами В. А. Кляхина и др. В процессе проведения опыта, в результате реакции между соответствующими компонентами кислотность среды, по сравнению с заданной, повышается, т. е. после завершения каждой реакции pH среда уменьшается в среднем на 1 единицу. Проводя аналогию между опытами В. А. Кляхина и др. с условиями кристаллизации сульфoантимонитов свинца в рудах Марджанского полиметаллического месторождения, нами допускается возможность наличия тех же изменений кислотно-щелочного режима среды в процессе рудоотложения. Таким образом, если после выделения каждой сурьмяной сульфосоли свинца кислотность минералообразующего флюида увеличивается в среднем на единицу (о чем свидетельствуют опыты), то можно предположить, что выпадение из раствора в осадок мономинерального цинкенита происходило уже при температуре около $300^{\circ}C$ в условиях кислой среды, т. е. по мере выделения сульфoантимонитов свинца в рудах Марджанского полиметаллического месторождения кислотность минералообразующего раствора постепенно увеличивалась, а его температура соответственно понижалась.

Как известно, взаимодействие вмещающей среды и минералообразующего флюида оказывает определенное влияние как на вмещающую среду, так и на гидротермальный раствор. Влияние гидротермального раствора на вмещающие породы приводит к некоторым качественным и количественным изменениям минерального состава, текстуры и структуры первоначальной породы и рассматривается как околорудное изменение. Обратное действие вмещающей среды на минералообразующий флюид приводит к изменению его химического состава, а также к изменению физико-химических условий кристаллизации минералов, в том

числе и к изменению кислотно-щелочного режима среды. Однако воздействие вмещающей среды на минералообразующий флюид не влияет на изменение направления эволюции процесса рудоотложения. В данном случае может произойти только смещение значения водородного показателя среды вправо или влево, сохраняя общее направление изменения значения pH среды, т. е. ее изменение будет проходить обязательно в направлении уменьшения щелочности до нейтрального состава или увеличения кислотности до кислого значения pH среды. Также, видимо, возможны и другие интервалы изменения кислотно-щелочного потенциала среды. Таким образом, в предлагаемой схеме кристаллизации рассматриваемых минералов нами не учитывается влияние вмещающих пород на условия кислотности минералообразующего флюида, т. к. при любых начальных значениях pH среды процесс изменения последнего будет смещаться в сторону увеличения кислотности раствора.

Как было отмечено выше, в рудах Марджанского месторождения отмечается ассоциация семсейита с галенитом при полном отсутствии буланжерита, т. е. происходит кристаллизация сульфoантимонита свинца с относительно невысоким отношением $PbS : Sb_2S_3$, равным 2,25 : 1, без отложения буланжерита ($PbS : Sb_2S_3 = 2,5 : 1$), что противоречит закономерной последовательности выделения минералов этого ряда. Аналогичная ассоциация была получена В. А. Кляхиным и др., а несколько позже возможность ее образования была подтверждена опытами И. Я. Некрасова и Н. С. Бортникова [4], по данным которых эта ассоциация кристаллизуется при температуре около $300^\circ C$ в кислой среде ($pH=1$) и при содержании PbS в шихте 90,0%.

Исходя из вышесказанного, можно предположить, что в течение всего описываемого процесса кристаллизации сульфoантимонитов свинца вместе с понижением концентрации катиона Pb^{2+} в минералообразующем растворе происходило постепенное уменьшение температуры и увеличение кислотности среды, т. е. эти минералы в рудах Марджанского полиметаллического месторождения кристаллизовались в постоянно меняющихся условиях: при постепенно уменьшающейся температуре от 400 до $300^\circ C$, понижении концентрации катиона Pb^{2+} и увеличении кислотности раствора. В результате изменений режима кристаллизации в близповерхностных условиях повышается содержание кислорода в среде, что приводит к образованию антимонита, для которого кислая среда и низкие температуры являются, видимо, приемлемыми условиями кристаллизации.

Отсутствие в рудах месторождения полного набора всех разновидностей минералов ряда $Pb-Sb-S$ не является каким-либо нарушением закономерности их выделения, т. к. для каждого минерала характерны свои особенности условий кристаллизации, связанные не только с изменениями рассмотренных условий режима рудоотложения, но и с наличием в растворе определенных концентраций соответствующих элементов-примесей, величины значений окислительно-восстановительного потенциала среды (Eh), парциальным давлением системы и многих других характеристик процесса минералообразования, учесть которые в

данной работе не представляется нам возможным и требует особого изучения.

Таким образом, на примере выделения сульфoантимонитов свинца в рудах Марджанского полиметаллического месторождения нами была сделана попытка проследить закономерность в последовательности их образования, а также рассмотреть условия кристаллизации их в гидротермальном растворе

1. В рудах Марджанского месторождения минералы ряда $Pb-Sb-S$ выделяются в закономерной последовательности, начиная от разностей с высоким до разностей с низким отношением $PbS : Sb_2S_3$.

2. Рассматриваемые изменения условий кристаллизации сульфoантимонитов свинца, как критерия эволюции минералообразующего флюида, позволили нам предположить, что последний к завершению кристаллизации галонита носил слабо щелочной или нейтральный характер ($pH \approx 7-8$), а к концу выделения из раствора сульфoантимонитов свинца изменился до кислого.

На основании этих выводов и используя результаты экспериментальных данных, нам представляется возможным в рудах Марджанского полиметаллического месторождения проследить эволюцию минералообразующего раствора при образовании других минеральных ассоциаций, а также выявить условия и последовательность кристаллизации промышленно-полезных компонентов.

Институт геологических наук
АН Армянской ССР

Поступила 6. IX. 1982.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян Г. О. Об антагонизме в парагенезисе некоторых сульфидных минералов в рудах Армянской ССР. Геохимия, № 4, 1962.
2. Кляхин В. А., Годовиков А. А., Ягофарова Е. Г. Гидротермальный синтез свинцово-сурьмяных сульфосолей. В кн.: «Экспериментальные исследования по минералогии (1968—1969)». Новосибирск, 1969.
3. Кукулян М. А. Цинкенит и семсейит в рудах Марджанского месторождения (Армянская ССР). Известия АН Арм. ССР, Науки о Земле, т. XXXV, № 5, 1982.
4. Некрисов И. Я., Бортчиков Н. С. Об условиях образования сульфосолей и сульфостанатов свинца и сурьмы. Геология рудных месторождений, т. XVII, № 6, 1975.
5. Чвилева Т. Н. Минералогическая характеристика и диагностика сульфoантимонитов свинца. Наука, М., 1973.
6. Gavrln P. L. Phase relations in the $Pb-Sb-S$ system. N. Jahrb. Miner., Abh., H. 118, 1973.