

Г. О. Пиджян

К ВОПРОСУ ОБ УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ ГЕРМАНИЯ В РУДАХ МЕДНО-МОЛИБДЕНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ АРМЯНСКОЙ ССР

Германий в природе обнаруживает весьма ограниченную способность к образованию собственных минералов. В значительной мере этому способствует то обстоятельство, что он геохимически тесно связан с такими широко распространенными элементами, как кремний и железо, рассеивающими германий в решетках своих минералов.

В различных процессах минералообразования поведения германия резко меняется в зависимости от условий среды. В гидротермальном процессе в средне-низкотемпературных условиях наиболее четко проявляются халькофильные свойства германия, чем и обусловлено присутствие его в виде изоморфной примеси во многих сульфидах и сульфосолях и образование собственных сернистых соединений (германита, реньерита, аргиродита и др.).

По величине атомного радиуса германий близко стоит к цинку, мышьяку, галлию, молибдену, а по размеру ионного радиуса Ge^{2+} близко стоит к Sn^{4+} , Mo^{4+} , As^{3+} , Zn^{2+} а Ge^{4+} к Si^{4+} и As^{5+} . Сходство ионных радиусов отмеченных элементов обуславливает возможность изоморфных замещений.

В главных рудообразующих сульфидах (молибденит, халькопирит, пирит) медно-молибденовых месторождений Армении германий обнаружен в пределах кларковых содержаний (табл. 1). В этом отношении исключение составляют халькопириты поздних стадий минерализации: кварц-халькопиритовой, кварц-карбонат-сфалерит-галенитовой и, в особенности, кварц-халцедон-теннантит-энаргитовой, характеризующихся повышенными содержаниями германия. Изучение показало, что содержание германия в халькопиритах увеличивается по ходу процесса рудообразования от ранних стадий минерализации к поздним, что объясняется развитием в халькопирите мельчайших выделений минералов мышьяка (энаргит, теннантит), являющихся главными носителями германия в рудах.

Повышенными содержаниями германия характеризуются энаргиты и теннантиты, что обусловлено изоморфным вхождением германия в

Таблица I

Содержание германия в главнейших рудообразующих сульфидах медно-молибденовых месторождений Армянской ССР (Каджаран, Агарак, Дастакерт)

Главнейшие сульфиды	Количество хим. анализов	Пределы содержания германия в %	Сред. содержание германия в %
Молибденит	19	0,00007 – 0,00018	0,00013
Халькопирит	27	0,00020 – 0,00045	0,00028
Пирит	11	не обн. – 0,00018	0,00009

решетку этих сульфосолей в силу близости ионных радиусов Ge^{4+} и As^{5+} , As^{3+} . Высокие содержания германия в сульфосолях и сульфидах обычно указывают на наличие в их полях мельчайших выделений германиевых минералов.

Минералого-геохимическое изучение руд медно-молибденовых месторождений (Анкаван, Дастакерт) показало, что повышенные концентрации германия приурочены к рудам более поздней медно-мышьяковой стадии минерализации, где кроме изоморфной примеси германий проявляется также в виде собственных минералов – германита и реньерита.

В гидротермальном этапе рудообразования минералы германия образуются в поздних стадиях минерализации. При образовании германиевых минералов кроме наличия концентрации германия важное значение имеет также режим серы и кислорода в растворах.

По представлению А. И. Гинзбурга (1959), показателем концентрации германия в растворах может служить отношение Ge^{2+} к Fe^{2+} поэтому для образования германиевых минералов необходим или принос большого количества германия, или же резкое уменьшение содержания Fe^{2+} в растворах. Исходя из вышеизложенного, он приходит к выводу, что германиевые минералы могут образоваться в месторождениях, бедных железом. А. С. Жукова (1964) считает, что роль железа при процессах образования собственных минералов германия едва ли может являться существенной, так как помимо железа в этих процессах присутствуют мышьяк, медь, цинк, олово, которые легко могут замещаться германием.

В медно-молибденовых рудах Армении германит и реньерит выделяются после сульфидов и сульфосолей железа, молибдена, меди, мышьяка, висмута, серебра, но раньше теллуридов. Нами установлено, что германит и реньерит большей частью встречаются в борните, халькозине, энаргите, теннантите и исключительно редко в халькопирите. По всей вероятности, в растворах Ge^{2+} легко входит в решетку халькопирита, изоморфно замещая двухвалентное железо. Поэтому когда в составе руд преобладает халькопирит, собственные минералы германия почти не встречаются. В тех случаях, когда гидротермальные растворы обогащены германием и содержат низкие концентрации

Fe^{2+} вместо халькопирита образуется борнит (содержание железа в борните в 2,7 раза меньше, чем в халькопирите) и создаются благоприятные условия для выделения германита и реньерита в виде включений в борните и других сульфидах и сульфосолях.

Таким образом, для образования германита и реньерита решающими условиями являются: наличие в гидротермальных растворах высоких концентраций германия, мышьяка, меди, низких содержаний железа и восстановительная среда минералообразования.

В рудах медно-молибденовых месторождений Армении наиболее типичными спутниками германита и реньерита являются: энаргит, борнит, халькозин, и теннантит. Указанная ассоциация минералов характерна также для крупнейшего мышьяково-медно-полиметаллического месторождения Тсумб (юго-западная Африка), руда которого отличается очень высокими концентрациями германия и широким развитием германита, реньерита и других германиевых минералов.

Наши исследования показали, что германит и реньерит из различных месторождений (Анкаван, Дастакерт, Тсумб) в отраженном свете характеризуются неоднозначными оптическими свойствами. Например, выделения реньерита отличаются друг от друга по оттенку цвета (желтовато-коричневаты, кремово-желтоватый, светло-оранжевый), отражательной способности (выше энаргита, близко к теннантиту, в отдельных случаях выше теннантита, т. е. от 23 до 32%), степени анизотропии (от слабой до сильной с цветными эффектами) и двуотражения (от еле заметной до отчетливо выраженной). Германиты из Тсумбского месторождения имеют весьма различный химический состав. Содержание основных компонентов в минерале колеблется в следующих пределах в анализах четырех германитов (Гинзбург и др., 1959): Cu - 39,44 - 45,40%, Fe - 4,56 - 10,70; Ge - 6,20 - 10,19%;

Ca не обн., - 1,85%; As - 1,37 - 5,03%. Приведенные данные показывают, резкое колебание химического состава, что безусловно, влияет на характер оптических свойств минерала и обуславливает выделение по оптическим данным нескольких разновидностей германита.

И. С. Волынский и Л. А. Логинова (1961), проводившие детальные исследования розовых минералов, на основании количественной характеристики оптических постоянных выделяют три разновидности Тсумбского германита, отличающиеся по цвету и отражательной способности. Германиты изученных нами месторождений не обладают постоянством оптических свойств в отраженном свете, иногда даже рядом расположенные зерна отличаются по окраске цвета и отражательной способностью.

Химические анализы шести реньеритов из месторождения Принц Леопольд и Тсумб (Гинзбург и др., 1959) показывают следующие колебания в содержании главных компонентов: Cu - 41,10 - 43,81%;

Fe - 12,08 - 13,84%; Ge - 5,46 - 7,75%; Zn - не обн. - 3,94%;

As - 0,79 - 4,95%. Приведенные данные свидетельствуют о резком колебании химического состава, что, безусловно, влияет на характер оптических свойств минерала. Этим, по-видимому, можно объяснить то положение, что различные исследователи по-разному описывают оптические свойства реньерита.

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

1. В медно-молибденовых месторождениях Армении повышенные концентрации германия приурочены к прожилкам наиболее поздней кварц-халцедон-теннантит-энаргитовой (медно-мышьяковой) стадии минерализации, что обусловлено накоплением германия в виде изоморфной примеси в сульфидах и сульфосолях мышьяка, меди, железа и выделением аксессуарных собственных минералов германия.

2. Германит и реньерит образуются после сульфидов и сульфосолей железа, молибдена, меди, висмута, серебра, но раньше теллуридов.

3. Германит и реньерит большей частью развиты в полях борнита, халькозина, энаргита, теннантита и исключительно редко халькопирита. По всей вероятности, в гидротермальных растворах легко входит в решетку халькопирита, изоморфно замещая двухвалентное железо. Поэтому когда в составе руд преобладает халькопирит, вряд ли можно встретить минералы германия.

4. Наиболее благоприятными для выделения реньерита и германита являются борнит-халькозиновые руды, в которых содержание в несколько раз меньше, чем в рудах, сложенных халькопиритом. Именно в полях борнита, халькозина, энаргита и теннантита следует искать минералы германия.

5. Германит и реньерит в отраженном свете характеризуются неоднозначными оптическими свойствами, что обусловлено резкими колебаниями их химического состава. К настоящему времени известны разновидности германита и реньерита, отличающиеся друг от друга по оттенку цвета, отражательной способности, степени анизотропности и двуотражению.

ЛИТЕРАТУРА

- Волинский И. С., Логинова Л. А. Сравнительная количественная характеристика оптических постоянных розовых сульфидов. Тр. ИМГРЭ, вып. 6, 1961.
- Гинзбург А. И., Смирнов, и др. Минералы германия и их месторождения. Геология месторождений редких элементов. ВИМС, вып. 5, 1959.
- Жукова А. С. Германий. В кн.: "Теохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов". Тр. ИМГРЭ АН СССР. 1964.
- Карамян К. А. Германит и реньерит в рудах Дастакертского медно-молибденового месторождения. Зап. Арм. отд. ВМО, № 1, 1959.
- Карапетян А. И. Количественная характеристика оптических постоянных реньерита и германита. ДАН Арм. ССР, № 3, 1961.
- Пиджян Г. О. Германиевые минералы и германиевые сульфиды одного медно-молибденового месторождения. ДАН Арм. ССР, № 3, 1960.
- Sclar C.H and Geier B.H. - The paragenetic relationships of germanite and renierite from Tsumeb, South-West Africa. Econ. Geol. № 6. 1957.