А.А.Кодкоян, С.С.Мкртчян

ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СФАЛЕРИТОВ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ АРМЯНСКОЙ ССР

К настоящему времени у авторов накопился большой фактический материал, относящийся к исследованию типоморфных свойств сфалеритов, позволяющий полнее выявить специфические особенности сфалеритов в связи с условиями их образования.

К числу исследованных типоморфных свойств сфалеритов относ ся: химический состав, содержание примесей, окраска, облик кристаллов, их физические свойства, как люминесценция, электро проводность и др. В связи с ограниченностью объема статьи мы остановимся на морфологических особенностях сфалерита, на химическом составе и элементах-спутниках. Попытаемся также выяснить их влияние на кристаллохимические свойства сфалеритов и найти зависимость их состава от конкретных условий процесса рудообразования.

Морфологические особенности сфалеритов

Важным типоморфным признаком минералов является морфология кристаллов, которая довольно чувствительна к изменению физико-химических условий среды минералообразования и поэтому способна отразить в той или иной мере условия образования минералов. По образному выражению Н.П.Юшкина (1972) "кристалл неизбежно несет на себе следы предыдущих моментов своего существования и по его форме, по скульптуре граней, мелочам и деталям его поверхности мы можем читать его прошлое".

Исследованные нами сфалериты из разнотипных полиметаллических месторождений представлены в основном кристаллически - зернистыми образованиями; встречаются и колломорфные их агрегаты, которые пользуются весьма ограниченным и локальным распространением.

Рис. I. Прожилковое выделение колломорфного сфалерита в липарито-дацитовом туфе. Сфалерит частично раздроблен и замещен кварцем. М-ние Круглая Шишка. Прозрачный шлиф. Ник. II, Ув. 8.

Рис. 2. Зональное строение почковидных образований сфалерита. Сфалерит с периферии частично разъедается пиритом (черное). Белое – липарито-дацитовый туф. Прозрачный шлиф. Ник. II. Ув. 30.

К о л л о м о р ф н ы й с ф а л е р и т обнаружен в основном на рудопроявлении Круглая Шишка в виде мелкозернистых скоплений и неравномерной вкрапленности минерала в окварцованных туфах. Изредка наблюдаются цепочные выделения изолированных почек сфалерита вдоль тонких трещин и коротенькие прожилки (рис. I). Под микроскопом в прозрачно-полированных шлифах метаколлоидный сфалерит характеризуется тонкозернистым строением и образует концентрически-зональные почки и сферические агрегаты размером до I,5 см. Отдельные зоны роста почки имеют светло-желтую, буровато-красную и бурую окраски. На рис. 2 колломорфный сфалерит состоит из серии срастающихся друг с другом почковидных образований размером до 2,2 мм. Почковидные образования состоят в основном из медово-желтого сфалерита,а зоны представлены буровато-красной разностью. Возможно, что зональное строение почковидных агрегатов сфалерита является следствием ритмичной коагуляции рудного вещества; при этом различная окраска отдельных зон сфалерита очевидно связана с изменением количественного соотношения ионов-хромофоров, разновременно участвующих в коагулятах, в зависимости от достигнутой концентрации. Рентгенографическое исследование колломорфного сфалерита показало, что этот сфалерит представлен сульфидом цинка и не содержит в себе вюртцитовой молекулы.

Изучение угольно-коллодиевых реплик с естественных сколов колломорфного сфалерита под электронным микроскопом позволило выявить ряд особенностей внутреннего строения сульфида цинка. Как подтвердилось, почковидные образования сфалерита имеют концентрически-зональное, скорлуповатое строение, которое проявляется еще в момент зарождения минерала (рис. 3).

Наряду с почковидными образованиями сфалерита во вкрапленных рудах встречаются и глобули (рис. 4 , имеющие правильную форму шара и светло-желтую окраску. Размеры глобуль обычно не превышают 0,3 мм. Часто глобули сфалерита разъедаются и замещаются мелкозернистым кварцем, чем очевидно и объясняется их редкая встречаемость в рудах.

Для месторождений всех типов характерны кристаллически-зернистые агрегаты сфалерита.

Среди к р и с т а л л и ч е с к и - з е р н и с т ы х а г р е г а т о в сфалерита выделяются мелко- и крупнозер-

Рис. 3. Скорлуповатое строение колломорфного сфалерита. М-ние Круглая Вишка. Ув. 9000 (электронная микрофотография) I мм на фото =0,087 мк.

Рис.4. Глобули сфалерита. Ув. 100.

нистые разности. В крупнозернистом сфалерите нередко встречаются хорошо ограненные кристаллы, свободно растущие на стенках

трещинок и пустоток. Эти кристаллы обычно представлены разнообразными комбинациями простых форм; часто искажены, приобретают уплощенный облик, в результате чего грани простых форм имеют неодинаковое развитие. Чаще всего кристаллы сфалерита имеют тетраэдрический облик. Изредка встречаются кубические кристаллы с острыми ребрами и гладкими гранями, вершины которых притуплены октаэдрическими гранями (рис. 5) . Очень редко встречаются кристаллы октаэдрического габитуса (рис. 6) с незначительным развитием граней тригон-тритетраэдра и ромбо-додекаэдра. Наблюдающиеся на гранях тетраэдра торцы тонких сту-

Рис. 5. Кубический кристалл сфалерита.Темно-серое - андезитовый порфирит. М-ние Марцигет. Полированный шлиф. Ув. 40.

пеней и склоны пирамидок роста соответствуют тригон-тритетраэдру. Кристалл имеет величину 0,35 мм и светло-желтую окраску.

Отличительной особенностью сфалерита из большинства месторождений является то, что он в значительной степени несет на себе следы динамометаморфизма, выразившиеся в деформации зерен с образованием тончайших полисинтетических двойников и отчасти перекристаллизации крупнокристаллических агрегатов в мелкокристаллические.

Рис. 6. Кристалл сфалерита октаэдрической формы. Ув. 100.

Химия сфалеритов

В исследуемых нами сфалеритах из различных типов полиметаллических месторождений региона постоянно фиксировался широкий диапазон примесей, составляющих так называемый "микропарагенезис" - Fe , Mn , Co , Cd , Ge , Ga , Cu , Pb , Ag , Au , Sb и др.

Однако, при общности состава, количественное распределение элементов-примесей в различных сфалеритах различное, что, естественно, является отражением условий, в которых образуется сфалерит. В таблице I приводятся содержания элементов-примесей в сфалеритах из различных полиметаллических месторождений. Все элементы-примеси в них можно разделить на две группы: первая - элементы-примеси, отмечающиеся во всех сфалеритах независимо от концентрации (Fe , Mn , Cd , Ga , Ge , In) . Для элементов-примесей этой группы характерна малая дисперсия их содержаний. Вторая группа - это примеси, особенность распределения которых заключается в том, что они в сфалеритах различных типов руд проявляются по-разному (Cu , Pb , Ag , Au , Bi , Sb , As , Mo и др.).

Так, медь, свинец и сурьма проявляют тенденцию концентрироваться в сфалеритах свинцово-цинкового типа руд; кадмий, герма-

ний, галлий, серебро, индий - в сфалеритах колчеданно-полиметаллического типа руд; молибден, висмут, мышьяк, сурьма - тяготеют к сфалеритам полиметаллического типа руд. Естественно, что причина особенностей распределения примесей в сфалерите кроется в условиях его образования. Это наглядно наблюдается на примере поведения железа.

Изучение количественного распределения железа в сфалеритах позволило уточнить особенности его поведения в процессе формирования минерала. Так, например, распределение железа в сфалеритах выражается низким и устойчивым содержанием со слабо выраженной дисперсией. Равномерно низкая, как бы снивелированная концентрация железа в сфалеритах характерна не только в пределах одного и того же типа руд, но и всего региона в целом (таблица I).

Маложелезистость сфалеритов устанавливается при сравнении их с таковыми других регионов Союза. Так, средняя концентрация железа в сфалеритах Армении примерно равна I,I0%, в то время как в соседнем регионе на Северном Кавказе среднее содержание железа в сфалеритах достигает 4,7-5%, в Восточном Забайкалье - 9,66%, в Рудном Алтае - 2,3%.

Таким образом, маложелезистость сфалеритов является специфической особенностью полиметаллических месторождений Армении, позволяющей рассматривать этот регион как своеобразную геохимическую провинцию, в которой характер распределения железа в сфалеритах из разнотипных полиметаллических месторождений, залегающих в различных геотектонических зонах, в общих чертах остается неизменным, низким и устойчивым с малой дисперсией, способной проявляться даже в пределах одного и того же типа руд.

Выяснение условий образования сфалеритов с различным содержанием железа было целью многих экспериментальных исследований, пытавшихся определить зависимость между температурой кристаллизации сфалерита и степенью его насыщенности железом. Известно /4/, что железо относится к числу элементов, коэффициент распределения которого чувствителен к колебаниям температуры. Изменение температурного уровня изменяет интенсивность входления железа в решетку сфалерита. Отсюда выводилось как общее правило то, что гидротермальные сфалериты, образовавше-

Таблица I

Средние содержания элементов-примесей в сфалеритах
(по данным количественных спектральных анализов)

Типы руд	Колчеданно-полиметаллический		Полиметаллический			Свинцово-цинковый			
М-ния	Ахтала	Шаумян	Газма	Гюмуш-хана	Арманис	Круглая Шапка	Приволь-ное	Ардон	Маргитет
Элементы									
Fe	I,2	0,I55	0,8	I,24	I,56	0,9	I,8	I,36	0,86
Mn	0,026	0,906	0,33	0,25	0,47	0,0037	0,27	0,I	0,0024
Ni	-	0,0005	0,00043	0,00062	0,0005	0,00036	0,0007	0,0004	0,00023
Co	-	0,0033	0,0035	0,0048	0,0068	0,0024	0,0073	0,0086	0,003I
Mo	0,007	0,0005	-	-	-	-	-	-	-
Cu	0,4I0	0,706	0,023	0,0I8	0,75	0,002	0,I3	0,29	0,033
Pb	2,0	0,923	0,04	0,04	I,63	0,05	0,I3	0,I4	0,44
Ag	0,0028	0,I88	0,0005	0,006	0,0065	0,0054	0,00045	0,0045	0,003
Sb	0,048	0,053	0,0032	0,003	0,0025	0,005	-	0,00I8	-
Bi	-	0,00I6	0,0004	0,0027	0,035	0,0003	0,0003	0,00042	0,00023
As	0,02	0,056	-	-	0,003	-	-	-	0,024
Cd	0,42	0,548	0,2I	0,24	0,I07	0,I8	0,I4	0,I6	0,2
Te	-	0,I29	0,007	0,005	0,002	0,0I	0,009	0,0I2	-
Tl	-	-	-	0,0003	-	-	0,027	-	-
Sn	-	0,004	0,003	0,000I	-	0,0005	-	0,0003	0,00077
Ge	0,007	0,004	-	0,0005	0,00I	0,0006	0,0003	-	0,0005
Ga	0,007	0,004	0,0004	0,0006	0,00I	0,00I3	0,0002	0,0005	0,00078
In	0,0003	0,008	0,0007	0,0009	-	-	-	-	0,0006
Hg	0,00I7	0,002	0,00003	-	-	0,000II	-	0,0022	0,0022
Au	0,00I2	0,0II2	-	-	-	-	0,0003	-	-

ся при высоких температурах, всегда содержат высокие концентрации железа, а низкие концентрации железа в сфалеритах служат доказательством средней и низкой температуры их образования.

Если рассматривать слабо выявленную дисперсию содержаний железа в сфалеритах из разнотипных полиметаллических месторождений региона как результат дисперсии температуры образования сфалеритов, тогда следует иметь в виду, что сфалериты из разных типов руд образовались в очень близких температурных условиях.

Однако, работы А.А.Годовикова, А.Б.Птицына /I-/, Л.В.Чернышева, В.Н.Анфилогова /Iб/ не подтвердили наличие этого эффекта. Они отмечали, что состав насыщенных железом сфалеритов может и при постоянной температуре изменяться в весьма широких пределах в зависимости от активности серы, кислотности растворов и их окислительного потенциала. В какой-то мере это подтверждается нашими работами. О формировании сфалеритов со сравнительно высоким содержанием железа в условиях повышенной кислотности растворов говорят данные по Привольненскому свинцово-цинковому месторождению, руды которого характеризуются широким развитием кварц-магнетит-гематитового парагенезиса. Образование магнетита и гематита в сульфидную стадию процесса рудообразования свидетельствует о повышении роли кислорода и понижении активности серы, об уменьшении щелочности растворов и переход их на каком-то интервале в кислые. Это, возможно, связано с нарушением равновесия системы, вызванное тектоническими подвижками, обусловившими возникновение трещин и доступ кислорода по ним в результате чего в процессе кристаллизации сульфидов активизируется O_2^-, который содействует образованию гематита и магнетита - минералов, характерных для кислой среды. Одновременно парагенезис сфалерита с гематитом свидетельствует о понижении восстановительного потенциала среды к моменту отложения сфалерита. Влияние окислительного потенциала на концентрацию железа в сфалерите можно видеть также на примере Ахтальского месторождения. В данном случае об этом свидетельствует широкое развитие на месторождении барита, находящегося в тесной ассоциации со сфалеритом, халькопиритом, галенитом и содержащим высокий продукт окисления серы - комплексный анион $(SO_4)^{2-}$ устойчивый лишь в явно окислительных условиях. Поэтому рассматриваемые сфалериты сравнительно богаче железом.

В отличие от Привольненского и Ахтальского месторождений, где процесс формирования сфалеритов протекал в обстановке относительно высокого окислительного потенциала, формирование сфалеритов в месторождениях остальных типов руд протекало в более восстановительных условиях. Содержание железа в сфалеритах этих месторождений заметно уменьшается. Особенно низкими концентрациями железа отличаются сфалериты Шаумянского месторождения (0,155%).

Можно заключить, что кислотно-щелочной и окислительно-восстановительный режим растворов оказывает более существенное влияние на механизм вхождения железа в сфалерит, чем температура, так как режим растворов определяет концентрации ионов Fe, Zn, S, формы переноса и подвижность их в гидротермальных условиях. Основными примесями и типоморфными элементами в сфалеритах, наряду с железом, являются кадмий, германий и галлий. Содержание этих элементов-примесей в сфалеритах из разнотипных полиметаллических месторождений, является более или менее выдержанным в месторождениях и не зависит от их расположения в той или иной геотектонической зоне.

Среднее содержание кадмия в сфалеритах региона составляет примерно 0,2%. При этом дисперсия содержаний кадмия в сфалеритах весьма незначительна, несмотря на то, что проявляется в пределах одного типа руд, даже в пределах одного месторождения.

Принято считать, что наиболее высокие содержания кадмия в сфалеритах характерны для его маложелезистых разностей. Однако, в исследованных сфалеритах отсутствует какая-либо закономерная связь между кадмием и железом. Степень железистости сфалеритов сама по себе не оказывает влияния на содержание в них кадмия. В одних случаях(месторождение Шаумян,Марцигет) более высокими содержаниями кадмия характеризуются маложелезистые сфалериты, тогда как в других месторождениях (Ахтала, Привольное,Арманис) кадмием богаче сфалериты со сравнительно высоким содержанием железа. Таким образом, характер поведения кадмия в сфалеритах из разнотипных полиметаллических месторождений региона зависит не от типа месторождений, а от геохимических особенностей минерализации.

Аналогичная картина наблюдается и в отношении германия и галлия. Для этих элементов, как и для кадмия характерна весьма не-

значительная дисперсия содержаний в сфалеритах. Исключение составляют сфалериты из колчеданно-полиметаллического типа руд, в которых содержание галлия и германия примерно составляет 0,005%, что в десять раз превышает их концентрацию в сфалеритах из других типов руд. По-видимому, это связано с относительным распространением в рудах минералов германия. Среди них установлены германит, реньерит, которые распространены в рудах крайне неравномерно.

Широко распространенной примесью и типоморфным элементом в сфалеритах полиметаллических месторождений рассматриваемого региона является свинец. Сравнительный анализ сфалеритов, отобранных из разнотипных полиметаллических месторождений региона показывает, что концентрация свинца в них меняется в широких пределах (от 0,04% до 2,0%). При этом устанавливается интересная зависимость: максимально высокие содержания свинца отмечаются в сфалеритах, которые заметно обогащены медью и отчасти сурьмой(месторождения Ахтала, Шаумян, Арманис). В сфалеритах месторождений Круглая Шишка, Марцигет, Газма, Гюмушхана, в которых содержание меди составляет сотые и тысячные доли процента, свинец встречается в весьма малых количествах(0,045%) . Конечно, в данном случае нельзя говорить о какой-либо корреляционной зависимости между медью, свинцом и сурьмой в сфалерите. Наблюдаемая связь, по-видимому, определяется совместными условиями их осаждения.

При анализе поведения свинца в сфалерите, естественно возникает вопрос о формах нахождения свинца. Многие исследователи объясняют высокие содержания свинца в сфалерите наличием в последнем свинцовых минералов. Однако, полный анализ сфалеритов и его микроскопическое изучение убедили нас, что исследованные сфалериты свободны от примеси свинцовых минералов. В справедливости последнего утверждения нас убеждает тот факт, что изменение количественных содержаний свинца в сфалеритах вызывает изменение физических свойств последнего - таких как окраска, люминесцентные свойства и др. Подобное явление не может быть связано лишь с обыкновенной механической примесью сульфида свинца. Эта мысль подтверждается при изучении окраски и люминесцентных свойств сфалеритов.

Окраска сфалерита занимает одно из ведущих мест среди его

типоморфных признаков. Известно, что разнообразие окрасок сфалерита зависит главным образом от качественного состава и количественных соотношений элементов-хромофоров в его составе. Следовательно, окраска сфалерита чутко реагирует на изменения, происходящие в составе минералообразующих растворов, и в каждом конкретном случае он приобретает свои специфические особенности окраски. Отсюда и важное диагностическое свойство окраски.

Большой интерес, с точки зрения богатства цветов и оттенков, представляют сфалериты Армении. Встречаются его разновидности от бесцветных до черных с редкими по красоте оттенками красок (светло-зеленая, вишнево-красная и др.). Наибольшим разнообразием цветов отличаются сфалериты Газминского и Мардигетского месторождений. Здесь широкое развитие получили вишнево-красные, зеленые и коричневые сфалериты. Во всех остальных месторождениях превалирующими являются черные и медово-желтые разности сфалеритов.

Сопоставление разноокрашенных сфалеритов из полиметаллических месторождений региона показало определенную последовательность их выделения. Повсеместно на месторождениях, в пределах рудных тел, на нижних горизонтах сфалериты преимущественно представлены черной разностью, светлые зерна встречаются в единичных случаях. От нижних горизонтов к верхним заметно увеличивается количество светлоокрашенных сфалеритов.

Принято считать, что окраска сфалеритов обусловлена главным образом изоморфной примесью железа и в меньшей степени марганца и кадмия - при переходе от светлых разностей к темным содержание железа в них увеличивается. Е.К.Лазаренко /5/, изучая химический состав сфалеритов, установил закономерность в изменении их цвета от почти бесцветных до темно-коричневых в зависимости от содержания железа в них. М.И.Моисеева /8/, изучавшая сфалериты, заключила, что зеленый цвет сфалеритов связан с примесью кобальта. А.А.Ясинская /18/ заключила, что зеленая и желтая окраски сфалеритов вызваны присутствием в них двухвалентного железа. Основной причиной красной окраски сфалерита Е.Г.Прощенко, М.М.Сливко /9/, изучавшие спектры поглощения красного сфалерита, считают примесь кадмия. Кроме того, авторы считают немаловажной роль серебра, мышьяка и сурьмы. А.Н.Платонов /10/ считает, что ведущая роль в окраске сфалеритов, несомненно, принадлежит изоморфной

примеси - железу. На основании данных по оптическим спектрам поглощения железистых сфалеритов отмечается, что желтая, бурая, коричневая и черная окраски определяются прежде всего интенсивностью полосы переноса заряда Fe^{2+}. Присутствие других элементов-примесей группы железа вносит лишь небольшое дополнение в смещение полосы переноса заряда.

По данным А.Н.Платонова, заметное влияние на окраску сфалерита оказывает также примесь Co^{2+}. Интенсивность полосы поглощения, связанная с присутствием Co^{2+}, захватывает желто-оранжевую и красную области спектра. А.Н.Платонов, А.Т.Таращан связывают красную окраску сфалерита с примесью олова. Авторами показано, что полоса поглощения, связанная с присутствием Sn^{4+}, располагается в сине-зеленой области спектра

Из приведенного обзора литературы видно, что вопрос о причинах окраски сфалеритов нельзя считать окончательно решенным. Ниже перейдем к рассмотрению поведения некоторых элементов-хромофоров в разноокрашенных сфалеритах.

Характерной особенностью сфалеритов региона является то, что в рудах светлые и темные разности их, как правило, встречаются совместно; это, в свою очередь, значительно облегчает изучение взаимоотношений разноокрашенных сфалеритов в комбинированных прозрачно-полированных и полированных шлифах.

Было установлено /I7/, что в кристаллических зернах медово-желтого сфалерита вдоль плоскостей спайности закономерно располагаются вростки черной разности его. При этом, в одном случае зерна имеют зональное строение с параллельными плоскостями, а в другом - решетчатое, с ромбической формой решеток (рис. 7). По мнению ряда авторов /2,II,I6/, подобное явление рассматривается как результат самоочистки вещества, происходящей при процессах перекристаллизации. При этом происходит переход темных, богатых железом сфалеритов в светлые безжелезистые разности их с появлением новообразованного пирротина или пирита на границе или по спайности зерен сфалерита за счет освободившегося железа.

Вместе с тем, принимается во внимание возможность того, что микроскопические выделения сульфидов в полях сфалерита могут оказаться не новообразованиями, а первичными минералами /3/, и что изменение окраски сфалеритов может быть связано с изменени-

ем состава растворов или наложением более поздних минералов. Это наглядно видно при микроскопическом изучении взаимоотношений халькопирита и галенита с зернами светлоокрашенных сфалеритов (рис. 8), на стыке которых наблюдается потемнение окраски

Рис.7.Решетчатое строение сфалерита,состоящего из медово-желтой и черной разностей. М-ние Марцигет, Прозрачный шлиф. Ник.П. Ув.70.

сфалерита. При этом, зерна сфалерита приобретают зональное строение с различной окраской отдельных зон. Аналогичное явление было описано Е.К.Лазаренко /5/ в полосчатых медно-цинковых рудах Среднего Урала, где вдоль прожилков пирита и халькопирита наблюдалось потемнение окраски коричневого сфалерита. Такое явление, возможно, связано с изменением ионов-хромофоров (Cu, Pb) в растворе в ходе процесса кристаллизации минералов. Это можно объяснить следующим образом. В первую стадию минерализации, в ходе завершения кристаллизации медово-желтого сфалерита, в растворе повышается роль ионов меди, свинца, железа, которые диффундируют вдоль кристаллографических направлений и приводят к локальной перекристаллизации медово-желтого сфалерита с образованием вростков черной разности его. С развитием процесса замещения происходит слияние соседних вростков и медово-желтый сфалерит уступает место черному. Такая схема образования разноокрашенных сфалеритов подтверждается следующими фактами:

I. Границы между указанными разностями сфалеритов резкие (рис. 9), в то время как при процессах самоочистки переходы одной разности в другую были бы постепенными, наблюдалось бы неравномерное распределение окраски и пятна черного сфалерита в медово-желтом.

Рис.8. Изменение окраски медово-желтого сфалерита (светло-серое)на контакте с пиритом (черное). Прозрачно-полированный шиф. Ник. П, Ув. 70

Помимо того, резкая граница между светлой и темной окрасками свидетельствует о том, что постепенное количественное изменение химизма среды вызывает резкое качественное изменение окраски. При этом отсутствуют какие-либо внешние воздействия, как привнос новой порции растворов, отличных по составу от предыдущих.

2. Зерна медово-желтого сфалерита часто обволакиваются черной разностью, что свидетельствует о развитии одной разности за счет другой.

3. В прозрачных шлифах наблюдаются явления пересечения медово-желтого сфалерита микропрожилками черной разности, причем отходящие от микропрожилка апофизы как бы растекаются по плоскости спайности первого и затухают в нем (рис. I0).

4. В полях черного сфалерита встречается тонкая вкрапленность

халькопирита и галенита, тогда как медово-желтые разности не имеют включений. При самоочистке вещества сульфиды обособлялись бы в полях светлой разности. Об отсутствии самоочистки

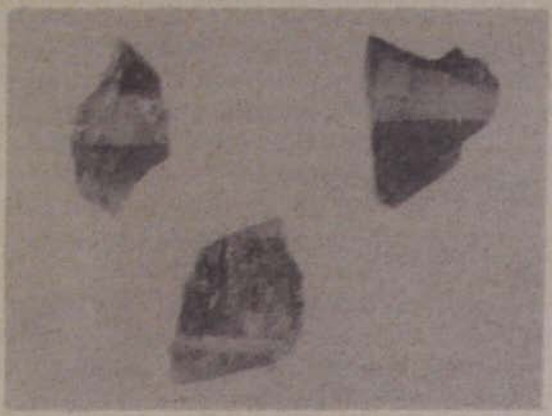

Рис.9. Резкие границы между медово-желтыми и черными разностями сфалеритов. Ув.35.

Рис. 10. Микропрожилок черного сфалерита с апофизами в поле медово-желтой разности. Прозрачный шлиф. Ув.70.

вещества в сфалеритах свидетельствуют также результаты химических и спектральных анализов (табл.2).

Таблица 2

Химические анализы разноокрашенных сфалеритов (м-ние Марцигет)

Окраска минерала	Элементы								Сумма
	Zn	Fe	Mn	Cd	Cu	Pb	Co	S	
Медово-желтая 4^x	65,28	0,80	0,025	0,27	н/обн	н/обн	0,012	32,80	99,187
Черная 3^x	64,88	0,64	0,027	0,24	0,13	1,04	-	32,78	99,737

x/ Количество определений

Как выяснилось, по содержанию железа, марганца и кадмия разноокрашенные сфалериты почти не отличаются. Вопреки существующему представлению, в светлых разностях сфалеритов оказалось более высокое содержание железа, чем в его черных разностях. Вместе с тем выяснилось, что при переходе от светлых разностей к черным повышается содержание меди и свинца. Как это представляется?

С повышением в растворах концентрации меди в кристаллической решетке сфалерита ввиду близости ионных радиусов (Zn^{2+} - 0,74 Å, Cu^{2+} - 0,72 Å) происходит закономерная замена ионов цинка ионами меди без изменения объема анионного каркаса. В связи с этим в темных сфалеритах содержание меди более высокое. После завершения кристаллизации сфалерита развитие процессов катионного обмена с одновременным привносом железа приводит к разрушению решетки сфалерита с образованием на ее месте халькопирита, причем халькопирит часть элементов-примесей заимствует из сфалерита. Этим и объясняется образование периферийных каемок халькопирита вокруг зерен сфалерита и приуроченность микропрожилков халькопирита именно к полям сфалерита.

Содержание свинца в разноокрашенных сфалеритах колеблется в пределах 0,04% до 2,0%. При этом окраска сфалеритов изменяется с увеличением в них концентрации свинца.

Форма нахождения свинца в сфалерите и вызванные им изменения окраски последнего вызывают весьма противоречивые высказывания. Большинство исследователей единодушны в своем мнении, что свинец

в сфалерите может находиться только в виде механической примеси, в виде субмикроскопических включений минеральной формы свинца. Возможность вхождения ионов свинца в решетку сфалерита ставится под сомнение из-за различия их кристаллохимических свойств (таблица 3).

Другие исследователи считают возможным вхождение свинца в решетку сфалерита в ионной форме. Мы предполагаем, что ион свинца (Pb^{2+}) в сфалерите является интерстициальной (междуузельной) примесью. Свидетельством тому служит связь между окраской сфалерита и содержанием свинца в нем, а также способность даже малых

Таблица 3

Кристаллохимическая характеристика свинца и цинка

Элементы	Электрические свойства			Величина радиусов (Å)			Связь	Строение верхних слоев электронной оболочки	Координационное число	Координационное расположение связей
	/ЭК/ по Ферсману	/ОМ/ по Тронину	Проводимость электрич.	Атомный радиус по Бокию	Ионный радиус	Межатомное расстояние				
Zn	2,20	10^8	проводник	1,39	0,83	2,35	Zn-S	sp^3	4	Тетраэдрическое расположение связей
Pb	1,78	1	хороший проводник	1,75	1,26	2,96	Pb-S	d^2sp^3	6	Октаэдрическое расположение связей

количеств свинца вызвать характерное свечение сфалерита, что возможно только в случае определенных взаимоотношений ионов свинца с решеткой сфалерита. Известно, что изменение окраски, способность люминесцировать появляется в результате изменения энергетического состояния минерала, вызванного нарушением периодичности структуры кристалла под действием присутствующих примесей.

Для проверки этого предположения были изучены сфалериты, полученные методом гидротермального синтеза /12/. Принцип эксперимен-

тов заключается в том, чтобы последовательно изменить концентрацию вводимой в раствор примеси свинца и наблюдать изменение физических свойств получаемых кристаллов сфалерита. Было установлено, что свинец, присутствующий в переотложенном сфалерите в виде примеси оказывает существенное влияние на его физические свойства, в частности на окраску.

При переходе от светлых разностей через медовые к черным увеличивается содержание свинца, при этом содержание железа и марганца остается неизменным. Свинец в количествах от 0,0% до n % существенно влияет на окраску сфалеритов (таблица 4).

Таблица 4.

Содержание свинца в разноокрашенных сфалеритах по данным количественных спектральных анализов

№ проб	Содержание свинца в сфалеритах (вес.%)			
	черный	красный	медовый	светло-желтый
32	-	-	-	0,0025
27	-	-	-	0,003
I7	-	-	0,02	-
28	-	-	0,065	-
I2	-	0,3	-	-
I8	-	0,I7	-	-
23	-	0,35	-	-
I6	I	-	-	-
2I	5	-	-	-

Приведенные данные зависимости окраски сфалеритов от содержания свинца в нем в условиях экспериментов являются хорошим материалом для иллюстрации того, что свинец является ионом-хромофором.

Результаты многочисленных определений параметров элементарной ячейки сфалерита, содержащего свинец, показывают полный разброс данных и, казалось бы, невозможно вывести какой-либо закономерности из имеющегося материала. Вместе с тем вывод средней статистической оценки, выражающей зависимость между содержанием свинца и величиной параметра элементарной ячейки разноокрашенных сфалеритов, показал некоторую связь между рассматриваемыми

величинами, свидетельствующие о влиянии концентрации ионов свинца на размер параметра решетки сфалерита.

Таким образом, можно считать установленной достаточно тесную связь между концентрациями свинца и меди и окраской сфалеритов. При этом характер распределения этих элементов в разноокрашенных сфалеритах из разнотипных полиметаллических месторождений, залегающих в различных геотектонических зонах, в общих чертах остается неизменным. Отсюда становится очевидным, что сходство физических свойств сфалеритов отражает близость сходства условий их кристаллизации.

З А К Л Ю Ч Е Н И Е

В результате сравнения и сопоставления данных по типоморфным особенностям сфалеритов из полиметаллических месторождений региона можно сделать следующий вывод:

Основной типоморфной особенностью сфалеритов является их химический состав. Примеси и их количественные соотношения в сфалеритах являются отличительным признаком сфалеритов региона. Так, сфалериты региона характеризуются с одной стороны неизменным, низким и устойчивым содержанием железа, кадмия, галлия со слабо выраженной дисперсией, с другой - высоким содержанием свинца, меди, которые в данном случае являются типоморфными примесями.

На основании сходства химизма сфалеритов можно предположить, что физико-химические условия их кристаллизации в полиметаллических месторождениях региона сходны.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Годовиков А.А., Птицин А.Б. О морфологии кристаллов искусственного гидротермального сфалерита. - Минералог.сборник, 1966, вып.4, 20.

2. Иванкин П.Ф. и др. Типы руд и стадии рудообразования на Новоберезовском месторождении. - В сб.: Вопросы геологии и металлогении Рудного Алтая. Изд. АН Каз.ССР, 1960.

3. Кодкоян А.А. О совместном нахождении разноокрашенных сфалеритов. - Минералог. сборник Львовского гос.ун-та, 1964, вып.3, № 18.

4. Куллеруд Г. Сульфидные системы как геологические термометры. - В сб.: Геохимические исследования. Изд. ИЛ, 1961.

5. Лазаренко Е.К. О химическом составе цинковых обманок Донецкого бассейна. - ЗВМО, 1944, ч. 73, вып. I.

6. Лазаренко Е.К. Цинковые обманки колчеданных залежей Среднего Урала. - Учен. зап. Львовского ун-та, 1955, т.XXXУ, вып. 8.

7. Магакьян И.Г. Рудоносные магматические комплексы и рудные формации территории Армянской ССР. - ДАН АрмССР, 1966, т.43, №4.

8. Моисеева М.И. Сфалериты Юго-Западного Карамазара. - Зап. Узбекск.отд-ния ВМО, 1969, вып.XIII.

9. Прощенко Е.Г., Сливк М.М. Красная цинковая обманка Манга-Зейского месторождения. - Минералог.сборник Львовского ун-та; 1958, № 12.

10. Платонов А.Н., Бершов Л.В. Об изоморфизме кобальта в сфалерите. - Геохимия, 1969, № 3.

11. Рамдор П. Рудные минералы и их срастания. - М., Изд.ИЛ, 1962.

12. Хачатурян Э.А., Мкртчян С.С., Кодкоян А.А. О природе окраски переотложенного сульфида цинка. - Изв. АН АрмССР, 1971, №3.

13. Хачатурян Э.А., Мкртчян С.С. Типоморфные особенности сульфидов цинка и свинца в свете экспериментальных исследований.- Изв. АН АрмССР, 1975, №6.

14. Хачатурян Э.А., Кодкоян А.А., Мкртчян С.С. Генетические особенности формирования полиметаллического оруденения на территории АрмССР. - Изв. АН АрмССР, 1982, т.35, №6.

15. Чернышев Л.В., Анфилогов В.Н. Экспериментальные данные о составе сфалерита в ассоциации с пирротином и пиритом при 350-500°С. - ДАН СССР, 1967, №4.

16. Шаддун Т.Н. Перекристаллизация руд при процессах метаморфизма. - В кн.: Текстуры и структуры руд. М., Госгеолтехиздат, 1958.

17. Ясинская А.А. О зависимости главнейших физических свойств цинковых обманок от химического состава. - Минералог.сборник Львовского геол. общ-ва, 1951, №5.

18. Ясинская А.А. Об окраске цинковых обманок. - Минералог. сборник Львовского геол. общ-ва, 1955, №9.