

УДК 549.1:53.13+549.321.13:328.1

Э. А. ХАЧАТУРЯН, Св. С. МКРТЧЯН

ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СУЛЬФИДОВ ЦИНКА И СВИНЦА В СВЕТЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изучение типоморфных особенностей сульфидов цинка и свинца было вызвано тем, что эти минералы наиболее широко распространены в рудных месторождениях Армении, являются главными компонентами полиметаллических и свинцово-цинковых руд. Сульфиды цинка и свинца обладают ярко выраженными типоморфными свойствами, содержат в себе большую генетическую информацию и являются хорошим объектом для детального физико-минералогического исследования.

В настоящее время накоплена большая информация по минералогии сульфидов цинка и свинца, в которой, в связи с различными вопросами минералогии и геохимии рудных месторождений республики, приводится описание различных свойств галенитов и сфалеритов. Вместе с тем в работах рассмотрение тех или иных особенностей состава и свойств галенитов и сфалеритов проводилось только путем качественного сопоставления без привлечения анализов других данных, в первую очередь кристаллохимических и экспериментальных.

При изучении природных сульфидов цинка и свинца весьма трудно однозначно установить условия кристаллообразования, причины определенной закономерности распределения сфалеритов и галенитов в рудах, образование сложных морфологических форм кристаллов, определенное распределение элементов-примесей в минералах с особенностями вхождения их в кристаллическую структуру минерала-носителя и т. д. Это и понятно, т. к. природные процессы протекают в сложной геологической обстановке и выявление истинной картины минералообразования становится трудным в связи с наложением последующих процессов с затухиванием фактов. Наиболее достоверный материал в этом отношении может быть получен при искусственном выращивании сульфидов цинка и свинца, в заранее заданных условиях. Гидротермальный синтез сульфидов цинка и свинца имеет широкие возможности для вывода закономерностей в связи с точным знанием физико-химических параметров кристаллообразующей среды: он позволит проверить и уточнить сложившиеся теоретические представления относительно условий образования минералов, их состава и свойств. Не зря в последние годы изучение геохимических и физических свойств минералов все чаще проводится на их синтетических аналогах. Применение комплекса современных методов исследований, в частности рентгенографического, электронографического, люминесцентного и др. позволит более полно изучить типоморфные осо-

бенности сульфидов цинка и свинца, что, в свою очередь может привести к выработке критериев оценки физико-химических условий образования полиметаллических и свинцово-цинковых месторождений.

Здесь мы ограничимся рассмотрением основных факторов, определяющих процесс образования сульфидов цинка и свинца в условиях экспериментов, подразделяя задачу на ряд этапов:

1. Выбор суммы условий (координат температуры, давления, состава среды, концентрации р-ра и др.), наиболее близких к условиям образования полиметаллических месторождений Армении для совместной кристаллизации сульфидов цинка и свинца.

2. Собственно синтез сульфидов цинка и свинца, позволяющий получить вполне совершенные кристаллы, размером 0,5—3 мм, служащие хорошим объектом для изучения физических и химических свойств, знание которых очень важно для интерпретации ряда генетических вопросов.

3. Изучение свойств полученных кристаллов, в том числе состава, морфологии, окраски, люминесценции и т. д. с помощью комплексного применения современных методов исследования (рентгенографический, люминесцентный, электронографический и др.). 1. Выбор суммы условий для синтеза сульфидов цинка и свинца. Осуществление этой задачи производилось прежде всего с помощью оценки физико-химических условий минералообразования на исследуемых месторождениях, а также обобщения большого, но разрозненного литературного материала по синтезу сульфидов цинка и свинца, где использованы различные вариации переменных величин.

Оценка физико-химических условий минералообразования на исследуемых месторождениях проводилась прежде всего путем минералогического исследования сфалеритов и галенитов с сопоставлением их состава и характера распределения элементов-примесей, изучения текстур и структур руд, парагенезисов минералов, а также химического состава среды по данным газовой-жидких включений в минералах.

Изучение химического состава жидких включений, определение рН и концентрации солей в них дало нам, правда, в первом приближении, представление о химической природе рудообразующих растворов.

Анализировались сфалериты и галениты из полиметаллических и свинцово-цинковых месторождений северной части Арм. ССР и интерпретация данных анализов водных вытяжек проводилась с учетом геолого-минералогических данных. Сопоставление анализов водных вытяжек сфалеритов и галенитов из разных месторождений показало, что состав вытяжек почти однороден; растворы, переносившие цинк и свинец, были слабокислыми и в них заметную роль играли хлориды. В соответствии с последовательностью выделения минералов на месторождениях можно было проследить за локальным изменением в составе рудоносных растворов. Так, содержание натрия и магния уменьшалось в ходе процесса отложения минералов, в то время как содержание Ca^{2+} и SO_4^{2-} наоборот—увеличивалось. Повсеместное замещение сфалерита галенитом

означает растворение сфалерита в растворах, из которых отлагался галенит, а это, естественно, вызывает нарушение условий равновесия в растворах, несущих свинец, за счет повышения концентрации серы (S^{-2}). Однако, с ростом концентрации S^{-2} ионов повышается и количество сульфат-иона (SO_4^{2-}), о чем свидетельствуют новообразованные кристаллы $PbSO_4$. Образование SO_4^{2-} , очевидно, вызвано процессом окисления S^{-2} за счет воды.

Из сказанного видно, что локальные изменения в составе растворов выражены некоторым усилением кислотности и ослаблением щелочности среды.

2. Синтез сульфидов цинка и свинца.

В основе гидротермального синтеза сульфидов цинка и свинца лежит перестроение этих сульфидов в солевых системах в условиях перепада температур [1]. В проведенных экспериментальных исследованиях за основу были взяты следующие переменные параметры: соотношение исходных компонентов, температура, давление, pH раствора. Опыты проводились в температурной области 450—500°C с перепадом в 20—50°C, при давлении порядка 1000 атм. Синтез осуществлялся в растворах $NH_4Cl + H_2O$ 7—10% концентрации. Изменение щелочности среды достигалось добавлением к раствору HCl . Полученный материал четко показывает значительное влияние давления, концентрации растворов, состава шихты на характер кристаллизации сульфидов.

Все экспериментальные исследования можно подразделить на группы, каждая из которых имела целью выявить качественно влияние заданных условий на получение перекристаллизованного материала. Проявившиеся в результате экспериментов закономерности процесса перекристаллизации позволили сделать некоторые выводы: а. Растворимость сульфидов цинка и свинца и далее кристаллизация сфалеритов и галенитов зависят не столько от состава раствора, сколько от его концентрации и плотности среды. б. В общих чертах условия перекристаллизации сфалеритов и галенитов очень сходны. Полученные экспериментальные данные позволяют проследить принципиальную связь между условием роста кристаллов сфалерита и галенита и их морфологией. Было установлено, что даже незначительные колебания термодинамических параметров среды, в которой растут кристаллы, отражаются на их свойствах. Так, с ростом концентрации раствора наблюдается переход от игольчатых форм кристаллов к изометрическим. В растворах солей и кислот развиваются в основном кристаллы, которые по своим морфологическим особенностям аналогичны кристаллам, встречаемым в природе. В то же время кристаллы, выращенные в щелочных средах, в большинстве имеют сферическую, округлую огранку и менее похожи на природные кристаллы.

Значительный интерес представляют результаты серии опытов по совместной кристаллизации сульфидов цинка и свинца, показавшие более раннюю, как правило, кристаллизацию сфалерита, что подтверждают

данные опытов Н. П. Кузьминой [1], Чаманского (1958), Ф. Смита (1940) и хорошо иллюстрируют полевые наблюдения.

Намеченная повсеместно на исследуемых месторождениях последовательность отложения сфалеритов и галенитов, подкрепленная экспериментальным материалом, позволяет более определенно говорить о закономерностях миграции элементов цинка и свинца в процессе рудоотложения.

3. Изучение состава и свойств полученных кристаллов.

Изучение химического состава сфалеритов и галенитов с помощью сопоставления данных количественных спектральных анализов позволило выявить характерные особенности в «микропарагенезисе» этих минералов. Наиболее часто встречаемыми элементами-примесями являются Fe, Mn, Cd, Pb в сфалеритах и Ti, Ag, Cu—в галенитах.

В полученных сфалеритах количественно преобладающей примесью является свинец. По данным наших исследований отмечаются некоторые закономерности в распределении свинца в сфалеритах и наблюдается его влияние на свойства последнего.

Такие явления, как изменение окраски сфалеритов с увеличением концентрации свинца в них, способность даже малых количеств свинца вызывать характерное свечение сфалеритов и др. возможно объяснить только определенными взаимоотношениями свинца с решеткой сфалерита [4].

На описании свойств полученных кристаллов, таких как окраска минералов, их люминесцентные свойства, электропроводность и др., мы останавливаться не будем—данные по этим вопросам освещены в наших публикациях [2, 3]. Отметим лишь, что экспериментальные данные, а также наблюдения над природными кристаллами сфалеритов и галенитов еще раз свидетельствуют о том, что проявляющиеся аномалии физических свойств полученных кристаллов являются функцией физико-химических условий среды, где они растут. Особенно определяющими являются такие факторы, как температура, давление, скорость кристаллизации, наличие элементов-примесей и др. С целью полного освещения этих вопросов дальнейшие исследования будут направлены на более детальное изучение типоморфных особенностей сфалеритов и галенитов как путем непосредственного наблюдения при помощи экспериментальных исследований, так и путем изучения данных о составе природных сфалеритов и галенитов, характера распределения элементов-примесей в них, морфологических особенностей кристаллов, скульптуры их граней и т. д.

ՅԻՆԿԻ ԵՎ ԿԱՊԱՐԻ ՍՈՒՖԻԴՆԵՐԻ ՏԻՊՈՒԴՈՐՅ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՓՈՐՁԱՐԱՐԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԼՈՒՅՍԻ ՏԱԿ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հայկական ՍՍՀ բաղամանտաղային և կապար-ցինկի հանքավայրերի ցինկի և կապարի սուլֆիդների տիպումորֆ առանձնահատկությունների ուսումնասիրումը կատարվել է հիդրոթերմալ սինթեզի բնաղավառում փորձարարական տվյալների ներդրամամբ: Այդ տվյալները թույլ են տալիս ստուգել և ճշտել ցինկի և կապարի սուլֆիդների հատկությունների և նրանց առաջացման պայմանների մասին եղած տեսական պատկերացումները:

Պարզվել է, որ սուլֆիդների բյուրեղացման բնույթի վրա ազդում են ձնշումը, լուծույթների կոնցենտրացիան, բյուրեղացման արագությունը, խառնուրդ-տարրերի առկայությունը և այլն:

Բյուրեղների աճման միջավայրի թերմոդինամիկ պարամետրերի աննշան տատանումներն անգամ ազդում են բյուրեղների հատկությունների վրա: Այսպես օրինակ, լուծույթի կոնցենտրացիայի աճին զուգընթաց դիտվում է ասեղնաձև բյուրեղների անցումը իզոմետրիկ ձևերի:

Պարզված է, որ աղերի և թթուների լուծույթներում զարգանում են այնպիսի բյուրեղներ, որոնք իրենց մորֆոլոգիայով նման են բնության մեջ հանդիպող ձևերին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кузьмина И. П. Экспериментальное изучение образования свинца и цинка в водных растворах хлористых солей. Геология рудных месторождений, № 1, 1961.
2. Խաչատրյան Յ. Ա., Մկրտչյան Սվ. Ս., Կոճոյան Ա. Ա. О природе окраски переотложенного сульфида цинка. Известия АН Арм. ССР, Науки о Земле, № 3, 1971.
3. Մկրտչյան Սվ. Ս., Кузьмина И. П., Кузнецов В. А., Штернберг А. А. Морфологические особенности искусственно выращенных кристаллов сульфида цинка. Известия АН Арм. ССР, Науки о Земле, № 6, 1973.
4. Մկրտչյան Սվ. Ս. Некоторые представления о форме нахождения свинца в сфалерите, полученном методом гидротермального синтеза. Докл. АН Арм. ССР, № 5, 1974.