© Б.Г.Каландаров, 2008

## ТИПОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА СФАЛЕРИТА ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ МАЛОГО КАВКАЗА (Азербайджанская часть)

## Б.Г.Каландаров

Бакинский Государственный Университет AZ1073, Баку, ул. 3.Халилова, 23

В статье изложены некоторые типоморфные особенности сфалерита месторождений полиметаллических руд Малого Кавказа. Типоморфизм сфалерита рассматривается в различных аспектах: вариации состава минерала в месторождениях разных рудных формаций и изменения его в процессе рудообразования от ранних генераций к поздним, а также в зависимости от его нахождения в рудных парагенезисах.

Возможности применения изучения типоморфизма минералов в решении ряда генетических вопросов эндогенного рудообразования и в практике геологоразведочных работ изложены в работах Ф.В.Чухрова, Н.В.Петровской, Д.П. Григорьева, А.И.Гинзбурга, А.А.Годовикова, М.Г.Добровольской, Т.Н.Шадлун и многих других исследователей. Особенности типоморфизма минералов руд ряда полиметаллических месторождений освещены также в публикациях самого автора (Каландаров, 2004; Рамазанов и др., 2004).

Сфалерит является одним из основных типоморфных минералов полиметаллических месторождений. Он относится к переменным по составу минералам, четко фиксирующим незначительные изменения в минералообразующей среде.

Особенности типоморфизма сфалерита нами рассматриваются в различных аспектах: вариации состава сфалерита в месторождениях разных рудных формаций и изменение его в процессе рудообразования от ранних его генераций к поздним в отдельных месторождениях, а также в зависимости от его нахождения в рудных парагенезисах. Исследование состава сфалерита базируется на собственных и литературных аналитических данных, полученных различными методами: полный химический анализ, микрозондовый, количественный и полуколичественный спектральный и лазерный микроспектральный анализы.

В Мехманинском месторождении, принадлежащем к собственно-полиметаллической формации, сфалерит проявляется в пи-

рит-халькопирит-сфалеритовой и сфалеритгаленитовой рудных стадиях. Характерными элементами-примесями его являются As, Sb, Mn, Au, Ga, Fe, Bi, Sn, In, Cu, Ag. Содержание железа в сфалерите пирит-халькопиритсфалеритовой стадии не превышает 4,6%, кадмия — 0,2%. По данным А.С.Гейдарова, Г.Х.Эфендиева и др. (1966), содержание железа в сфалеритах Мехманинских руд варьирует от 0,39 до 2,21%, а Б.А.Балакишиевой (1964) от 0,04 до 4,0%. Графическое изображение распределения содержаний главных элементов-примесей сфалерита полиметаллической формации дано на рисунке 1.

Сфалерит-галенитовая стадия является главной продуктивной стадией; проявляется она во всех рудных жилах. Сфалерит II этой стадии прозрачен и не содержит продуктов распада твердого раствора. Содержание железа в нем не превышает 0,2%, а количество кадмия увеличивается до 0,84%. В этой же стадии в ассоциации со сфалеритом выделяется блеклая руда, взаимоотношение которой со сфалеритом II свидетельствует о ее более позднем, но ранее халькопирита III и галенита I выделении.

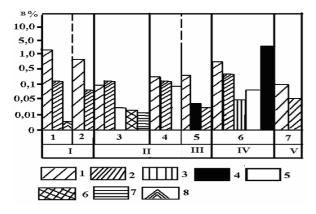
Характерной особенностью сфалеритов Мехманинского месторождения является также повышенная их золото- и сереброносность (табл. 1).

По золотоносности выделяются два типа сфалеритов. В первом типе одновременно присутствуют золото и серебро с содержаниями до 2,0 г/т и 23,0-38,22 г/т соответственно. В другом типе оба эти элемента отсутствуют (табл. 1).

Таблица 1

Содержания золота, серебра и меди в сфалеритах Мехманинского месторождения
(по данным Н.Р.Ильясова, 1974).

Наименования жил и выработки	Кол-во			
	анализов	Сфалерит		
		Au, Γ/T	Ag, Γ/T	Cu, %
Дмитриевская, шт.№1	2	0,08	25,0	0,06
Спиридоновская, шт.№37	2	2,0	23,0	0,06
Жила №5, шт.№30	2	-	-	-
Жила №2, шт.№35	2	1,8	23,2	0,06
Кургушун-Цакер, шт.№№21, 22	6	0,04	31,69	0,01
Жила «Б», шт.№№15, 27, 40	8	сл.		0,06



**Рис. 1.** Содержания главных элементов-примесей в сфалерите месторождений различных полиметаллических формаций.

1–8 — элементы-примеси: 1–железо; 2-кадмий; 3–марганец; 4–медь; 5– кобальт; 6–селен; 7–теллур; 8-индий. 1-7 — рудные объекты.

I-V-Полиметаллические формации: 1 собственно полиметаллическая (1-Мехманинское, месторождение, 2-Гюмушлукское месторождение); II-колчеданно-полиметаллическая (3-Агдаринское месторождение, 4-Ковурмадаринское); III-золото-полиметаллическая (5-Дагкесаманское месторождение); IV-медно-полиметаллическая (6-Ашагы-Оксюзлинское рудопроявление); V-баритполиметаллическая (7-Башкишлакское месторождение).

Другой особенностью сфалеритов данного месторождения является их редкометальность. Постоянными их примесями являются Сd (0,11-0,38%; в среднем 0,22%), In (0,0025–0,029%, в среднем 0,021%) и Тl (0,0001-0,0003%, в среднем 0,0002%) (Гейдаров, Эфендиев и др., 1966). Согласно данным Г.Х.Эфендиева (1957), сфалериты различных генераций показывают повышенные содержания кадмия: сфалерит I марматитового типа, темноокрашенный – 0,34%, сфалерит II, тем-

но-серый — 0,21%, медово-желтый — 0,82%. Согласно данным А.С.Гейдарова, Г.Х. Эфендиева и др. (1966), сфалерит является также основным концентратором индия (до 210 г/т). Б. А.Балакишиева (1964) в качестве основных концентраторов индия в полиметаллических месторождениях называет халькопирит (до 460 г/т) и сфалерит (до 340 г/т).

Разновидности сфалерита — марматит и клейофан — содержат элементы-примеси в различных количествах. В целом, содержание селена в сфалеритах колеблется от 0,61 г/т в медово-желтом клейофане до 2,3 г/т в сероватом марматите. В медово-желтом и зеленовато-желтом клейофане и светло-сером марматите соотношение Se:Те составляет 1:1,2. В темно-сером с черноватым оттенком марматите эта величина доходит до 1:1,8.

Сфалерит является широко распространенным минералом колчеданно-полиметаллических руд Агдаринского месторождения и встречается в трех генерациях. Практический интерес представляет сфалерит второй и третьей генераций. Сфалерит II связан с кварц-сфалерит-халькопиритовой ассоциацией, сфалерит III - с кальцит-галенитсфалеритовой. Он характеризуется широким набором изоморфных примесей - Fe, Co, Cd, Cu, Sb, концентрация которых варьирует в различных генерациях минерала. Сфалериты Агдаринского месторождения отличаются от сфалеритов Парагачайского месторождения и Ковурмадаринского рудопроявления, расположенных в пределах одного и того же рудного района (Ордубадского), присутствием Со и Sb, значительным содержанием меди

Б.Г.Каландаров

(0,13-0,16%), а также полным отсутствием марганца (табл.2). В них установлены селен (0.4-31.5 г/т) и теллур (4.0-10.6 г/т). Соотношение Se:Te составляет 1:0,64. К важнейшей примеси относится ртуть, являющаяся чувствительным индикатором геохимической зональности. Содержание железа в сфалеритах Агдаринского месторождения не очень-то высокое. Оно колеблется в пределах 0,11-0,28%. Согласно представлениям М.Д.Добровольской (1989), на степень железистости сфалерита влияют физико-химические условия его кристаллизации. Главным фактором, определяющим высокую железистость сфалерита, является низкая активность серы в растворе. Образование, как в данном случае, безжелезистого и маложелезистого сфалерита происходило при большой активности серы. Различная активность серы в минералообразующей среде явилась причиной не только изменения состава сфалерита, но и образования его в различных парагенетических ассоциациях: с пирротином, пиритом, халькопиритом и галенитом. Существенное

значение при этом могли также иметь термодинамические условия.

Сфалерит Дагкесаманского месторождения представлен в основном крупнозернистыми агрегатами, иногда в тесном срастании с халькопиритом и галенитом. Крупные выделения минерала содержат единичные зерна пирита куб-октаэдрического габитуса. В массивных и полосчато-брекчиевидных рудах агрегаты сфалерита сцементированы кальцитом. Отдельные зерна сфалерита содержат тонкую и редкую эмульсионную вкрапленность халькопирита без видимой закономерной ее ориентировки.

Сфалерит отлагается в двух генерациях, создавая различные парагенетические взаимосвязи с галенитом. Сфалерит I интенсивно корродирует ранний пирит и содержит эмульсионную вкрапленность халькопирита, в свою очередь сечется поздним пиритом и прожилками халькопирита. Поздний сфалерит представлен зернами серовато-зеленого цвета и является наложенным на минеральные ассоциации первой и второй стадии минерализации.

 Таблица 2

 Химический состав сфалеритов из некоторых полиметаллических месторождений Малого Кавказа (%)

Месторождения и рудопроявления	Zn	Fe	Cd	Со	Мо	Cu	Sb	S	Сумма
Дагкесаманское	65,21 65,21	1,06 1,12	-		-	0,03 0,03	-	33,42 33,42	99,71 98,67
Тутхунское	64,52 65,30	0,03 0,62			0,1 1,0	0,02 0,20		34,7 32,7	99,29 99,74
Агдаринское	65.70 66.40	0,28 <u>0,11</u> 0,2	0,18 0,39 0,28	0,02 0,04	-	0,13 0,16	0,06 0,01	33,0 32,5	99,37 99,56
Ковурма- даринское	66.20 66.70 66.85 66.60 65.84	0,21 0,84 0,14 0,18 0,63 0,4	0,72 0,31 0,37 0,25 0,35 0,32		0,16 0,12 0,09 0,15 <u>0,08</u> 0,12	- - - -	- - - -	32,64 32,46 32,26 32,20 32,50	99,57 100,45 99,70 99,38 99,40

С наличием элементов-примесей (Fe,Cu) в сфалерите непосредственно связана его твердость (табл.3), пределы изменения этого физического параметра составляют 164-299,4 кгс/мм<sup>2</sup>. Установлено, что с увеличением железа повышается микротвердость сфалерита, т.е. микротвердость минерала является в некоторой степени индикатором его состава. В сфалерите Дагкесаманского месторождения при изменении твердости от 164 до 284 кгс/мм<sup>2</sup> содержание железа изменяется от 6,20 до 2,19 %. Сфалерит является главным минералом-носителем такого редкого элемента как кадмий. Содержание его в сфалеритах Дагкесаманского месторождения изменяется от 0,0011 до 0,096 %. Анализируя данные по микротвердости сфалерита и содержания в нем кадмия, наблюдаем закономерную связь между этими двумя параметрами, иными словами, с увеличением в нем содержания кадмия микротвердость сфалерита повышается.

Сфалериты из руд медно-полиметаллической формации наблюдаются в значительном количестве в рудопроявлениях Килисали и Оксюзли. Сфалерит образует разнозернистые агрегаты, темные по окраске, относящиеся к железистым разностям. Под микроскопом наблюдается двойниковое строение. Химическим анализом, произведенным в химической лаборатории ИГЕМ АН РФ, в составе сфалерита в качестве примесей установлены: Pb, Ni, Co, Cu, Ag, Au, Fe; спектральным анализом, помимо указанных, также обнаружены Mn, Ga, Cd, Ti, Mg. Постоянными примесями из указанных являются Си, Fe, Cd, содержание их соответственно составляет 1,45-5%; 0,94-2%; 0,4%.

Сфалерит барит-полиметаллической формации рассматривается на примере Баш-

кишлагского месторождения, особенности минерального состава руд которого детально охарактеризованы П.С.Гаврилюк (1974). Сфалерит, тесно ассоциируя с пиритом, халькопиритом, галенитом, блеклой рудой, борнитом и др. минералами, образует гнездообразные и полосчатые скопления в лежачем боку баритовых жил. Выделяются две разновидности: светлоокрашенный в зеленовато-желтый и янтарный цвета, близкий к клейофану, и темно-коричневый до черного, близкий к марматиту. Встречаясь вместе, последний всегда преобладает над первым.

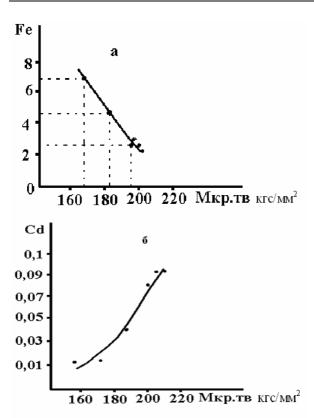
Микротвердость сфалерита колеблется в широких пределах – от 169 до 232 кг/мм<sup>2</sup>. Среднее значение – 221 кг/мм<sup>2</sup> (рис.2). Наиболее часто сфалерит наблюдается в срастании с халькопиритом, галенитом и блеклой рудой. С пиритом он образует гипидиоморфнозернистые структуры срастания, часто переходящие в коррозионные структуры замещения пирита сфалеритом. Иногда он полностью замещает серный колчедан, образуя цементоподобные структуры. В сплошных полях часто встречаются корродированные зерна пирита.

Устанавливается тесная связь пирита с халькопиритом. Последний корродирует сфалерит. Часто наблюдается эмульсионная вкрапленность халькопирита в сфалерите. Очень часто отмечаются неправильные эмульсионные округлые, червеобразные и пламеневидные выделения халькопирита в сфалерите – продукты распада их твердых растворов, возникшие в результате собирательной кристаллизации. Из более поздних минералов сфалерит наиболее интенсивно замещается борнитом. Часто борнит образует вокруг сфалерита заливообразные реакционные каемки.

 Таблица 3

 Микротвердость и элементы-примеси сфалерита Дагкесаманского месторождения

$N_0N_0$	Микротвердость,	Элементы-примесы			
обр.	кгс/мм <sup>2</sup>	Fe	Cu		
63	164	6,2	0,06		
59	182	4,55	0,27		
69	196	2,5	0,6		
58	204	2,78	0,44		
65	208	2,32	0,47		
51	214	2,19	0,64		



**Рис. 2.** Зависимость микротвердости сфалерита от содержания железа (а) и кадмия (б).

Взаимоотношения сфалерита с ассоциирующими минералами свидетельствуют о выделении его до пирита и кварца первой генерации, одновременно с халькопиритом, галенитом, гипогенным борнитом, блеклой рудой, выделение которых продолжалось и после образования сфалерита.

Характерными элементами-примесями сфалерита являются (в %): As (до 0,1%), Sb (0,2%), Ag (0,001-0,003), Ga (0,001-0,003), Cd (0,001-0,05), Mn (0,03-0,1), Ni (0,001 %), Ва (0,05). Их содержания, кроме галлия и никеля, значительно превышают кларковые значения. Заметное количество сурьмы и мышьяка связано, по-видимому, с включениями блеклой руды. Температура образования сфалерита 220–280° и 340–380°С.

Из вышеизложенного можно сделать следующие выводы.

Сфалериты руд исследованных формаций характеризуются значительной вариацией содержания железа. Как следует из таблиц 1, 2, 3, содержание его колеблется в пределах от 0,10 до 6,2 %. В то же время следует отметить, что высокая железистость являясь гео-

химическим признаком и характерна только для сфалеритов Дагкесаманского месторождения (1,06-6,2%), по которому можно устанавливать его парагенетические ассоциации с другими сульфидами. Сфалериты месторождений остальных формаций отличаются очень низким содержанием железа (0,1–1,52 %).

Главным фактором, определяющим высокую железистость сфалерита, является низкая активность серы в растворе. Образование безжелезистого и маложелезистого сфалерита происходило при большой активности серы. Различная активность серы в минералообразующей среде явилась причиной не только изменения состава сфалерита, но и образования его в различных парагенезисах: с пирротином, пиритом, халькопиритом и галенитом.

Сфалериты из месторождений различных формаций характеризуются почти постоянным набором элементов-примесей, но содержания каждого из них неодинаковы. Различные содержания ведущих примесей (Fe, Mn, Cd, Cu, Co, Hg) характерны для ранних и поздних генераций сфалерита. Установлено, что от ранней генерации к поздней в сфалерите уменьшается количество Fe, Mn, Co, иногда увеличиваются содержания Cd, Hg, иногда Ga.

Формы нахождения и закономерности распределения элементов-примесей в сфалерите различные. При изучении поведения Сd в сфалерите установлено, что значительные количества его наблюдаются в маложелезистых сфалеритах. Относительно высокие содержания меди (до 1,45 %) в сфалеритах характерны для руд медно-полиметаллической формации. Присутствие кобальта (до 0,04 %) отмечено главным образом в сфалерите из Агдаринского месторождения. Вхождение меди в сфалерит в виде изоморфной примеси ограничено. Высокие концентрации меди в сфалерите, скорее всего, обусловлены включениями халькопирита.

## ЛИТЕРАТУРА

БАЛАКИШИЕВА, Б.А. 1966. Геохимия кадмия в свинцово-цинковых месторождениях Азербайджана. В кн.: *Геохимия редких элементов*. Изд. АН Азерб. ССР, Баку.

БАРТОН, П.В. 1966. Химическая обстановка рудоотложения и проблемы переноса рудообразующих эле-

- ментов при низких температурах. В сб.: *Проблемы* эндогенных месторождений. ИЛ. Москва. 360.
- ГАВРИЛЮК, П.С. 1974. Геолого-структурные и физикохимические условия формирования Башкишлагского месторождения баритовых и полиметаллических руд (Малый Кавказ). Авт. канд. дисс. Баку. 32.
- ГЕЙДАРОВ, А.С., ЭФЕНДИЕВ, Г.Х., ЛАЖИНИНА, Н.Ф., АБДУЛЛАЕВА, Р.С. 1966. Редкие элементы руд Мехманинской группы полиметаллических месторождений. В кн.: *Геохимия редких элементов*. Изд. АН Азерб. ССР. Баку.
- ДОБРОВОЛЬСКАЯ, М.Г. 1989. Свинцово-цинковое оруденение (рудные формации, минеральные парагенезисы, особенности рудообразования). Наука. Москва. 216.
- ИЛЬЯСОВ, Н.Р. 1974, Геохимия золота и серебра в месторождениях и рудопроявлениях в одном из рудных полей Малого Кавказа. Авт. канд. дисс. Баку. 38.
- КАЛАНДАРОВ, Б.Г. 2004. Типоморфные особенности руд золото-полиметаллической формации (на примере Дагкесаманского месторождения). *Известия*

- *Бакинского Университета, серия естественных наук,* **3**.
- ПЕТРОВСКАЯ, Н.В. 1969. О типоморфизме самородного золота. В кн.: *Проблемы геологии минер. месторождений, петрологии и минералогии. Т.*11.
- ЧУХРОВ, Ф.В. 1969. Типоморфизм важнейшая проблема современной минералогии. В сб: *Типоморфизм минералов*. Наука. Москва. 3-14.
- ЭФЕНДИЕВ, Г.Х. 1957. Гидротермальный рудный комплекс северо-восточной части Малого Кавказа. Изд.АН Азерб.ССР. Баку.
- ЭФЕНДИЕВ, Г.Х., ГЕЙДАРОВ, А.С., АГАЕВА, Ф.И., КИСЛЯКОВА, Л.Е., БАБАЕВА, З.Э. 1966. Редкие элементы Гюмушлугского месторождения свинцовоцинковых руд. В кн.: *Геохимия редких элементов*. Изд. АН Азерб. ССР. Баку.
- RAMAZANOV, V.G., QƏLƏNDƏROV, B.H., ABBA-SOV, N.Ə., TƏHMƏZOVA, T.H. 2004. Ordubad filiz rayonu mis- və molibden porfir yataqlarında olan piritlərin tipomorf xüsusiyyətləri. *Bakı Universitetinin xəbərləri, Təbiət elmləri seriyası*, 2.

Рецензент: к.г.-м.н. С.Ф.Велизаде